

NOTA PRELIMINAR SOBRE A FABRICAÇÃO DE PASTILHAS
DE BERILIA, DE TÓRIA E DE SOLUÇÕES SÓLIDAS
TÓRIA-URANIA

por

Clauer Trench de Freitas
Heliton Motta Haydt
Tharcisio D. de Souza Santos

DIVISÃO DE METALURGIA NUCLEAR
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA nº 79
Dezembro 1964

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Marcello Dasy de Souza Santos

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof. Luiz Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof. Francisco João Humberto Maffei		
Prof. Rui Ribeiro Franco	}	pela CNEN
Prof. Theodoreto H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas:

Div. de Física Nuclear: Prof. Marcello D.S. Santos

Div. de Física de Reatores: Prof. Paulo Saraiva de Toledo

Div. de Engenharia Nuclear: Prof. Luiz Cintra do Prado

Div. de Radioquímica: Prof. Fausto Walter de Lima

Div. de Radiobiologia: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Div. de Metalurgia Nuclear: Prof. Tharcisio D.Souza Santos

Div. de Engenharia Química: Prof. Pawel Krumholz

RESUMEN

Se describen en esta nota preliminar los principales datos experimentales obtenidos en la Division de Metalurgia Nuclear del Instituto de Energia Atômica, São Paulo, en estudios de producción de pastillas de óxido de berilio de óxido de tóricio y de soluciones sólidas $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$. Las piezas anulares producidas de óxido de berilio se destinaron a la construcción de fuentes generadoras de neutrons. Las pastillas de óxido de tóricio, así como las de soluciones sólidas $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$ se destinan a estudios ulteriores, relacionados con la utilización de tóricio en reactores.

SOMMAIRE

En ce travail on présente les résultats des expériences réalisées à la Division de Métallurgie Nucleaire de l'Instituto de Energia Atômica, São Paulo, pour la production de pastilles d'oxyde de beryllium, d'oxyde de thorium et de solutions solides $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$.

Les disques d'oxydes de beryllium sont destinés à la préparation de sources de neutrons.

Les pastilles d'oxyde de thorium aussi bien que celles de solutions solides $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$ serviront à des études reliées à l'utilisation du thorium en reacteurs.

ABSTRACT

The principal experimental data obtained at the Nuclear Metallurgy Division of the Instituto de Energia Atômica, São Paulo, in studies of production of beryllium oxide, thorium oxide and $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$ solid solutions are described in this preliminary paper. The anular pieces with beryllium oxide were produced to be used as neutron sources. The thorium oxide pellets and the ones with $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$ solid solutions will be concerned with future studies related to the utilization of thorium in reactors.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS

NOTA PRELIMINAR SÔBRE A FABRICAÇÃO
DE PASTILHAS DE BERILIA, DE TÓRIA E DE
SOLUÇÕES SÓLIDAS TÓRIA-URANIA

por

CLAUER TRENCH DE FREITAS
HELTON MOTTA HAYDT
THARCISIO D. DE SOUZA SANTOS



Separata do A B M
BOLETIM DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS
N.º 84 — Vol. 20

1964
SÃO PAULO — BRASIL

NOTA PRELIMINAR SOBRE A FABRICAÇÃO DE PASTILHAS DE BERILIA, DE TORIA E DE SOLUÇÕES SÓLIDAS TÓRIA-URANIA ⁽¹⁾

CLAUER TRENCH DE FREITAS ⁽²⁾

HELTON MOTTA HAYDT ⁽³⁾

THIARCISIO D. DE SOUZA SANTOS ⁽⁴⁾

RESUMO

Descrevem-se nesta nota preliminar os principais dados experimentais obtidos na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, São Paulo, em estudos de produção de pastilhas de óxido de berílio, de óxido de tório e de soluções sólidas ThO₂-UO₂. As peças anulares produzidas de óxido de berílio destinaram-se à construção de fontes geradoras de neutrons. As pastilhas de óxido de tório, bem como as de soluções sólidas ThO₂-UO₂, destinam-se a estudos ulteriores, relacionados com a utilização de tório em reatores.

1. INTRODUÇÃO

O programa de pesquisas tecnológicas da Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica inclui estudos experimentais relativos à produção de peças cerâmicas especiais, e, nesse programa, tiveram destaque os estudos referentes à produção de peças anulares de óxido de berílio e às pastilhas de óxido de tório e de soluções sólidas de óxido de tório com óxido de urânio, as quais servirão para estudos posteriores relacionados com reatores do ciclo de tório. A importância futura de utilização de tório como material fértil em reatores já tem sido ressaltada em diversos trabalhos nacionais recentes ^(1, 2, 3).

(1) Contribuição Técnica n.º 532. Apresentada ao XVIII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Belo Horizonte, M.G., julho de 1963.

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

(3) Membro ABM; Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

(4) Membro ABM; Instituto de Pesquisas Tecnológicas em comissão como chefe da Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

Descrevem os autores em primeiro lugar os estudos desenvolvidos relativamente à produção de peças de berílio, inclusive os de produção de peças anulares destinadas à montagem de fonte de neutrons. Em seguida resumem os trabalhos experimentais referentes à produção de óxido de tório, a partir de sulfato de tório, produzido para a Comissão Nacional de Energia Nuclear pela Orquima S.A., por tratamento da monazita, bem como às principais variáveis relativas à produção de pastilhas desse óxido e de soluções sólidas $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$.

2. ESTUDOS EXPERIMENTAIS REFERENTES A PASTILHAS E A PEÇAS ANULARES DE OXIDO DE BERILIO

Os estudos experimentais realizados visaram a produção de peças anulares para a construção de fontes de neutrons com Sh-124 , e a produção de pastilhas de densidade mais elevada, para estudos que interessam à Divisão de Física de Reatores do IEA. Em todas as experiências realizadas, utilizou-se sempre óxido de berílio atonicamente puro, obtido do Commissariat à l'Energie Atomique, da França.

Em virtude da elevada toxicidade do berílio e de seus compostos, indicada pela concentração máxima de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar, foram tomadas precauções especiais quanto à pesagem e às operações de mistura e de compactação das peças. Todas as operações que importavam em manipulação do material foram realizadas sempre em capela, dotada de filtro de feltro intercalado no circuito de exaustão de vazão regulável.

O condicionamento das cargas de óxido de berílio foi feito com 1% de Carbowax-4000, adicionado sob a forma de solução em álcool, preparada a cerca de 50°C , da relação de uma parte em peso de Carbowax para quatro partes em peso de álcool. A adição da solução foi feita a quente. O condicionamento foi realizado em moinho de polietileno com 12 bolas de aço de 10 mm de diâmetro, sob tempo de mistura de 3 horas.

Produção de peças anulares para as fontes de neutron - O projeto de execução de fontes de neutrons previa a fabricação de peças anulares de berílio de 30 mm de diâmetro interno, 47,6 mm de diâmetro externo e 50 mm de altura, a massa devendo estar compreendida entre 99,9 e 100,1 g.

A densidade aparente solta da carga era de $0,50 \text{ g}/\text{cm}^3$, a qual se elevou a $0,85 \text{ g}/\text{cm}^3$ após a operação de condicionamento. Para obtenção de peças anulares com $1,87 \text{ g}/\text{cm}^3$, densidade especificada para as peças, preferiu-se pré-compactar o pó, a fim de evitar a retração radial das peças na sinterização. A pré-compactação foi feita em matriz cilíndrica de 10,2 mm de diâ-

metro, tendo sido os corpos desintegrados no próprio moinho de polietileno.

A fig. 1 reproduz os resultados da influência de pressão de compactação sobre a densidade das peças anulares no estado compactado. Desses resultados experimentais puderam os autores escolher a pressão de compactação que permitia obter as peças com os característicos de densidade especificados no projeto para a execução das fontes.

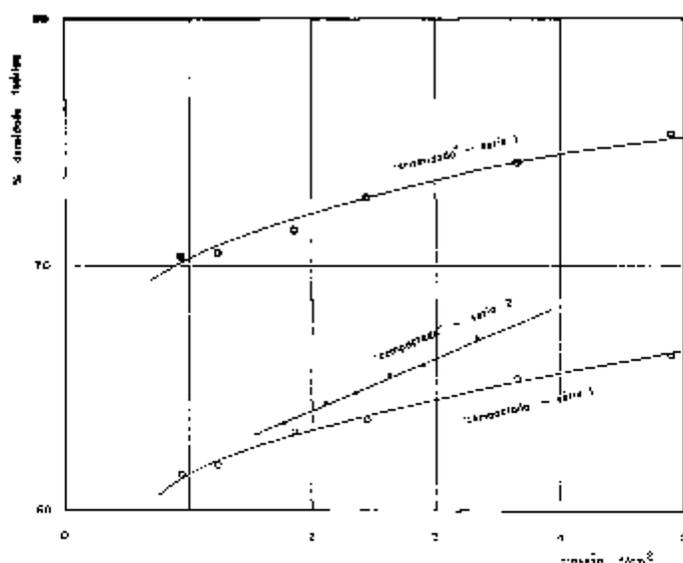


Fig. 1 — Valores da porcentagem da densidade teórica de pastilhas e peças anulares de BeO em função da pressão de compactação. Os resultados indicados com "série 1" se referem a pastilhas cilíndricas e os com "série 2" a peças anulares.

Embora não sinterizadas pela razão indicada, as peças obtidas apresentaram resistência mecânica compatível com o funcionamento da fonte, isto é, com a entrada e retirada periódica do núcleo, constituído por barra coaxial de antimônio, produzida pela Divisão de Metalurgia Nuclear, que fôra posteriormente irradiada no reator IEAR-1.

O comportamento dessas peças de berília nas duas fontes construídas, uma das quais foi enviada pela Comissão Nacional de Energia Nuclear para o Paraguay, em virtude do convênio de assistência técnica existente, foi plenamente satisfatório. O fluxo medido foi de $1,2 \cdot 10^6$ n/cm².s, logo após ter sido irradiada a barra de antimônio.

Convém lembrar aqui que, para fluxos da ordem de 10^5 n/cm².s, constitui esse tipo de fonte provavelmente a solução mais econômica, nas atuais condições do país.

Produção de pastilhas de berília — As pastilhas foram compactadas em matriz flutuante de 10,2 mm de diâmetro, tendo sido adicionada à carga, depois de condicionada, 0,8% de estearato de zinco como lubrificante. As pressões de compactação variaram entre 0,92 e 4,9 t/cm². Na fig. 1 estão também reproduzidos os resultados experimentais obtidos.

A sinterização foi realizada ao ar, em mufla dotada de elementos de resistência de kanthal fundido, à temperatura de 1180°C, durante duas horas. A velocidade de aquecimento foi de 100°C/h e a de resfriamento de 125°C/h. Para evitar a possibilidade de escamamento por gradientes térmicos acentuados, na fase de aquecimento, por precaução foram as pastilhas recobertas totalmente por alumina gama previamente calcinada a 650°C, dentro de cápsula de porcelana.

Ainda a fig. 1 reproduz os resultados experimentais obtidos. As densidades das pastilhas obtidas variaram com a pressão de compactação entre os extremos de 70,4% e 75,3%, para a faixa de pressões de compactação de 0,92 a 4,90 t/cm². As pastilhas não apresentaram trincas ou outros defeitos que resultassem da compactação ou da sinterização.

Cumpre observar que o índice de sinterização ⁽⁴⁾ obtido, igual a 13,8%, é ainda bastante baixo, em virtude de a temperatura de sinterização ter sido de apenas 1180°C, bastante baixa em relação à de fusão.

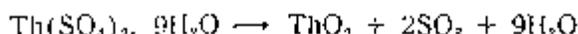
Note-se que as densidades consideradas nas experiências anteriores e nas que se seguem, decorreram das massas e dos volumes das peças, determinados estes últimos pela geometria das mesmas.

Tomou-se o valor 3,025 g/cm³ para densidade teórica da berília.

3. ESTUDOS EXPERIMENTAIS REFERENTES A PASTILHAS DE TÓRIA E DE TÓRIA-URÂNIA

Obtenção do óxido de tório — O óxido de tório utilizado nas experiências adiante relatadas, foi produzido pelos autores por calcinação a 990°C, durante duas horas, de sulfato de tório cristalizado, produzido pela Orquima S.A. para a Comissão Nacional de Energia Nuclear, a partir da monazita do Espírito

Santo. A calcinação do sulfato de tório cristalizado dá-se segundo a reação



compreendendo uma etapa de dissociação progressiva da água de cristalização, completada a cerca de 400°C. A dissociação ulterior do sulfato verifica-se a partir de 875°C. Análises químicas efetuadas pela Divisão de Radioquímica do IEA indicaram concentração residual de SO_4 inferior a 100 ppm, no calcinado a 990°C.

O exame do pó obtido por dissociação, sob microscópio, revelou ser constituído por grânulos de 120 microns de diâmetro, nos quais podiam ser individualizados cristais menores, de cerca de 10 microns de diâmetro.

Foi determinada a influência da temperatura da calcinação sobre a densidade aparente solta do pó de ThO_2 , tendo sido constatado que a elevação da temperatura acima de 990°C aumentava a densidade solta: a densidade obtida de 0,58 g/cm³ a 990°C elevou-se a 0,67 g/cm³ quando a calcinação foi efetuada a 1060°C. Ulteriormente será determinada a influência de temperaturas mais elevadas sobre esse importante índice do pó, obtido para fins de cerâmica nuclear.

Programa dos estudos experimentais — O programa de estudos experimentais compreendeu as seguintes composições: 1) tória; 2) misturas tória — U_3O_8 com 5% de U_3O_8 ; 3) idem, com 10% de U_3O_8 ; 4) misturas tória UO_2 , com 5% de UO_2 . Esse programa visava determinar as melhores condições de compactação para a obtenção de pastilhas de 10 mm de diâmetro e de discos de 22 mm de diâmetro.

Preparo das cargas — Para o preparo das cargas, os grumos de óxido de tório foram previamente desintegrados por meio de espátula em peneira de plástico, e posteriormente, em almofariz de porcelana. Quanto aos óxidos de urânio, foi somente utilizada a fração — 200 mesh.

O condicionamento das cargas foi feito em moinho de polietileno, sem bolas, durante uma hora. Não se utilizou qualquer agente aglomerante. As misturas tória — U_3O_8 apresentaram a tendência de formar rapidamente revestimento contínuo dentro do moinho, o que exigiu frequentes operações de remoção parcial das zonas adensadas. Essa dificuldade não foi constatada nem nas cargas de ThO_2 , nem nas de ThO_2 - UO_2 .

Posteriormente ao condicionamento, foram em algumas cargas feitas adições de carbowax-4000 em solução de álcool, com

a mesma técnica já descrita anteriormente, ou de estearato de zinco, na proporção de 0,8%.

Resultados obtidos nas séries de ThO₂ — A fig. n.º 2 reproduz os resultados obtidos de porcentagem de densidade teórica em função da pressão de compactação, tanto de pastilhas de 10,2 mm de diâmetro como de discos de 22 mm de diâmetro. As pressões de compactação variaram de 0,92 a 3,68 t/cm². Constatou-se que as cargas sem carbowax-4000, bem como essas cargas contendo 0,8% de estearato de zinco, exigiam perfeita lubrificação da matriz, o que foi feito depositando-se uma película de estearato de zinco sobre as superfícies em contacto com a carga. Não houve necessidade dessa lubrificação nas cargas que continham carbowax-4000.

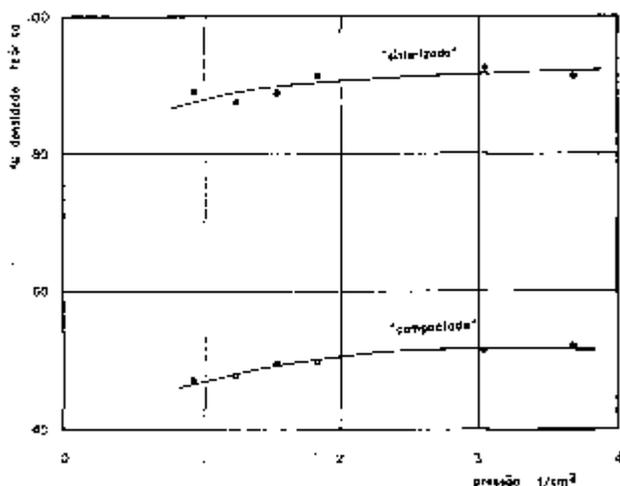


Fig. 2 — Valores da porcentagem da densidade teórica de pastilhas de ThO₂ nos estados compactado e sinterizado, em função da pressão de compactação.

As pastilhas obtidas não apresentaram trincas ou outros defeitos, tendo sido constatado que a superfície das pastilhas produzidas com carbowax era mais lisa e brilhante do que as obtidas nas outras condições. Essa diferença era exclusivamente de aspecto, uma vez que as densidades eram sensivelmente iguais, para pressões iguais de compactação.

Mostra ainda a fig. 2 os resultados experimentais obtidos após a sinterização, efetuada a 1180°C durante 2 horas, estando as pastilhas envolvidas completamente em alumina gama, dentro de cápsula de porcelana. O gradiente de elevação de temperatura

foi de 100°C/h e de 125°C/h o de resfriamento. As mesmas condições de sinterização foram adotadas nas séries de experiências de pastilhas de tória com 5% de U_3O_8 e de 10% U_3O_8 .

Os valores de porcentagem de densidade teórica (10,03 g/cm³) variaram entre 86 e 92%, para os limites de faixa de variação da pressão de compactação, entre 0,92 e 3,68 t/cm².

As pastilhas não apresentaram quaisquer defeitos visíveis.

Resultados obtidos nas séries de ThO₂ — 5% U₃O₈ — Os resultados experimentais obtidos encontram-se reproduzidos na fig. 3. As porcentagens de densidade teórica variaram de 49,0% para a pressão de compactação de 0,92 t/cm², a 53% para 4,90 t/cm². A sinterização ao ar, nas condições já anteriormente especificadas, permitiu obter pastilhas densas, isentas de quaisquer defeitos, variando pouco as porcentagens de densidade teórica (10,07 g/cm³). Os limites dessas porcentagens de densidade foram 90,1% e 90,8%.

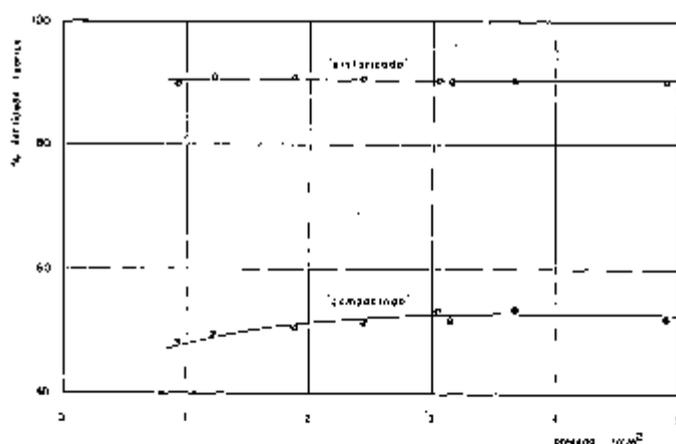


Fig. 3 - Valores da porcentagem da densidade teórica de pastilhas produzidas a partir de cargas de 85% ThO₂ e 5% U₃O₈, nos estados compactado e sinterizado, em função da pressão de compactação.

É de se notar a influência muito limitada da pressão de compactação sobre a porcentagem da densidade teórica, no estado compactado, e a quase nenhuma influência daquela variável sobre a densidade no estado sinterizado.

Conforme é sabido⁽¹⁾, nas condições em que foi efetuada a sinterização, as pastilhas são constituídas por soluções sólidas. Não dispuzeram ainda os autores dos dados referentes a composição final das pastilhas obtidas.

Tomou-se nesta série, bem como nas duas seguintes, as densidades das soluções sólidas $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$ correspondentes, admitindo-se válida a lei de Vegard⁽¹⁰⁾.

Resultados obtidos nas séries de $\text{ThO}_2 - 10\% \text{U}_3\text{O}_8$ — Mostra a fig. 4 os resultados experimentais obtidos nas pastilhas e discos produzidos com as misturas constituídas por tória com 10% de U_3O_8 . As porcentagens de densidade teórica (10.12 g/cm³) pouco variaram para a faixa de pressões de compactação: subiram de 49,7% para 0,72 t/cm² até 54,4% para 3,72 t/cm².

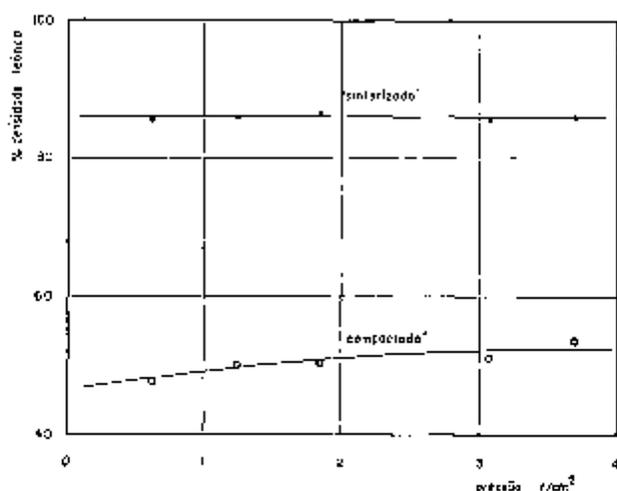


Fig. 4 — Valores da porcentagem da densidade teórica de pastilhas produzidas a partir de cargas de 90% ThO_2 e 10% U_3O_8 , nos estados compactado e sinterizado, em função da pressão de compactação.

As densidades obtidas após a sinterização, realizada nas condições anteriormente especificadas, variaram de 85,7% a 86,3% para a mesma faixa de pressões de compactação.

Provavelmente as menores porcentagens de densidade teórica obtidas nas séries de 10% de U_3O_8 comparadas com as da série com 5% de U_3O_8 , indicam difusão incompleta. Esse particular será ulteriormente esclarecido por meio dos exames metalográficos de seções polidas das pastilhas obtidas.

Resultados obtidos nas séries de $\text{ThO}_2 - 5\% \text{UO}_2$ — Como é sabido, a produção de soluções sólidas de tória com UO_2 exige a utilização de atmosfera redutora ou neutra, para que se evite a rápida oxidação de UO_2 a U_3O_8 em temperaturas muito inferiores às da ulterior dissociação deste óxido a UO_2 .

Para estudar o comportamento das pastilhas produzidas a partir de misturas de tória com UO_2 , compactadas nas condições já descritas anteriormente, foram as mesmas submetidas a sinterização no forno contínuo de atmosfera de argônio da Divisão de Metalurgia Nuclear, sob velocidade de alimentação dos botes de grafita de 38 cm/h. Os botes permaneceram na zona mais quente do forno duas horas, à temperatura de 1040°C.

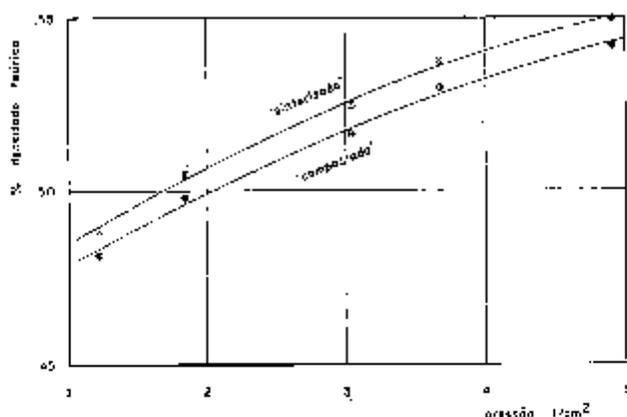


Fig. 5 — Valores da porcentagem da densidade teórica de pastilhas produzidas a partir de cargas de 95% ThO_2 e 5% UO_2 , nos estados compactado e sinterizado, em função da pressão de compactação.

A fig. 5 reproduz os valores experimentais obtidos, estando representados os valores das porcentagens de densidade teórica ($10,08 \text{ g/cm}^3$) em função da pressão de compactação, tanto no estado compactado como no estado sinterizado. Mostram os valores obtidos a maior sensibilidade da carga ao efeito de pressões crescentes de compactação, tendo variado a porcentagem de densidade teórica entre 48,2% e 54,4% para a faixa de pressões de compactação entre 1,22 e 4,92 t/cm². As densidades no estado sinterizado variaram, para a mesma faixa de pressões de compactação, entre 48,9 e 55,0%.

4. CONCLUSÕES

1. Os resultados experimentais mostraram que, nas condições utilizadas pelos autores no desenvolvimento do programa descrito, as pastilhas de berília obtidas por sinterização ao ar a 1180°C, durante duas horas, têm densidades que variaram quase linearmente com as pressões de compactação, entre os extremos de 70,4% e 75,3%, para a faixa de pressões compreendida entre 0,92 e 4,90 t/cm².

2. Para a produção de peças anulares de berília, destinadas a construção de fonte de neutrons de fluxo inicial de $1,2 \cdot 10^6$ n/cm².s, foi desenvolvida uma técnica que dispensou, em face dos característicos físicos e geométricos especificados no projeto dessas fontes, a operação de sinterização.

3. A produção de pastilhas de tória por sinterização ao ar forneceu resultados muito favoráveis, tendo sido obtidas porcentagens de densidade teórica entre 80 e 92%, para pressões de compactação compreendidas entre os extremos de 0,92 e 3,68 t/cm². As pastilhas produzidas, como as demais de soluções sólidas obtidas a partir de tória - UO₂ e tória - U₃O₈, não apresentaram defeitos visíveis.

4. Foram apresentados os resultados experimentais de porcentagem de densidade teórica em função da pressão de compactação, para séries de pastilhas formadas a partir de cargas de tória com 5 e 10% respectivamente de U₃O₈. Os valores obtidos para as soluções sólidas indicaram índices de sinterização muito elevados, principalmente tendo em vista a temperatura relativamente baixa empregada, bem como o curto tempo para essa operação.

5. Os resultados experimentais obtidos na série sinterizada sob argônio, de pastilhas produzidas a partir de misturas ThO₂ - UO₂, foram substancialmente inferiores aos obtidos a partir das misturas de ThO₂ com U₃O₈.

REFERÊNCIAS

- BRITO, S.S. — "O ciclo U²³⁵-tório em reatores térmicos de uma região — Discussão paramétrica". 3.º Simpósio Inter-Americano sobre as Aplicações Pacíficas da Energia Nuclear. Industrial Applications of Nuclear Energy, págs. 89-107. União Pan-Americana. Organização dos Estados Americanos, Washington, 1961.
- AMARAL, B. e NEVARES DE CARVALHO, L. F. — "Utilização do tório em reator de potência de urânio natural moderado a grafite". Contribuição Técnica apresentada pelo Grupo de Trabalho de Reactores de Potência da Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1962 (a ser publicado).
- BIDWELL, R. M. — "Considerações metalúrgicas sobre um reator de conversão com liga líquida de tório". ABM-Boletim da Associação Brasileira de Metais, v. 19, n.º 77, págs. 557-569, São Paulo, 1963.
- PEREIRA DA SILVA, P. S. C., SOUZA SANTOS, T. D., e TRENCH DE FREITAS, C. — "Contribuição dimensional de pastilhas de urânio para o reator "RR - SUCO". Contribuição Técnica apresentada ao XVIII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Belo Horizonte, julho de 1963 (a ser publicado).
- HANDWERK, J. E., HOENIG, C. L., e LUED, R. C. — "Manufacture of the ThO₂ - UO₂ Ceramic Fuel Pellets for Borax-IV". ANL 5678; agosto de 1957.
- "Uranium Dioxide. Properties and Nuclear Applications", editado por J. Beale, United States Atomic Energy Commission, 1962.