

**COMPACTAÇÃO A QUENTE COMO PROCESSO DE PRODUÇÃO
EM TECNOLOGIA NUCLEAR**

CLAUER TRENCH DE FREITAS

PUBLICAÇÃO IEA N.º 247
Outubro — 1971

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

COMPACTAÇÃO A QUENTE COMO PROCESSO DE PRODUÇÃO

EM TECNOLOGIA NUCLEAR*

Clauer Trench de Freitas

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

Publicação IEA Nº 247

Outubro - 1971

* Separata de "METALURGIA - REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS", vol. 27, nº 166, Setembro, p. 661-664, 1971.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. Renato Helios Migliorini	}	pela USP		
Prof.Dr. José Augusto Martins				
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco			}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoro H.I. de Arruda Souto				

Divisões Didático-Científicas

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

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

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

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

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Eng^o Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores ..
Chefe: Eng^o Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Divisão de Física do Estado Sólido -
Chefe: Prof.Dr. Shigueo Watanabe

COMPACTAÇÃO A QUENTE COMO PROCESSO DE PRODUÇÃO EM TECNOLOGIA NUCLEAR ⁽¹⁾

CLAUER TRENCH DE FREITAS ⁽²⁾

R E S U M O

Discute-se o potencial de aplicação industrial do processo de compactação a quente, dando-se, também, ênfase ao estudo da conformação em alta temperatura de alguns óxidos actinídeos de interesse nuclear, analisando-se suas densificações e microestruturas.

1. INTRODUÇÃO

A comparação entre prensagens a quente e outros processos de fabricação usuais, em Metalurgia de Pó ou Cerâmica, demanda uma análise ampla de todos os fatores envolvidos. Tal não é o escopo deste trabalho. Além disso estudos daquela natureza já foram efetuados em profundidade por Allen ⁽¹⁾ e Fulrath ⁽²⁾.

Alguns dos característicos inerentes ao processo de compactação a quente são especialmente atrativos, quando se trata de fabricar peças constituídas por óxidos actinídeos. Os aspectos que assumem maior relevância são apresentados a seguir.

2. POSSÍVEIS VANTAGENS DO EMPRÊGO DA COMPACTAÇÃO A QUENTE

1 — Alcança-se uma precisão dimensional extremamente elevada, sem que se tenha de recorrer a operações finais de usinagem. Quando se trata de materiais enriquecidos em U²³⁵ ou plutônio, esta consideração torna-se muito importante, pois indica a possibilidade de se reduzir substancialmente as perdas de processamento. Mesmo peças grandes, como briquetes com 50 × 50 × 6 mm, podem ser fabricadas obedecendo a rígidas especificações dimensionais ⁽²⁾. Em relação a peças menores, Oudemans ⁽³⁾ pôde produzir barras de óxido de urânio com aproximadamente 12 mm de diâmetro, sendo as variações dimensionais aceitáveis para aplicações nucleares; utilizando o mesmo processo, foi ainda possível produzir barras de ferrita, cujas diâmetros apresentaram um desvio máximo de 5 μ, em um período de produção abrangendo seis meses.

2) São desnecessárias adições de aglomerantes. Note-se que no processo bastante empregado de compactação a frio, seguida de sinterização, é muitas vezes indispensável adicionar aglomerantes aos pós, a fim de que a prensagem seja possível; tal prática pode introduzir contaminação indesejável nos materiais utilizados, principalmente quando estes se destinam a uso na indústria nuclear.

3) Quando a sinterização pode causar volatilização, decomposição ou mudanças de fase prejudiciais, a prensagem a quente permite minimizar tais efeitos mediante processamento a baixas temperaturas e tempos curtos. Esse fato é importante, por exemplo, na fabricação de peças de óxido de plutônio, material que facilmente se decompõe em PuO_{2-x} e Pu₂O₃ ⁽⁴⁾.

4) Pode-se atingir densidades muito elevadas, em tempos geralmente bem mais curtos que aqueles demandados pelo método de sinterização convencional. Tais densidades altas frequentemente conferem excelentes propriedades mecânicas e térmica aos produtos obtidos por metalurgia de pó. Em tecnologia nuclear, combustíveis de alta densidade são desejáveis, principalmente para aplicação em reatores de potência ou conversores térmicos empregando óxidos actinídeos.

5) É possível desenvolver sinterização reativa durante a prensagem a quente em temperaturas muito reduzidas. Nesse método, que utiliza pós com reatividade estimulada por reações de decomposição e discordâncias, bem como inversões de fase, não ocorrem distorções nas peças processadas. Surgem, geralmente, deformações diferenciais excessivas, quando se tenta usar sinterização reativa, sem aplicação de pressão. Warren e Chaklader ⁽⁵⁾, empregando tal processo para oxalato de urânio, produziram a 700°C pastilhas de UO₂ com alta densidade e excelente qualidade. Da mesma maneira, consegue-se obter pastilhas de urânio muito densas, partindo-se de óxidos de urânio hiperestequiométricos.

(1) Contribuição Técnica n.º 948. Apresentada ao XXVI Congresso Anual da ABM; Rio de Janeiro, GB; junho/julho de 1971.

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

6) Os dispositivos para compactação a quente podem ser construídos de forma a se apresentarem muito compactos. Sistemas automáticos pequenos, similares àquele descrito por Oudemans⁽⁶⁾, são excelentes para processamento de material radioativo ou tóxico, que deve ser manipulado em células "quentes" (i.e., com níveis elevados de radiação) ou "glove-boxes". Tendo em vista que toda manipulação de plutônio e seus compostos deve ser desenvolvida no interior de "glove-boxes", o processo de compactação a quente é imediatamente considerado quando se necessita fabricar elementos plutonígenos.

3. DISPOSITIVOS PARA COMPACTAÇÃO A QUENTE

A figura 1 mostra o aspecto de dispositivo para compactação a quente, utilizado pelo autor na preparação de pastilhas cerâmicas, de alta densidade. É ele constituído por uma prensa manual, com 10 toneladas de capacidade, na qual está montado um forno de resistência de platina, capaz de operar até 1.500°C, ao ar ou em atmosfera inerte. Pode-se ver, no canto inferior direito da

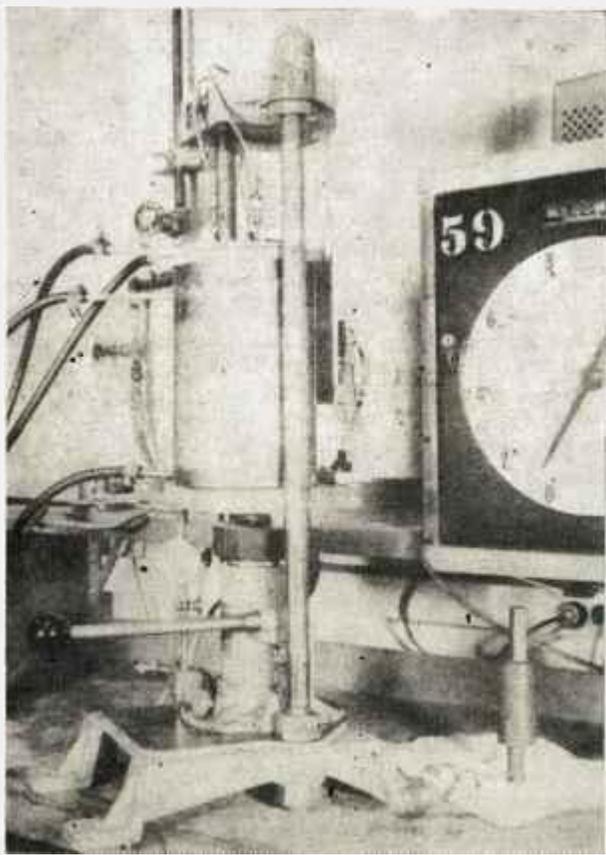


Fig. 1 — Dispositivo para compactação a quente de óxidos actinídeos.

fotografia, uma das matrizes de grafita empregadas, bem como três peças retangulares de alumina nela compactadas simultaneamente.

A grafita tem sido o material mais frequentemente usado em compactação a quente, mas apresenta muitas limitações. No caso de tecnologia nuclear, em que é imperativa a alta pureza de materiais, a contaminação por carbono resultante do desgaste e corrosão da matriz constitui um sério problema. A fim de evitar ou diminuir a reação entre a peça prensada e os componentes da matriz, têm-se usado revestimentos de vários tipos para a grafita. Outra solução consiste colocar, entre o material e as paredes da matriz, peças que diminuam a mencionada interação. Revestimentos de grafita pirolítica, moldes inseridos de nitreto de boro ou óxido de alumínio, espaçadores de metais nobres ou refratários (Pt, W, Mo, Ta, entre outros) ou ainda de compostos refratários (como o SiC) e também pós de óxidos refratários (como o ZrO₂), têm muitas vezes se revelado capazes de resolver o problema.

Quando usada na compactação a quente, a grafita deve ser mantida em atmosfera inerte ou em vácuo; para operações acima de 2.200°C, o emprêgo de atmosfera inerte revela-se essencial, devido a alta pressão de vapor do material. Em certos casos, é possível operar ao ar o dispositivo de compactação a quente; evita-se excessiva oxidação da matriz por injeção de argônio no interior do forno. Nessa situação, a atmosfera no interior da matriz é constituída por CO-CO₂ mais nitrogênio em equilíbrio, originados pela reação de ar ou oxigênio residual com a grafita.

Prensagem a quente realizada a vácuo tem sido aplicada com sucesso em muitos casos, mas em geral não parece apresentar vantagens significativas, quando se trata de compactar óxidos de interesse nuclear.

4. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

De acôrdo com Fulrath⁽⁷⁾, para compactação a quente uni-axial, entre 1.100-2.500°C, o intervalo de pressões comumente utilizado está abaixo de 2,8 t.cm⁻², devido a limitações impostas pela resistência dos materiais de matrizes. A possibilidade de aplicar pressões muito maiores que a mencionada abriu novas perspectivas para a aplicação industrial da prensagem a quente.

Antes de 1964, a pesquisa no campo de pressões ultra-altas havia se desenvolvido no nível máximo de 51 t.cm⁻²; exceto pela agora clássica síntese do diamante e alguns poucos outros casos, ela se limitava aos sistemas metálicos.

Vasilos e Spriggs⁽⁸⁾ descreveram, em 1964, um dispositivo para compactação a quente capaz de operar até 70 t.cm⁻²; puderam produzir peças cilíndricas de 12,5 mm de diâmetro por 25,4

mm de comprimento. Alcançaram-se densidades acima de 99%, com tamanhos de grãos inferiores a 1μ , tendo-se empregado Al_2O_3 , MgO , NiO e Cr_2O_3 .

Embora seja baixa a resistência mecânica das amostras preparadas em altas pressões, tal não constitui impedimento para aplicação do processo de Vasilos e Sprigs no preparo de combustível nuclear usando óxidos actinídeos; com efeito, nesse caso particular, as propriedades mecânicas não são críticas. O grande potencial de aplicação de compactação a quente, sob altas pressões, reside na excepcional diminuição de tempo requerido para se atingir determinada densidade. O pronunciado efeito da pressão pode ser exemplificado considerando-se o caso de NiO . A $1.100^\circ C$, sob $140 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, o NiO atinge 95% da densidade teórica somente após 500 minutos. O tempo requerido passa a ser meio minuto, portanto mil vezes menos, quando se aumenta apenas de 10 vezes a pressão.

5. EXPERIÊNCIAS DE COMPACTAÇÃO DE ÓXIDOS ACTINÍDEOS

Compactaram-se os seguintes materiais:

- óxido de urânio;
- óxido de tório;
- óxido de plutônio;
- mistura de UO_2 com 15% em peso de UO_2 ;
- mistura de UO_2 com 20% em peso de ThO_2 ; e
- mistura de ThO_2 com 15% de PuO_2 .

Empregou-se o dispositivo de compactação a quente mostrado na figura 1. Para a prensagem do óxido de plutônio e de misturas contendo esse material, colocou-se o mencionado dispositivo em "glove-boxes" dotadas de atmosfera de nitrogênio. Todas as experiências foram desenvolvidas na Divisão de Metalurgia do Laboratório Nacional de Argonne (EUA).

Os pós utilizados eram de tipo cerâmico, com tamanhos de partícula menores que 1μ e superfícies específicas compreendidas entre 2 e $7 \text{ m}^2/\text{g}$. As relações O/U eram próximas das composições estequiométricas.

Utilizou-se matriz de grafita, com cavidade cilíndrica de 25,4 mm de diâmetro. O forno foi aquecido até $1.350^\circ C$, a $800^\circ C/\text{hora}$. Mediu-se o recalque do pó no interior da matriz por meio de um defletômetro, ligado a base da prensa, conforme mostra a figura 1.

Empregando cargas de 20 g e pressões de $267 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtiveram-se os resultados mostrados na figura 2. Note-se que, sendo igual, em to-

dos os casos, o regime de aquecimento do forno, a derivada do recalque em função da temperatura está relacionada à velocidade de densificação dos materiais ensaiados.

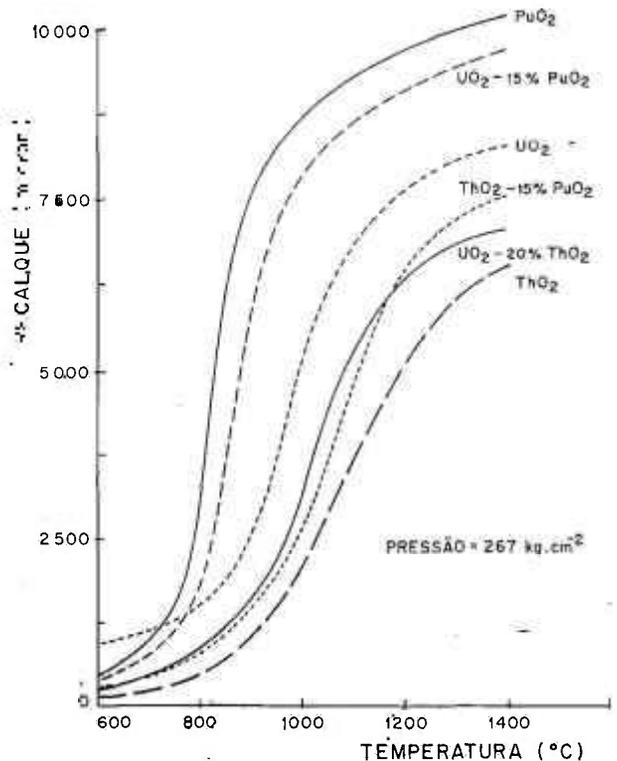


Fig. 2 — Densificação de óxidos actinídeos e algumas de suas misturas, no intervalo de 600 a $1.350^\circ C$; pressão constante de compactação igual a $267 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Do gráfico pode-se concluir que a densificação só se torna apreciável acima de $700^\circ C$. A tabela I dá as temperaturas em que ocorre a máxima velocidade de densificação (correspondentes aos pontos de inflexão das curvas) para os vários materiais utilizados.

TABELA I — Temperaturas correspondentes às máximas velocidades de densificação de óxidos actinídeos, para pressões de $267 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Material	Temperatura $^\circ C$
UO_2	960
PuO_2	820
ThO_2	1050
UO_2 -15% PuO_2	870
ThO_2 -15% PuO_2	1050
UO_2 -20% ThO_2	1020

Para recalque de 6.500 e 10.000 μ , as densidades finais eram respectivamente 8,9 e 10,1 g.cm^{-3} .

Dos dados obtidos concluiu-se que, nas condições da experiência, os materiais mais rapidamente compactáveis a quente são, pela ordem:

1 — PuO_2 ; 2 — UO_2 — 15% PuO_2 ; 3 — UO_2 ; 4 — ThO_2 — 15% PuO_2 ; 5 — UO_2 — 20% ThO_2 ; e 6 — ThO_2 .

6. MICROESTRUTURAS

O exame metalográfico revelou que as pastilhas compactadas apresentavam algumas partículas de carbono, numa camada de cerca de 130 μ , junto às superfícies externas. Adjacente à essa região estava aparente uma segunda camada, cuja formação se atribuiu à ação redutora dos gases CO-CO_2 presentes na cavidade da matriz; provavelmente é ela constituída por óxido ligeiramente hiperestequiométrico, mas com relação oxigênio/metal menor que a inicial.

A figura 3 indica esquematicamente a distribuição das várias camadas citadas, em relação a parede da matriz.

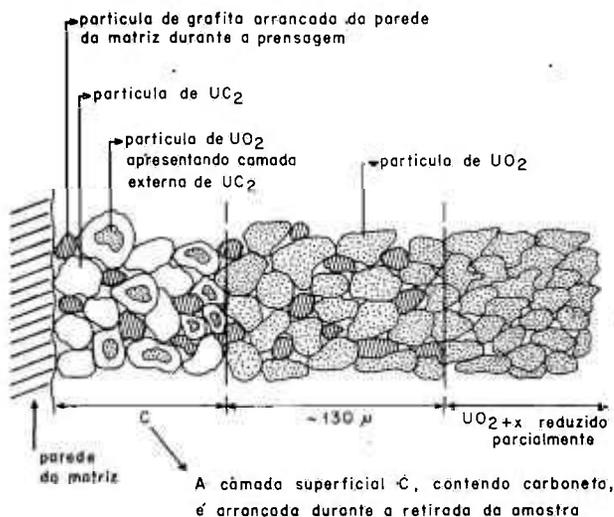


Fig. 3 — Distribuição esquemática de camadas de diferentes composições, formadas junto a superfície de pastilhas constituídas por óxidos actínicos.

Por espectrometria de raios-X não se constatou a presença de carbonetos nas pastilhas. Atribuiu-se tal fato ao arrancamento da camada superficial em que eles se encontravam, por ocasião da retirada da pastilha do interior da matriz.

A perda de material que ocorre durante a extração das pastilhas é pequena (menor que 0,1 g). Julga-se que seja possível evitá-la, revestindo-se as paredes da matriz com material que impeça a formação de carbonetos.

7. CONCLUSÕES

1 — A compactação a quente apresenta grande interesse para a produção industrial de peças contendo plutônio ou materiais altamente tóxicos.

2 — É possível compactar, em tempos da ordem de um minuto, materiais cerâmicos com características similares aos dos óxidos actínicos; a pressões empregadas devem ser da ordem de 70 t.cm^{-2} .

3 — Em ordem de rapidez de compactação a quente, nas condições experimentais descritas, os óxidos actínicos se classificam da seguinte maneira:

1 — PuO_2 ; 2 — UO_2 — 15% PuO_2 ; 3 — UO_2 ; 4 — ThO_2 — 15% PuO_2 ; 5 — UO_2 — 20% ThO_2 ; e 6 — ThO_2 .

4 — Há evidência de contaminação das pastilhas por grafita e de pequena perda de material durante a operação da extração. Julga-se que tal possa ser evitado revestindo a parede da cavidade da matriz com material que impeça a formação de carbonetos.

BIBLIOGRAFIA

1. ALLEN, A. W. — "Cold Forming Processes" in *Critical Compilation of Ceramic Forming Methods*, parte II. Bull. American Ceramic Society, v. 43, n.º 11, p. 829-831, 1964.
2. FULRATH, R. M. — "Hot Forming Processes" in *Critical Compilation of Ceramic Forming Methods*, parte III. Bull. American Ceramic Society, v. 43, n.º 12, p. 880-885, 1964.
3. OUDEMANS, G. J. — "Continuous Hot Pressing". Phillips Technical Review, v. 39, n.º 2, p. 45-53, 1968.
4. LEARY, A. J.; MARAMAN, W. J.; MINER, W. N. & SCHONFELD, F. W. — *Quarterly Status Report on Solid Plutonium Fuels*, Report LAMS-3023, 1963.
5. WARREN, I. H. & CHAKLDER, A. C. D. — "Reactive Hot Pressing of UO_2 ". Trabalho apresentado ao 98.º Congresso Anual do AIME, Washington, fev., 1969.
6. Ref. (3), p. 2.
7. Ref. (2), p. 881.
8. VASILOS, T. & SPRIGGS, R. M. — "Pressure Sintering of Ceramics". *Progress in Ceramic Science*, v. 4, Pergamon Press, p. 95-132, 1966.

ABSTRACT

It is discussed the potential of the hot pressing process for industrial applications. Emphasis is given to the hot-forming of some actinide oxides of interest in nuclear technology; their densifications and microstructures were analyzed.

RÉSUMÉ

L'auteur présente la possibilité d'application industrielle du procédé de compacté à chaud. Il étudie aussi la conformation à haute température de certains oxides actinides d'intérêt nucléaire et il en analyse les densités et les microstructures.

RESUMEN

Discutese el potencial de aplicación industrial del proceso de compactación en caliente, dandose también énfasis al estudio de la conformación en alta temperatura de algunos óxidos actinideos de interés nuclear, analizando-se sus densificaciones y microestructuras.