



**SINTERIZAÇÃO EM ATMOSFERA REDUTORA E RETIFICAÇÃO  
DE PASTILHAS DE ÓXIDO DE URÂNIO NO INSTITUTO DE  
ENERGIA ATÔMICA DE SÃO PAULO**

**Clauer Trench de Freitas  
Tharcisio Damy de Souza Santos**

**PUBLICAÇÃO IEA 438  
CMN 60**

**OUTUBRO/1976**

**SINTERIZAÇÃO EM ATMOSFERA REDUTORA E RETIFICAÇÃO  
DE PASTILHAS DE ÓXIDO DE URÂNIO NO INSTITUTO DE  
ENERGIA ATÔMICA DE SÃO PAULO**

Clauer Trench de Freitas  
Tharcisio Damy de Souza Santos

COORDENADORIA DE METALURGIA NUCLEAR  
(CMN)

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO – BRASIL

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM MAIO/1976

**CONSELHO DELIBERATIVO**

Eng<sup>o</sup> Hécio Modesto da Costa  
Eng<sup>o</sup> Ivano Humbert Marchesi  
Prof. Admar Cervellini  
Prof. Sérgio Mascarenhas de Oliveira  
Dr. Klaus Reinach  
Dr. Roberto Dutra Vaz

**SUPERINTENDENTE**

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)  
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"  
SÃO PAULO — BRASIL

---

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

# SINTERIZAÇÃO EM ATMOSFERA REDUTORA E RETIFICAÇÃO DE PASTILHAS DE ÓXIDO DE URÂNIO NO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA DE SÃO PAULO(\*)

Clauer Trench de Freitas(\*\*)

Tharcisio Darny de Souza Santos(\*\*\*)

## RESUMO

Descrevem-se as experiências de sinterização em atmosfera redutora e de retificação de pastilhas de  $UO_2$  de alta densidade, produzidas no Instituto de Energia Atômica de São Paulo. Os trabalhos visaram à produção de pastilhas de urânio satisfazendo especificações correntemente adotadas no exterior para elementos combustíveis nucleares de reatores de potência. Empregaram-se óxidos de urânio resultantes de processamentos químicos bastante diversos, desenvolvidos no Instituto de Energia Atômica.

Estudou-se a influência de diferentes tipos de aglomerante na compactação a frio dos pós de  $UO_2$ . Todas as pastilhas, após eliminação do aglomerante em forno de atmosfera inerte, foram sinterizadas em forno elétrico de resistência de molibdênio, em atmosfera redutora, à temperatura de  $1625^{\circ}C$ , por 4 horas.

As pastilhas tiveram suas superfícies cilíndricas ajustadas em retífica sem centros, de fabricação nacional.

Para o estudo de microestrutura utilizou-se tanto microscopia ótica como eletrônica de varredura.

Os resultados obtidos permitem assegurar que a Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica dispõe da tecnologia necessária para produção de pastilhas de  $UO_2$ , adequadas para uso em elementos combustíveis de reatores de pesquisa ou de potência.

## 1 - INTRODUÇÃO

A utilização de combustível cerâmico no reator nuclear de Itaorna, Estado do Rio de Janeiro, realça a importância que a tecnologia cerâmica tem para o desenvolvimento do potencial energético brasileiro.

A fabricação e propriedades de pastilhas de  $UO_2$ , para reatores destinados à geração de energia elétrica, já foram analisadas em muitos trabalhos, vários deles realizados por pesquisadores brasileiros(2,8,4,13).

Desde 1961, inicialmente em colaboração com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, o Instituto de Energia Atômica (IEA) vem aplicando consideráveis esforços para a implantação da tecnologia de combustíveis nucleares em nosso país. Grande parte dos trabalhos correspondentes dedicou-se à transferência, adaptação e inovação de técnicas metalúrgico-cerâmicas, originadas no exterior, para o atendimento do amplo programa da Comissão Nacional de Energia Nuclear, no setor de Metalurgia. Das 19

(\*) Trabalho apresentado no XVI Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo, 20-25 de fevereiro de 1972.

(\*\*) M. Sc. em Engenharia Cerâmica; membro da Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, SP.

(\*\*\*) Chefe do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Chefe da Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, SP.

publicações brasileiras, que abordam mais profundamente vários aspectos da tecnologia de fabricação de combustíveis cerâmicos, 17 partiram da Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, cobrindo a década de 1962 a 1971. Nesse período, fabricou-se no IEA uma carga de 2,3 toneladas de pastilhas de urânio, destinada ao reator sub-crítico RESUCO, ora em operação na Universidade Federal de Pernambuco: além disso, muitas centenas de peças de  $UO_2$  foram preparadas para atender uma gama bastante ampla de programas de pesquisas técnico-científicas.

Na sinterização de peças de urânio produzidas no IEA, empregaram-se até 1969 fornos operando em atmosfera inerte e, excepcionalmente, sob vácuo inferior a  $10^{-3}$  mm Hg. Particularmente no referente a operações desenvolvidas em nitrogênio, a sinterização demandava equipamentos bem menos complexos que aqueles utilizados para processamento em atmosfera de hidrogênio puro, para os quais são requeridas precauções especiais, a fim de evitar explosões. Tal fato, aliado às então adotadas especificações menos rígidas no que concerne à relação oxigênio/urânio das pastilhas de  $UO_2$  e ao seu teor de carbono residual, justificava plenamente o emprego de operações em atmosfera inerte ou sob vácuo.

De 1967 a 1970, várias amostras de sais de urânio nacionais foram levadas aos Estados Unidos, reduzidas a  $UO_2$  e submetidas a ensaios de sinterabilidade em hidrogênio, no Laboratório Nacional de Argonne. Demonstrou-se<sup>(8)</sup> que os sais brasileiros permitiam obter pastilhas de urânio atendendo às especificações americanas, referentes à sinterabilidade. Impunha-se em seguida estabelecer no Brasil, em bases sólidas, o "know-how" de sinterização de urânio, em atmosfera de hidrogênio. Enfatize-se que é este o processo industrial mais amplamente empregado em todo mundo, para a produção anual dos milhões de pastilhas utilizadas nos reatores nucleares geradores de eletricidade.

No desenvolvimento do trabalho aqui apresentado, tornou-se claro que a aplicação pura e simples dos métodos de fabricação de pastilhas, adotados nos EUA e na Europa, acarretaria sérias dificuldades para o processamento do  $UO_2$  nacional. As pesquisas descritas a seguir abordaram principalmente os problemas relacionados à compactação, sinterização e retificação de pastilhas obtidas a partir de três sais de urânio processados na Divisão de Engenharia Química do IEA, em condições bastante diversas. Procurou-se ainda frisar as peculiaridades e pontos críticos dos dois tipos de fornos de sinterização utilizados, um deles com mufla resistora de grafita e o outro dotado de mufla de alta alumina, com resistor de molibdênio.

Resultados prévios<sup>(9,12,15)</sup> de sinterizações em atmosfera inerte, obtidos no IEA, revelaram-se bastante valiosos no estabelecimento das diretrizes deste trabalho. Cumpre todavia observar que é, senão impossível, certamente pouco prático tentar correlacionar sinterabilidades em atmosfera inerte e em atmosfera de  $H_2$ ; deve-se tal fato à intensa ação redutora do hidrogênio, que modifica substancialmente a morfologia e a relação O/U do  $UO_2 + x$  ( $x > 0,01$ ), constituinte das pastilhas como obtidas da fase de compactação.

Estudos iniciais de retificação de pastilhas foram também realizados, possibilitando avaliar pela primeira vez no IEA, a importância relativa de alguns dos principais problemas inerentes a tal operação.

Os resultados obtidos permitiram sugerir fluxogramas de referência, compatíveis com os futuros programas de processamento de  $UO_2$  na Usina Pilôto de Cerâmica Nuclear do IEA, cuja entrada em operação está prevista para o primeiro semestre de 1972. Definiram-se ainda algumas das áreas em que esforços de pesquisa complementares são imprescindíveis, a fim de otimizar parâmetros críticos de fabricação.

## 2 – PRODUÇÃO DE $UO_2$ E SUA CARACTERIZAÇÃO

Óxidos de urânio de sinterabilidades bastante diversas foram empregados para o desenvolvimento deste trabalho, onde receberam as designações  $UO_2$ -N,  $UO_2$ -S e  $UO_2$ -D.

Os sais de urânio, de pureza nuclear, usados para o preparo dos três tipos de  $UO_2$  mencionados,

foram obtidos na Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica<sup>(1,17,18,14)</sup>.

O  $UO_2-N$ , foi obtido a partir do diuranato de amônio (DUA) produzido por precipitação de nitrato de urânio, em pH-7. O nitrato de urânio havia sido purificado mediante extração por solvente.

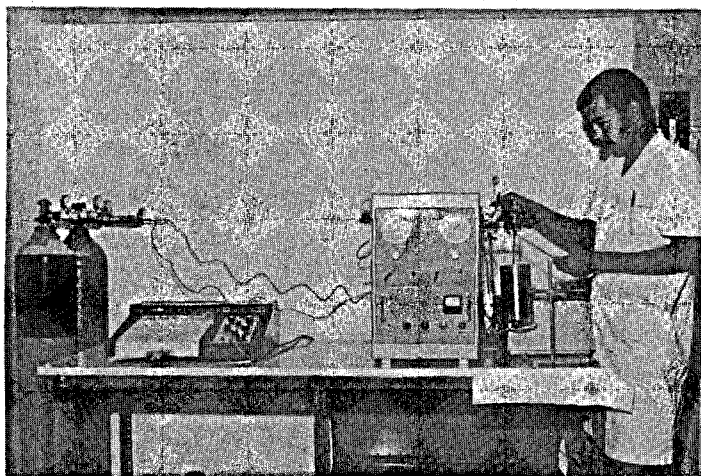
Preparou-se o  $UO_2-S$  partindo de DUA obtido por precipitação do sulfato de urânio; a solução deste último sal foi purificada por troca iônica, utilizando-se nitrato de urânio como material de partida.

Finalmente, obteve-se o  $UO_2-D$  utilizando-se DUA, originado por precipitação de nitrato de urânio a  $60^\circ C$ , em pH-7.

Para os casos dos óxidos  $UO_2-N$  e  $UO_2-S$ , a redução do DUA a urânio foi feita em forno semi-contínuo dotado de atmosfera de hidrogênio, a  $650^\circ C$ , durante 1 hora. Para o  $UO_2-D$ , empregou-se uma fase intermediária de calcinação a  $500^\circ C$ , durante 3 horas; o  $U_3O_8$  resultante foi reduzido a  $UO_2$  por amônia dissociada, durante 1 hora a  $750^\circ C$ .

Processamentos tão diversos acarretaram consideráveis diferenças de características finais correspondentes aos três óxidos estudados, principalmente no referente as suas áreas específicas e morfologias.

As áreas específicas dos óxidos de urânio foram determinadas por meio de instrumento CG, modelo 10, mostrado na Figura 1. Baseia-se ele no método dinâmico originalmente usado por NELSEN E EGGERTSEN<sup>(10)</sup>, em que uma mistura de nitrogênio e hélio flui continuamente através de uma camada da amostra; a composição do efluente é controlado por medidas de condutividade térmica, determinando-se áreas de picos de adsorção em um registrador integrador potenciométrico. Para cálculo da pressão de saturação de vapor do nitrogênio nas temperaturas empregadas, da ordem de  $196^\circ C$ , utilizou-se termômetro de pressão de saturação de oxigênio construído na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica. Tal instrumento, também mostrado na Figura 1, revelou-se capaz de indicar variações de temperatura inferiores a  $0,05^\circ C$ , no banho de nitrogênio líquido.



**Figura 1** — Instrumental empregado na medida de áreas específicas de óxidos de urânio. Vê-se, à esquerda, termômetro de pressão de vapor de oxigênio e, à direita, o conjunto Sargent-CG, destinado ao registro e controle do desenvolvimento da adsorção de nitrogênio nas amostras.

Os valores encontrados para as áreas específicas dos óxidos  $\text{UO}_2\text{-N}$ ,  $\text{UO}_2\text{-S}$  e  $\text{UO}_2\text{-D}$  estão apresentados na tabela I. São indicativos de pós de sinterabilidade satisfatória, de acordo com os resultados obtidos por CARPENTER<sup>(5)</sup> e aqueles apresentados na referência<sup>(8)</sup>.

Imediatamente após a redução, o pó  $\text{UO}_2\text{-N}$  apresentava-se levemente pirofórico; a piroforicidade se manifestava somente nas camadas superficiais do material, quando ainda colocado em botes de redução. Esse efeito, todavia, não acarretava oxidação excessiva do  $\text{UO}_2\text{-N}$ , cuja relação O/U é indicada na tabela I, juntamente com os valores correspondentes aos óxidos  $\text{UO}_2\text{-S}$  e  $\text{UO}_2\text{-D}$ . Suas densidades aparentes (conforme definição constante da referência 11) para material como reduzido, sem qualquer compactação, também constam da tabela I.

Tabela I

Áreas Especificadas, Densidades Aparentes e Relações O/U para Óxidos de Urânio (após a Operação)

Material	Área Específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Densidade Aparente ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Relação O/U
$\text{UO}_2\text{-N}$	2,7	1,44	2,04
$\text{UO}_2\text{-S}$	2,5	1,51	2,06
$\text{UO}_2\text{-D}$	1,9	1,24	2,01

Para as determinações das relações O/U utilizou-se método largamente empregado por HANDWERK, FORLANO<sup>(7)</sup> e seus colaboradores, no Laboratório Nacional de Argonne (EUA). Baseia-se na oxidação ao ar do  $\text{UO}_2 + x$  ( $X \leq 0,667$ ) a  $\text{U}_3\text{O}_8$ , sua rapidez e simplicidade são particularmente atraentes para controle de qualidade de  $\text{UO}_2 + x$ , produzido em escala de usina-piloto (cêrca de 40 kg/dia no IEA, em botes de 1 kg) ou industrial.

Tanto o  $\text{UO}_2\text{-N}$  como o  $\text{UO}_2\text{-S}$  passavam facilmente pela peneira de 20 malhas por polegada. Porém o  $\text{UO}_2\text{-D}$ , como obtido após a redução, apresentava aglomerados cujas dimensões chegavam até 40 mm; a moagem com bolas de aço, em recipientes revestidos de borracha, por tempos de até 6 horas, não permitiu melhorar substancialmente a granulometria do pó.

A tabela II mostra os resultados de análise granulométrica para pós como recebidos da redução e para aqueles moídos em recipientes de 130 mm de diâmetro, com velocidade periférica de  $85 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$ . Metade do volume do moinho era preenchido por bolas de aço de 12,5 mm de diâmetro; a carga de  $\text{UO}_2\text{-D}$  ocupava um quarto do volume total.

Tabela II

Efeito de Moagem a Seco na Granulometria de  $\text{UO}_2\text{-D}$  para Diferentes Tempos de Operação

(*) Tyler	Porcentagem em Pêso Retida		
Peneira*	0 h	1 h	5 h
20	70,1	0,4	0,2
65	13,6	52,8	84,9
100	5,3	28,1	2,8
150	6,0	12,7	6,3
200	3,7	3,9	2,9
- 200	1,3	2,1	1,9

A moagem do  $UO_2$ -D é uma fase do processo de fabricação que, considerados os resultados até o presente obtidos, está demandando pesquisas complementares; pretende-se aumentar sua eficiência mediante diminuição da velocidade periférica, troca das bolas de aço por outras de alumina, de diferentes diâmetros e incorporação de água à carga. Observe-se ainda que se aglomerante puder também ser adicionado ao óxido de urânio, a operação de moagem, desnecessária para os  $UO_2$ -N e  $UO_2$ -S, poderá fornecer material já pronto para compactação. Presentemente, porém, a necessidade de se moer o pó constitui uma séria desvantagem para o  $UO_2$ -D.

A morfologia dos pós de  $UO_2$ -D, como reduzidos, está sendo estudada mediante microscopia eletrônica de varredura. O microscópio utilizado (Figura 2), recentemente instalado na Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA (Setembro de 1971) tem permitido estudos morfológicos de caráter preliminar também para os óxidos  $UO_2$ -N e  $UO_2$ -S. Inicialmente, sem que se desse qualquer revestimento metálico às partículas cerâmicas, foram feitos exames sob tensões baixas, da ordem de 1 a 2 kV; alcançou-se mesmo 5 kV, sem desenvolvimento de cargas elétricas excessivas na superfície da amostra, mediante a utilização de um fluído anti-estático (Tetenal-Photowerk Hamburg). Atualmente (Dezembro de 1971) preparam-se amostras para receber filme de Au-Pd, com o que poderão vir a ser empregadas tensões de até 30 kV.

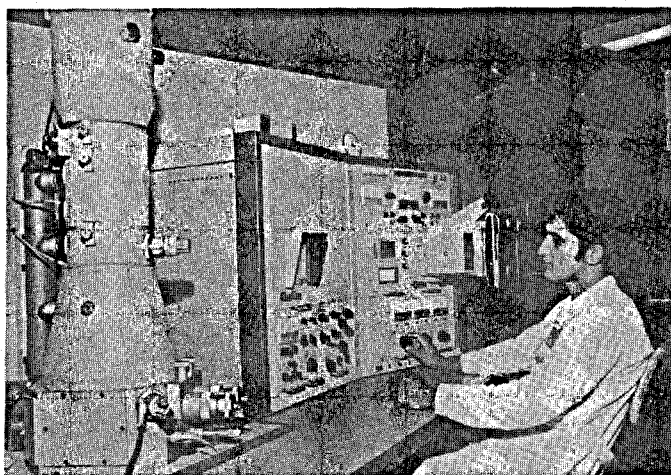


Figura 2 — Microscópio eletrônico de varredura usado nos estudos de morfologia de pós de  $UO_2$ , bem como na análise de superfícies de pastilhas após terem sido retificadas.

Os exames preliminares foram realizados com aumentos de 2000 vezes, para pós que haviam passado na peneira de 325 malhas por polegada quadrada. Revelaram que o  $UO_2$ -D se apresenta sob a forma de aglomerados muito compactos, constituídos por partículas arredondadas, com poucos poros. O  $UO_2$ -S também apresentava aglomerados bastante densos, mas suas partículas constituintes eram alongadas e com mais porosidade. O  $UO_2$ -N exibia também aglomerados, mas menos volumosos e numerosos que nos dois casos anteriores.

Sob o ponto de vista de sinterabilidade, é importante conhecer melhor a morfologia das partículas constituintes dos aglomerados. Para tal, torna-se imprescindível revestir os pós com filmes metálicos, podendo-se assim atingir tensões da ordem de 20 kV, as quais permitirão alcançar resoluções melhores que 200 Å.

Os microscópios óticos comuns revelaram-se de pouca valia em tais estudos de morfologia, devido as suas pequenas profundidades de foco, para os aumentos requeridos.



### 3 – PREPARAÇÃO DE CARGAS PARA COMPACTAÇÃO

Foram consideradas quatro alternativas para o preparo de cargas de  $UO_2$  destinadas a melhorar a compactabilidade:

- a) condicionamento em moinho de bolas;
- b) pré-compactação seguida de fragmentação do compacto em almofariz ou granulador;
- c) adição de aglomerante e lubrificante às cargas;
- d) combinações dos procedimentos descritos nos ítems anteriores.

Verificou-se ser possível compactar diretamente o  $UO_2$  como reduzido, sob pressões inferiores a  $1 \text{ t.cm}^{-2}$ . Todavia as pastilhas obtidas, além de apresentarem densidade muito baixa, deviam ser manipuladas com extremo cuidado.

Os procedimentos apresentados nos itens a, b e c têm sido adotados com sucesso em trabalhos anteriores realizados no IEA<sup>(16,19)</sup>. Para minimizar o risco de contaminação excessiva, devido a desgaste de bolas e revestimento, o condicionamento em moinho foi posto de lado.

As seguintes razões levaram à adoção simultânea dos métodos mencionados nos itens b e c:

- obtenção de pastilhas de elevada densidade, o que poderia implicar em menores retrações diferenciais e adensamento mais rápido, durante a sinterização.
- aumento da resistência dos compactados, com diminuição da probabilidade de quebras e perdas, durante o processamento; esta consideração torna-se particularmente importante quando se utiliza material enriquecido em  $U^{235}$ .

A pré-compactação e posterior fragmentação pode ser executada em prensas e granuladores de alta velocidade; o tempo tomado por tais operações muitas vezes é amplamente compensado por uma melhor cinética de sinterização, propiciada pela elevada densidade dos compactados.

Mesmo as adições de aglomerante e lubrificante não implicam necessariamente em aumento considerável do tempo requerido para a fabricação de pastilhas. Com efeito, se tais adições forem pequenas, sua eliminação poderá ser efetuada durante a própria operação de sinterização.

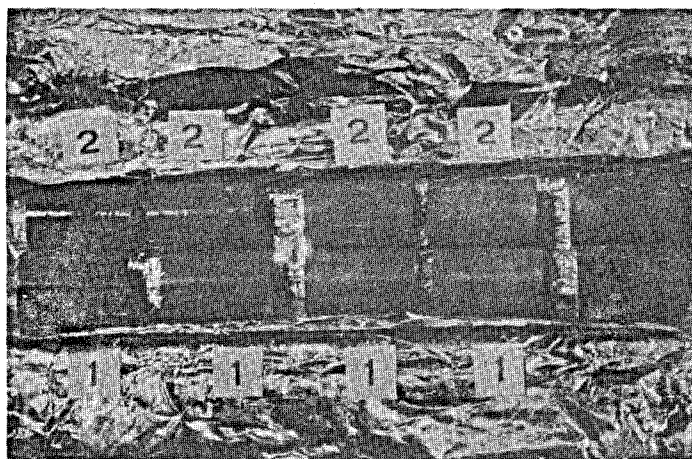
No desenvolvimento deste trabalho utilizou-se principalmente polietilenoglicol como aglomerante; é do tipo comercializado sob a designação de Carbowax 4000. Empregou-se uma solução aquosa com 23% em peso de Carbowax, adicionando-se 13 gramas de solução para 100 gramas de  $UO_2$ .

Usaram-se ainda outros aglomerantes, como cânfora, e certos óleos vegetais e parafina; todavia, as correspondentes pastilhas sinterizadas apresentaram porosidade superficial consideravelmente maior que aquelas compactadas com Carbowax.

A figura 3 apresenta o aspecto da superfície de pastilhas pré-sinterizadas a  $500^\circ\text{C}$ , em nitrogênio. Estão designadas por 1 e 2 as peças prensadas respectivamente com Carbowax e parafina; as demais pastilhas foram compactadas usando cânfora como aglomerante.

### 4 – COMPACTAÇÃO E PRÉ-SINTERIZAÇÃO

A prensagem do  $UO_2$ , após secagem em estufa a  $80^\circ\text{C}$ , foi efetuada em matriz flutuante com cavidade cilíndrica de 10 mm de diâmetro. Os esforços aplicados corresponderam à pressões entre 1 e  $1,5 \text{ t.cm}^{-2}$ , tendo-se procurado obter as maiores densidades possíveis, sem o aparecimento de trincas ou quaisquer outros defeitos de compactação.



**Figura 3** — Pastilhas de  $UO_2$  pré-sinterizadas em nitrogênio, a  $500^\circ C$ . As pastilhas indicadas pelos números 1 e 2 foram prensadas respectivamente com os aglomerantes Carbowax e parafina; as demais foram compactadas com cânfora. Note-se que a evolução do Carbowax, na pré-sinterização, ocorreu sem a formação de porosidades superficiais consideráveis.

Os pós de  $UO_2-S$  e  $UO_2-N$  demandaram uma operação prévia de pré-compactação, em pressões compreendidas entre  $1,5$  e  $2 \text{ t.cm}^{-2}$ . Só dessa forma foi possível obter compactados sem defeitos, com densidades superiores a  $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

A fase de eliminação do aglomerante desenvolveu-se sob nitrogênio em um forno de pré-sinterização, dotado de oito zonas com controles independentes de temperatura<sup>(20)</sup>. O tempo de permanência na zona mais quente, a  $500^\circ C$ , foi de 60 minutos.

As densidades das pastilhas, após a operação de pré-sinterização, estão apresentadas na tabela III.

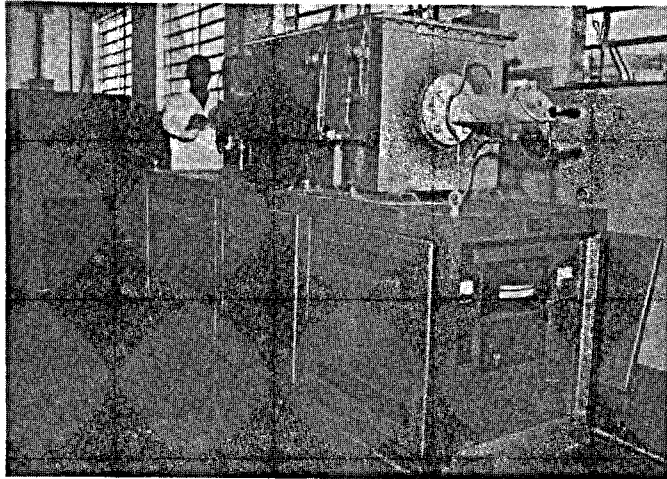
**Tabela III**

Densidades de Pastilhas de  $UO_2$  após Eliminação do Aglomerante ( $d_{ps}$ ) e Depois da Sinterização a  $1625^\circ C$  por 4 horas ( $d_s$ )

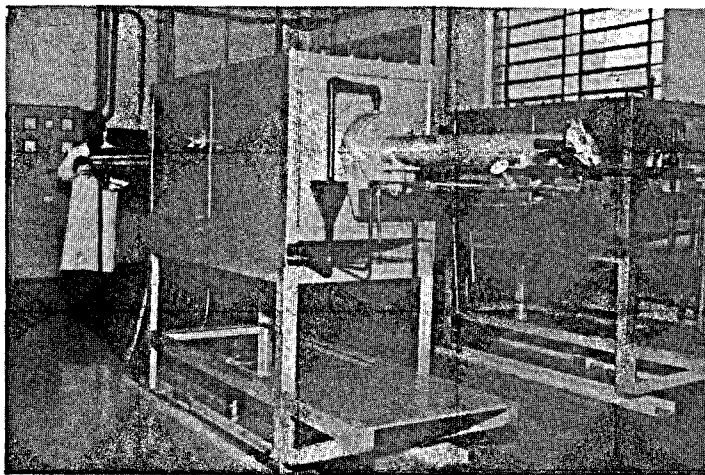
Material	$d_{ps}$	% $d_t$	$d_s$	% $d_t$
$UO_2-N$	5,15	47,0	10,33	94,3
$UO_2-S$	5,00	45,6	10,17	92,8
$UO_2-D$	4,55	41,5	10,08	92,0

## 5 – SINTERIZAÇÃO

Dois fornos foram utilizados para o desenvolvimento das operações de sinterização em atmosfera de hidrogênio. O mais empregado (figura 4) tinha mufla cilíndrica de alumina, em torno do qual havia uma resistência elétrica de molibdênio, em espiral; sua zona mais quente atingia  $1670^\circ C$  numa extensão de 60 cm. O segundo forno, do tipo Tammann (figura 5); dispunha de mufla de grafita, capaz de alcançar  $1600^\circ C$ , numa extensão de 80 cm; neste caso as pastilhas eram colocadas no interior de alumina em pó, depositada em botes de grafita.



**Figura 4** — Forno dotado de resistência de molibdênio, para sinterização de  $UO_2$  em hidrogênio, a temperatura de até  $1700^{\circ}C$ .



**Figura 5** — Fornos Tammann, utilizados na sinterização de  $UO_2$ , em hidrogênio, à temperatura de até  $1600^{\circ}C$ .

Observou-se que a partir de  $1200^{\circ}C$  as pastilhas de  $UO_2$  eram severamente atacadas no forno tipo Tammann. A  $1600^{\circ}C$  chegou a ocorrer desagregação de camada externa das pastilhas, numa profundidade de até 2 mm; tal fato, ora objeto de estudo pelos autores, poderia ser explicado por extensa formação de carbonetos de urânio, nas peças sinterizadas, e sua subsequente interação com o hidrogênio e a umidade presentes na atmosfera do forno.

Convém observar ainda que a duração dos resistores de grafita nos fornos Tammann é muito

afetada pela temperatura atingida; na experiência acumulada com os fornos utilizados, a duração de várias dezenas de horas a 1400°C, cai a cerca de seis horas a 1600°C. Por essas razões, os referidos fornos são utilizados em operações que não exijam temperaturas acima de 1400°C.

Quanto ao mencionado forno de mufla de alumina e aquecido por resistência de molibdênio, seu funcionamento vem se mostrando plenamente satisfatório; convém entretanto notar que os pares termoeletrônicos de controle de W-WRe, para 1600°C, duram apenas duas horas quando apresentam suas extremidades expostas à atmosfera do forno. O controle de temperatura tem sido efetuado por pirômetro ótico, utilizando-se os referidos pares termoeletrônicos apenas para calibração e verificação das determinações óticas.

A vazão de hidrogênio neste forno de sinterização deve ser mantida no mínimo em 12 l/min, o que equivale a vazão específica de 0,2 l/min.cm<sup>2</sup> de área da secção transversal da mufla, normal à direção dos gases. Constatou-se que vazões inferiores aquele valor provocam oxidação parcial do UO<sub>2</sub> a U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, quando a operação de sinterização é realizada a 1600°C.

O valor da densidade das pastilhas de UO<sub>2</sub>-N, sinterizadas com o pó UO<sub>2</sub>-N (correspondentes a 94,3% da densidade teórica, nas condições de trabalho) satisfazem à norma norte-americana N5-5<sup>(2)</sup> e enquadram-se nos valores recomendados na Alemanha<sup>(6)</sup>. As pastilhas apresentam boa superfície no estado sinterizado, com raros defeitos superficiais, os quais podem ser removidos com a operação subsequente de retificação.

Os pós de UO<sub>2</sub>-S e UO<sub>2</sub>-D, conquanto forneçam pastilhas de densidade bastante elevada, devem contudo ser reservados para uso em reatores subcríticos, ou para reatores críticos de baixa potência<sup>(8)</sup>. Estes óxidos, entretanto, se forem submetidos à operação de condicionamento em moinhos de bolas e pré-prensados sob 1,5 t/cm<sup>2</sup>, provavelmente permitirão que se produzam pastilhas com densidades superiores a 93% da densidade teórica do UO<sub>2</sub>.

A tabela III apresenta as densidades das pastilhas de UO<sub>2</sub>-N, UO<sub>2</sub>-S e UO<sub>2</sub>-D, sinterizadas a 1625 ± 25°C por quatro horas.

O estudo de secções polidas, das pastilhas obtidas, foi desenvolvido por meio de um microscópio ceramográfico Leitz Orthoplan. As microestruturas observadas estão de acordo com as especificações canadenses MET-67<sup>(3)</sup>.

## 6 – RETIFICAÇÃO DAS PASTILHAS

As exigências de folga tão baixa quanto possível entre a superfície cilíndrica das pastilhas e a superfície interna dos tubos de revestimento — impostas pelos gradientes admissíveis de temperatura nos elementos combustíveis de reatores de potência — recomendam, além de outras precauções estritas quanto aos tubos de revestimento, rígido controle do diâmetro das pastilhas e sobre o estado de suas superfícies.

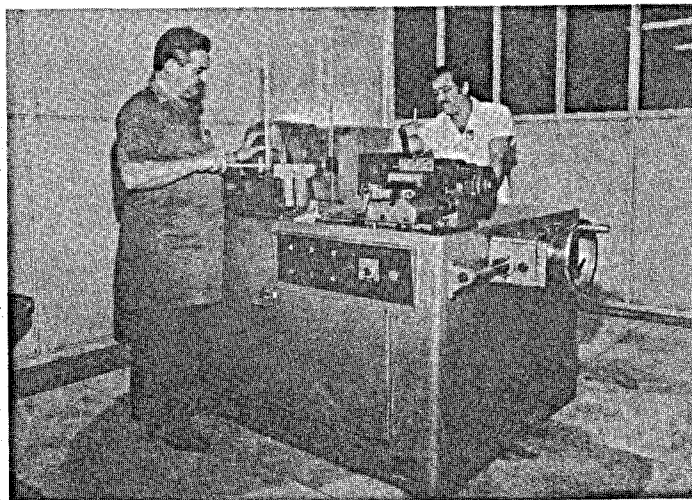
Para dois projetos presentemente em andamento, de fabricação de elementos combustíveis, a Divisão de Metalurgia Nuclear propôs as seguintes tolerâncias:

- a) rugosidade superficial máxima, 2 microns (79 micropolegadas);
- b) variação máxima de diâmetro, 0,01 mm.

Além desses requisitos, existem outras exigências quanto ao acabamento das superfícies normais às cilíndricas.

As pastilhas sinterizadas, depois de inspecionadas quanto as suas dimensões, massa e outros

característicos; foram em seguida submetidas à retificação, em máquina de fabricação nacional, da firma Bovi, modelo RB-400, do tipo "centerless" (Figura 6). O rebôlo de corte (SIVAT-alumina) tinha 300 mm de diâmetro e 80 mm de espessura; o rebôlo de arrasto (SIVAT-resinóide) era de 200 X 80 mm. O rebôlo de corte gira a 1980 rpm e a máquina é acionada por motor de 5 HP. O refrigerante empregado foi o IORGA-RM/2 disperso em água, na concentração de 2% em volume.



**Figura 6** — Retífica "centerless", usada na operação de acabamento das superfícies cilíndricas de pastilhas de  $UO_2$ .

As operações de retificação foram feitas por meio de introdução vertical, uma vez que era reduzido o número de pastilhas da série de ensaios. Foi dado um único passe, passando-se de diâmetro inicial médio de  $8,30 \pm 0,06$  mm ao diâmetro final médio de  $8,202 \pm 0,005$  mm. As pastilhas submetidas a essa operação originaram-se de  $UO_2-N$  e apresentavam dureza Knoop de  $570 \text{ kg/mm}^2$  (ensaio sob carga de 100 g). O tamanho médio de grão era de 15,7 microns.

Em produção na Usina Pilôto, a operação de retificação será realizada em máquinas em série, a fim de evitar que passes mais severos possam introduzir trincas. Constatou-se, em experiências realizadas para verificar a influência da severidade do passe sobre o aparecimento de trincas, que reduções totais de 0,4 mm já podem provocar fissuras, reveladas por observação com lupa e aumento de 5 vezes.

A rugosidade superficial das pastilhas retificadas está sendo estudada mediante microscopia eletrônica de varredura, confrontando-se os sinais emitidos pela superfície das pastilhas com os que resultam de indentações com penetrador Knoop para dureza superficial. Os resultados obtidos, ainda de caráter preliminar, indicam que a rugosidade superficial máxima das pastilhas observadas é consideravelmente inferior a dois microns.

## 7 — CONCLUSÕES

Como resultado dos desenvolvimentos tecnológicos realizados na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, visando a fabricação de elementos combustíveis de característicos comparáveis aos empregados em reatores nucleares para geração de energia elétrica, pode-se concluir:

1) Os pós de  $UO_2$  processados na Divisão de Metalurgia Nuclear a partir de diuranato de amônio, dos tipos -N, -S e -D, purificados na Divisão de Engenharia Química, apresentam características físicas e químicas bastante diferenciados entre si. Essas diferenças, refletidas nos valores encontrados de área específica e de relação O/U (Tabela I), se traduzem também por diferenças de sinteribilidade (Tabela III).

2) A melhoria de compactabilidade dos pós -S e -D exige moagem prévia, notadamente a do tipo -D, o que pode acarretar inconvenientes suplementares não só de contaminação como de custo decorrente dessa operação adicional.

3) Os melhores resultados foram obtidos com o emprego de polietilenoglicol como aglomerante. As pastilhas obtidas foram submetidas inicialmente à pré-sinterização, a  $500^\circ C$ , sob argônio, para a eliminação prévia do aglomerante.

4) O pó tipo -N obtido nas condições descritas, pode ser compactado sob  $1,5 t/cm^2$  a densidades de  $5,15 g/cm^3$ , enquanto que os pós -S e -D, nas mesmas condições, têm  $5,00$  e  $4,55 g/cm^3$ .

5) Em operação de sinterização realizada sob hidrogênio a  $1625^\circ C$  durante 4 horas, as pastilhas de  $UO_2$ -N apresentaram densidade final de  $10,33 g/cm^3$  (94,3% da densidade teórica). Nas mesmas condições, as pastilhas de  $UO_2$ -S e -D apresentaram  $10,17$  e  $10,08 g/cm^3$  (92,8 e 92,0, respectivamente, da densidade teórica). Notadamente as pastilhas  $UO_2$ -N não apresentavam defeitos superficiais.

6) A operação de retificação, realizada nas condições descritas e com uma única passagem, permitiu manter os diâmetros em  $8,202 \pm 0,005$  mm, satisfazendo amplamente ao limite estabelecido de tolerância.

7) Os exames de superfície, feitos por meio de microscópio eletrônico de varredura, e de determinação de profundidade de sulcos por comparação com indentações por pirâmide de diamante do ensaio Knoop, mostraram que as especificações são obedecidas com grande folga.

## AGRADECIMENTOS

Salientamos a colaboração do Sr. Domingos de Oliveira bem como da Técnica Química Rosa Maria Carbone e do Sr. Nelson Gomes. Nossos agradecimentos aos demais membros da Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA pelo interesse demonstrado para que este trabalho fosse bem sucedido.

## ABSTRACT

A comparison was made of three types of  $UO_2$  powders produced at the Instituto de Energia Atômica's Division of Nuclear Metallurgy, in view to the properties of the resulting sintered  $UO_2$  pellets. The sinterability of such powders was evaluated through sintering tests, which comprised the following fabrication steps: calcining the uranium salts; hydrogen reduction of  $U_3O_8$  to  $UO_2$ ; mixing and conditioning of the powders with and without binder; lubrication of the powders; pre-compacting and granulation; pressing under  $1,5 t/cm^2$ ; pre-sintering at  $500^\circ C$  under argon, and final sintering. The final sintering was done in a molybdenum wound alumina furnace at  $1625^\circ C$  during 4 hours under hydrogen; the use of another furnace, a Tammann-type, graphite resistor furnace, was discontinued due to high resistor consumption at such temperature.

The sintering tests have shown that the pellets that were previously pre-sintered, reached 94,3% of the theoretical density for the -N type powder, whereas for the two other powders (-S and -D) corresponding densities were inferior (92,8% and 92%, respectively). Electron scanning microscopy examination has also shown appreciable differences among the grain size and shape of particles of such powders. The sintered pellets were finally surface ground, by centerless grinding, to the final diameter of  $8.202 \pm 0.005$  mm.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. & FRANÇA JUNIOR, J. M. *Usina piloto de purificação de urânio por troca iônica, em funcionamento no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago., 1970. (IEA-219).

2. AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, New York. *Nuclear grade uranium dioxide sinterable*. s.1., s.ed., 1965. p.15-7.
3. ATOMIC ENERGY OF CANADA LTD. *Standard specifications for uranium dioxide pellets for reactor fuel elements*. s.l., s.ed. 1967. (Specifications MET-47,3).
4. CARDOSO, E. P. & TAVORA, V. J. Perspectiva de combustível cerâmico num programa nuclear brasileiro. *Cerâmica*, São Paulo, 15(59):188-94, 1969.
5. CLAYTON, J. C. Characterization of uranium dioxide. In: BELLE, J. *Uranium dioxide: properties and nuclear applications*. Washington, D. C., USAEC, Naval Reactor, Division of Reactor Development, 1961. p.91-124.
6. EVANGELISTA, J. F. et alii. *Relatório sobre a tecnologia de fabricação do elemento combustível do reator tipo PWR*. Rio de Janeiro, CNEN, Divisão de combustíveis e materiais nucleares, out., 1971. (CNEN-DR-71-13).
7. FORLANO, R. J. et alii. *Elasticity and anelasticity of uranium oxides at room temperature*. Argonne, I11., Argonne National Lab., Dec. 1965. (ANL-7101). p.66.
8. FREITAS, C. T. Sinterização de urânio em atmosfera redutora. (Trabalho apresentado ao XV Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, Rio de Janeiro, Fev. 1969).
9. \_\_\_\_\_ et alii. Nota preliminar sobre a fabricação de pastilhas de berília, de tório e de soluções sólidas tória-urânio. *Bolm.Ass. bras. Metais*, São Paulo, 20:557-66, 1964.
10. GREGG, S. J. & SING, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. London, Academic Press, 1967. p.339.
11. GRIFFITHS, R. & FODFORD, C. *Calculations in ceramics*. London, MacLaren, 1965. p.37.
12. HAYDT, H. M. et alii. Pastilhas de  $UO_2$  de elevada densidade. *Metalurgia*, São Paulo, 24:139-44, 1968.
13. LAGES, S. M. & GUEDES, P. M. Integral da condutividade térmica do  $UO_2$  cerâmico. *Cerâmica*, São Paulo, 17(65):67-73, 1971.
14. LIMA, F. W. & ABRÃO, A. *Produção de compostos de urânio atômicamente puros no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, abr. 1961. (IEA-42).
15. NISHIOKA, I. Da caracterização de pós de  $UO_2$  para sinterização. São Paulo, abr. 1971. (Dissertação de mestrado).
16. \_\_\_\_\_. Influência da moagem nas características de sinterabilidade dos pós de  $UO_2$ . *Metalurgia*, São Paulo, 26:889-95, 1970.
17. RIBAS, A. G. S. & ABRÃO, A. *Estudos de sorção de urânio contido em soluções de nitrato de urânio por resina catiônica forte e sua eluição com sulfato de amônio. 1. Fixação seletiva de tório*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio, 1970. (IEA-209).
18. \_\_\_\_\_ & ABRÃO, A. \_\_\_\_\_. 2. Efeito de EDTA na descontaminação do tório. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio, 1970. (IEA-210).
19. SOUZA SANTOS, T. D. et alii. Developments in fuel fabrication for research reactors. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 31 August- 9 September 1964. v.10. Nuclear fuels. 1. Fabrication and reprocessing*. New York, 1965. p.26-31.

20. \_\_\_\_\_ et alii. *Fabricação dos elementos combustíveis de  $UO_2$  para o conjunto sub-crítico "RE-SUCO"*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mar. 1965. (IEA-92).
21. \_\_\_\_\_ et ali. *Materiais cerâmicos utilizados na produção de energia nuclear. Cerâmica*, São Paulo, 17(65):36-59, 1971.