



MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE PÓS DE UO_2

*RICARDO PEDRO DE ANTUNES BUENO, CECILIA ALVARENGA
PIMENTEL e ISAO NISHIOKA*

PUBLICAÇÃO IEA N.º 238
Maio — 1971

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

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE PÓS DE UO*₂

Ricardo Pedro de Antunes Bueno
Cecília Alvarenga Pimentel
Isão Nishioka

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

Publicação IEA Nº 238

Maio - 1971

* Separata de "METALURGIA - REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS", vol. 27, nº 162, Maio, p.331-340, 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. José Moura Gonçalves	} 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: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -
Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

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

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

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

RICARDO PEDRO DE ANTUNES BUENO⁽²⁾CECILIA ALVARENGA PIMENTEL⁽³⁾ISÁO NISHIOKA⁽²⁾

R E S U M O

Continuando os trabalhos no sentido da caracterização de pós de UO_2 , a Divisão de Metalurgia Nuclear, do Instituto de Energia Atômica, juntamente com o Centro de Microscopia Eletrônica da EPUSP, emvidaram esforços para o domínio das técnicas de microscopia eletrônica como ensaio de caracterização. Os autores descrevem a técnica utilizada na preparação das réplicas desses pós, a interpretação das micrografias eletrônicas obtidas e um estudo comparativo, através deste ensaio, de pós de UO_2 processados diferentemente. É descrita, também, a utilização do ensaio em pós de ThO_2 , empregando-se técnica semelhante à desenvolvida para o UO_2 .

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis à base de UO_2 têm, atualmente, grande importância mundial na indústria nuclear, face ao interesse crescente por reatores que os empregam. Normalmente, o UO_2 é utilizado na forma de pastilhas obtidas por compactação a frio de pós de UO_2 , seguida de sua sinterização.

A Divisão de Metalurgia Nuclear (DMN) do Instituto de Energia Atômica (IEA) já, há bastante tempo, vem se dedicando ao setor e, após os trabalhos de fabricação de pastilhas para o arranjo sub-crítico RE-SUCO^(1, 2, 3, 4), iniciou os esforços no sentido da obtenção de pastilhas de UO_2 de alta densidade⁽⁵⁾. Depois de um certo estágio de desenvolvimento, sentiu-se a necessidade da caracterização dos pós de UO_2 usados, objetivando um melhor controle e maior desenvolvimento nos estudos referentes ao processo⁽⁶⁾.

Dentre os ensaios de caracterização, a microscopia eletrônica é um dos mais úteis e permite, se devidamente realizada, a previsão do comportamento do pó na sinterização⁽⁷⁾, além de possibilitar a explicação e complementação dos resultados obtidos com outros ensaios de caracterização.

Assim, a DMN, juntamente com o Centro de Microscopia Eletrônica da EPUSP (CME), emvidou esforços no sentido de dominar a técnica do ensaio, estudar os pós de UO_2 que são geralmente utilizados e chegar a conclusões que su-

giram caminhos de desenvolvimento nas pesquisas sobre o processo. Estes pós são obtidos a partir dos diuranatos de amônio atualmente produzidos pela Divisão de Engenharia Química (DEQ) do IEA.

O presente trabalho pretende apresentar:

- 1 — A técnica utilizada pelos autores para a preparação e observação dos pós de UO_2 .
- 2 — O método de interpretação dos resultados obtidos.
- 3 — Os resultados e discussão das micrografias eletrônicas dos pós de UO_2 obtidos por diferentes processamentos.

2. PÓS OBSERVADOS E SUA OBTENÇÃO

São fatores que influenciam a sinterabilidade dos pós de UO_2 :

- maneira de obtenção do pó de origem, no caso, a do diuranato de amônio (DUA);
- temperatura de calcinação;
- tempo à temperatura de calcinação;
- temperatura de redução; e
- tempo à temperatura de redução.

A tais fatores podem ser feitas as seguintes considerações:

- 1 — sabe-se⁽⁸⁾ que a maneira de obtenção do DUA influi decisivamente no tamanho e morfologia das partículas dos pós de UO_2 ;
- 2 — as condições de processamento do DUA, visando transformá-lo em UO_2 , são importantes para se conseguir um pó com tamanho de partícula e superfície específicos adequados para a sinterização.

Sob o primeiro aspecto, foram estudados dois DUA nuclearmente puros, obtidos segundo processos diferentes pela Divisão de Engenharia Qui-

(1) Contribuição Técnica n.º 929. Apresentada ao XXV Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Porto Alegre RS; junho/julho de 1970.

(2) Engenheiro Metalurgista; Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica SP.

(3) Licenciada em Física. Centro de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da Escola Politécnica da USP.

mica (DEQ) do IEA: DUA-S, purificado pelo processo de troca iônica e precipitado com NH_3 a partir de uma solução de sulfato de urânio; DUA-N, purificado pelo processo de extração por solvente e precipitado por NH_3 a partir de uma solução de nitrato de urânio. As condições experimentais de obtenção dos mesmos constam da tabela I.

Sob o segundo aspecto, com base na experiência da DMN e dados de bibliografia, analisaram-se temperaturas e tempos à temperatura extremos dentre as usuais. Foram escolhidas, assim, duas temperaturas de calcinação:

- 500°C, considerada baixa, onde não se obtém o U_3O_8 , mas a mistura de dois óxidos — U_3O_8 e UO_3 —, resultando uma coloração mista desde amarelo-alaranjado até verde-oliva; e
- 750°C, considerada bastante elevada (*), onde se obtém apenas U_3O_8 , de cor negra.

Os tempos à temperatura escolhidos para a fase de calcinação foram 3 e 5 horas.

Para a redução também foram escolhidas duas temperaturas:

- 750°C, considerada razoavelmente baixa, resultando, normalmente, um pó com alta superfície específica e elevada piroforicidade; e
- 900°C, considerada elevada segundo dados de literatura, mas que tem originado, na DMN, pós estáveis, sem piroforicidade.

Os tempos à temperatura foram, respectivamente, 1 e 3 horas, para cada um dos casos.

Resultaram, pois, 16 pós processados de maneiras diferentes para cada DUA. Para facilitar a análise e interpretação das micrografias, vão ser dadas as seguintes denominações: N ao UO_2 obtido através do DUA, purificado por extração por solvente; S ao UO_2 proveniente do DUA purifica-

(*) Embora a DMN já tenha tido necessidade de calcinar a cerca de 900°C, em virtude do problema de eliminação de enxofre (3,4).

do por troca iônica. Cada pó será N ou S, seguido de dois índices, o primeiro indicando as condições de calcinação e o segundo, as de redução, como explicado na tabela II.

TABELA II — Nomenclatura para as condições experimentais de obtenção do UO_2 .

Primeiro Índice	Condições de Calcinação		Segundo Índice	Condições de Redução	
	Temper. (°C)	Tempo à Temp. (Hora)		Temper. (°C)	Tempo à Temp. (Hora)
1	500	3	1	750	1
2	500	5	2	750	3
3	750	3	3	900	1
4	750	5	4	900	3

Pode-se, através desta nomenclatura, montar as tabelas III e IV.

TABELA III — Tabela geral dos pós de UO_2 -N obtidos

S-11	S-21	S-31	S-41
S-12	S-22	S-32	S-42
S-13	S-23	S-33	S-43
S-14	S-24	S-34	S-44

TABELA IV — Tabela geral dos pós de UO_2 -S obtidos.

N-11	N-21	N-31	N-41
N-12	N-22	N-32	N-42
N-13	N-23	N-33	N-43
N-14	N-24	N-34	N-44

TABELA I — Tabela das condições experimentais de obtenção do DUA

material	conc. U (g/l)	pH		vazão (l/min)	tempo de precipitação com NH_3 (min)	temperatura de operação (°C)	EDTA s/u (%)
		inicial	final				
DUAS-5	65	10,0	6,0	3,05	130	58 — 60	0,5
DUAN-5	33	1,95	8,2	(*)	23	40 — 60	0,5

(*) volume empregado 600 litros.

Os DUA foram calcinados em bandejas de Fe-Cr, sem prévio tratamento de moagem, ou seja, foram calcinados da maneira como foram recebidos da DEQ. O forno utilizado para calcinação é do tipo mufla, dotado de chaminé para a eliminação de gases corrosivos. Foram calcinados dois pós de cada vez, um S e o outro N, ambos partindo da temperatura ambiente e obedecendo o ciclo de aquecimento e resfriamento natural do forno.

Os pós calcinados foram reduzidos em botes de grafita, em forno tubular tipo mufla, de atmosfera controlada, dotado de duas zonas quentes e aquecido à resistência. A atmosfera de redução foi a de hidrogênio de pureza P, fornecido pela Oxigênio do Brasil. Na abertura do forno, as zonas quentes são isoladas por registros tipo gaveta e a entrada é encharcada com argônio. Os pós saíram à temperatura ambiente e a existência de pós pirofóricos e estáveis obrigou, para que a comparação fosse mais realística, a passivação de todos por meio de gelo seco.

Dos pós assim obtidos, foram tiradas amostras para vários ensaios e, dentre eles, o ensaio por microscopia eletrônica.

3. TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a observação ao microscópio eletrônico, foram obtidas réplicas pré-sombreadas de carbono, técnica já há bastante tempo difundida e utilizada no estudo de pós de UO_2 ⁽⁸⁾. Uma pequena porção do material foi dispersa sobre uma lâmina de vidro e, depois de seca, levada a um metalizador de alto vácuo. Depositou-se um filme de platina de cerca de 100 ângstrons de espessura, sob ângulo de 30° e, a seguir, com incidência normal, um filme contínuo e espesso de carbono; a pressão no evaporador era da ordem de 10^{-5} torr.

Retirada do evaporador, a réplica foi destacada da lâmina de vidro em água destilada, recortada e colocada em HF concentrado para a dissolução do UO_2 ; após o tempo escolhido para a dissolução, foi lavada em água destilada, retalhada e pescada em telas de cobre para microscopia eletrônica. As réplicas foram então examinadas ao microscópio eletrônico Siemens Elmiskop I do CME, com tensão aceleradora de 80 kV, em aumentos fixos de 1.000 e 5.000 \times .

Encontrou-se certa dificuldade na obtenção de dispersão uniforme e com concentração adequada, principalmente em amostras de UO_2 -S. Foi necessária a evaporação de uma camada de carbono suficientemente espessa, para que a réplica resistisse ao peso dos aglomerados e não

se rompesse em locais de maior rugosidade, principalmente no caso de UO_2 -S. O tempo empregado para a dissolução do UO_2 -S (até 2,5 horas) foi bem maior que para o UO_2 -N (até 45 min).

Algumas réplicas foram dissolvidas em HNO_3 concentrado e o tempo necessário para a dissolução foi muito maior; como os resultados obtidos foram os mesmos, optou-se pelo HF como meio de dissolução.

4. INTERPRETAÇÃO DE UMA MICROFOTOGRAFIA ELETRÔNICA DE PÓ DE UO_2 , OBTIDA PELA TÉCNICA DESCRITA

Inicialmente é interessante explicar a estrutura do pó de UO_2 e definir os termos que serão usados.

O menor constituinte da estrutura, o *cristalito*⁽⁹⁾, é o cristal original formado na precipitação a partir do qual é construída toda a estrutura do pó. No caso dos pós observados, têm forma lisa e arredondada. Os cristalitos, unindo-se, formam as *partículas*⁽⁸⁾, que são um conjunto de cristalitos bem coalescidos, com pouca ou nenhuma porosidade interna. Por sua vez, as partículas podem ser interligadas por pescoços, formando uma rede com certo grau de sinterização, grau este bastante variável, formando o que se chamará *aglomerado*. Finalmente, os aglomerados podem estar ligados entre si, mecanicamente, e por uns poucos pescoços, formando os *agregados*.

Feita a explicação da estrutura, pode-se passar à observação e interpretação destes constituintes nas micrografias eletrônicas, enfatizando a importância que têm na sinterabilidade do pó de UO_2 .

Nos micrografias não podem ser observados os agregados originais do pó, pois os mesmos são quebrados durante a dispersão; este fato não tem importância na interpretação, já que sendo facilmente quebráveis, não influenciam a compactação e sinterização do UO_2 ^(*). O grau de sinterização bastante variável dos aglomerados pode ser notado nas micrografias: quando fracamente sinterizados, foram quebrados na dispersão; quando não quebrados, grandes variações foram notadas, chegando ao ponto em que a sinterização é tal que o aglomerado tende a se transformar em uma partícula.

(*) Devido a este fato, costuma-se fazer agregados artificiais dos pós de UO_2 para aumentar o seu índice de escoamento ("flow-rate"), quando se usam prensas automáticas alimentadas pneumáticamente. Podem-se notar agregados nas micrografias, mas estes foram obtidos no processo de dispersão e não representam os agregados dos pós de UO_2 .

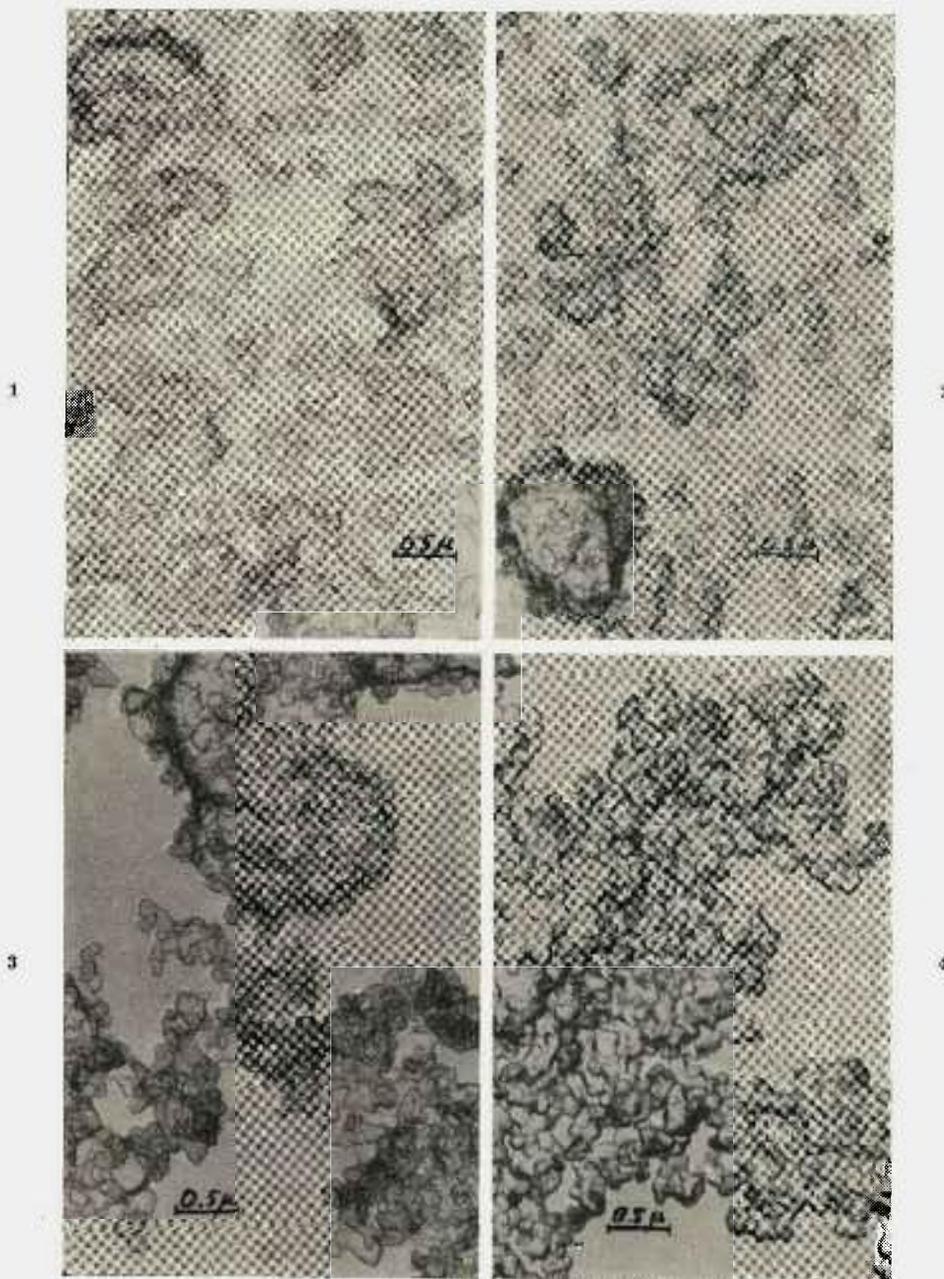


Fig. 1 (ao alto, à esquerda) — Micrografia eletrônica de pó de UO_2 -N-11 (17.500 \times). Calcinação: 3 h à 500°C. Redução: 1 h à 750°C.

Fig. 2 (ao alto, à direita) — Micrografia eletrônica de pó de UO_2 -N-12 (17.500 \times). Calcinação: 3 h à 500°C. Redução: 3 h à 750°C.

Fig. 3 (em baixo, à esquerda) — Micrografia eletrônica de pó de UO_2 -N-13 (17.500 \times). Calcinação: 3 h à 500°C. Redução: 1 h à 900°C.

Fig. 4 — (em baixo, à direita) — Micrografia eletrônica de pó de UO_2 -N-14 (17.500 \times). Calcinação: 3 h à 500°C. Redução: 3 h à 900°C.

Um bom pó de UO_2 para sinterização deve ter aglomerados facilmente quebráveis e constituídos por partículas (menores que 1 micron) e homogêneamente coalescidas; caso contrário, torna-se necessária uma moagem intensa para diminuir a granulometria do pó. Assim, os aglomerados devem ser estudados em relação à sua facilidade de quebrar, à sua homogeneidade e ao seu tamanho.

As partículas são as unidades mais importantes para a interpretação das micrografias, pois não são quebráveis, a menos das muito irregulares, pelos processos normais de moagem. Devem ser pequenas, menores que 1 micron e rugosas, sugerindo alta superfície específica. Outro fator que deve ser levado em conta é a sua forma: partículas esféricas são as melhores para a compactação e sinterização, enquanto as com formatos de placas ou agulhas são as piores. Como a superfície do cristalito é lisa, o seu raio de curvatura é o menor que se pode observar em um pó de UO_2 e indica a rugosidade máxima atingível nos processamentos usuais. O diâmetro do cristalito pode ser, então, considerado o "diâmetro mínimo de rugosidade" de um pó de UO_2 .

Resumindo, deve-se ter um pó formado por aglomerados fáceis de serem quebrados em partículas pequenas e rugosas, com forma arredondada; além disso, não deve ser muito alta a sua superfície específica, para que o pó não seja pirofórico. A microscopia eletrônica permite que todos esses fatores sejam avaliados e, portanto, é um método de ensaio muito útil na caracterização de pós de UO_2 .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias eletrônicas revelaram uma sensível diferença entre pós de UO_2-N e UO_2-S , quanto ao tamanho dos cristalitos originais, a morfologia das partículas e a forma dos aglomerados. Os cristalitos de pós de UO_2-N possuem dimensões de 0,05 a 0,10 micron, encontrando-se isolados, coalescidos em pequenas partículas (da ordem de 0,2 micron) ou em aglomerados pequenos (da ordem de micron); em pós de UO_2-S , as dimensões dos cristalitos estão abaixo de 0,05 micron formando sempre aglomerados grandes, de vários microns, com formas diversas, sendo bastante raras partículas isoladas.

As figuras 6 e 7 correspondem a UO_2-S e UO_2-N processados igualmente (S-42 e N-42). Na primeira, notam-se cristalitos, pequenas partículas e pequenos aglomerados, sendo a sinterização baixa e homogênea. A figura 6 mostra um aglomerado arredondado, com diâmetro de cerca de 11 microns, onde os cristalitos, não coalescidos completamente, dão um aspecto rugoso ao aglomera-

do; áreas de até 1 micron, completamente sinterizadas dentro do aglomerado, evidenciam a heterogeneidade da sinterização.

Provavelmente a precipitação do DUA, a partir do Sulfato, favoreceu condições à coalescência dos cristalitos de UO_2-S , pois se encontram sempre fortemente unidos, mesmo quando a calcinação e redução não tenham possibilitado grande sinterização. Na moagem ou na compressão, quando os aglomerados devem se quebrar em partículas pequenas, os de UO_2-S deverão oferecer maior resistência que os de UO_2-N . Estas considerações levam à conclusão que o UO_2-N deve possuir maior sinterabilidade que o UO_2-S , fato este comprovado experimentalmente na DMN.

Tanto para UO_2-N como para o UO_2-S , os aumentos da temperatura e tempo no processo de redução, para condições de calcinação constantes, conduziram a maior sinterização, o mesmo se dando para condições de redução constantes. Situações de maior sinterização se verificaram para temperaturas e tempos de calcinação e redução elevados (fig. 12). Portanto, em relação à sinterização, as variáveis dos processos agiram igualmente sobre ambos os pós, apesar de suas características morfológicas distintas, que permaneceram inalteradas.

Entretanto, variações discretas foram notadas na morfologia das amostras, sendo fator preponderante em relação ao tempo, em ambos os processos. A série de micrografias eletrônicas 1, 2, 3 e 4, de UO_2-N obtido com temperaturas e tempo de calcinação baixos e constantes, ilustram este fato; a alteração do tempo de 1 para 3 horas de redução à $750^\circ C$ (figs. 1 e 2) não produziu variação sensível nas características da amostra, o mesmo se dando a $900^\circ C$ (figs. 3 e 4).

Nas figuras 1 e 2 observam-se grande número de partículas pequenas, isoladas, e aglomerados arredondados com diâmetros da ordem de micron, alguns razoavelmente sinterizados. Nas figuras 3 e 4, a sinterização é mais homogênea: os aglomerados de forma irregular tendem à formação de rede, e o aumento no tempo de redução (fig. 4) favoreceu um maior contacto entre os mesmos. A influência mais decisiva da temperatura pode ser notada pela comparação das figuras 2 e 4.

A série de figuras 9, 10, 11 e 12 mostra pós de UO_2-S obtidos numa situação extrema em relação à série anterior, ou seja, à temperatura e tempo de calcinação elevados (e constantes); é evidente a maior influência da temperatura de redução em relação ao tempo; nas figuras 9 e 10, os aglomerados são rugosos enquanto que nas figuras 11 e 12 já apresentam sinterizações elevadas, que é maior para o maior tempo de redução (fig. 12). Aumentos menores ao microscópio eletrônico mostraram que, para toda a série, os

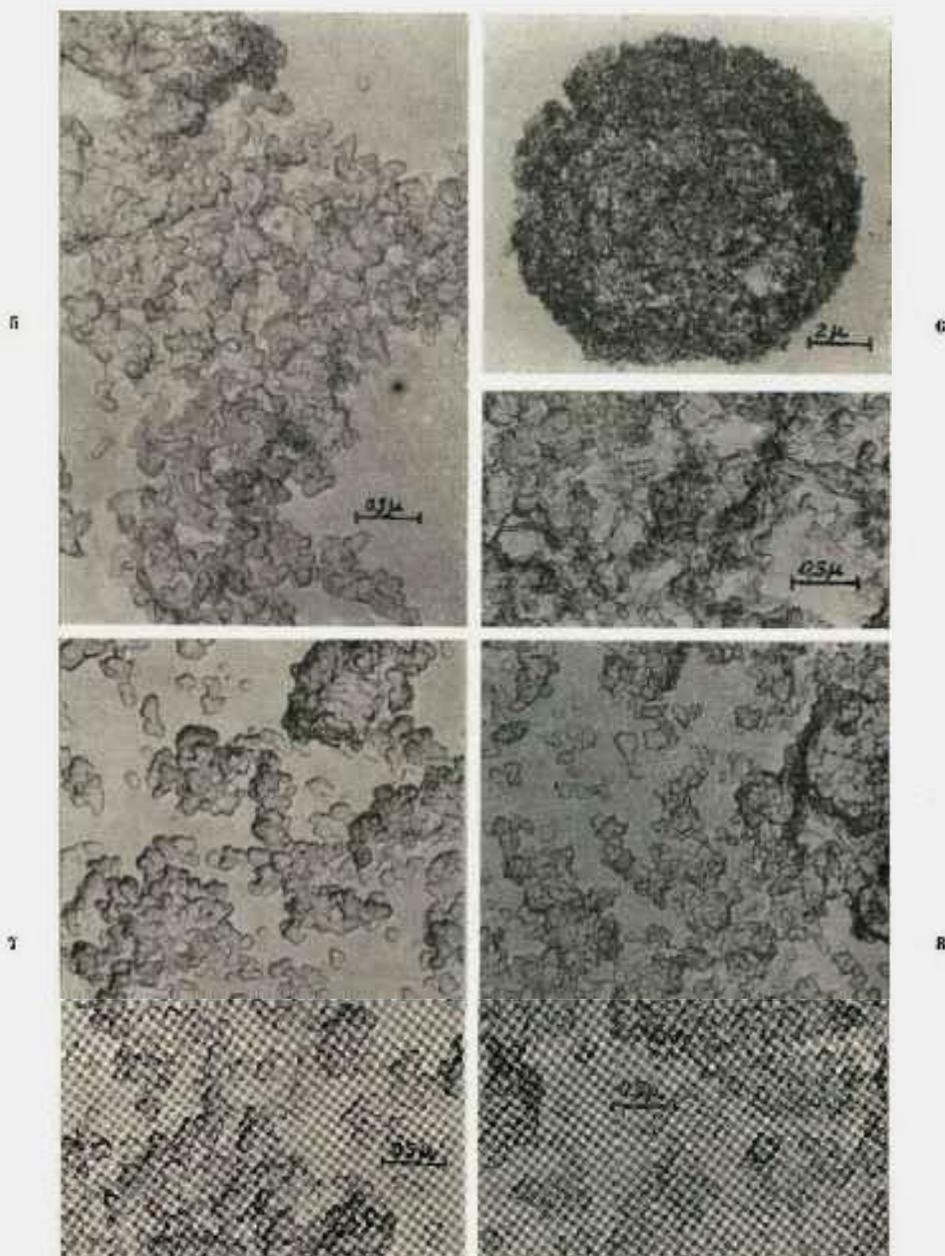


Fig. 5 (ao alto, à esquerda) -- Micrografia eletrônica de pó de UO_2 -N-41 (17.500 \times). Calcinação: 5 h à 750°C. Redução: 1 h à 750°C.

Fig. 6 (ao alto, à direita) — Micrografia eletrônica de pó de UO_2 -S-42 (7.500 \times) (encaixe: 17.500 \times). Calcinação: 5 h à 750°C. Redução: 3 h à 750°C.

Fig. 7 (em baixo, à esquerda) — Micrografia eletrônica de pó de UO_2 -N-42 (17.500 \times). Calcinação: 5 h à 750°C. Redução: 3 h à 750°C.

Fig. 8 (em baixo, à direita) -- Micrografia eletrônica de pó de UO_2 -N-24 (17.500 \times). Calcinação: 5 h à 500°C. Redução: 3 h à 900°C.

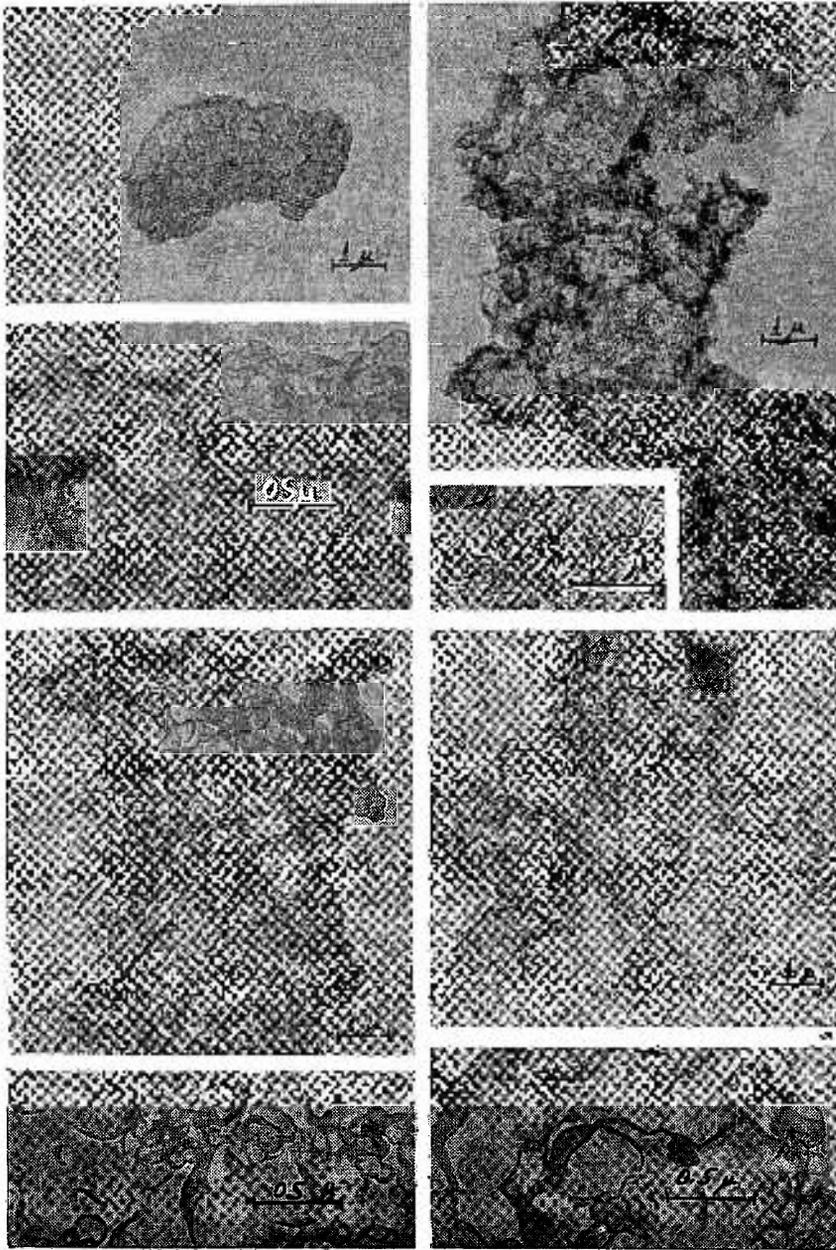


Fig. 9 (ao alto, à esquerda) — Micrografia eletrônica de pó de $\text{UO}_2\text{-S-31}$ ($7.500\times$) (encaixe: $25.000\times$). Calcinação: 3 h à 750°C . Redução: 1 h à 750°C .

Fig. 10 (ao alto, à direita) — Micrografia eletrônica de pó de $\text{UO}_2\text{-S-32}$ ($7.500\times$) (encaixe: $25.000\times$). Calcinação: 3 h à 750°C . Redução: 3 h à 750°C .

Fig. 11 (em baixo, à esquerda) — Micrografia eletrônica de pó de $\text{UO}_2\text{-S-33}$ ($7.500\times$) (encaixe: $25.000\times$). Calcinação: 3 h à 750°C . Redução: 1 h à 900°C .

Fig. 12 (em baixo, à direita) — Micrografia eletrônica de pó de $\text{UO}_2\text{-S-34}$ ($7.500\times$) (encaixe: $25.000\times$). Calcinação: 3 h à 750°C . Redução: 3 h à 900°C .

aglomerados possuem dimensões de 2 a 10 microns, em geral bastante irregulares; as partículas, de forma irregular, chegam a atingir alguns microns.

As amostras de UO₂-N calcinadas 5 h a 750°C (N-41, N-42, N-43, N-44) e as reduzidas 3 h a 900°C (N-14, N-24, N-34 e N-44) mostraram notável correspondência entre a calcinação e a redução, de tal forma que pós com os índices permutados apresentam características morfológicas bastante semelhantes. As figuras 4 e 5, 7 e 8 ilustram este fato. Trabalhos posteriores deverão verificar a validade desta correspondência para outras condições de calcinação e redução.

Tendo em vista os fatores que favorecem a alta sinterabilidade do pó, ou seja, diâmetro médio das partículas baixo e elevados valores para a superfície específica, poder-se-iam agrupar as discussões segundo a intensidade de tratamento sofrido pela amostra:

- 1.º — Partículas obtidas com intensidade de tratamento baixa possuem diâmetros médios dos mais reduzidos, muitos no nível de cristalitos, com superfície específica das mais elevadas (partículas ou aglomerados rugosos); estes fatores desejáveis agiram, entretanto, desfavoravelmente neste caso, pois tornaram o material pirofórico, o que foi verificado experimentalmente para os dois tipos de pós.
- 2.º — Intensidade de tratamento alta conduz a partículas com diâmetros médios grandes e superfícies específicas baixas (partículas extremamente lisas), ou seja, com características desfavoráveis à sinterabilidade. Partículas de UO₂-S apresentam outro inconveniente: encontram-se em estágio avançado de coalescência, constituindo aglomerados com aspecto de serem fortemente resistentes à quebra.
- 3.º — Amostras submetidas à intensidade de tratamento médio são constituídas por partículas de diâmetros médios pequenos, com certa rugosidade, não sendo, entretanto, pirofóricas. Nesta faixa encontram-se as amostras cujas características exigidas para a alta sinterabilidade são mais verificadas. As amostras de UO₂-S parecem menos adequadas que as de UO₂-N, pois são constituídas por aglomerados irregulares, com áreas parcialmente coalescidas, o que implicaria em resistência à quebra; se estes aglomerados não forem quebrados, funcionarão como partículas irregulares de diâmetros médios da ordem de microns, desfavorecendo a sua sinterabilidade. O fato pode ser contornado com uma moagem intensa, a fim de reduzir as suas dimensões.

Em geral, as partículas de UO₂-N também constituem aglomerados; entretanto, a coalescência entre elas é pequena; os aglomerados quebram-se, portanto, com facilidade, não prejudicando a sinterabilidade do material.

Dentre estas amostras, as N-14 e N-41 apresentam a maior homogeneidade de sinterização conforme pode ser observado nas figuras 11 e 12: o agregado contém aglomerados e partículas, sendo fácil notar que o grau de coalescência é bastante uniforme em toda a massa.

O tratamento é tanto mais intenso quanto maiores forem as temperaturas e tempos empregados na calcinação e redução.

6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TÓRIO

Aproveitando a técnica desenvolvida para o UO₂, realizou-se um estudo por microscopia eletrônica de ThO₂, pois ambos os pós têm semelhanças no que se refere a tamanho de partículas. O ThO₂ foi obtido por calcinação do oxalato de tório de pureza nuclear produzido pela DEQ do IEA.

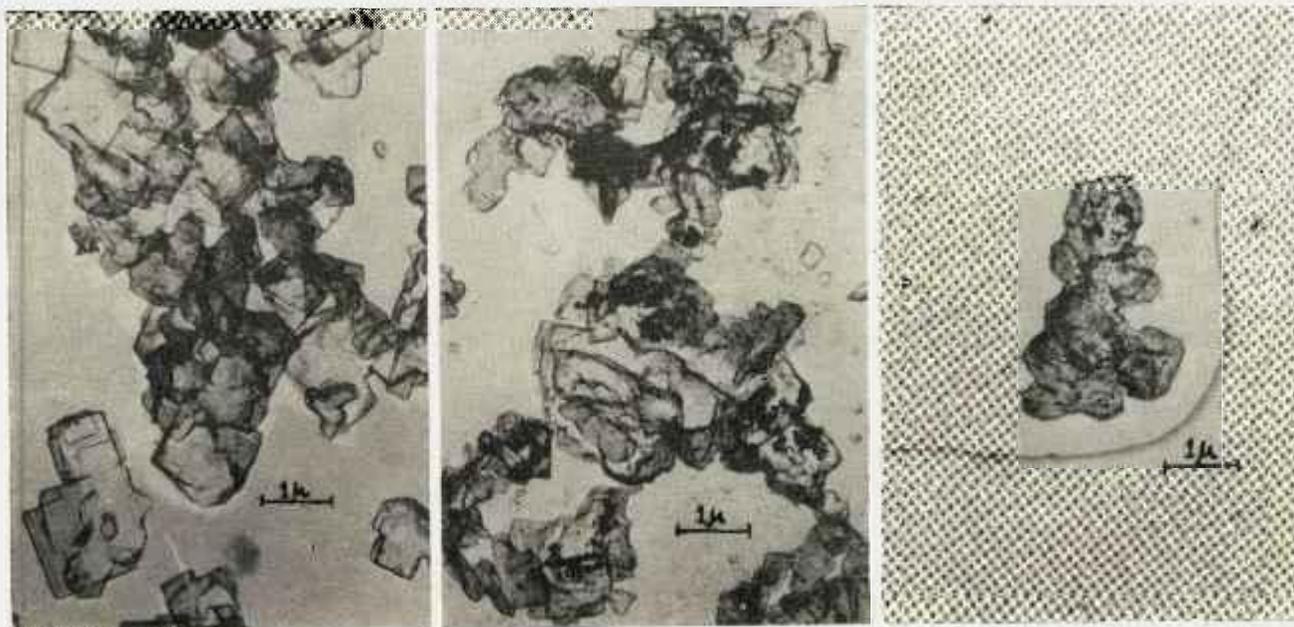
As calcinações dos pós observados foram feitas em forno de mufla, nas seguintes condições: 600°C, 800°C e 980°C; estas temperaturas cobrem o campo utilizado normalmente para a calcinação do oxalato de tório. Não se deu maior ênfase aos tempos de calcinação, porque pouca influência têm sobre a densidade de ThO₂ sinterizado.

Quanto à técnica da preparação, somente foram encontradas diferenças na maior facilidade de dispersão e na grande dificuldade de dissolução. Na dissolução, usando-se HF, não se conseguiu nenhum resultado, mesmo após 24 horas: conseguiu-se dissolver razoavelmente o ThO₂, deixando-se a réplica 24 horas em HNO₃ concentrado e com algumas gotas de HF como catalizador; notou-se, além disso, que quanto maior a temperatura de calcinação, maior a dificuldade da dissolução.

Pode-se notar, a partir das micrografias eletrônicas obtidas (figs. 13, 14 e 15), que o ThO₂ é constituído por placas quadrangulares, pouco espessas, de dimensões da ordem de micron, formando aglomerados heterogêneamente coalescidos; é também nitido o aumento deste coalescimento com a temperatura, pois, para o pó calcinado a 980°C, quase não são observadas as placas; a aparente diminuição das dimensões é devida ao aumento da altura dos cristais, que vão se arredondando quando coalescem.

Têm-se, então, alguns fatos que devem ser levados em conta; por um lado, a superfície específica deve diminuir com o aumento da temperatura de calcinação, o que diminui a sinterabilidade; por outro lado, calcinações a baixas temperaturas conduzem a partículas com forma prejudicial à compactação (placas); verifica-se, também, que o tamanho das partículas parece diminuir com o aumento da temperatura, incrementando a sinterabilidade do pó. Estas considerações levam a um compromisso e a conclusão sobre qual é o fator preponderante somente pode ser dada se forem feitas sinterizações, em iguais condições, de pastilhas destes pós.

Estas sinterizações foram feitas, e os resultados de densidades atingidas pelas pastilhas estão na tabela V.



13

14

15

Fig. 13 (à esquerda) — Micrografia eletrônica de pó de ThO_2 (10.000 \times). Calcinação à 600°C.

Fig. 14 (ao centro) — Micrografia eletrônica de pó de ThO_2 (10.000 \times). Calcinação à 800°C.

Fig. 15 (à direita) — Micrografia eletrônica de pó de ThO_2 (10.000 \times). Calcinação à 980°C.

TABELA V — Resultados de sinterização de pastilhas de tória.

Temperatura calcinação	Densidades das pastilhas sinterizadas ao ar, 4 horas a 1.400°C (g/cm^3)
600°C	8,28
800°C	8,77
980°C	9,02

Nota-se, assim, que a forma e o tamanho das partículas são os fatores preponderantes no caso. Resultados com tendências semelhantes foram obtidos por Kinoshita e outros ^(10, 11).

Com base nos resultados experimentais, pode-se esperar um aumento da sinterabilidade de pós calcinados a 980°C, se estes forem submetidos a uma moagem intensa a fim de diminuir o tamanho das partículas e aumentar a superfície específica.

7. CONCLUSÕES

1. O objetivo da DMN de dominar o ensaio de caracterização de pós de UO_2 por microscopia eletrônica foi atingido, pois tanto as técnicas de

preparação e observação dos pós quanto as de interpretação dos resultados ficaram estabelecidas.

2. O $\text{UO}_2\text{-N}$, através do ensaio, mostrou possuir melhores características de alta sinterabilidade que o $\text{UO}_2\text{-S}$, fato êste comprovado por sinterizações dos dois tipos de pós na DMN.

3. Pós de $\text{UO}_2\text{-N}$ obtidos com intensidades médias de tratamento possuem características das mais adequadas à alta sinterabilidade.

4. As técnicas de preparação e de interpretação das micrografias eletrônicas de pós de UO_2 se mostraram aplicáveis a pós de ThO_2 , com pequenas modificações.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Eng.º Roberto Barata Tracanella, que colaborou no estabelecimento da técnica da preparação.

BIBLIOGRAFIA

1. PEREIRA DA SILVA, P. S. C.; SOUZA SANTOS, T. D. & FREITAS, C. T. — "Contrôle dimensional de pastilhas de urânio para o reator "Re-Suco". ABM — Bol. Ass. Bras. Met., v. 20, n.º 85, p. 759-770, 1964 (Publicação IEA-81).

2. SOUZA SANTOS, T. D.; BIDWELL, C. T.; HAYDT, H. M. & PEREIRA DA SILVA, P. S. C. — "Estudo experimental das principais variáveis para a produção de pastilhas de UO_2 para o reator sub-crítico "Re-Suco". ABM — Bol. Ass. Bras. Met., v. 20, n.º 85, p. 771-784, 1964 (Publicação IEA-82).
3. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M. & FREITAS, C. T. — "Fabricação dos elementos combustíveis de UO_2 para o conjunto sub-crítico "Re-Suco". Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 21, n.º 88, p. 217-222, 1965 (Publicação IEA-92).
4. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M.; FREITAS, C. T.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTRA, S. H. L.; GENTILE, E. F. & PUCCINI, E. C. — "Principais características metalúrgicas dos elementos combustíveis fabricados para o conjunto sub-crítico "Re-Suco". Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Metais, v. 23, n.º 112, p. 175-190, 1967 (Publicação IEA-143).
5. HAYDT, H. M.; FREITAS, C. T. & CAPOCCHI, J. D. T. — "Pastilhas de UO_2 de elevada densidade". Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 24, n.º 123, p. 139-144, 1968 (Publicação IEA-154).
6. NISHIOKA, I.; BUENO, R. P. A. & CAPOCCHI, J. D. T. — "Nota preliminar sobre caracterização de UO_2 para a fabricação de elementos combustíveis". Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 25, n.º 143, p. 733-740, 1969.
7. STENQUIST, D. R.; MASTEL, B. & ANICETTI, R. J. — "Correlation of Surface Characteristics with the Sintering Behavior of Uranium Dioxide Powders". rep. HW-51712, July 1957.
8. BELLE, J. & LUSTMAN, B. — "Properties of Uranium Dioxide". Fuel Elements Conference, rep. TID-7546, book 2, p. 442-515, Paris, 1957.
9. AINSCOUGH, J. B. — "Some Properties of UO_2 Powder and Sintered Pellets with Particular Reference to ADU Oxide". Meeting on Characterization of Uranium Dioxide". rep. TID-7637, p. 1-30, 1961.
10. KINOSHITA, H.; AOKI, S.; TAKAGI, A. & KOBAYASHI, Y. — "Fabrication of Thorium Oxide Fuel Element (I): Thermal Decomposition of Thorium Oxalate and Particle Size Growth of Thorium Oxide by Heating". rep. NSJ-Tr-50, dezembro 1965 (Jap. At. En. Res. Inst.).
11. KINOSHITA, H.; AOKI, S.; TAKAGI, A. & KOBAYASHI, Y. — "Fabrication of Thorium Oxide Fuel Element (II): Effect of the Powder Property and Sintering Condition on the Fuel Density". rep. NSJ-Tr-51, dezembro 1965 (Jap. At. En. Res. Inst.).

ABSTRACT

The studies on the properties of UO_2 powders for fuel element fabrication, carried out in the Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, have been extended through electron microscopy, with the cooperation of the Center of Electron Microscopy, Escola Politécnica, University of São Paulo. The paper describes the adopted technique for replica preparation, the observed microstructures and the results of the comparison of those micrographies with others, obtained with powders of different precipitation conditions. The obtained results with ThO_2 powders are also presented.

RÉSUMÉ

Les études des propriétés de poudres de UO_2 pour la fabrication des éléments combustibles ont été poursuivies par microscopie électronique, avec la coopération du Centre de Microscopie Electronique de l'Escola Politécnica, Université de São Paulo. On décrit la technique qui a été adoptée pour la préparation des répliques, les structures qui ont été observées et les résultats de comparaison avec des microstructures des poudres qui ont été produites par des différents procédés. On décrit aussi les résultats obtenus avec de poudres de ThO_2 .

RESUMEN

Continuando los trabajos en el sentido de la caracterización de polvos de UO_2 , la División de Metalurgia Nuclear, del Instituto de Energia Atómica, juntamente con el Centro de Microscopia Electrónica de la EPUSP, aunaron esfuerzos para el dominio de las técnicas de microscopia electrónica como ensayo de caracterización. Los autores describen la técnica utilizada en la preparación de las réplicas de esos polvos, la interpretación de las micrografías electrónicas obtenidas y un estudio comparativo, através de este ensayo de polvos de UO_2 procesados diferentemente. También, se describe, la utilización del ensayo en polvos de ThO_2 , empleandose técnica semejante a la desarrollada para el UO_2 .