



CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SINTERABILIDADE DE U_3O_8
POR DILATOMETRIA

Nestor Fogaça Filho, Erberto Francisco Gentile
Tharcisio D. de Souza Santos e Heliton Motta Haydt

PUBLICAÇÃO IEA 442
CMN 64

NOVEMBRO/1976

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SINTERABILIDADE DE U_3O_8
POR DILATOMETRIA

Nestor Fogaça Filho, Erberto Francisco Gentile
Tharcisio D. de Souza Santos e Heliton Motta Haydt

COORDENADORIA DE METALURGIA NUCLEAR
(CMN)

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO – BRASIL

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM MAIO/1976

CONSELHO DELIBERATIVO

Eng^o Hécio Modesto da Costa
Eng^o Ivano Humbert Marchesi
Prof. Admar Cervellini
Prof. Sérgio Mascarenhas de Oliveira
Dr. Klaus Reinach
Dr. Roberto D'Utra 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.

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SINTERABILIDADE DE U_3O_8 POR DILATOMETRIA⁽¹⁾

Nestor Fogaça Filho⁽²⁾, Erberto Francisco Gentile⁽³⁾
Tharcisio D. de Souza Santos⁽⁴⁾ e Heliton Motta Haydt⁽⁵⁾

RESUMO

O presente trabalho descreve uma série de experiências efetuadas com U_3O_8 , compactado em pequenos corpos de prova, com o objetivo de estudar a influência de algumas variáveis sobre a sinterabilidade desse material. Foram selecionados dois pós de origens diferentes e propriedades características bem distintas para a confecção dos corpos. São definidos como parâmetros de comparação os característicos dos pós e as condições de compactação. O estudo das principais variáveis influentes na cinética do processo é feito através da técnica de dilatometria. Foram considerados, então, fatores como: velocidade de aquecimento, temperatura máxima atingida e retração isotérmica. Como técnica auxiliar para o presente estudo, empregou-se o exame ótico de microestrutura dos corpos de prova sinterizados. É feita uma análise dos resultados obtidos e apresentadas as conclusões a respeito dos mesmos.

1 – INTRODUÇÃO

O presente trabalho, desenvolvido nas instalações da Coordenadoria de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, tem por objetivo apresentar a técnica utilizada para estudar a influência de diversos parâmetros sobre a cinética de sinterabilidade do U_3O_8 ao ar, o qual foi empregado na fabricação dos elementos combustíveis da unidade sub-crítica SUBLIME, do Instituto Militar de Engenharia⁽⁴⁾.

As variáveis estudadas, foram aquelas que poderiam apresentar possível grande variação do ciclo de sinterização, tendo em vista uma minimização de custo de fabricação e as especificações propostas para o elemento combustível.

Durante as experiências fixou-se: o pó de U_3O_8 , o processo de compactação das pastilhas e a atmosfera do forno. Tomou-se como variáveis: a velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de sinterização isotérmica, que são os principais fatores de alteração do ciclo de sinterização.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de U_3O_8 usado durante as experiências foram provenientes de duas origens diversas. O primeiro pó a ser utilizado foi o obtido da calcinação do tricarbonato de amônio e uranilo (ATCU) por

(1) Trabalho apresentado no XXX Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Rio de Janeiro, RJ, 29 de junho a 4 de julho de 1975.

(2) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista; Pesquisador Junior; Coordenadoria de Metalurgia Nuclear; Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

(3) Membro da ABM; Mestre em Engenharia (Engenharia Metalúrgica); Supervisor de Agrupamento, Coordenadoria de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

(4) Membro Honorário da ABM; Professor Catedrático, Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica USP; Coordenador Geral, Coordenadoria de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

(5) Membro da ABM; Doutor em Engenharia (Engenharia Metalúrgica); Coordenador de Área, Coordenadoria de Metalurgia Nuclear, IEA, São Paulo, SP.

9 horas a 700°C e o segundo a partir do diuranato de amônio proveniente da precipitação do nitrato (DUA-N) calcinado por 10 horas a 750°C.

Com o objetivo de se caracterizar cada um dos U_3O_8 empregados e de ajudar na interpretação dos resultados encontrados, estabeleceu-se parâmetros para comparar os dados. Assim foram considerados: granulometria, forma dos grãos, densidades solta, batida e limite, superfície específica BET (modificado) e diâmetro médio de partícula pelo método Fischer.

A tabela I apresenta um resumo dessas grandezas obtidas para os dois pós utilizados.

Tabela I
Característicos dos Pós de U_3O_8 usados

PARÂMETROS	Densidades			Superfície Específica	Diâmetro Médio
	Solta (g/cm ³)	Batida (g/cm ³)	Limite (g/cm ³)		
U_3O_8 (ATCU)	1,43	1,79	1,94	2,1	1,65
U_3O_8 (DUA-N)	1,48	1,97	2,11	0,74	1,30

Quanto à forma dos grãos dos pós de U_3O_8 utilizados, pode-se concluir através de observações dos mesmos por microscopia eletrônica de varredura, que o U_3O_8 com origem no processo ATCU apresenta formas geométricas regulares próximas ao paralelepípedo (Figura 1) e o de origem no processo do DUA mostra-se sem uma forma geométrica definida, parecendo um aglomerado de partículas.

No que se refere ao processo de compactação procurou-se empregar a técnica de pré-compactação, com o objetivo de se obter um produto com gradiente de densidade mínimo, tendo-se em vista que os corpos de prova utilizados no dilatômetro têm uma elevada relação altura-diâmetro (em torno de 3,0). Para as pastilhas de reatores procura-se manter essa relação perto de 1,0, no sentido de minimizar a existência de gradientes térmicos.

Outro ponto a ser ressaltado é que, durante esta primeira fase de estudos, procurou-se manter constante a densidade a verde das pastilhas, no intuito de se ter sempre as mesmas condições iniciais para os ciclos de sinterização. A tabela II apresenta os valores médios obtidos pelo controle dimensional a que foram submetidas as pastilhas, antes da operação de sinterização. Esse controle foi efetuado em todos os 50 corpos de provas usados durante os ensaios.

Os estudos da cinética de sinterização dos pós de U_3O_8 foram desenvolvidos num dilatômetro universal, marca Leitz, modelo UBD (Figura 3).

No aparelho, o corpo de prova (Figura 4) é fixado em um suporte de quartzo e conectado ao sistema de medida da retração por intermédio de uma haste, também de quartzo.

O conjunto, de pastilha e suporte, é colocado num forno elétrico com resistência de Kanthal e ligado ao sistema de medição do dilatômetro separado do forno por uma camisa de água.

Tanto a velocidade de aquecimento como a de resfriamento do forno é controlada por um

motor síncrono que comanda o potenciômetro do transformador do forno. A velocidade de aquecimento ou resfriamento é, então, controlada pela rotação desse motor.

Tabela II

Características dos Corpos de Provas de U_3O_8 usados

ATRIBUTOS MATERIAL	Altura (mm)	Massa (g)	Diâmetro (mm)	ρ (g/cm ³)	ρ/ρ_T (%)
U_3O_8 (ATCU)	12,03 ± 0,82	0,7543 ± 0,052	4,10 ± 0,05	4,75 ± 0,20	56,7
U_3O_8 (DUA)	11,75 ± 0,46	0,7390 ± 0,026	4,10 ± 0,05	4,75 ± 0,08	56,7

* Densidade teórica do U_3O_8 $\rho_T = 8,38$ g/cm³.

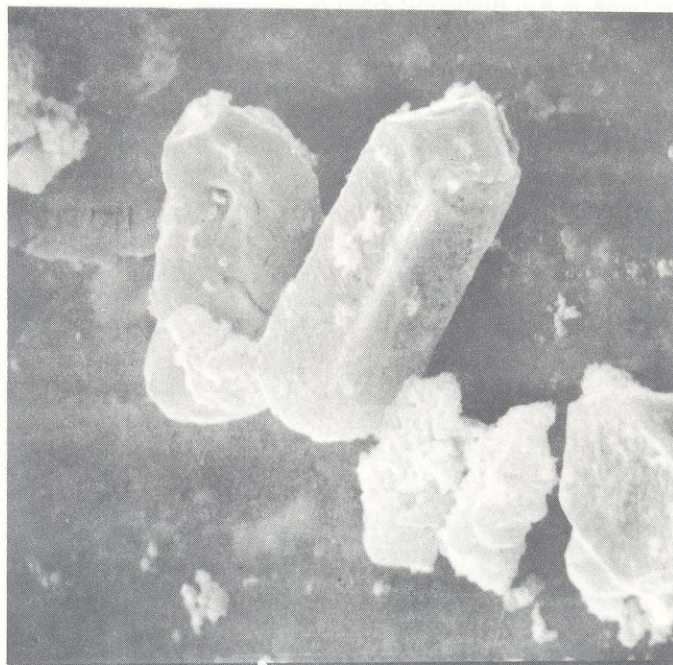


Figura 1 — Micrografia eletrônica, por varredura, de amostra de pó de U_3O_8 proveniente de ACTU, recoberto por filme de Au. Aumento: 2400 X.

O controle de temperatura é feito por intermédio de um termopar Pt-Pt-10% Rh, colocado sobre o corpo de prova de U_3O_8 . O termopar está conectado, em paralelo com um galvanômetro de espelho que registra diretamente a temperatura numa escala graduada ou, então, diretamente sobre uma chapa fotográfica, através de um ponto luminoso incidente sobre o espelho citado.

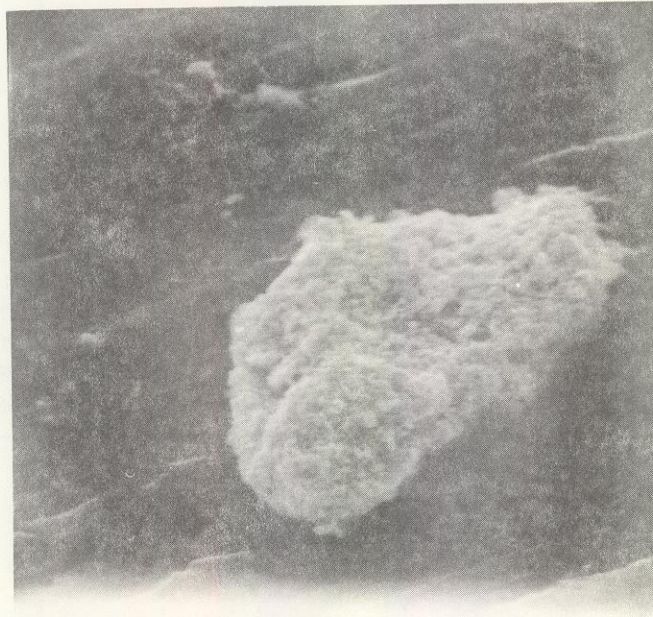


Figura 2 — Micrografia eletrônica de varredura de amostra de pó de U_3O_8 proveniente de DUA-N, recoberto por filme de Au. Aumento: 2000 X.

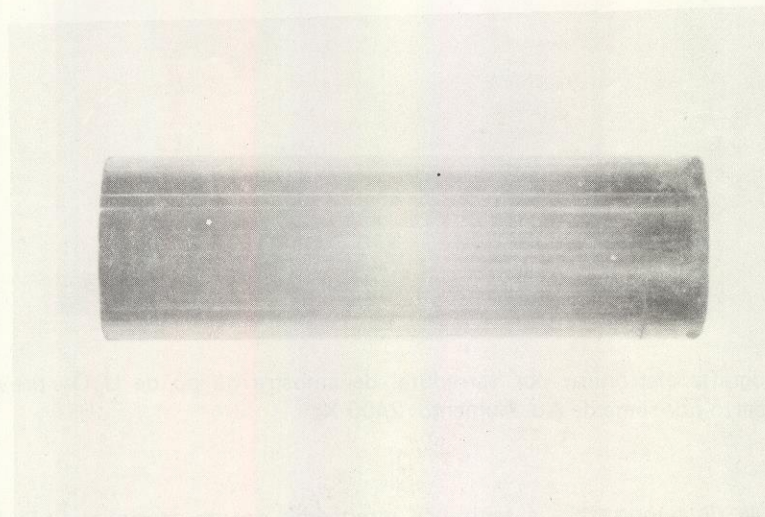


Figura 3 — Macrografia de corpo de prova utilizado nas experiências de dilatométrica. Aumento: 10 X.

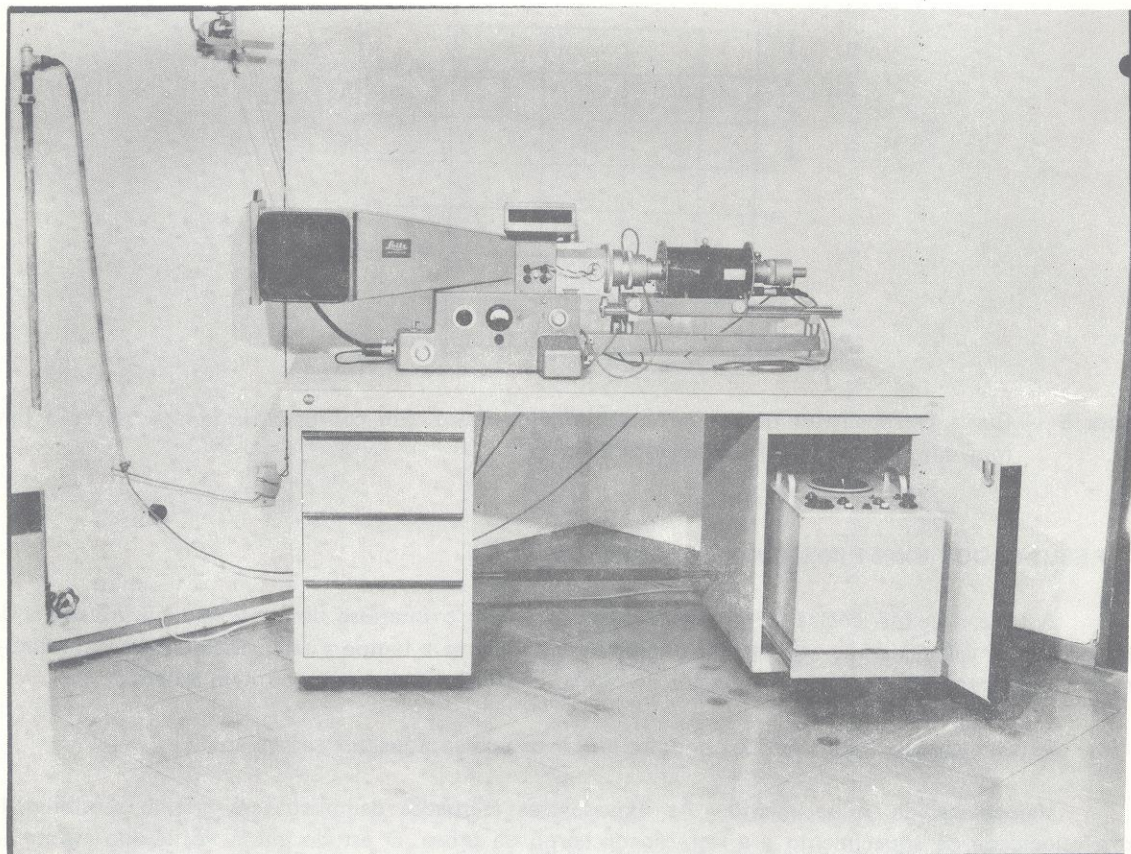


Figura 4 — Fotografia do dilatômetro Leitz, utilizado nas experiências do presente trabalho.

O sistema de medidas do dilatômetro é mecânico e acionado pela haste de quartzo que está conectada ao corpo de prova ou padrão, registrando então a retração ou expansão linear dos mesmos e permitindo ampliações de 50, 200, 400 ou 800 vezes. Esse sistema mecânico faz com que cada variação da dimensão longitudinal do corpo seja acompanhada por uma variação de inclinação do espelho, o qual reflete o foco luminoso sobre a chapa fotográfica.

A variação da temperatura com o tempo é obtida através de um registrador Leeds & Northrup, tipo S, que foi adaptado para esse fim ao conjunto do dilatômetro.

O resultado do ensaio é apresentado sob a forma de um gráfico que correlaciona temperatura e variação da dimensão longitudinal do corpo. Mantendo-se sob controle a variação de temperatura com o tempo, obtém-se facilmente a correlação tempo e variação da dimensão longitudinal do corpo.

A Figura 5 mostra curva característica obtida durante um ensaio no dilatômetro. Observa-se que a precisão do aparelho, no caso de aumento de 50 vezes atinge a 10μ .

As medidas absolutas são obtidas através da utilização prévia de padrões metálicos calibrados.

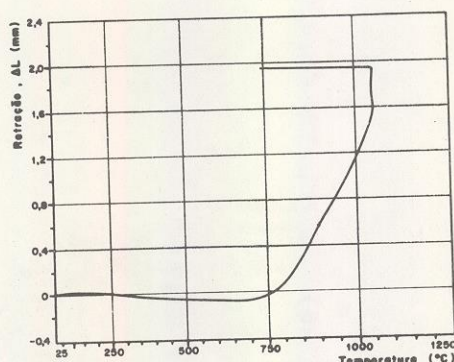


Figura 5 — Curva característica obtida no ensaio dilatométrico. Em coordenadas tem-se: retração (em mm, ampliada de 50 X) e temperatura (em °C).

3— RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.

A série de experiências foi projetada tendo em vista o interesse de se conhecer a influência de variáveis como: velocidade de aquecimento, temperatura máxima e tempo à temperatura máxima, sobre a cinética de sinterização de dois tipos de pós de U_3O_8 , conforme já discutido no item anterior.

Através dos resultados obtidos pode se inferir os comentários que se seguem.

Velocidade de Aquecimento — As experiências efetuadas demonstraram grande sensibilidade entre velocidade de aquecimento e a retração de corpo de prova. O estudo então, foi levado avante no sentido de se otimizar o ciclo de sinterização com o mínimo em dispêndio de tempo.

Como grandeza de comparação admite-se que, a condutibilidade térmica do U_3O_8 a verde por ser extremamente pequena (da ordem de $10^{-3} \text{ cal. s}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$) (2) portanto, valores de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ poderiam ser tomados com números determinantes de velocidades extremas durante o processo de aquecimento.

Observou-se que mantidos constantes os demais fatores, o corpo de prova aquecido mais rapidamente apresentava um aumento do percentual de retração à temperatura máxima de sinterização. Obviamente, este resultado está ligado à má condutibilidade térmica do U_3O_8 , a verde, e a inércia para homogeneização da temperatura em todas as regiões do corpo de prova. Além disso como o potencial termodinâmico para a sinterização é a energia de superfície (na ausência de pressões) (1), um corpo de prova aquecido rapidamente atinge a temperatura de sinterização com um potencial de reação maior do que um outro aquecido lentamente. Concluindo, então, notou-se que confrontando duas pastilhas com características idênticas, aquela que sofreu sinterização com maior velocidade de aquecimento apresentou uma taxa de retração maior durante a fase isotérmica.

Durante as experiências, de sinterização observou-se que, para qualquer velocidade de aquecimento o U_3O_8 proveniente do ATCU apresentou micro-estrutura com maior tamanho de grão (Figuras 6 e 7), em relação ao U_3O_8 de DUA-N que mostrou porosidade em contorno de grão, sendo este, provavelmente, um dos motivos que impediram o crescimento dos mesmos.

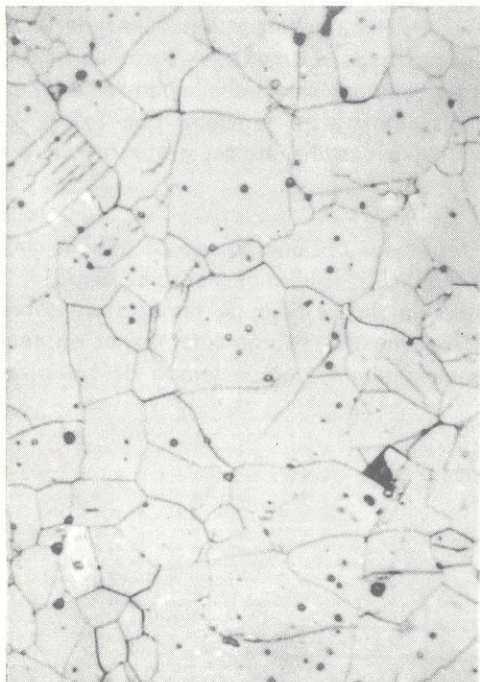


Figura 6 – Microestrutura de pastilha sinterizada a 1050°C por 1 hora. Ataque: HNO₃ a 50%. Aumento: 900 X; U₃O₈ de ATCU.

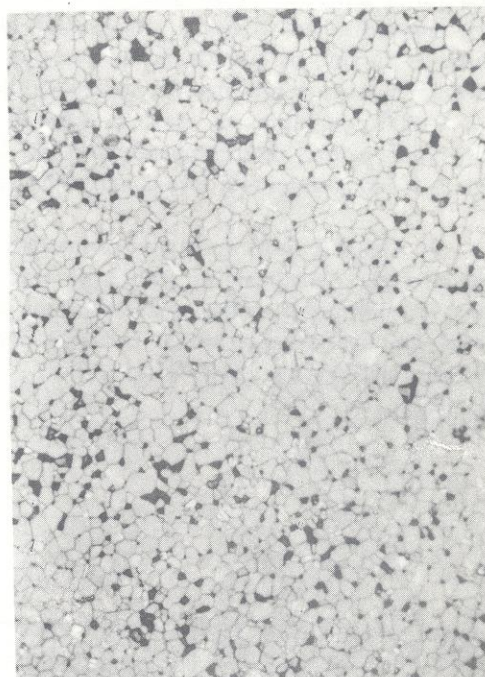


Figura 7 – Microestrutura do corpo sinterizado a 1050°C por 1 hora. Ataque: HNO₃ diluído a 50%. Aumento: 900 X; U₃O₈ de DUA-N.

A tabela III apresenta o resumo dos resultados médios obtidos para experiências em que se mudou a velocidade de aquecimento para mesma temperatura e tempo de sinterização isotérmica.

Tabela III

Influência de Velocidade de Aquecimento sobre a Retração Linear das Pastilhas Sinterizadas por 1 Hora a 1050°C.

MATERIAL	Retração (%)					
	Durante Aquecimento		Isotérmica		Total	
	rápido	lento	rápido	lento	rápido	lento
U ₃ O ₈ (ATCU)	12,5	13,3	2,6	1,8	15,1	15,1
U ₃ O ₈ (DUA-N)	10,3	10,4	3,4	1,6	13,7	12,0

A retração porcentual é calculada, tanto para a fase de aquecimento como de sinterização isotérmica, em relação à altura inicial do corpo de prova.

Temperatura Máxima de Sinterização — A primeira vista tem-se a impressão que quanto mais elevada for a temperatura atingida durante o processo maior será a densidade da pastilha sinterizada. Porém, levando-se em conta a alta pressão de vapor do U_3O_8 para temperaturas acima de $1000^\circ C$ procurou-se durante os ensaios, evitar que esse valor fosse ultrapassado de muito. A perda de massa de evaporação durante a sinterização, foi menor do que 1,5% para cada pastilha (trabalhando-se na faixa de 800 a $1100^\circ C$, durante no máximo 1 hora). As experiências mostraram também, que existe, para aquecimentos lentos, uma temperatura ($1100^\circ C$) acima da qual a pastilha atinge, praticamente, a sua densidade máxima durante a fase de aquecimento.

A Figura 8 mostra curvas construídas a partir de resultados obtidos através de ensaios com o dilatômetro para pastilhas de ambos os pós. Sabendo-se que os mecanismos de sinterização⁽³⁾ são ativados termicamente pode-se, pelas curvas avaliar a influência da variação de temperatura sobre o processo. Observa-se ainda, que o U_3O_8 proveniente do DUA-N mostra retração total menor ou, menor densidade final do que o U_3O_8 do ATCU-2, para uma mesma temperatura e tempo de sinterização isotérmica.

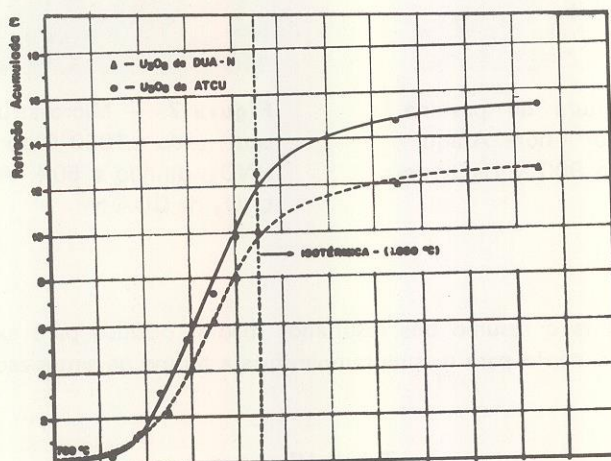


Figura 8 — Comparação entre as curvas de retração acumulada vs. tempo para os dois tipos de pós utilizados para um mesmo ciclo de sinterização.

Tempo de Sinterização Isotérmica — A variável tempo é fator muito importante a ser considerado, uma vez que os mecanismos que levam à retração da pastilha envolvem transporte de matéria. É evidente, então, que quanto maior o tempo tanto maior a retração total e por conseguinte a densidade do corpo, para uma mesma temperatura de sinterização. Ressalte-se, entretanto que a velocidade de aquecimento poderá modificar bastante os valores percentuais da retração, durante o processo. Esse fato é de extrema utilidade e deve sempre ser lembrado em qualquer estudo de cinética de sinterização.

Observou-se, através dos gráficos obtidos por dilatometria que a primeira meia hora de sinterização isotérmica correspondia 75% da retração total à temperatura (Figura 8). Isto era de se