

100010017
INIS-BR -- 1008.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE U_3O_8

ANA LÚCIA EXNER GODOY

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Clauer Trench de Freitas

SÃO PAULO
1986

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
I. P. E. N.

CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE U_3O_8

ANA LÚCIA EXNER GODOY

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Clauer Trench de Freitas

SÃO PAULO
1986



AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Clauer Trench de Freitas pela orientação recebida.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, ao Dr. Alcido Abrão, da Diretoria de Materiais Nucleares e Dr. Ivan de Aquino Viana, Chefe do Departamento de Metalurgia Nuclear, pelas facilidades oferecidas, sem as quais este trabalho não poderia ser realizado.

Ao matemático Antônio Gouveia pela ajuda no processamento dos programas de regressão.

Ao Dr. Angelo Fernando Padilha pelo incentivo e proveitosas discussões.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo e Dr. Ney Freitas de Quadros pelo auxílio e ensinamentos recebidos.

Aos amigos Anacleto Martin de Figueredo, Eliana Navarro dos Santos Muccillo e Rejane A. Nogueira pelo apoio e colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Aldenice Alves Batista e Marlene de Fátima Pereira Marcelino pelo dedicado trabalho de datilografia.

Ao Felipe B. J. Ferrufino pela ajuda na parte experimental deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Metalurgia Nuclear e em especial a Antonio Carlos Martins Correia, Celso Vieira

de Mcraais, Dirceu Costa, Nestor Fogaça Filho, Nivaldo Dias de Oliveira, Odília Cordeiro de Souza e Ricardo Mendes Leal Neto pelo apoio e auxílio durante este trabalho.

Ao Jorge Rosemberg pelo apoio e pela paciência demonstraça.

U₃O₈ MICROSPHERES SINTERING KINETICS

Ana Lúcia Exner Godoy

ABSTRACT

U₃O₈ microspheres sintering kinetics was determined using a hot-stage optical microscopy apparatus, able to reach temperature up to 1350°C in controlled atmospheres. The sintered material had its microstructure analysed by means of optical and electron microscopy. The microspheres were characterized initially utilizing X-ray diffractometry and thermogravimetry. Finite differences analysis lead to the conclusion that the $\rho = \rho_0 + k_1 (k_2)^{k_3 t}$ modified Gompertz equation describes the microspheres shrinkage with 1-2% deviations relative to experimental data, for the last stages of the sintering process. The k_1 , k_2 and k_3 coefficients were calculated for temperatures ranging from 900 to 1200°C and times up to 5 hours, the corresponding correlation coefficients varying between 0,8 and 0,9. 95 to 97% D.C. (D.T. = 6,39 g.cm⁻³) apparent densities were reached at 1200°C, for sintering times of about 90 minutes. The densities determined from the high temperature microscopy shrinkage data had errors between 10 and 13%. The sintering kinetics regression curves were fitted to experimental data applying standard "Statistical Analysis System" (N. Caroline, SAS Inst.) programs. Special computer programs, not found in the SAS, were developed for determining the Gompertz equation

parameters. X-ray diffractometry indicated hexagonal structure for the microspheres main starting material, ammonium diuranate; thermogravimetric analysis showed reduction of this material to U_3O_8 at $600^{\circ}C$. Ceramography results showed 5 hours sintered microspheres grain sizes G (μm) satisfying the equation $\log G = (6000 \pm 1000) 1/T + (4,8 \pm 0,8)$, $900 \leq T \leq 1200^{\circ}C$. Sintered U_3O_8 micrographs compared with published results for UO_2 , indicate similar homogeneity microstructural characteristics and suggest the processed microspheres to be potentially useful as nuclear fuels.

CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE U_3O_8

Ana Lúcia Exner Godoy

RESUMO

Determinou-se a cinética de sinterização de microesferas de U_3O_8 utilizando estágio quente para microscopia ótica, capaz de atingir temperaturas até $1350^{\circ}C$ em atmosfera controlada. O material assim sinterizado foi objeto de análise microestrutural desenvolvida mediante microscopia ótica e eletrônica. As microesferas foram inicialmente caracterizadas usando difratometria de Raio-X e termogravimetria. Por meio da aplicação de análise de diferenças finitas, concluiu-se que a equação de Gompertz modificada $\rho = \rho_0 + k_1 (k_2)^{k_3^t}$ descreve a densificação das microesferas em função do tempo, com desvios em relação aos dados experimentais de 1 a 2% para os estágios finais da sinterização. Os coeficientes k_1 , k_2 e k_3 da equação de Gompertz foram determinados para o intervalo de temperaturas de $900^{\circ}C$ a $1200^{\circ}C$ e tempos de até 5 horas; o coeficiente de correlação típico varia entre 0,8 e 0,9. Densidades na faixa de 95 a 97% D.T. (D.T. = $8,39 \text{ g.cm}^{-3}$) foram alcançados a $1200^{\circ}C$ para tempo da ordem de 90 minutos. As densidades determinadas a partir das retrações, observadas por microscopia a alta temperatura, apresentaram erros da ordem de 10 a 13%. As curvas de cinética de sinterização foram ajustadas aos dados experimentais utilizando procedimentos computacionais de regressão

apresentados no "Statistical Analysis System" (North Caroline, SAS Inst.). Programas computacionais especiais, não encontrados no SAS, foram desenvolvidos para as determinações dos parâmetros da equação de Gompertz. A difratometria de raio-X demonstrou que o DUA inicialmente constituinte das microesferas, tem estrutura hexagonal. Por meio de análise termogravimétrica verificou-se que o material das microesferas reduz-se completamente a U_3C_8 a $600^{\circ}C$. A análise ceramográfica permitiu concluir que, para 5 horas de sinterização, a evolução do tamanho de grão G das microesferas sinterizadas varia com a temperatura mediante a equação $\log G = (6000 \pm 1000) 1/T + (4,8 \pm 0,8)$, com G em μm e $900 < T < 1200^{\circ}C$. Em confronto com micrografias de microestruturas de UO_2 descritas na literatura como satisfatórias, sob o ponto de vista de homogeneidade, os resultados obtidos indicaram similaridades que sugerem terem as microesferas obtidas potencial de aplicação em combustíveis nucleares.

Í N D I C E

Paq.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1. Considerações Gerais	1
I.2. Elemento Combustível para Reatores de Alta Temperatura Refrigerados à Gás	2
I.3. Microesferas Revestidas	5
I.4. Decomposição Térmica do DUA	13
I.5. Sinterização	15
I.6. Objetivos do trabalho	20
CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS	22
II.1. Material Utilizado	22
II.2. Caracterização do Material	22
II.2.1. Termogravimetria	22
II.2.2. Difração de Raio-X	24
II.3. Tratamentos Térmicos	24
II.4. Microscopia	28

	Pág.
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	34
III.1. Termogravimetria	34
III.2. Difração de Raio-X	34
III.3. Resultados Obtidos com o Estágio Quente	40
III.3.1. Curvas de Calibração	40
III.3.2. Cinética de Calcinação e Sinteriza - ção das Microesferas	43
III.4. Microscopia	63
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO	71
IV.1. Termogravimetria	71
IV.2. Difração de Raio-X	72
IV.3. Retração em Estágio Quente.....	74
IV.4. Microestruturas e Tamanhos de Grão	78
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	81
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	84
APÊNDICE	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

I. INTRODUÇÃO

I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os reatores nucleares são compostos basicamente de material combustível, fluido refrigerante, moderador e refletor.

Os combustíveis nucleares podem ser classificados segundo seu estado de agregação, ou seja, quando no estado sólido ou no estado líquido.

Os combustíveis líquidos, geralmente empregados em reatores homogêneos, podem se apresentar sob a forma de soluções aquosas de sais de urânio, UO_2SO_4 ou $UO_2(NO_3)_2$, metais líquidos, como por exemplo, ligas metálicas de plutônio (Pu-Fe com 9,5% de Fe), mistura de sais fundidos como $LiF-BeF_2 - ZrF_4-UF_4$ ou em suspensão, como é o caso de partículas finas de ThO_2 em água (1).

Os combustíveis sólidos, empregados em reatores heterogêneos, são os mais utilizados, podendo se apresentar sob a forma cerâmica ou como metais e ainda como cermetes. Os combustíveis compostos de metais são utilizados em alguns reatores de pesquisa, reatores conversores, reatores de potência refrigerados a gás e em reatores rápidos regeneradores. Os cermetes (cerâmica + metal) são utilizados em reatores MTR (Materials Testing Reactor) e reatores de alto fluxo. Os combustíveis cerâmicos se apresentam, geralmente, como óxidos, sendo utilizados sob a forma de pastilhas em reatores refrigerados a água leve (PWR, BWR) ou a água pesada (CANDU), em reatores rápidos regeneradores e, como microesferas, em reatores de alta temperatura (1). Carbetos de urânio também tem sido

considerados para emprego em reatores de potência.

I.2. ELEMENTO COMBUSTÍVEL PARA REATORES DE ALTA TEMPERATURA REFRIGERADOS A GÁS

As microesferas de óxidos cerâmicos tem tido uso na tecnologia de combustíveis nucleares, por exemplo na aplicação como microesferas revestidas, constituintes de elementos combustíveis para reatores HTGR ("High Temperature Gas-Cooled Reactor"), ou seja, Reatores de Alta Temperatura Refrigerados à Gás.

Um dos problemas encontrados no desenvolvimento de reatores de alta temperatura foi o comportamento de certos materiais, principalmente aqueles empregados como revestimento do elemento combustível ("cladding").

Outro problema de igual importância se relacionava com o comportamento do moderador, submetido a altas temperaturas e à radiação intensa durante o período de vida útil do reator.

Fazia-se então necessário encontrar uma solução para a questão do "cladding" metálico sem que houvesse prejuízo para as condições de segurança e para o desempenho do combustível. Era necessário também que o moderador pudesse ser substituído, juntamente com o combustível, por ocasião do recarregamento do mesmo, a fim de se evitar o fenômeno denominado "energy storage" (armazenamento de energia) na grafita, devido à sua exposição por longo tempo à ação do fluxo de nêutrons, combinado com a ação da temperatura e alta queima ("burnup").

Uma solução para esses problemas surgiu adotando-se como combustível microesferas revestidas ⁽²⁾. Ela representou um grande progresso na tecnologia de reatores refrigerados à gás. O "cladding" metálico foi substituído por um cerâmico, que apresenta mais segurança, melhores propriedades estruturais e rendimento térmico superior. O moderador (grafita) foi incorporado ao combustível formando um corpo único, podendo ser substituído simultaneamente por ocasião do recarregamento. Os danos por radiação no "cladding", no moderador e no combustível propriamente dito foram assim diminuídos substancialmente, obtendo-se condições para se atingir queimas muito altas. Como decorrência dessa concepção de elemento combustível foi possível obter-se um núcleo bastante compacto, com grande densidade de potência e elevada eficiência para o ciclo térmico.

Nos reatores HTGR a grafita, além de moderador, atua também como material estrutural e como meio de transferência de calor do combustível para o refrigerante. Um refrigerante utilizado é o gás hélio, que é quimicamente inerte e tem baixa secção de choque para nêutrons ⁽³⁾.

Essa concepção de reator adota duas linhas de projeto distintas que levam em conta, basicamente, o tipo de elemento combustível ⁽⁴⁾;

- elemento combustível tipo "Pebble Bed"
- elemento combustível tipo "Prismático"

O elemento combustível tipo "Pebble Bed", linha de projeto que foi seguida pela Alemanha, é constituído por esfera de grafita com cerca de 60 mm de diâmetro, contendo microesfe

ras de óxidos ou de carbetos como $(U,Th)O_2$ e $(U,Th)C_2$. Essas microesferas são revestidas com duas ou mais camadas de carbono e carbeto, sendo dispersas aleatoriamente numa matriz de grafita. Cada elemento combustível contém uma quantidade de microesferas revestidas que varia entre 15000 e 20000⁽⁵⁾.

O elemento combustível tipo prismático é a linha de projeto seguida pelos ingleses e americanos, sendo constituído por um prisma de grafita hexagonal usinado com aproximadamente 750 mm de comprimento e 175 mm de aresta. Nesses blocos há orifícios alternados que servem de guia para o fluido refrigerante e acomodam as barras combustíveis cilíndricas. Essas barras contem microesferas de óxidos ou carbetos, como por exemplo, UO_2 , $(U,Th)C$, revestidas, dispersas em uma matriz de grafita⁽⁴⁾.

Um diagrama esquemático dos elementos combustíveis para estes dois sistemas é mostrado na figura I.1⁽⁴⁾.

Embora os elementos combustíveis para essas duas linhas de projeto de reator HTGR sejam substancialmente diferentes, a unidade combustível básica, ou seja, a microesfera revestida é essencialmente a mesma e o desenvolvimento dessas microesferas prossegue com um esforço internacional⁽⁴⁾, independentemente da filosofia que se adota. Destacam-se nesse contexto os reatores THTR 300 (300 MWe, que iniciou operação regular em novembro de 1985) e o HTR 500 (550 MWe, em fase de detalhamento de projeto)⁽⁶⁾.

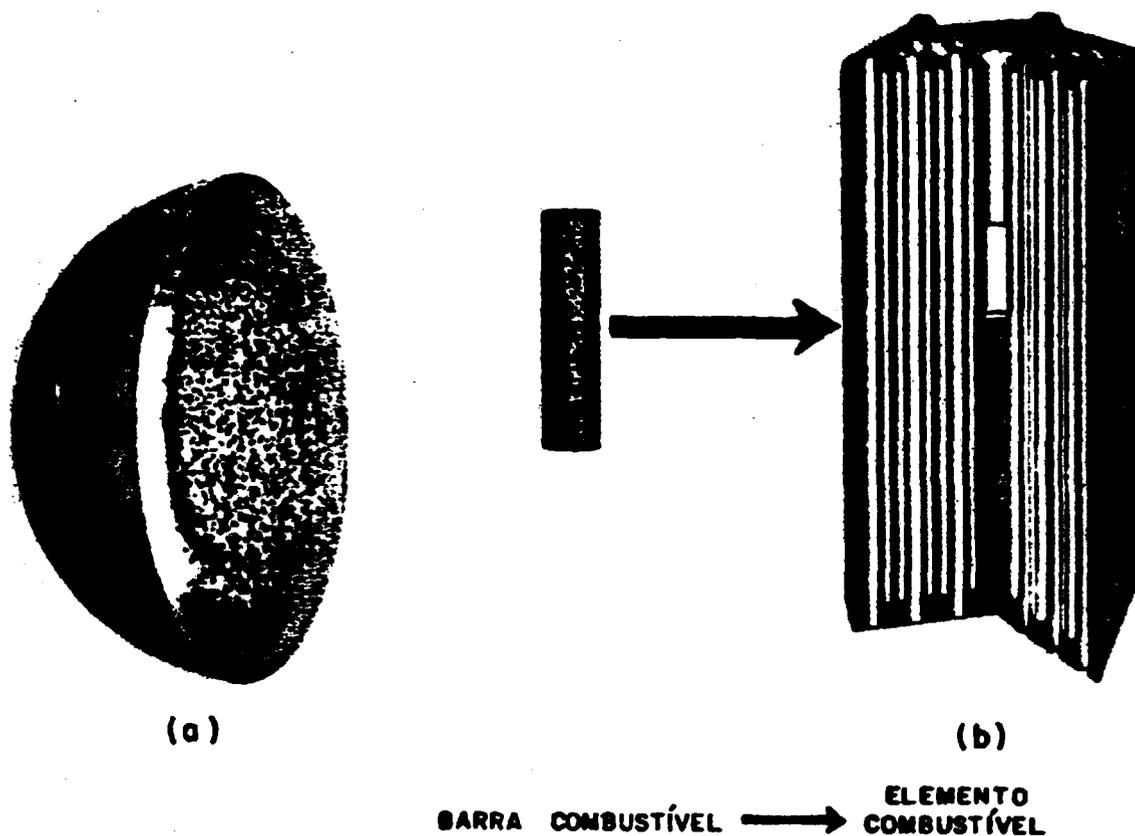


FIGURA I.1 - Elementos Combustíveis de Reatores HTGR

- (a) - Secção transversal de um elemento combustível esférico para reatores HTGR tipo "Pebble-Bed"
- (b) - Elemento combustível para reatores HTGR tipo "Prismático".

I.3. MICROESFERAS REVESTIDAS

As microesferas revestidas são pequenas esferas com diâmetro variando entre $100\ \mu\text{m}$ e $1000\ \mu\text{m}$ ⁽⁷⁾. O cerne combustível é normalmente um carbeto ou um óxido de urânio (com vários graus de enriquecimento), de tório ou plutônio⁽⁴⁾. Como revestimento usa-se geralmente carbono pirolítico e carbeto de silício, que servem como camadas protetoras do combustível contra os efeitos da ação do refrigerante, protegendo-o de quaisquer possibilida

des de reações químicas e minimizando as possibilidades de fuga de produtos de fissão para o fluido refrigerante, em geral o hélio.

As camadas do revestimento das microesferas agem como um vaso de pressão ⁽⁸⁾ que suporta condições árduas de trabalho, como as decorrentes das pressões exercidas pelos produtos de fissão e também as provenientes da expansão térmica do cerne do combustível propriamente dito.

As microesferas foram, inicialmente, revestidas com duas camadas envolventes, tipo BISO ("Buffer-Isotropic"), e, posteriormente, com quatro camadas envolventes, tipo TRISO ("Triplex-Isotropic").

As microesferas tipo BISO são constituídas pelo cerne envolvido por duas camadas de carbono pirolítico isotrópico. A camada mais interna ("Buffer") é porosa, de baixa densidade e sua função é absorver os produtos de fissão gasosos do cerne do combustível, acomodando o inchamento ⁽⁹⁾. A camada mais externa tem por finalidade suportar as pressões internas exercidas pelos produtos de fissão gasosos e os esforços internos de acomodação dos demais produtos de fissão, atuando também como película protetora do combustível, agindo como se fosse um "cladding". No revestimento tipo BISO pode ocorrer liberação, por difusão, de certos produtos de fissão metálicos ⁽⁴⁾, em particular o césio, o estrôncio e a prata. Portanto, este tipo de revestimento é selecionado, geralmente, quando a temperatura ou a queima do combustível forem relativamente baixos, de modo que o cerne possa reter os produtos de fissão metálicos.

A figura I.2 mostra um esquema das microesferas revestidas tipo BISO e TRISO.

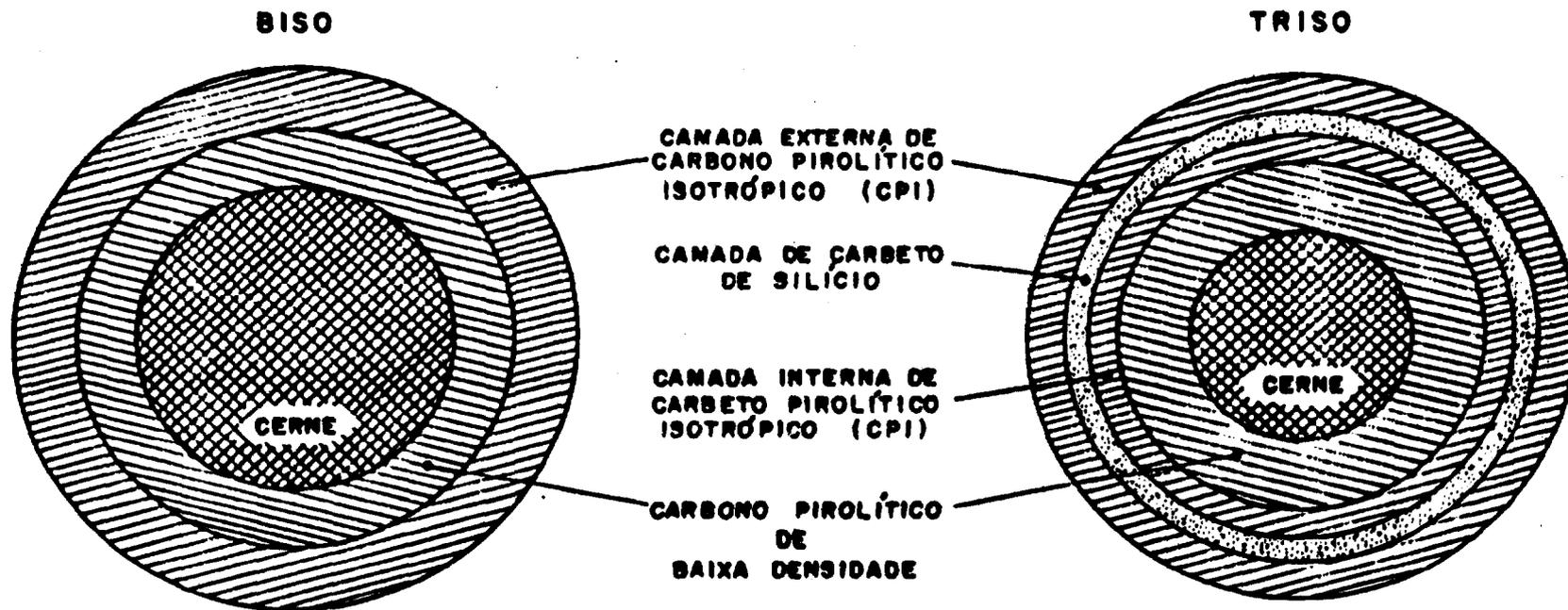


FIGURA I.2. Microesferas Tipo BISO e TRISO⁽³⁾

A microesfera revestida tipo TRISO consiste de quatro camadas que envolvem o cerne. A camada mais interna, de carbono pirolítico isotrópico, poroso e de baixa densidade ("BUFFER") também tem a função de absorver os produtos de fissão gasosos provenientes do cerne e do combustível. A camada interna de carbono pirolítico isotrópico de alta densidade exerce funções estruturais e, juntamente com as outras camadas, deve suportar a pressão interna gerada pelos produtos de fissão. Essa camada atua também como uma proteção para a camada de carbeto de silício contra ataque químico. A camada intermediária, de carbeto de silício, também exerce funções estruturais, dando maior rigidez à microesfera, servindo como uma barreira para a difusão dos produtos de fissão, evitando que os mesmos migrem para o circuito de refrigeração⁽¹⁰⁾. A camada mais externa de carbono pirolítico isotrópico de alta densidade também exerce funções estruturais e atua, principalmente, como uma proteção para a camada de carbeto de silício.

A figura I.3 nos mostra uma secção da microesfera revestida tipo TRISO.

Microesferas revestidas com alto enriquecimento (93%), constituídas por UC_2 ou UO_2 , possuem diâmetros variáveis entre 100 μm e 600 μm sendo que microesferas de baixo enriquecimento (4-6%), com cernes de UO_2 , apresentam dimensões maiores, ou seja, entre 500 μm e 1000 μm .

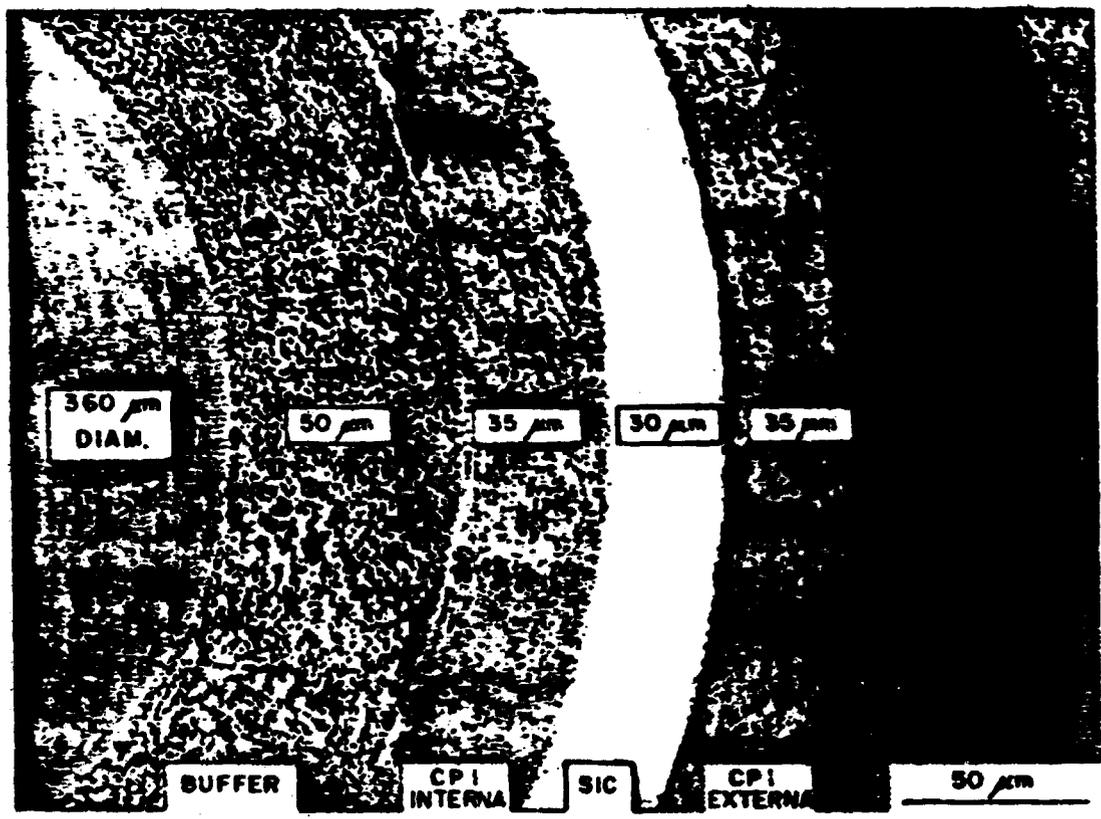


FIGURA I.3 - Secção transversal de uma microesfera tipo TRISO (11)

A diferença fundamental entre os diversos tipos de reatores HTGR está no tipo de combustível utilizado, sendo que o núcleo desse tipo de reator possui cerca de 10^{11} microesferas recobertas, cada uma delas servindo como fonte de energia (12).

A fabricação das microesferas revestidas envolve duas fases distintas (13): a produção do cerne e a deposição das camadas de carbono pirolítico e de carbeto de silício.

A produção do cerne do combustível pode se dar por meio de vários processos, obtendo-se a densidade desejada. Basicamente os cernes podem ser produzidos por técnicas de metalurgia do pó ou por processos químicos por via úmida.

Os processos por via úmida ⁽¹⁴⁾, normalmente os mais utilizados, podem ser subdivididos em:

- processo sol-gel
- processo de precipitação do gel
- processo WAR - "Weak Acid Resin"
- processo hidrolítico

No processo sol-gel uma solução líquida coloidal do material combustível, o sol, é gotejada em um líquido praticamente imiscível em água. As gotículas esféricas são solidificadas por um processo de geleificação podendo ser secas e sinterizadas obtendo-se assim, núcleos combustíveis.

No processo de precipitação as partículas sólidas do gel são preparadas em uma solução aquosa precipitante (NH_4OH), partindo-se de uma solução contendo o metal, na qual é adicionado um agente orgânico modificante ou geleificante.

No processo WAR ocorre a saturação de resinas trocadoras de íons com o íon do metal desejado e posteriormente a combustão da matriz orgânica.

O processo hidrolítico (processo-H), adotado há vários anos pelo Departamento de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, foi desenvolvido simultaneamente por dois grupos independentes, sendo um da Alemanha e outro da Holanda ⁽¹⁴⁾. Na Alemanha, esse processo foi desenvolvido no KFA, Jülich, para a fabricação de microesferas de UO_2 com diâmetros variando entre 100 μm e 1000 μm ⁽⁷⁾.

No processo-H adiciona-se, a uma solução de nitrato de urânio, estabilizada com uréia, um agente de geleificação, hexa

metileno tetramina (HMTA), na forma sólida. Essa solução é gotejada em óleo (silicona, parafínico ou vegetal) a uma temperatura entre 90°C e 95°C , obtendo-se, nestas condições, microesferas formadas pela solidificação rápida das gotículas. Essas microesferas, que apresentam cor laranja e são transparentes, são inicialmente lavadas com um solvente orgânico volátil para a eliminação do óleo e em seguida lavadas com água quente e uma solução aquosa de hidróxido de amônio para a eliminação de resíduos de uréia, HMTA e íons NO_3^- . Após esta etapa as microesferas tornam-se amarelas e opacas. A seguir as mesmas são secas, formando um composto do tipo $\text{nUO}_3 \cdot \text{mNH}_3 \cdot \text{pH}_2\text{O}$, que contém uma pequena quantidade de água absorvida fisicamente. O material obtido é finalmente sinterizado em atmosfera redutora ($\text{Ar}/4\% \text{H}_2$), dando origem à microesferas de UO_2 de alta densidade (7).

A deposição das camadas de carbono pirolítico e carbeto de silício para o revestimento das microesferas se processa geralmente em um forno de leito fluidizado (13), em temperaturas relativamente elevadas. As microesferas a serem revestidas são recicladas em uma zona onde o material que forma a camada protetora é decomposto termicamente. Para isso as microesferas são fluidizadas usando-se um fluxo de gás hidrocarboneto como por exemplo butano, metano, acetileno, propileno, ou então vapor de triclorometilsilano, que é introduzido no forno, geralmente tipo cone, de baixo para cima. Ao atingir temperaturas relativamente elevadas o gás é pirolizado, formando-se as camadas de carbono pirolítico ou carbeto de silício (8), que constituem o revestimento das microesferas.

Na figura I.4 pode-se observar um esquema simplificado de um forno de leito fluidizado.

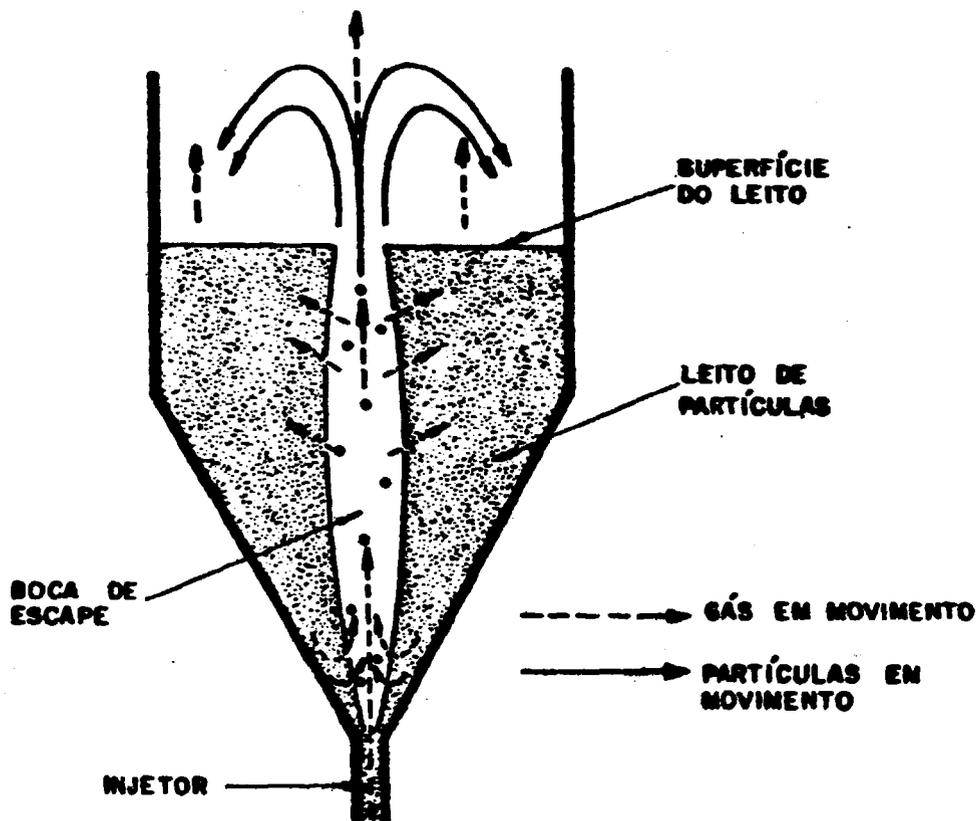


FIGURA I.4 - Esquema simplificado de um forno de leito fluidizado⁽⁸⁾.

Além das microesferas de UO_2 , utilizadas em reatores HTGR, é possível produzir microesferas de U_3O_8 que tem potencial de uso em elementos combustíveis para reatores de pesquisa. As microesferas de U_3O_8 constituem ainda uma configuração bastante adequada para estudo de cinética de sinterização do material por microscopia ótica, em platinas aquecedoras. A sinterização de microesferas de UO_2 foi analisada dessa forma⁽¹⁵⁾,

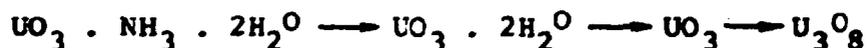
havendo todavia poucos dados na literatura referentes a cinética do processo para U_3O_8 .

Na figura I.5 encontra-se o fluxograma do Processo-H para a fabricação de microesferas de UO_2 e U_3O_8 .

I.4. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO DUA

As microesferas utilizadas como material de partida no presente trabalho são de diuranato de amônio (DUA). O DUA que é um composto de natureza complexa e não-estequiométrico, não pode ser representado por uma fórmula definida⁽¹⁶⁾. Sua composição depende das condições de preparação, aceitando-se, porém, uma fórmula geral do tipo $nUO_3 \cdot mNH_3 \cdot pH_2O$ ⁽¹⁷⁾.

Segundo vários pesquisadores⁽¹⁸⁾, a decomposição do DUA a U_3O_8 dá-se em três estágios:



Segundo Turcano e Deju⁽¹⁷⁾, calcinando-se o DUA entre $400^\circ C$ e $450^\circ C$, obtém-se o trióxido de urânio (UO_3) e em aproximadamente $600^\circ C$ decompõe-se em U_3O_8 . Esse resultado foi obtido por termogravimetria e é válido tanto para pós quanto para microesferas de DUA⁽¹⁷⁾.

Reproduzimos a seguir o diagrama da referência (16), que mostra de maneira simplificada um esquema da decomposição térmica do DUA em diferentes atmosferas.

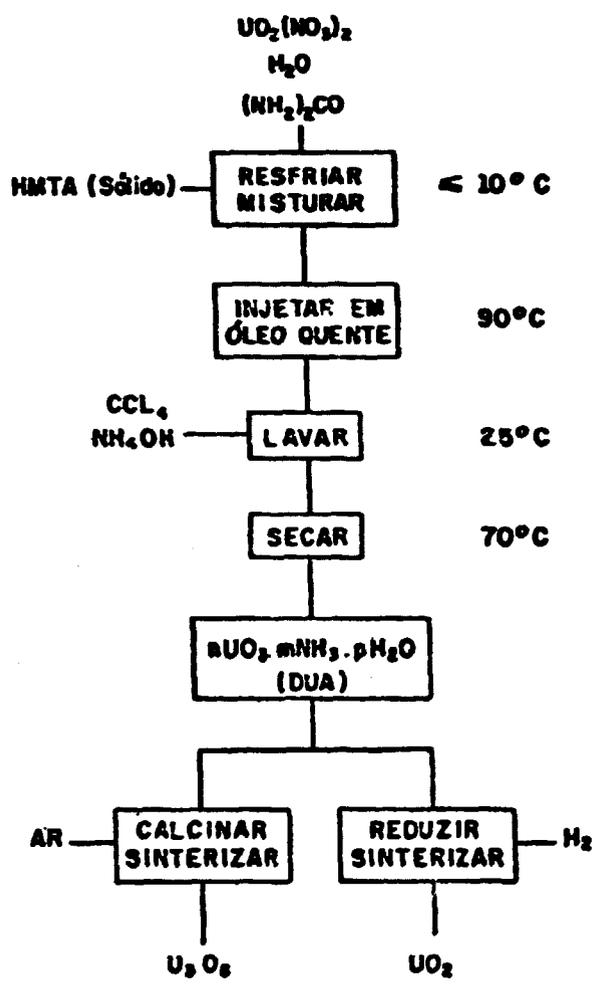


FIGURA I.5 - Fluxograma do processo-H para a fabricação de microesferas de UO_2 e U_3O_8 .

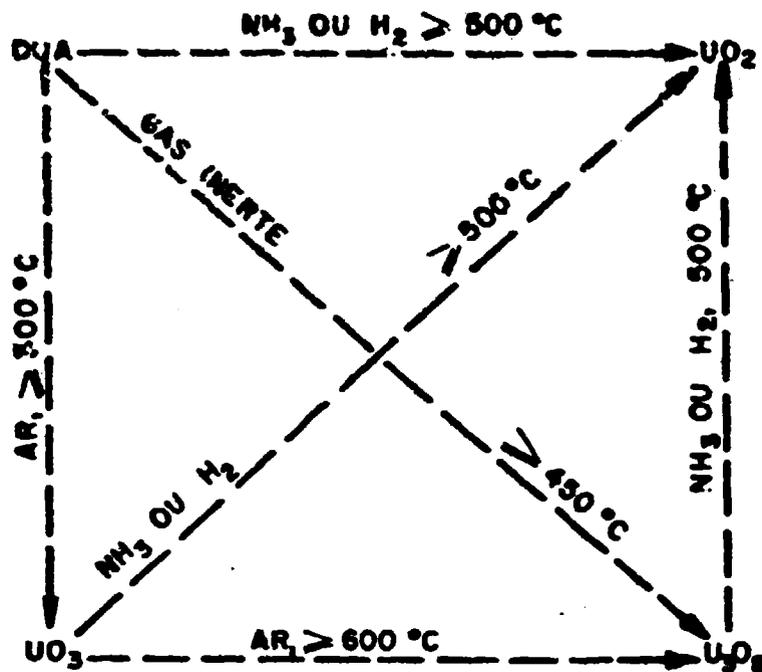


FIGURA I.6 - Decomposição térmica do DUA em diferentes atmosferas ⁽¹⁶⁾.

I.5. SINTERIZAÇÃO

No presente trabalho fez-se uso, além da calcinação, de um outro tipo de tratamento térmico, que foi o de sinterização.

O processo de sinterização é um dos métodos mais antigos ⁽²⁰⁾ de fabricação de corpos sólidos a partir de pós metálicos e cerâmicos, embora somente nas últimas décadas tenham sido desenvolvidos modelos teóricos para seu entendimento.

Segundo White ⁽²¹⁾, sinterização é um processo no qual partículas em contato agregam-se quando aquecidas a uma tem

peratura adequada. Esse aquecimento provoca, normalmente, um decréscimo na porosidade e um aumento na densidade do material. Durante este processo a área superficial diminui de modo que a energia livre de superfície e, portanto, a energia livre total do sistema também diminui. A sinterização é, então, um processo irreversível, no qual o decréscimo na energia livre é devido ao decréscimo na área superficial.

Segundo vários pesquisadores^(22,23,24,25), no processo de sinterização pode-se distinguir três estágios sequenciais, de acordo com a forma geométrica característica assumida pela porosidade durante a densificação de um aglomerado de partículas, como ilustra a figura I.7. No estágio inicial de sinterização ocorre o crescimento do pescoço, figura I.7.b, ou seja, há um aumento na área de contato entre as partículas. Durante este estágio as partículas iniciais de pó ainda são distinguíveis, começando a aderir umas às outras, crescendo conjuntamente. No estágio intermediário, figura I.7.c, a inibição à movimentação do contorno de grão desaparece, depois de um crescimento considerável do pescoço, sendo possível o crescimento de grão. Durante este estágio as partículas individuais começam a perder suas identidades, formando-se uma rede de poros interconectados, aproximadamente cilíndricos. No estágio intermediário há um decréscimo na área da seção transversal do poro, ocorrendo a maior parte da retração e densificação. Quando aproximadamente 90% da densidade teórica é alcançada, a proporção de poros fechados aumenta rapidamente, tendo início o estágio final da sinterização (figura I.7.d). Nesse último estágio os poros fechados tornam-se esféricos, encontram-se normalmente

isolados nos vértices dos contornos de grão e a densificação ocorre lentamente, até atingir uma porosidade residual permanente. No estágio final pode ocorrer a remoção completa dos poros remanescentes, conduzindo à densificação completa do material. Porém, pode ocorrer um crescimento descontínuo dos grãos maiores às custas dos menores⁽²⁵⁾, e é possível que os poros fechados, como consequência, se isolem dos contornos de grãos, localizando-se no interior dos mesmos. Se isso acontecer, a densificação completa torna-se extremamente difícil.

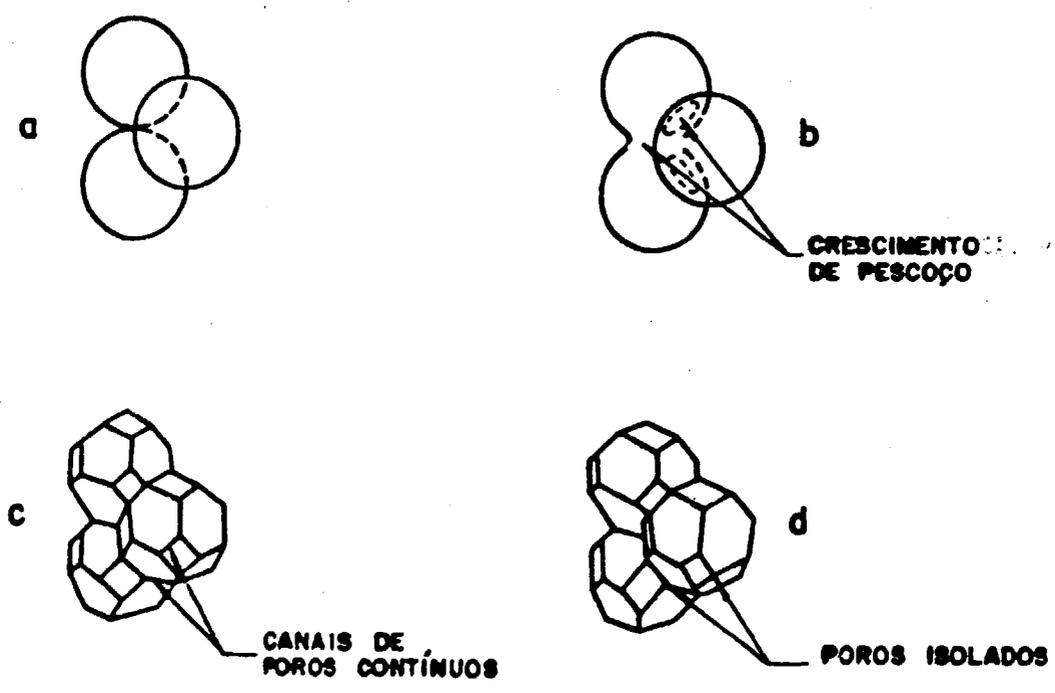


FIGURA I.7 - Estádios durante o processo de sinterização.

Além dos três estágios descritos, Ashby⁽²⁴⁾ considera um estágio designado zero, anterior ao estágio inicial, no qual ocorre a formação instantânea do pescoço (adesão) devido às forças interatômicas quando as partículas forem coloca

ças em contato.

O potencial termodinâmico para a migração atômica envolvida no processo de sinterização entre partículas na ausência de tensões é determinado pela diferença de curvatura superficial entre as fontes e os absorvedores de matéria (ver na tabela abaixo). Este potencial termodinâmico varia para diferentes mecanismos de transporte de matéria, sendo que para cada mecanismo ele depende da configuração e da geometria das partículas em processo de sinterização.

No processo de sinterização são identificados no mínimo seis mecanismos que contribuem para a formação do pescoço e para a densificação do material. A maioria desses mecanismos envolve transporte difusivo de matéria para a formação do pescoço, como pode-se observar através da tabela 1.

TABELA 1 -- MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MATÉRIA.

Nº de Mecanismo	Caminho de Transporte de Matéria	Fonte de Matéria	Absorvedor de Matéria
1	Difusão Superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão pelo reticulado	Superfície	Pescoço
3	Vaporização-condensação	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão pelo reticulado	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pelo reticulado	Discordâncias	Pescoço

A figura I.8 mostra, basicamente, os seis mecanismos possíveis para transporte de massa durante a sinterização de duas esferas, levando-se em conta as possíveis fontes, caminhos e absorvedores de matéria. Esses mecanismos tem um potencial termodinâmico em comum, que é a redução na área superficial e, portanto, na energia livre superficial do sistema; são diferenciados pelos caminhos difusivos envolvidos, ou seja, pela fonte a partir da qual a matéria é transportada e pelo absorvedor para o qual a matéria flui.

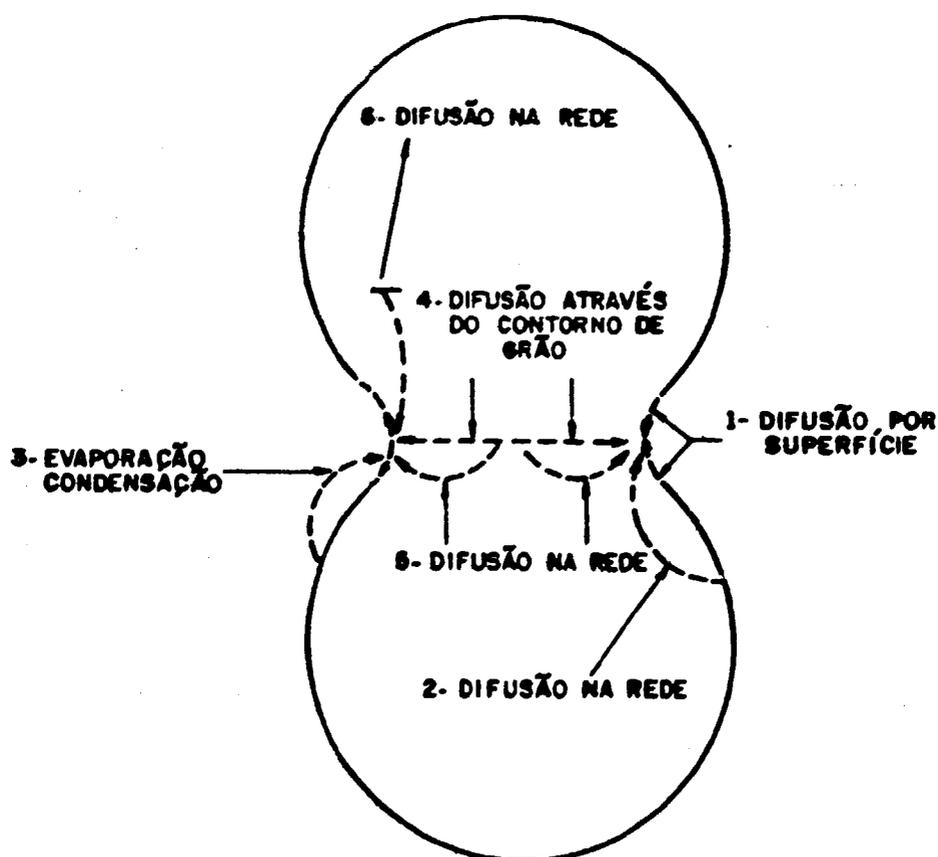


FIGURA I.8 - Mecanismos de sinterização.

Todos esses mecanismos podem contribuir simultaneamente para o crescimento do pescoço. Porém, somente os mecanismos 4, 5 e 6 (figura I.8) conduzem à densificação^(22,24) já que o material não é proveniente da superfície. Se os contornos de grão e as discordâncias forem renovados ou não estiverem agindo como absorvedores de defeitos puntiformes, a densificação irá cessar, embora o crescimento do pescoço possa continuar.

No processo de sinterização podem ocorrer dois ou mais mecanismos simultaneamente. Normalmente, em temperaturas relativamente baixas o mecanismo predominante é a difusão por superfície enquanto que a difusão volumétrica e através de contorno de grão predomina em temperaturas elevadas⁽²²⁾.

A sinterização, que normalmente envolve retração em volume e aumento na densidade, é frequentemente estudada através de medidas de retração⁽²⁶⁾ obtidas em condições isotérmicas em temperaturas elevadas. A maior limitação dessa técnica é a dificuldade de se estudar a retração inicial, que se processa rapidamente, enquanto se estabelecem as condições isotérmicas. O aquecimento relativamente rápido da amostra, até temperaturas elevadas, causa tensões no material, que podem afetar as medidas de retração. Esse problema pode ser contornado realizando-se medidas de retração de maneira sistemática e empregando-se uma velocidade de aquecimento constante.

I.6. OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar a cinética de sinterização de microesferas de U_3O_8 com

auxílio de um estágio quente (platina aquecedora) acoplado a um microscópio ótico.

Esse estudo foi realizado através de medidas de retrações diametrais in situ, que tem como vantagem a observação contínua do aspecto visual da amostra, como o aparecimento de possíveis trincas e mudanças de cor durante a calcinação devido à decomposição térmica do DUA. Além da retração estudou-se também a densificação e o crescimento de grão do material em função do tempo e da temperatura de sinterização.

Como material de partida utilizou-se microesferas de DUA e, após o processo de calcinação, obteve-se microesferas de U_3O_8 .

II. MATERIAIS E MÉTODOS

II.1. MATERIAL UTILIZADO

No presente trabalho foram utilizadas microesferas produzidas no Departamento de Engenharia Química do IPEN, pelo processo hidrolítico, que foi desenvolvido para a fabricação de microesferas combustíveis de UO_2 , a partir de soluções concentradas de nitrato de urânio.

O fluxograma do processo para a obtenção dessas microesferas encontra-se no capítulo anterior (figura I.5) e, neste caso, o processo foi interrompido após a secagem, sendo obtidas microesferas de um óxido hidroso de urânio que, como veremos no capítulo III, constatou-se ser DUA.

Na tabela 2 tem-se o resultado de uma análise espectrográfica semiquantitativa típica desse material.

II.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

II.2.1. TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria é uma técnica onde a variação de massa de uma substância e/ou de seu(s) produto(s) de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação controlada de temperatura (16).

Esta técnica foi utilizada a fim de identificar o óxido hidroso de urânio, mencionado acima.

TABELA 2 - Análise espectrográfica semiquantitativa do DUA.

ELEMENTO	TEOR (ug/g)
Si	> 260
Al	60
Mn	< 4
Mg	4
Pb	< 1
Sn	3
Bi	< 1
V	< 3
Cu	10
Ba	< 1
Co	< 10
Cd	< 0,1
B	1,1
P	25
Fe	36
Cr	< 8
Ni	< 4
Mo	< 3
Zn	20

II.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A identificação do composto através da estrutura cristalina foi obtida utilizando-se um difratômetro modelo SG - 7 (Rigaku-Denki).

Para a análise por difratometria as microesferas foram trituradas em um almofariz de ágata, sendo o pó obtido compactado sobre um suporte de alumínio adaptável ao difratômetro.

Com o objetivo de verificar se as condições de calcinação empregadas foram adequadas, isto é, se após este tipo de tratamento térmico as microesferas eram de U_3O_8 , foi realizada uma nova análise por difratometria de raios-X utilizando-se, desta vez, a câmara de Debye-Scherrer. Para esta análise as microesferas, já calcinadas, foram trituradas em um almofariz de porcelana e o pó obtido colocado em um capilar de quartzo, próprio para uso na câmara de Debye-Scherrer.

Estas análises (termogravimetria e difração de Raios-X) foram realizadas no IPEN, em seus Departamentos de Engenharia Química e de Processos Especiais, respectivamente.

II.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Secagem

As microesferas de DUA foram secas em um forno resistivo tubular à temperatura de $130^{\circ}C$ por 3 horas sob vácuo dinâmico de 10^{-1} Torr. A secagem é necessária a fim de minimizar a ruptura⁽¹⁵⁾ das microesferas durante a calcinação.

Calcinação

A calcinação das microesferas de DUA, para a obtenção de U_3O_8 , processou-se em um estágio quente acoplado a um microscópio ótico Leitz, que será descrito com detalhes no próximo item. A calcinação foi feita a $600^{\circ}C$ por 30 minutos.

Sinterização

O estudo da cinética de sinterização das microesferas de U_3O_8 envolveu o acompanhamento da evolução da retração diametral das mesmas, empregando-se o mesmo sistema do processo de calcinação, a saber estágio quente acoplado a um microscópio ótico e constou de duas séries de experiências designadas por A e B, como mostra a tabela 3.

TABELA 3 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DAS OPERAÇÕES DE SINTERIZAÇÃO.

Série A (t = 3 horas) Porta-amostra → safira Microesfera	Série B (t = 5 horas) Cadinho → Níquel Microesfera	Temperatura de ensaio ($^{\circ}C$)
A1	B1	900
A2	B2	1000
A3	B3	1100
A4	B4	1200

Tanto para a série A como para a série B a velocidade de aquecimento empregada foi de $20^{\circ}C/min$ e a de resfriamento de $60^{\circ}C/min$.

Na primeira fase do trabalho foi utilizado um porta-amostra de safira de 7 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura, com uma camada de pó de alumina sobre o mesmo para evitar o deslizamento das microesferas.

Na segunda série de experiências foi utilizado um ca dinho de níquel com 8 mm de diâmetro e 1 mm de espessura com três orifícios centrais para a colocação das microesferas. Es se ca dinho foi confeccionado no IPEN-CNEN/SP e substituiu um porta-amostra de safira no intuito de diminuir o gradiente de temperatura no conjunto forno-amostras. A calibração do módulo de aquecimento do estágio quente para o porta-amostra de safira e o cadinho de níquel será descrita no próximo item.

A evolução da retração diametral das microesferas durante os processos de calcinação e de sinterização foi acompanhada através de uma ocular Leitz com retículo controlado por micrômetro, acoplada ao microscópio ótico. Essa retração diametral ($\Delta D/D_0$) será, por questão de simplicidade, denominada apenas retração.

A retração R é a razão entre D e D_0 onde ΔD é a diferença entre o diâmetro medido em um intervalo de tempo, Δt , e o diâmetro inicial D_0 ($\frac{\Delta D}{D_0} = \frac{D - D_0}{D_0}$), tendo sido calculada de duas maneiras. A primeira em relação ao diâmetro inicial (D_0) da microesfera ainda como DUA, na temperatura ambiente; neste caso a retração é devida à calcinação e à sinterização. Na segunda maneira levou-se em conta somente a sinterização e a retração foi calculada em relação ao diâmetro da microesfera de U_3O_8 assim que a mesma atingiu a temperatura estabelecida para o ensaio ($900^\circ C$, $1000^\circ C$, $1100^\circ C$ ou $1200^\circ C$).

Pode-se observar, portanto, valores mais altos para a retração quando se leva em conta a calcinação (vide, por exemplo, tabelas 7 e 9).

A massa das microesferas foi determinada após as várias etapas, ou seja, após a secagem, a calcinação e a sinterização, a fim de se obter a densidade que foi calculada utilizando-se a relação $\rho = \frac{m}{V}$ onde m é a massa da microesfera e V o seu volume. As porcentagens % D.T. do valor máximo teórico da densidade do U_3O_8 , D.T. = $8,39 \text{ g.cm}^{-3}$, designadas valores "experimentais" (ver figuras III.8, III.9), foram determinadas pela fórmula $\% \text{ D.T.} = \frac{100 \times 6 m}{8,39 \pi D^3} = 22,74 \frac{m}{D^3}$.

As microesferas foram pesadas logo após cada tratamento térmico para diminuir a influência da absorção de umidade. Quando impossível a pesagem imediata, as mesmas eram armazenadas em um dessecador sob vácuo. O manuseio das microesferas procedeu-se por meio de "pinça pneumática" (aspirador equipado com agulhas bem finas) e suas massas foram obtidas utilizando-se uma balança analítica Mettler ME-22, com precisão de 0,1 μg .

Verificou-se que a variação de massa das microesferas durante a sinterização é da ordem dos erros experimentais de pesagem. Portanto admitiu-se constância de massa durante a sinterização, igual a m .

A retração das microesferas após um tempo t do início da sinterização, designado por R_t , é dada pela fórmula $\frac{D_1 - D_t}{D_1}$, em que D_1 é o diâmetro no início da sinterização isotérmica e D_t o diâmetro no tempo t . Por conseguinte, $D_t = D_1 (1 - R_t)$, com o volume da microesfera no tempo t igual a $\frac{1}{6} \pi [D_1 (1 - R_t)]^3$. A densidade ρ_t da microesfera po

de pois ser determinada pela expressão:

$$\sigma_t = \frac{6 m}{\pi [D_1 (1 - R_t)]^3}$$

Os efeitos de dilatação térmica das microesferas, de distorção de imagem devida a janela de quartzo e de refração no ar aquecido no interior do estágio quente são negligenciáveis na determinação experimental da retração. Com efeito, os valores das densidades finais obtidos pela fórmula anterior e diretamente a partir das massas e volumes das microesferas dão diferenças da mesma ordem dos erros experimentais⁽²⁷⁾.

II.4. MICROSCOPIA

Neste trabalho fez-se uso de microscopia ótica (convencional e estereoscópica) e do microscópio eletrônico de varredura.

Para o estudo de sinterização utilizou-se, como foi dito anteriormente, um estágio quente acoplado a um microscópio ótico Leitz. A figura II.1 mostra o arranjo utilizado.

O estágio quente tipo 1350, Leitz, possui uma resistência de platina que permite atingir a temperatura de 1350°C, sendo refrigerado à água. A amostra pode ser observada com luz incidente ou transmitida. O aquecimento se dá sob tensões relativamente baixas, por intermédio de um transformador, apropriado de regulagem bem precisa. O módulo de aquecimento contém uma placa suporte, podendo-se usar porta-amostra de safira, outros refratários, bem como certos tipo de metais, por

exemplo platina e níquel. A vedação do módulo de aquecimento é obtida colocando-se sobre o mesmo um disco de quartzo orientável em 360° , permitindo-se assim observações sob atmosfera controlada. Os valores de força eletromotriz e consequentemente de temperaturas, são obtidos com o auxílio de um termopar de Pt, Pt - 10% Rh, colocado bem próximo ao porta-amostras. As temperaturas são registradas em um galvanômetro com fundo de escala até 1400°C . Na parte inferior do módulo de aquecimento encontram-se parafusos para a orientação e centralização da amostra.

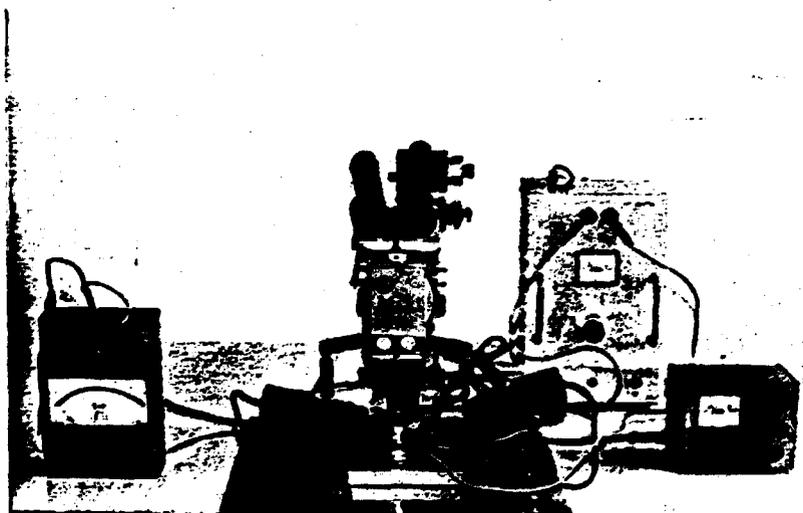


FIGURA II.1 - Arranjo experimental utilizado.

As figuras II.2 e II.3 mostram o módulo de aquecimento do estágio quente com suas ligações de água para refrigeração.

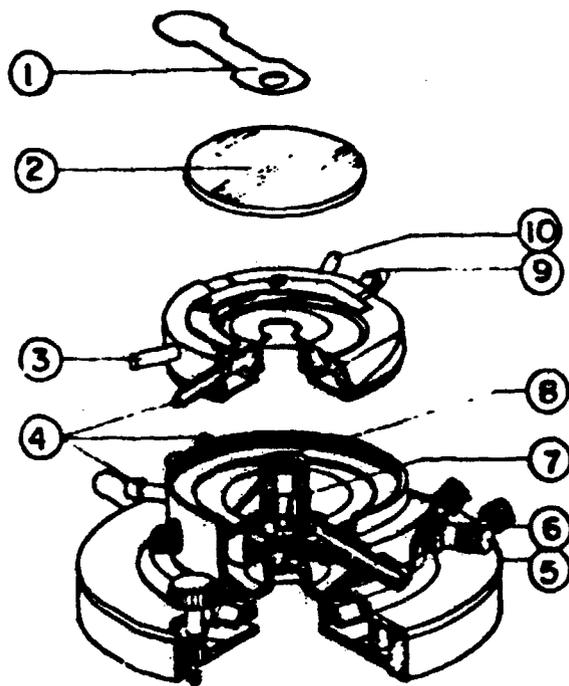


FIGURA II.2 - Estágio quente 1350.

Vista lateral.

- 1 - Lingueta de proteção
- 2 - Disco de quartzo
- 3 - Conexão para gases
- 4 - Conexões para água
- 5 - Encaixe para fixação do cabo de compensação
- 6 - Parafuso para centralização da amostra
- 7 - Resistência
- 8 - Porta-amostra
- 9 - Conexão para saída de água
- 10 - Conexão para gases

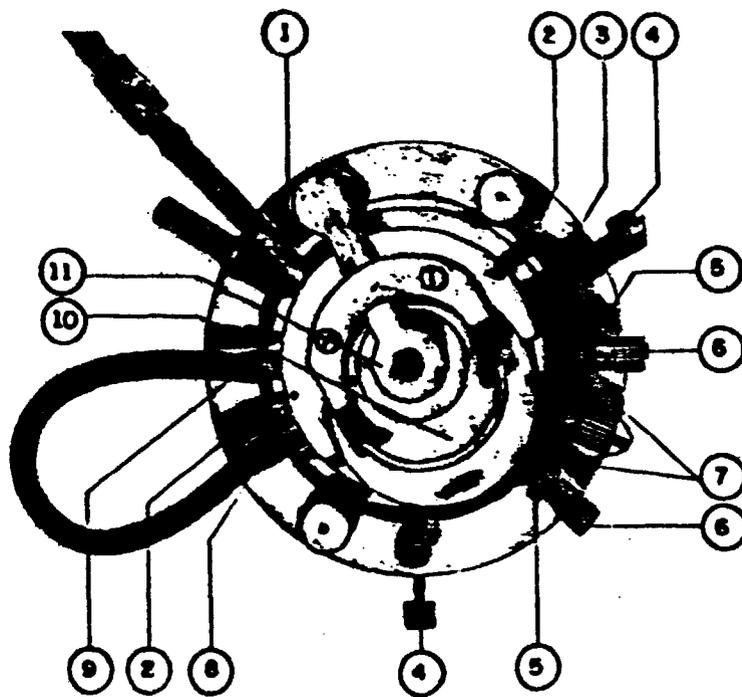


FIGURA II.3 - Estágio quente 1350.
Vista superior.

- 1 - Conexão para entrada de água
- 2 - Conexões para gases
- 3 - Conexão para saída de água
- 4 - Parafuso para centralização da amostra
- 5 - Encaixe para fixação do cabo de compensação
- 6 - Rosca para fixação do termopar
- 7 - Termopar
- 8-9- Conexões para a circulação de água nas duas câmaras de refrigeração
- 10 - Disco de quartzo
- 11 - Lingueta de proteção

A calibração do módulo de aquecimento do estágio quente utilizando-se o porta-amostra de safira (1ª série de experiências) e cadinho de níquel (2ª série de experiências) foi feita com substâncias tais como índio, nitrato de lítio, cádmio, dicromato de potássio, nitrato de bário, cloreto de potássio, prata e ouro, já que seus pontos de fusão estão na faixa de temperaturas desejadas.

A calibração da ocular micrométrica utilizada nas medidas de retração foi feita empregando-se uma escala graduada calibrada, da Leitz.

Foi utilizado um microscópio ótico estereoscópico (Zeiss), que tem profundidade de campo maior que um microscópio ótico convencional, com o objetivo de mostrar o aspecto visual típico (forma, cor e tamanho) de uma microesfera após os três tratamentos térmicos sofridos: secagem, calcinação e sinterização.

Com o objetivo de medir-se o tamanho de grão de microesferas sinterizadas em temperaturas diferentes foram utilizadas a microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. Para as medidas de tamanho de grão empregou-se somente as microesferas sinterizadas na segunda série de experiências.

A microscopia ótica foi empregada somente na medida de tamanho de grão de microesferas sinterizadas a 1100°C e 1200°C, já que não foi possível a observação adequada de grãos em microesferas sinterizadas a 900°C e 1000°C devido ao fato de suas dimensões serem da ordem do valor da resolução dos instrumentos disponíveis. As amostras foram fotografadas no

microscópio ótico Metallux, da Leitz, não tendo sido necessário qualquer tipo de preparação para a sua observação, sendo que somente as superfícies das microesferas foram analisadas.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a observação da forma e medida do tamanho dos grãos para as temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C. As microesferas foram fraturadas, colocadas em um suporte de alumínio e recobertas com grafita e ouro. O recobrimento tem como finalidade principal aumentar a condutividade elétrica da amostra ⁽²⁹⁾.

Os diâmetros médios dos grãos medidos tanto em micrografias óticas como de varredura foram determinados utilizando-se o Método de Intercepto, Método de Heyn ⁽³⁰⁾, fazendo-se uso da seguinte fórmula:

$$\bar{D} = \frac{L_T}{P_L \cdot M}$$

onde:

\bar{D} - diâmetro médio de grão

L_T - comprimento da linha teste (cm)

P_L - número de interceptos por unidade de linha teste

M - aumento da micrografia

Segundo este procedimento o tamanho de grão é estimado levando-se em conta um mínimo de 50 interceptos.

III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

São apresentados a seguir os principais resultados para as duas séries A e B de experiências realizadas. Foram desenvolvidos ensaios para as temperaturas de 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C , sendo que o tempo de sinterização para a série A foi de 3 horas e para a série B de 5 horas.

III.1. TERMOGRAVIMETRIA

Pode-se observar, por meio da figura III.1, os resultados obtidos pela termogravimetria (TG) e pela termogravimetria derivada (DTG). Comparando-se estes resultados com o de outro pesquisador⁽¹⁶⁾ pode-se verificar a concordância entre os mesmos. O material de partida utilizado tem pois termograma característico do diuranato de amônio.

III.2. DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A figura III.2 apresenta o difratograma utilizado para a identificação do composto usado como material de partida, após secagem como descrita em II.3.

Na tabela 4 encontram-se os ângulos de Bragg (2θ), extraídos do difratograma, os espaçamentos interplanares (d_{exp} , d_{ajust} e d_{JCPDS}), os planos cristalinos (hkl) e as intensidades relativas (I) expressas como uma porcentagem da intensidade da linha mais forte da amostra.

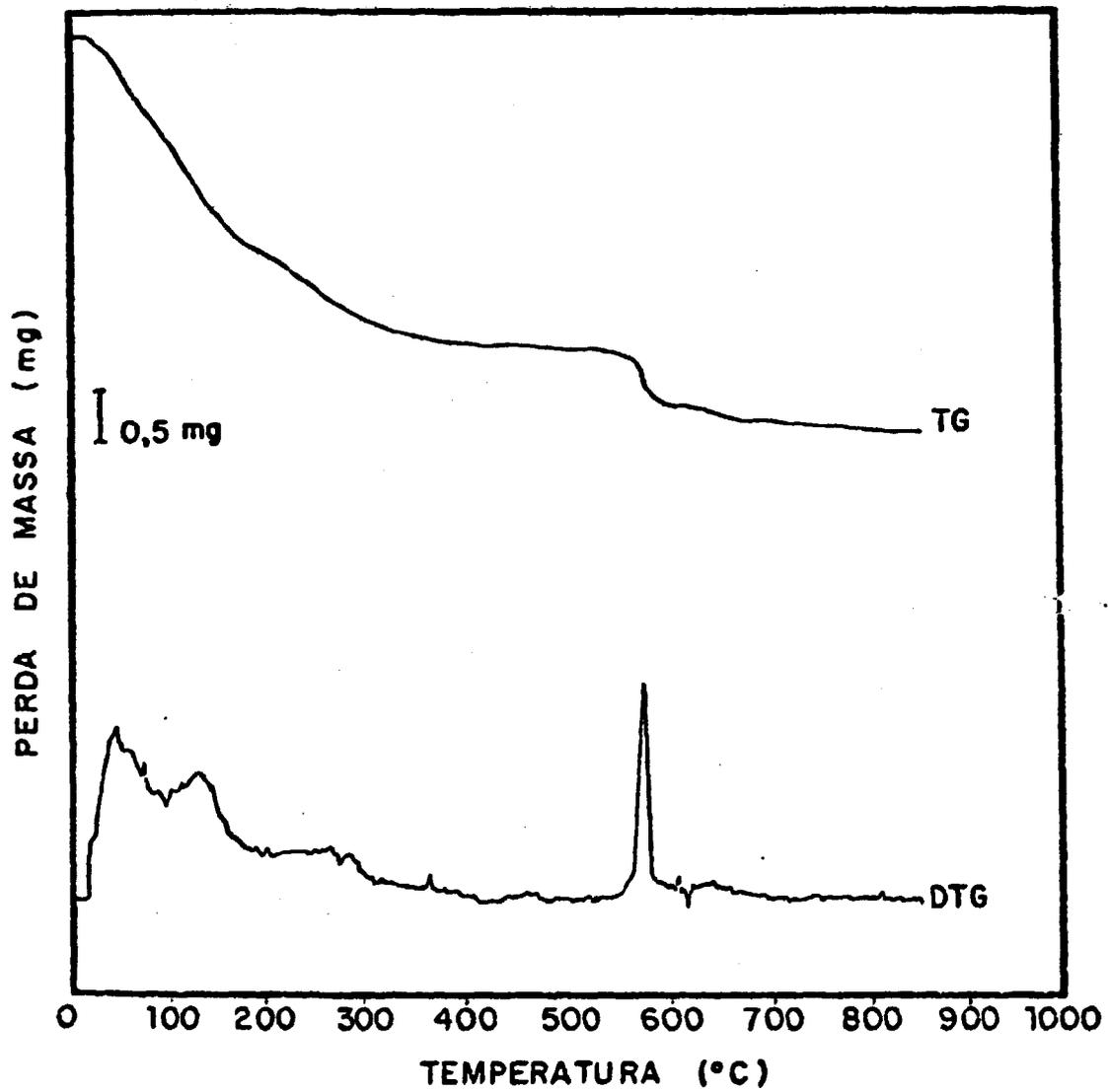


FIGURA III.1 - Curvas TG e DTG da decomposição térmica do diuranato de amônio.

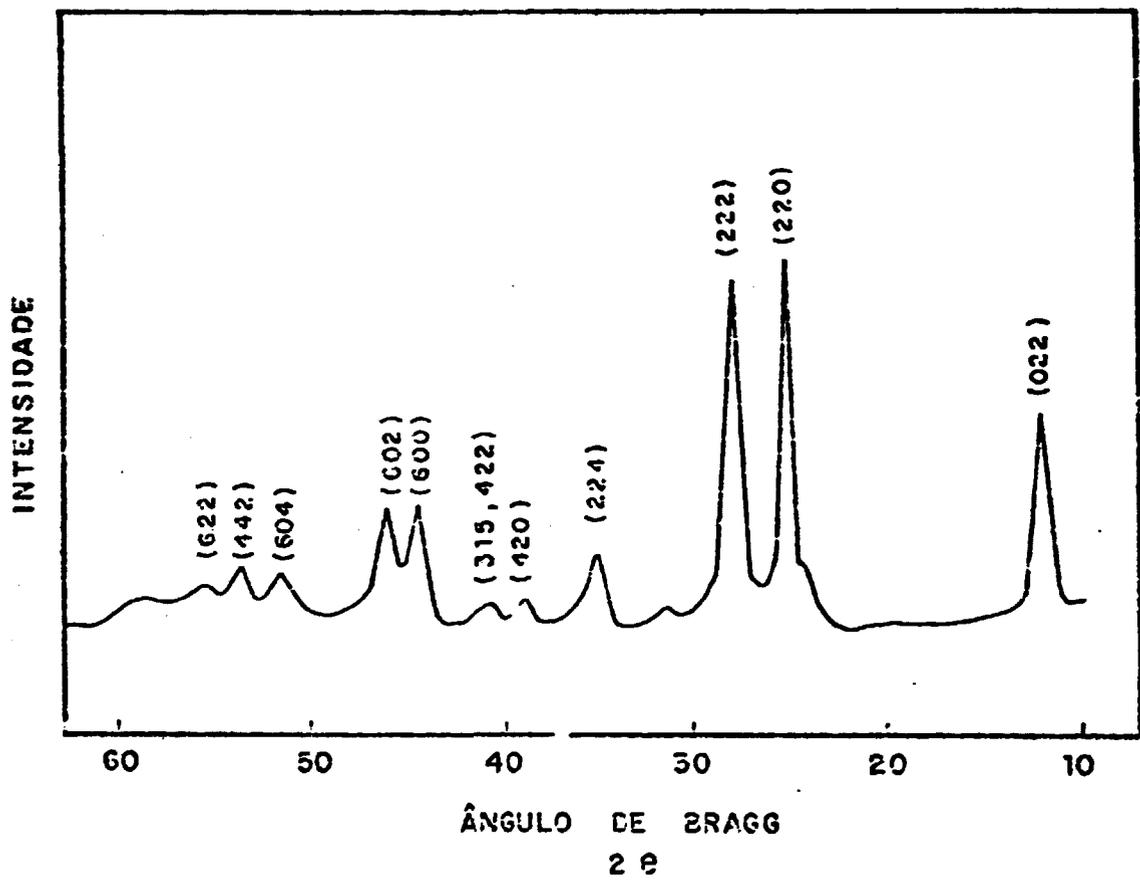


FIGURA III.2 - Perfis de difração de microesferas de DUA.

TABELA 4 - Dados utilizados na identificação do DUA .

DUA		Parâmetros de rede			
		JCPDS nº 181433		Calculados	
		a= 14,087 Å c= 14,494 Å		a= 14,07 Å c= 14,60 Å	
2θ	d _{exp}	d _{ajust.}	d _{JCPDS}	hkl _{JCPDS}	I _{JCPDS}
12	7,37	7,30	7,24	002	100
25,33	3,51	3,52	3,52	220	60
28	3,18	3,17	3,17	222	70
35,33	2,54	2,53	2,525	224	20
39	2,31	2,30	2,31	420	4
41	2,20	2,20	2,20	315,422	4
44,66	2,03	2,03	2,031	600	10
46,33	1,96	1,96	1,96	602	10
51,66	1,77	1,77	1,77	604	6
53,66	1,71	1,71	1,71	442	4
55,66	1,65	1,65	1,65	622	4

d_{exp} - esp. int. calculados a partir do diagrama
d_{ajust.} - esp. int. ajustados por programa
d_{JCPDS} - esp. int. extraídos do cartão JCPDS 18.1433

Com o auxílio dos perfis de difração e dos dados do JCPDS ("Joint Committee on Powder Diffraction Standards") número 18-1433 determinaram-se os parâmetros de rede do material e a composição encontrada para o DUA foi $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

A figura III.3 apresenta o filme obtido através de câmara de Debye-Scherrer, utilizado para certificar que as microesferas de DUA haviam se transformado totalmente em U_3O_8 com as condições empregadas na calcinação.

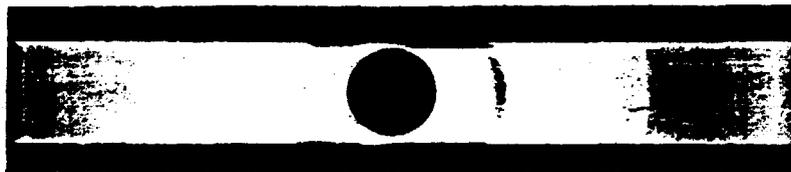


FIGURA III.3 - Filme obtido através de câmara de Debye-Scherrer.

Na tabela 5 encontram-se os dados utilizados (já de finidos anteriormente) para o cálculo dos parâmetros de rede e para a identificação da composição do material. Com o auxílio do filme e dos dados extraídos do cartão JCPDS número 24-1172 confirmou-se que as microesferas são de U_3O_8 .

TABELA 5 - Dados utilizados na identificação do U_3O_8

U_3O_8		Parâmetros de rede			
		JCPDS 241172		Calculados	
		A= 6,72 Å b= 11,91 Å c= 4,14 Å		a= 6,70 Å b= 11,91 Å c= 4,14 Å	
2θ	d_{exp}	$d_{ajust.}$	d_{JCPDS}	hkl_{JCPDS}	I_{JCPDS}
21,63	4,11	4,14	4,15	001	95
26,26	3,39	3,43	3,43	130	100
34,08	2,63	2,64	2,64	131	75
43,60	2,07	2,07	2,07	002	20
45,94	1,97	1,97	1,95	330	20
51,60	1,77	1,77	1,77	331	50
53,53	1,71	1,71	1,71	260	14
58,13	1,59	1,58	1,58	261	18

d_{exp} - esp. int. calculados a partir do filme
 $d_{ajust.}$ - esp. int. ajustados por programa
 d_{JCPDS} - esp. int. extraídos do cartão 24-1172

Na tabela 6 tem-se os valores dos parâmetros de rede calculados e dos extraídos dos cartões JCPDS para o DUA e U_3O_8 .

TABELA 6 - Parâmetros de rede para U_3O_8 e DUA.

	U_3O_8		D U A	
	Valores JCPDS-241172	Valores Calculados	Valores JCPDS-181433	Valores Calculados
a (Å)	6,78	6,70	14,87±0,004	14,07
b (Å)	11,91	11,91	-	-
c (Å)	4,14	4,14	14,494±0,005	14,60

III.3. RESULTADOS OBTIDOS COM O ESTÁGIO QUENTE

III.3.1. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Como foi dito no capítulo II, o estudo da cinética de sinterização das microesferas de U_3O_8 constou de duas séries de experiências: a primeira empregando-se um porta-amostra de safira (série A) e a segunda um cadinho de níquel (série B).

As curvas de calibração (temperatura de fusão obtida experimentalmente TF_E versus temperatura de fusão teórica TF_T) para a primeira e para a segunda série de experiências são apresentadas nas figuras III.4 e III.5, respectivamente.

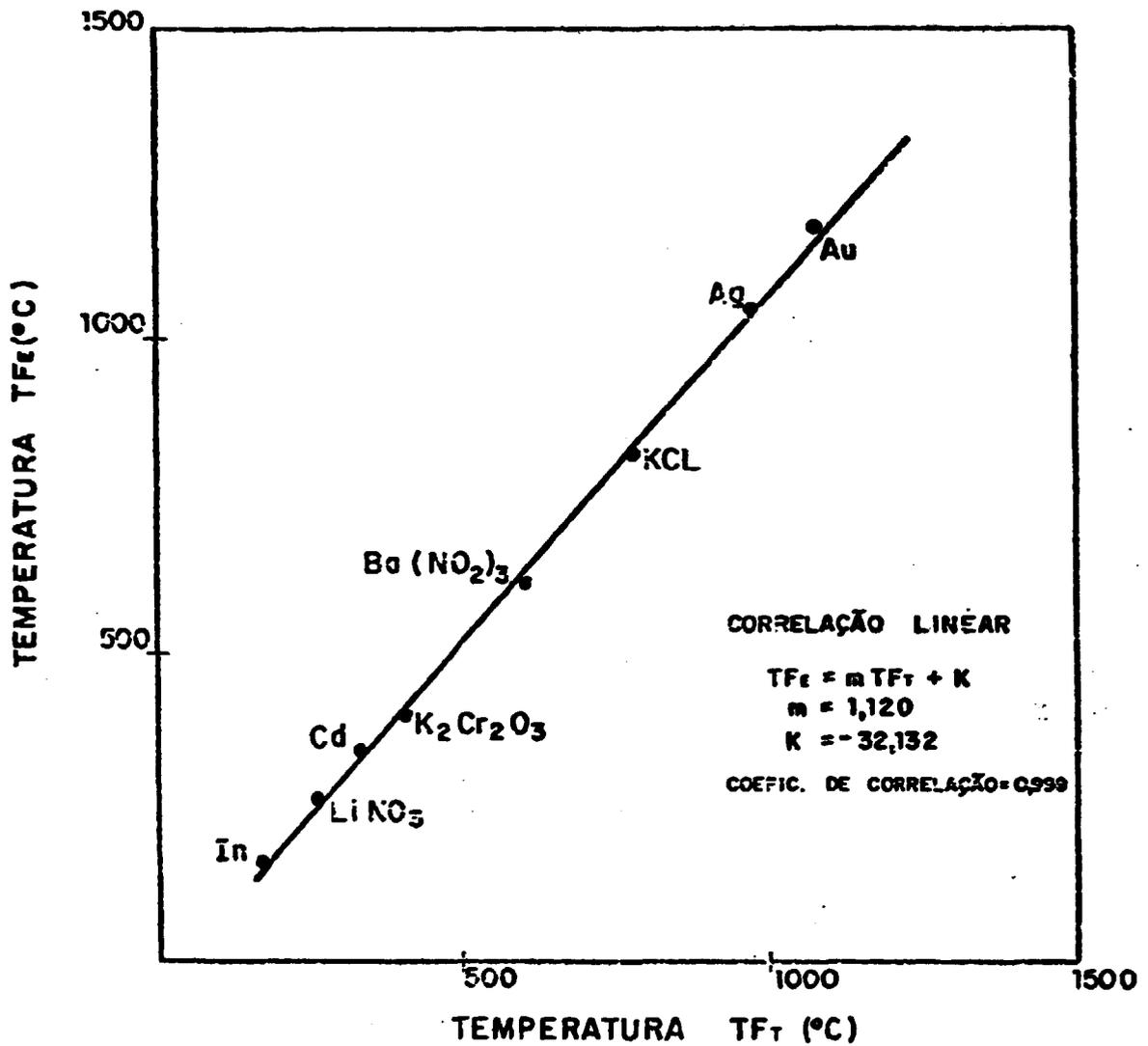


FIGURA III.4 - Curva de calibração para a primeira série de experiências, empregando-se um porta-amostra de safira.

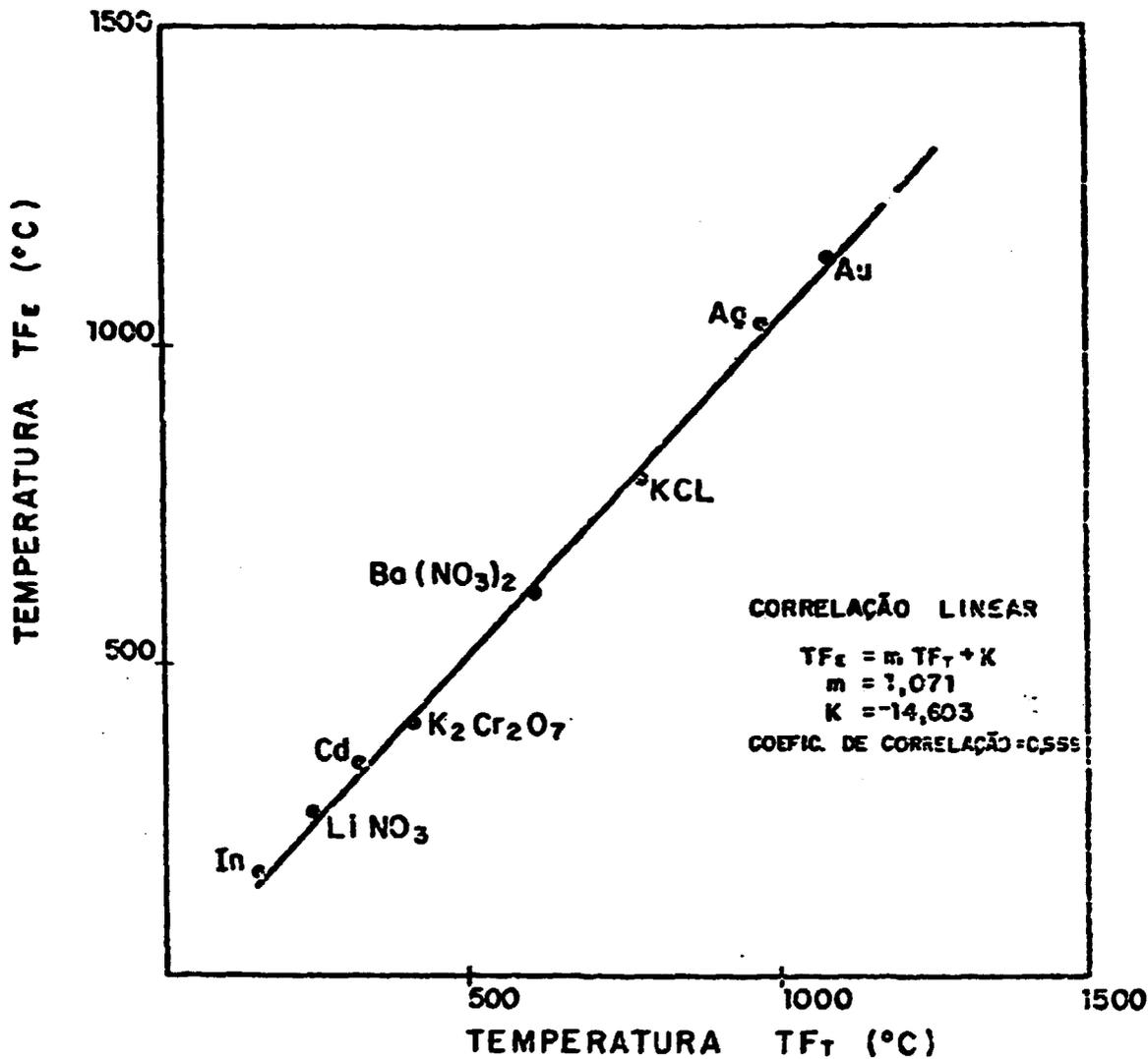


FIGURA III.5 - Curva de calibração para a segunda série de experiências empregando-se um porta-amostra de níquel.

Os valores para os pontos de fusão do índio, cádmio, prata e ouro foram extraídos do "Bulletin of Alloy Phase Diagrams" (31) enquanto que para o nitrato de lítio, dicromato de potássio, nitrato de bário e cloreto de potássio foram extraídos do "Handbook of Chemistry and Physics".

III.3.2. CINÉTICA DE CALCINAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS

A evolução da retração das microesferas durante os processos de calcinação e de sinterização permitiu o traçado de gráficos de retração e porcentagem da densidade teórica (% D.T.) do U_3O_8 em função do tempo (D.T. $U_3O_8 = 8,39 \text{ g/cm}^3$). Esses gráficos foram ajustados com o auxílio do SAS ("Statistical Analysis System"), que é um sistema computacional para análise de dados desenvolvido originalmente para resolver problemas estatísticos (33). Foi feita uma regressão polinomial pelo método dos mínimos quadrados utilizando-se procedimento NLIN ("Non Linear Regression") que é um dos recursos do SAS.

Nas tabelas 7 e 8 encontram-se os valores das retrações diametrais, as temperaturas (T) e os tempos (t) para a primeira série de experiências. A figura III.6 mostra curvas típicas de evolução da porcentagem da retração diametral em função do tempo. Essas curvas apresentam não só as retrações devidas à sinterização como também à calcinação do material de partida (DUA), conforme nelas explicitados.

TABELA 7 - Retração diametral em função do tempo para a calcinação e sinterização às temperaturas máximas de 900°C e 1000°C. (Série A)

$T_{MAX} = 900^{\circ}C$			$T_{MAX} = 1000^{\circ}C$		
T (°C)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)	T (°C)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)
T.A.	0	0	T.A.	0	0
100	5	2,42	100	5	3,72
200	10	7,52	200	10	8,16
300	15	9,18	300	15	10,57
400	20	10,68	400	20	12,24
500	25	13,54	500	25	13,20
600	30	11,28	600	30	13,68
700	35	13,69	700	35	14,05
800	40	15,94	800	40	16,33
900	45	15,62	900	45	18,12
900	60	18,97	1000	50	18,16
900	75	19,78	1000	65	21,36
900	90	19,63	1000	80	22,09
900	105	20,55	1000	95	22,45
900	120	19,85	1000	110	22,74
900	135	20,14	1000	125	23,05
900	150	19,90	1000	140	22,84
900	165	20,25	1000	155	22,90
900	180	20,44	1000	170	22,69
900	195	20,68	1000	185	23,17
900	210	20,12	1000	200	22,82
900	225	20,38	1000	215	23,29
900	210	20,12	1000	200	22,82
900	225	20,38	1000	215	23,29
			1000	230	22,98

TABELA 8 - Retração diametral em função do tempo para a calcinação e sinterização às temperaturas máximas de 1100°C e 1200°C (Série A).

T _{MAX} = 1100°C			T _{MAX} = 1200°C		
T (°C)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)	T (°C)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)
T.A.	0	0	T.A.	0	0
100	5	3,77	100	5	2,15
200	10	7,02	200	10	4,81
300	15	10,02	300	15	8,13
400	20	11,50	400	20	10,95
500	25	13,21	500	25	11,23
600	30	14,05	600	30	13,06
700	35	14,89	700	35	15,77
800	40	15,20	800	40	16,10
900	45	16,98	900	45	18,97
1000	50	19,79	1000	50	21,64
1100	55	25,15	1100	55	23,79
1100	70	27,84	1200	60	28,22
1100	85	28,23	1200	75	30,71
1100	100	28,23	1200	90	32,15
1100	115	29,62	1200	105	33,03
1100	130	29,76	1200	120	33,37
1100	145	30,08	1200	135	33,59
1100	160	29,97	1200	150	32,91
1100	175	30,25	1200	165	33,71
1100	190	30,44	1200	180	33,87
1100	205	30,33	1200	195	33,62
1100	220	30,71	1200	210	34,04
1100	235	30,55	1200	225	33,79
			1200	240	33,88

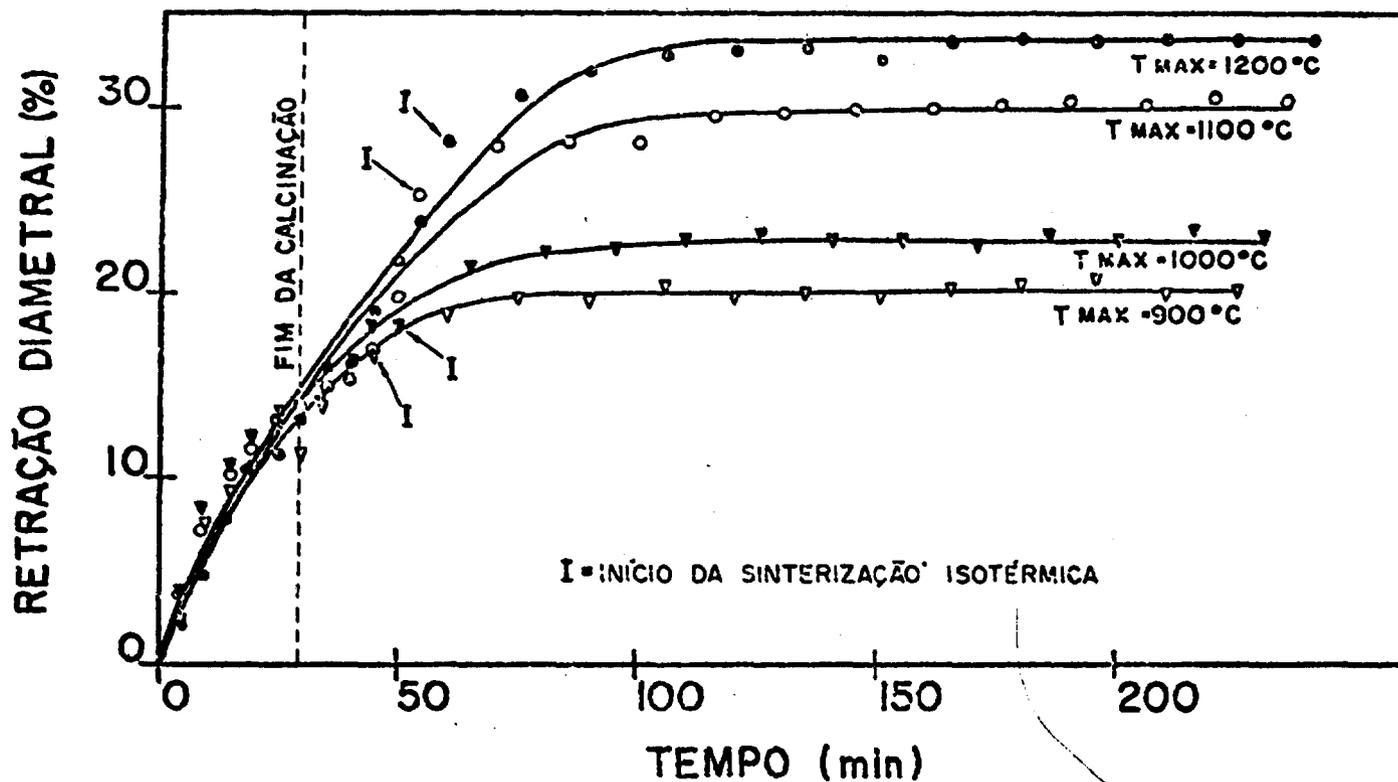


FIGURA III.6 - Retrações diametraes típicas observadas durante a calcinação e sinterização em função do tempo. Sinterização isotérmica desenvolvida em 3 horas; curvas ajustadas para os dados experimentais plotados.

Nas tabelas 9, 10, 11 e 12 encontram-se os valores das porcentagens de retrações diametrais e densidades do U_3O_8 ainda para a primeira série de experiências.

Nas tabelas 13 e 14 encontram-se os valores das retrações diametrais, as temperaturas (T) e os tempos (t) para a segunda série de experiências.

As curvas típicas da porcentagem de retração diametral e densidade (% D.T.) do U_3O_8 versus tempo são apresentadas nas figuras III.7 e III.8, respectivamente.

Na figura III.8 os valores de t correspondentes ao início das curvas foram calculados usando a equação [A.1], de forma que para $t=0$ as densidades são iguais para as temperaturas consideradas. A equação [A.1] foi obtida considerando dados provenientes da aplicação do SAS, conforme explicitado no Apêndice.

A figura III.9 apresenta as curvas típicas de densidade de microsferas de U_3O_8 versus tempo, também de forma que para $t=0$ as densidades são iguais para as temperaturas consideradas. Os valores de t correspondentes ao início das curvas (após os valores interpolados na figura), foram obtidos aplicando a equação [A.2], conforme explicitado no Apêndice.

A figura III.10 apresenta curvas típicas da retração devido à calcinação e à sinterização do material (DUA + óxido de urânio), em função do tempo para a segunda série de experiências.

TABUA 2 - Valores da retração dimetral, densidade e porcentagem da densidade teórica do U₃O₈ durante a sinterização a 900°C (Série A).

T (°C)	t. (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)	ρ (g/cm ³)	% D.T.
900	0	0	4,62 ± 0,59	55,09 ± 6,97
900	15	2,82	5,04 ± 0,62	60,03 ± 7,38
900	30	3,79	5,19 ± 0,63	61,85 ± 7,53
900	45	3,62	5,16 ± 0,63	61,52 ± 7,50
900	60	4,72	5,34 ± 0,64	63,68 ± 7,67
900	75	3,88	5,21 ± 0,63	62,04 ± 7,54
900	90	4,22	5,26 ± 0,64	62,70 ± 7,59
900	105	3,94	5,21 ± 0,63	62,15 ± 7,55
900	120	4,36	5,28 ± 0,64	62,96 ± 7,62
900	135	4,58	5,32 ± 0,64	63,41 ± 7,65
900	150	4,87	5,37 ± 0,65	63,98 ± 7,70
900	165	4,21	5,26 ± 0,64	62,56 ± 7,59
900	180	4,51	5,04 ± 0,64	63,26 ± 7,64

TABELA 10. Valores da redução dimensional, densidade e porcentagem de consistência teórica do U_3O_8 durante a sinterização a $1000^{\circ}C$ (Série A).

T ($^{\circ}C$)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)	ρ (g/cm ³)	% D.T.
1000	0	0	4,69 \pm 0,53	55,88 \pm 6,33
1000	15	3,91	5,29 \pm 0,58	62,99 \pm 6,85
1000	30	4,81	5,44 \pm 0,59	64,78 \pm 6,98
1000	45	5,24	5,51 \pm 0,59	65,67 \pm 7,05
1000	60	5,59	5,57 \pm 0,60	66,41 \pm 7,10
1000	75	5,98	5,64 \pm 0,60	67,23 \pm 7,16
1000	90	5,72	5,79 \pm 0,60	66,67 \pm 7,12
1000	105	5,79	5,61 \pm 0,60	66,83 \pm 7,13
1000	120	5,53	5,56 \pm 0,60	66,28 \pm 7,09
1000	135	6,12	5,67 \pm 0,60	67,53 \pm 7,18
1000	150	5,70	5,59 \pm 0,60	66,64 \pm 7,12
1000	165	6,27	5,69 \pm 0,60	67,86 \pm 7,20
1000	180	5,89	5,62 \pm 0,60	67,03 \pm 7,14

TABELA II - Valores da retração diametral, densidade e porcentagem da densidade teórica do U_3O_8 durante a sinterização a $1100^\circ C$. (Série A).

T ($^\circ C$)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)	ρ (g/cm^3)	% D.T.
1100	0	0	$5,21 \pm 0,60$	$62,14 \pm 7,20$
1100	15	3,58	$5,82 \pm 0,65$	$69,33 \pm 7,74$
1100	30	4,10	$5,91 \pm 0,66$	$70,46 \pm 7,83$
1100	45	4,10	$5,91 \pm 0,66$	$70,46 \pm 7,83$
1100	60	5,97	$6,27 \pm 0,68$	$74,74 \pm 8,14$
1100	75	6,15	$6,31 \pm 0,69$	$75,17 \pm 8,17$
1100	90	6,58	$6,39 \pm 0,69$	$76,21 \pm 8,25$
1100	105	6,43	$6,37 \pm 0,69$	$75,86 \pm 8,22$
1100	120	6,81	$6,44 \pm 0,70$	$76,78 \pm 8,29$
1100	135	7,06	$6,49 \pm 0,70$	$77,41 \pm 8,33$
1100	150	6,92	$6,46 \pm 0,70$	$77,05 \pm 8,31$
1100	165	7,42	$6,57 \pm 0,70$	$78,31 \pm 8,40$
1100	180	7,21	$6,52 \pm 0,70$	$77,76 \pm 8,36$

TABELA 12 - Valores da retração diametral, densidade e porcentagem da densidade teórica do U_3O_8 durante a sinterização a $1200^{\circ}C$ (Série A).

T ($^{\circ}C$)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)	ρ (g/cm^3)	% D.T.
1200	0	0	$6,26 \pm 0,63$	$74,58 \pm 7,49$
1200	15	3,47	$6,96 \pm 0,68$	$82,90 \pm 8,04$
1200	30	5,47	$7,41 \pm 0,70$	$88,30 \pm 8,39$
1200	45	6,71	$7,71 \pm 0,72$	$91,84 \pm 8,61$
1200	60	7,18	$7,82 \pm 0,73$	$93,24 \pm 8,70$
1200	75	7,48	$7,90 \pm 0,74$	$94,17 \pm 8,76$
1200	90	6,54	$7,67 \pm 0,72$	$91,35 \pm 8,58$
1200	105	7,64	$7,94 \pm 0,74$	$94,67 \pm 8,79$
1200	120	7,87	$8,00 \pm 0,74$	$95,37 \pm 8,83$
1200	135	7,53	$7,91 \pm 0,74$	$94,32 \pm 8,76$
1200	150	8,11	$8,07 \pm 0,75$	$96,13 \pm 8,88$
1200	165	7,76	$7,97 \pm 0,74$	$95,02 \pm 8,81$
1200	180	7,89	$8,00 \pm 0,74$	$95,42 \pm 8,83$

TABELA 13 - Retração diametral em função do tempo para a calcinação e sinterização às temperaturas máximas de 900°C e 1000°C (Série B).

$T_{MAX} = 900^{\circ}C$			$T_{MAX} = 1000^{\circ}C$		
T (°C)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)	T (°C)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)
T.A.	0	0	T.A.	0	0
100	5	4,46	100	5	3,35
200	10	8,87	200	10	4,95
300	15	10,75	300	15	9,34
400	20	12,73	400	20	11,25
500	25	12,68	500	25	11,00
600	30	12,97	600	30	13,90
700	35	15,80	700	35	15,93
800	40	19,67	800	40	16,24
900	45	19,31	900	45	16,69
900	60	21,19	1000	50	19,64
900	75	21,88	1000	65	22,93
900	90	23,31	1000	80	22,93
900	105	22,35	1000	95	23,85
900	120	22,75	1000	110	24,50
900	135	23,20	1000	125	23,71
900	150	23,43	1000	140	25,54
900	165	23,05	1000	155	25,04
900	180	23,73	1000	170	25,34
900	195	23,91	1000	185	24,71
900	210	24,32	1000	200	25,36
900	225	23,88	1000	215	25,95
900	240	23,96	1000	230	26,12
900	255	23,75	1000	245	25,50
900	270	22,95	1000	260	25,69
900	285	24,35	1000	275	25,27
900	300	23,70	1000	290	25,80
900	315	23,85	1000	305	25,30
900	330	23,53	1000	320	25,92
900	345	24,82	1000	335	26,35
			1000	350	25,64

TABELA 14 - Retração diametral em função do tempo para calcinação e sinterização às temperaturas máximas de 1100°C e 1200°C (Série B)

$T_{MAX} = 900^{\circ}C$			$T_{MAX} = 1000^{\circ}C$		
T (°C)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)	T (°C)	t (min)	$\Delta D/D_0 \times 100$ (%)
T.A.	0	0	T.A.	0	0
100	5	2,67	100	5	4,24
200	10	3,04	200	10	9,94
300	15	8,57	300	15	11,56
400	20	10,71	400	20	12,90
500	25	12,09	500	25	12,93
600	30	14,92	600	30	15,85
700	35	16,57	700	35	15,51
800	40	16,97	800	40	18,07
900	45	17,58	900	45	20,80
1000	50	22,04	1000	50	22,37
1100	55	25,06	1100	55	24,76
1100	70	26,62	1200	60	27,28
1100	85	28,31	1200	75	30,16
1100	100	29,64	1200	90	31,21
1100	115	30,08	1200	105	30,94
1100	130	30,27	1200	120	31,60
1100	145	30,77	1200	135	32,99
1100	160	31,40	1200	150	31,99
1100	175	30,72	1200	165	32,66
1100	190	31,75	1200	180	33,78
1100	205	31,40	1200	195	33,78
1100	220	31,59	1200	210	34,26
1100	235	30,70	1200	225	33,94
1100	250	31,51	1200	240	32,15
1100	265	31,82	1200	255	33,65
1100	280	30,48	1200	270	33,90
1100	295	31,38	1200	285	34,34
1100	310	31,26	1200	300	33,49
1100	325	31,61	1200	315	34,18
1100	340	31,34	1200	330	33,19
1100	355	31,24	1200	345	32,72
			1200	360	34,24

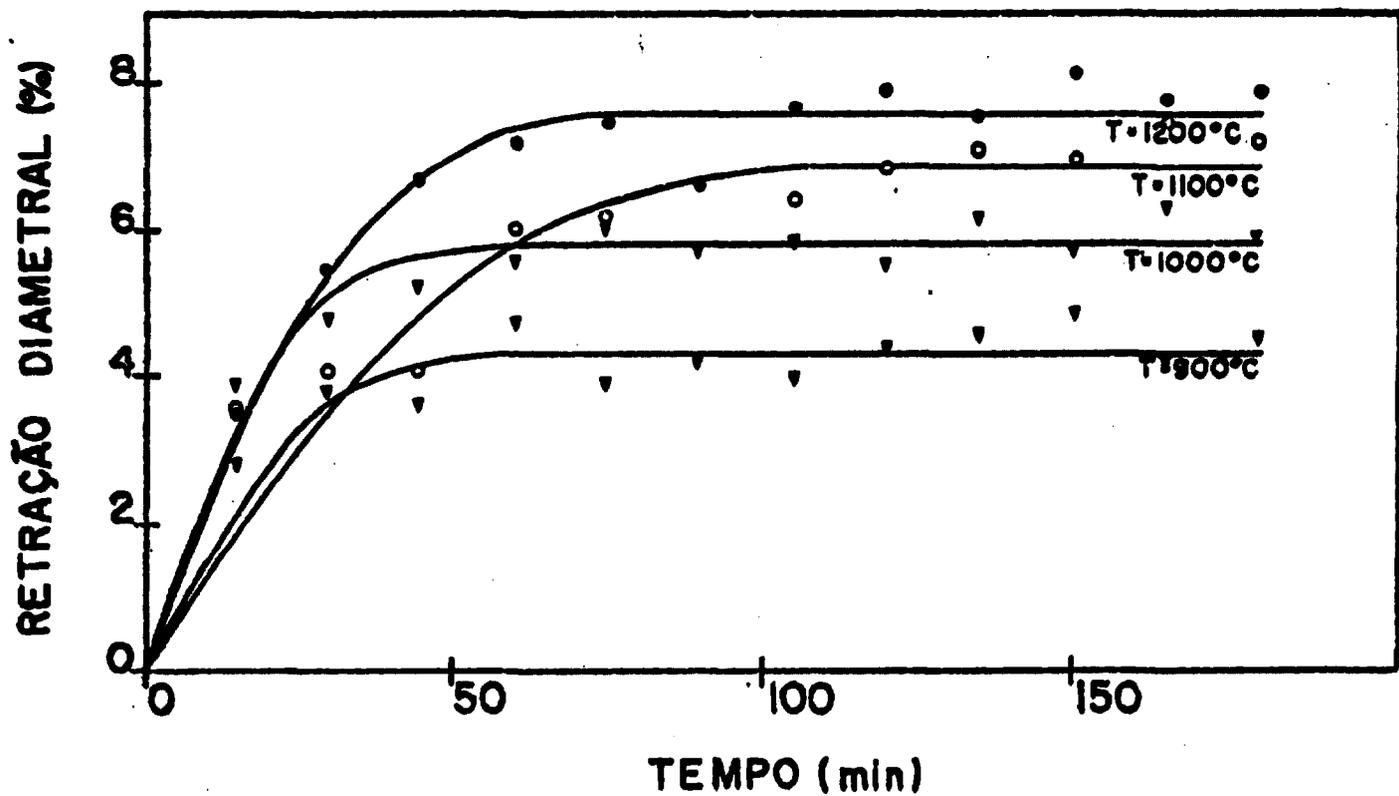


FIGURA III.7 - Retrações diametraes típicas de microesferas de U_3O_8 durante sinterização isotérmica, em função do tempo, até 3 horas; curvas ajustadas (SAS) para os dados experimentais plotados.

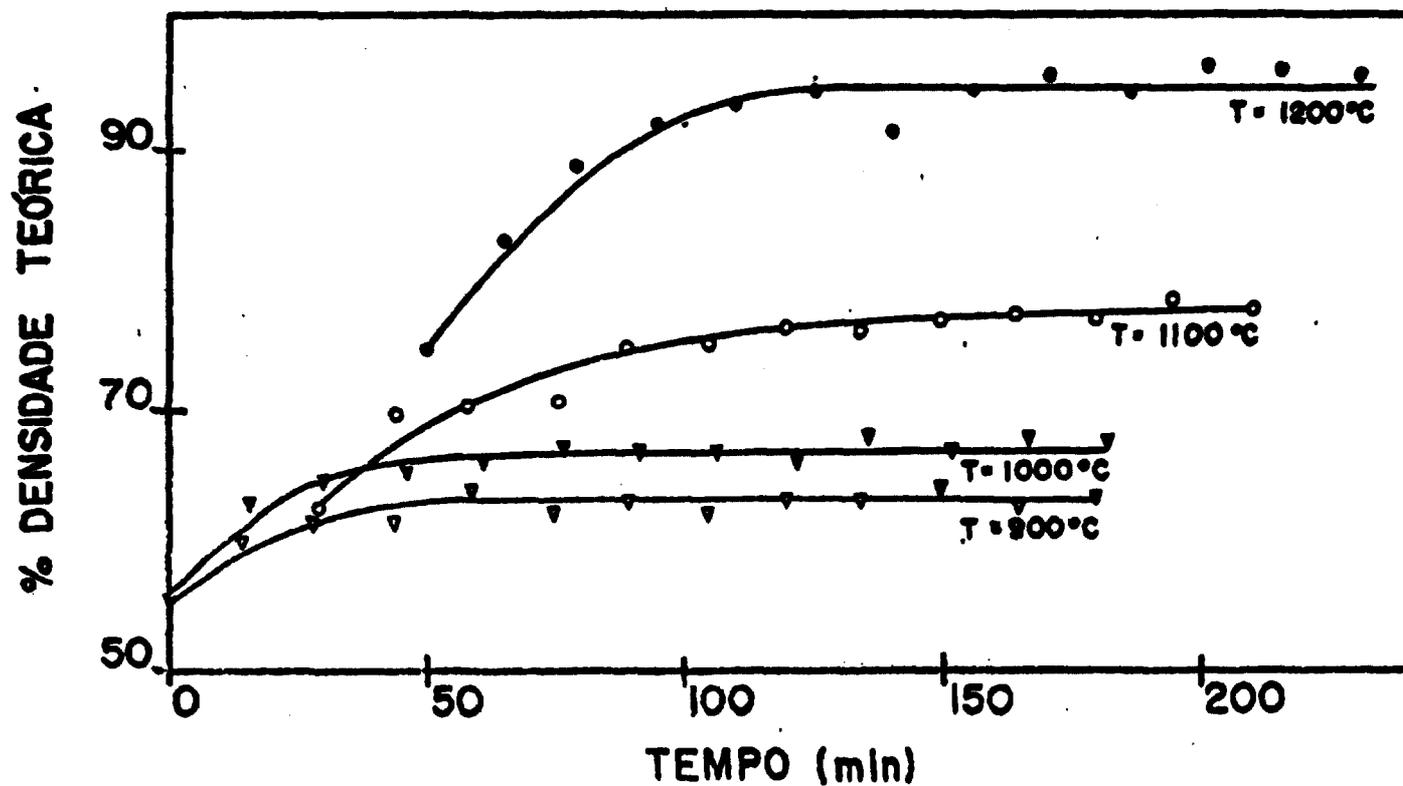


FIGURA III.8 - Densidades típicas, em % D.T., observadas durante a sinterização em função do tempo (máximo de 230 minutos). As curvas foram determinadas a partir daquelas constantes da figura III.7. Os dados plotados de forma descontínua são experimentais, obtidos pela medida do diâmetro D das microsferas no tempo t . Os valores de t correspondentes ao início das curvas foram calculados por (A.1) de forma que para $t = 0$ as densidades são iguais para as temperaturas consideradas.

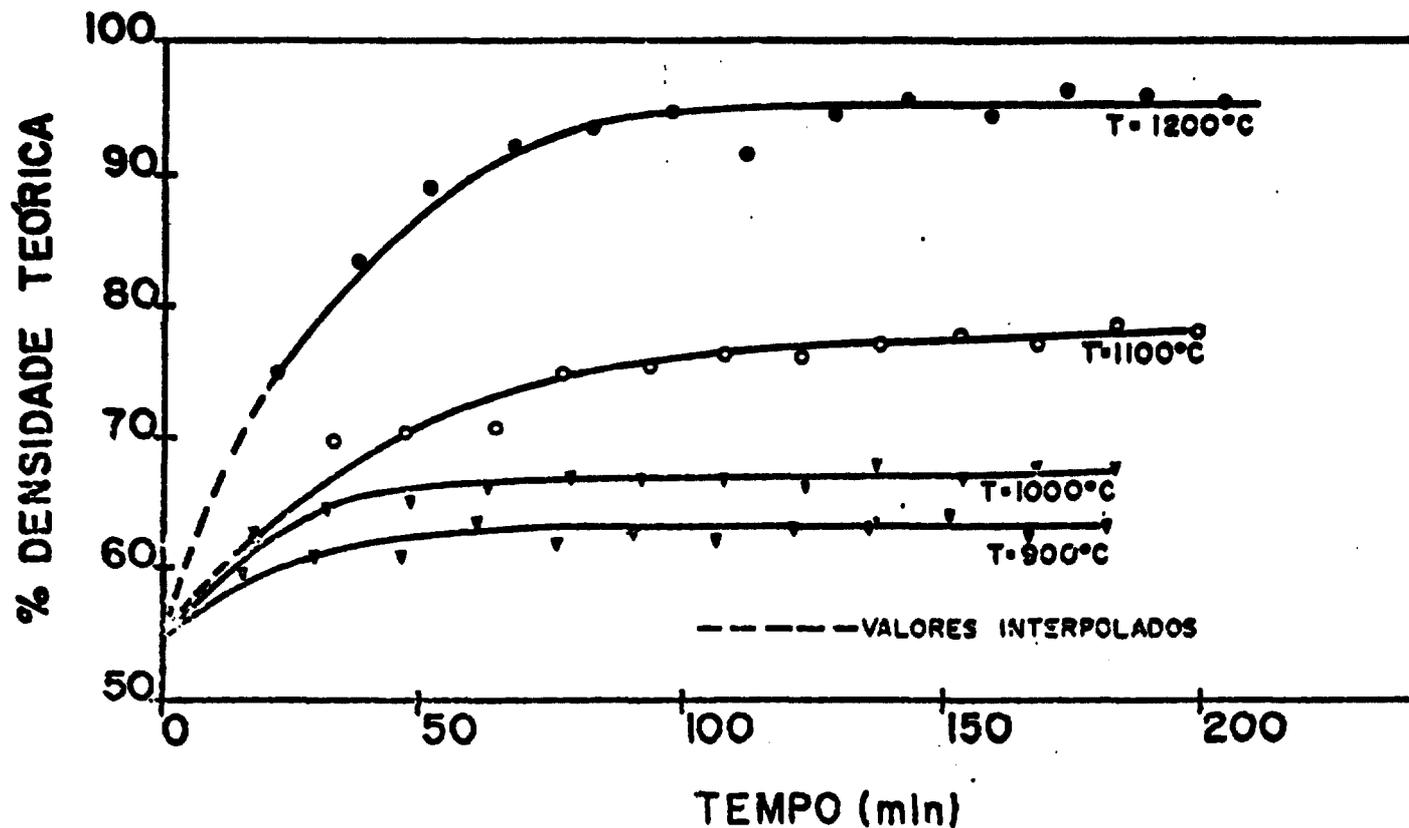


FIGURA III.9 - Densidades típicas, em % D.T., observadas durante sinterização, em função do tempo (máximo de 203 minutos). As curvas foram determinadas a partir de valores de retração diametral, conforme explicitado no Apêndice. Os pontos plotados independentemente das curvas são experimentais, obtidos pela medida do diâmetro D das microsferas no tempo t .

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
C.N.E.N.

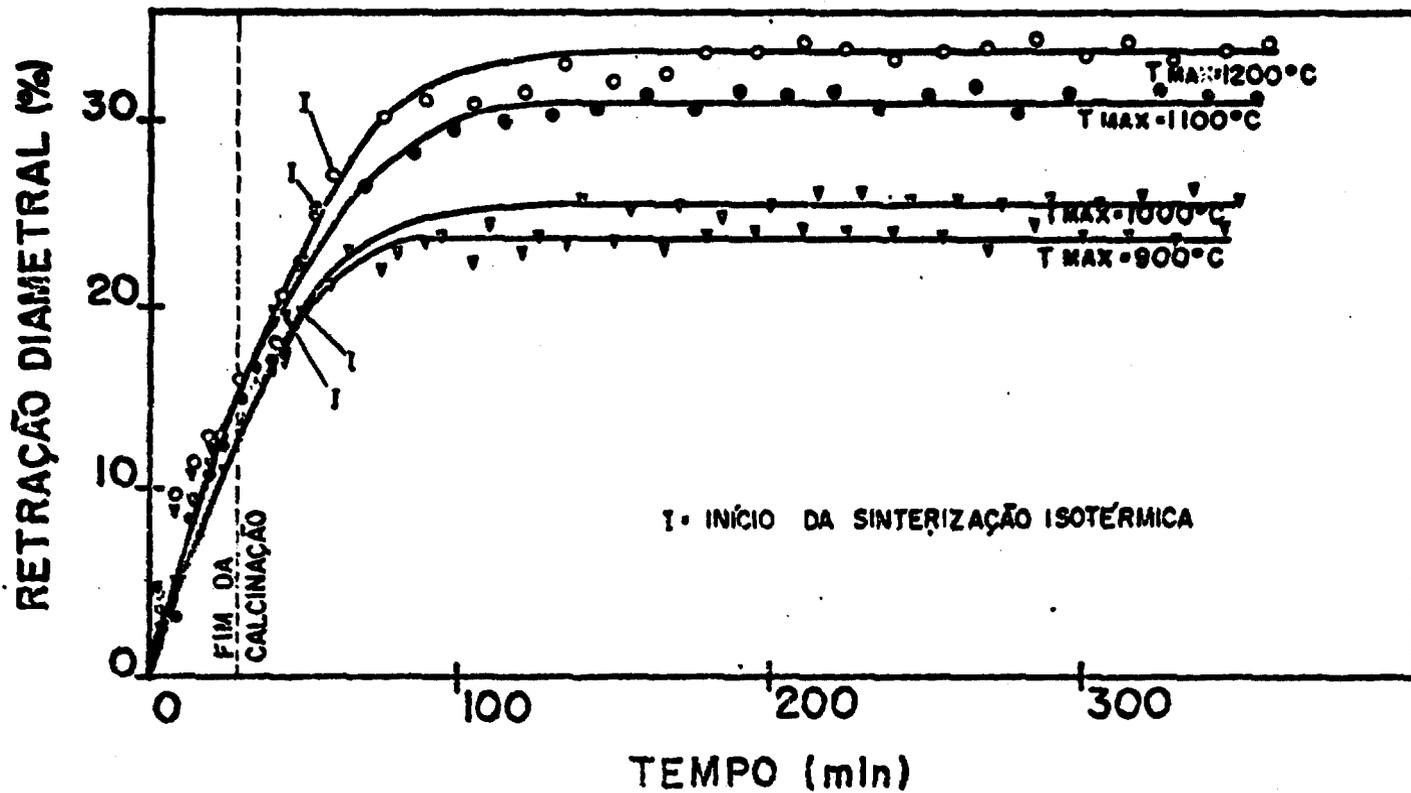


FIGURA III.10 - Retrações diametrais típicas observadas durante a calcinação e sinterização em função do tempo. Sinterização isotérmica desenvolvida em 5 horas; curvas ajustadas para os dados experimentais plotados.

As figuras III.11, III.12, III.13 e III.14 indicam as dispersões máximas de valores de retrações respectivamente para as temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C. Essas dispersões máximas variaram entre 3 e 3,5%. Essas figuras indicam que o valor médio das dispersões é de 1,5%, nas regiões assintóticas das curvas. Por conseguinte, o erro relativo médio na retração nessa região assintótica, é da ordem de 7% para a temperatura de 900°C, decrescendo para um valor da ordem de 4% para a temperatura de 1200°C.

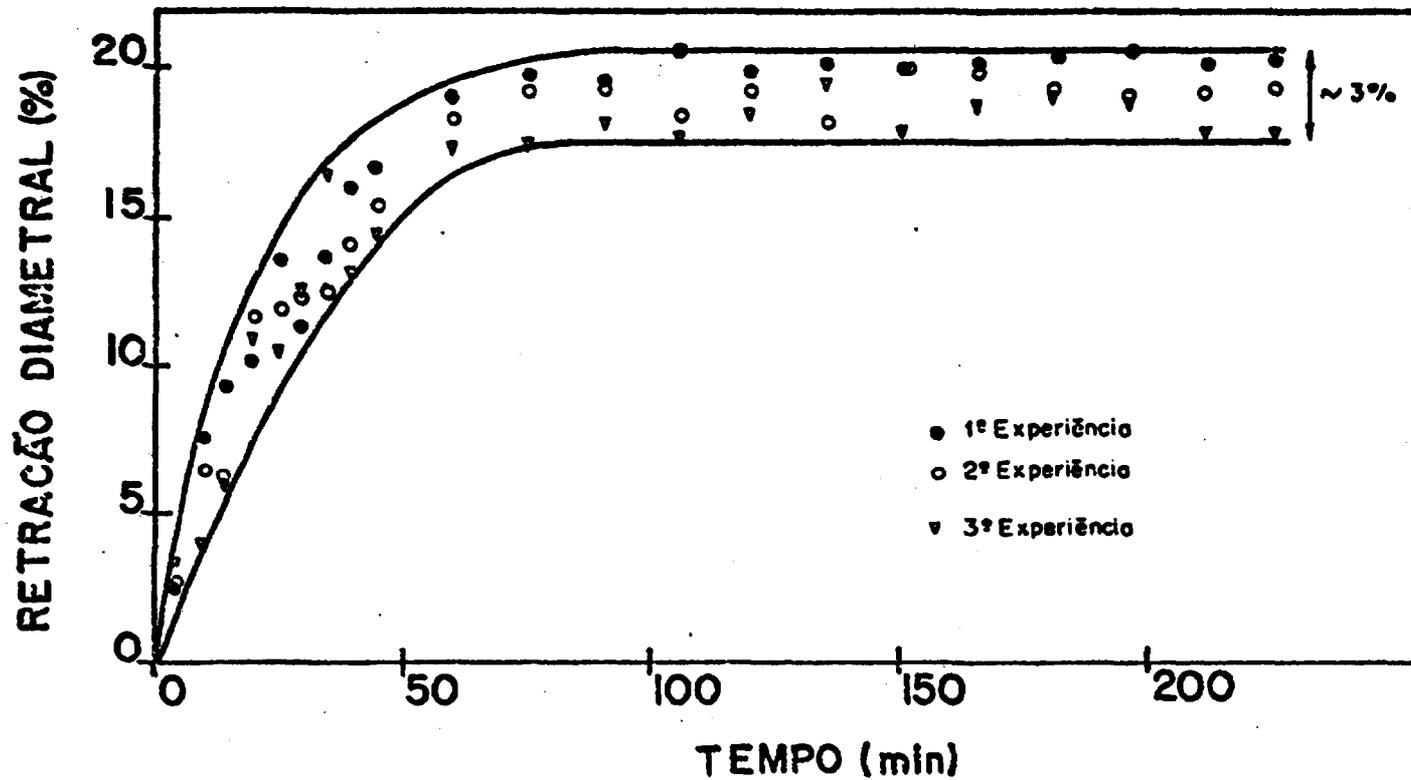


FIGURA III.11 - Retrações obtidas em 3 experiências realizadas nas mesmas condições, até a temperatura máxima de 900°C; a dispersão máxima é de 3%, na região assintótica.

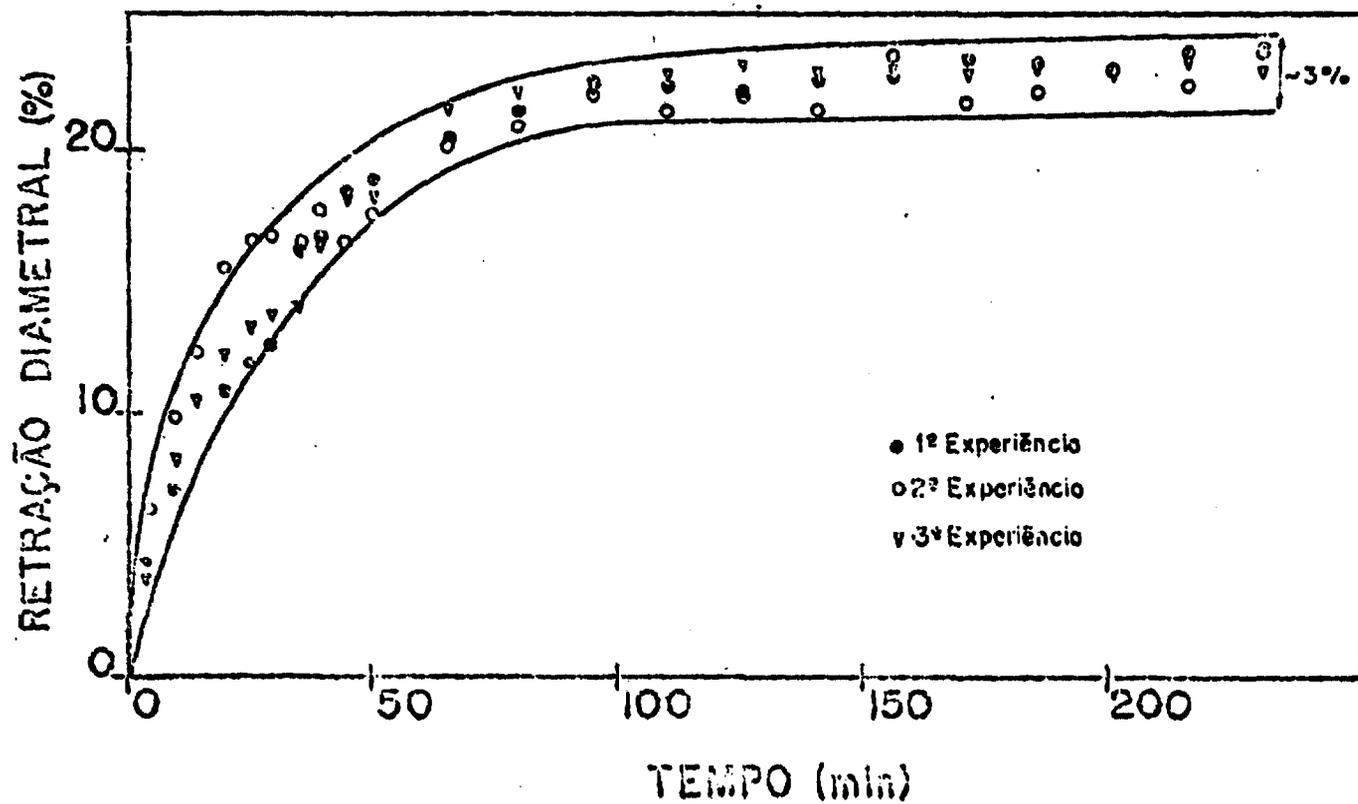


FIGURA III.12 - Retrações obtidas em 3 experiências realizadas nas mesmas condições, até a temperatura máxima de 1000°C ; a dispersão máxima na região assintótica é de 3 %.

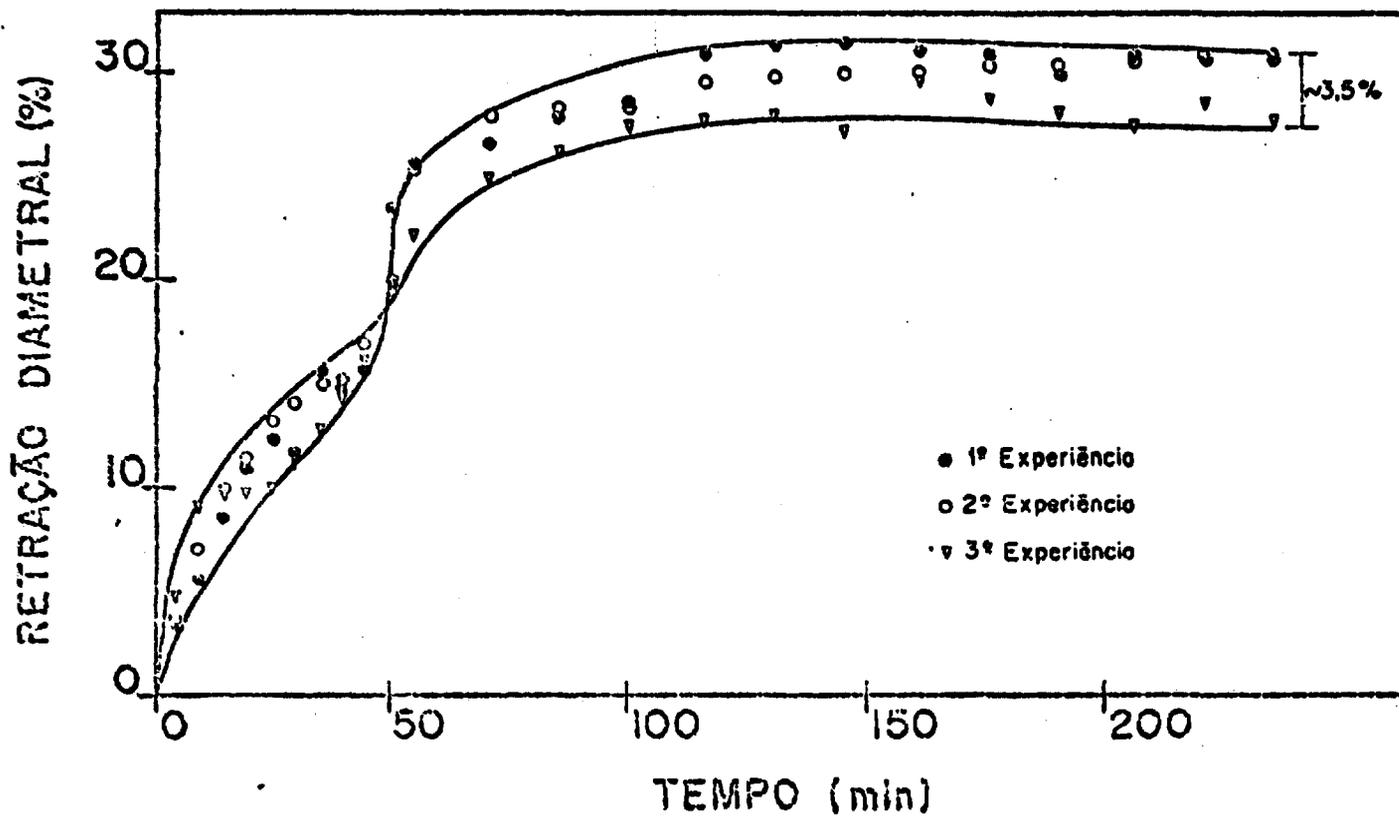


FIGURA III.13 - Retrações obtidas em 3 experiências realizadas nas mesmas condições, até a temperatura máxima de 1100°C; a dispersão máxima na região assintótica é de 3,5 %.

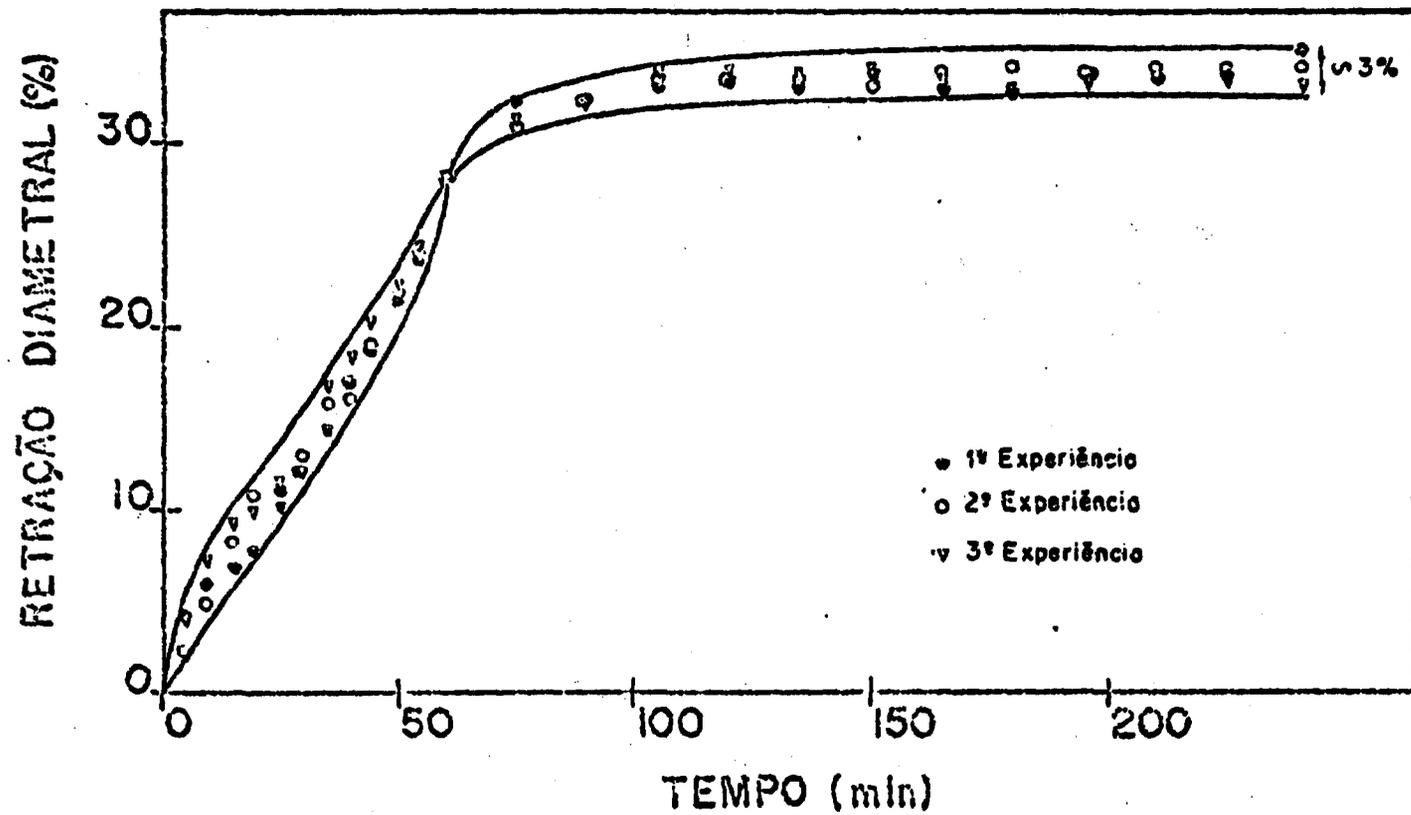


FIGURA III.14 - Retrações obtidas em 3 experiências realizadas nas mesmas condições, até a temperatura máxima de 1200°C; a dispersão máxima na região assintótica é de 3 %.

III.4. MICROSCOPIA

No presente trabalho fez-se uso da microscopia ótica para medir-se tamanho de grão, para a observação do aspecto visual (forma, cor, tamanho) da microesfera durante a calcinação e também após cada um dos três tratamentos térmicos: secagem, calcinação e sinterização.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a observação da forma e para a medida de tamanho de grão.

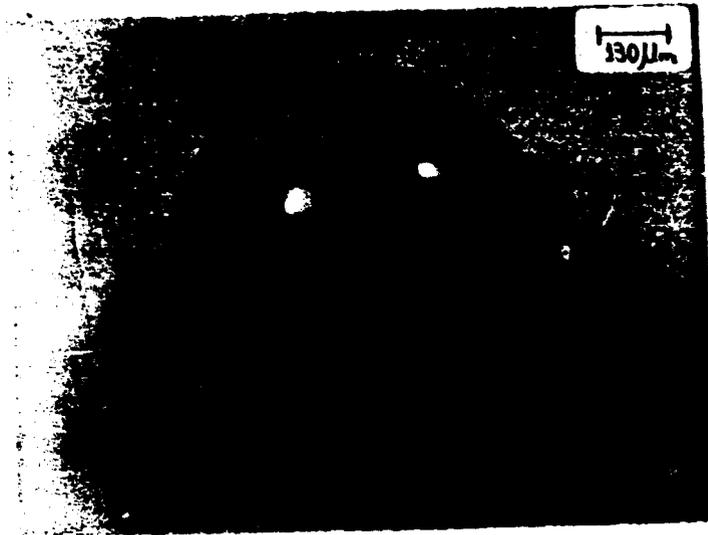
Na figura III.15 tem-se fotografias da microesfera B4 após cada um dos tratamentos térmicos. Pode-se observar a retração ocorrida devido aos processos de calcinação e sinterização.

A figura III.16 apresenta uma série de fotografias de uma microesfera desde o início ao término da calcinação.

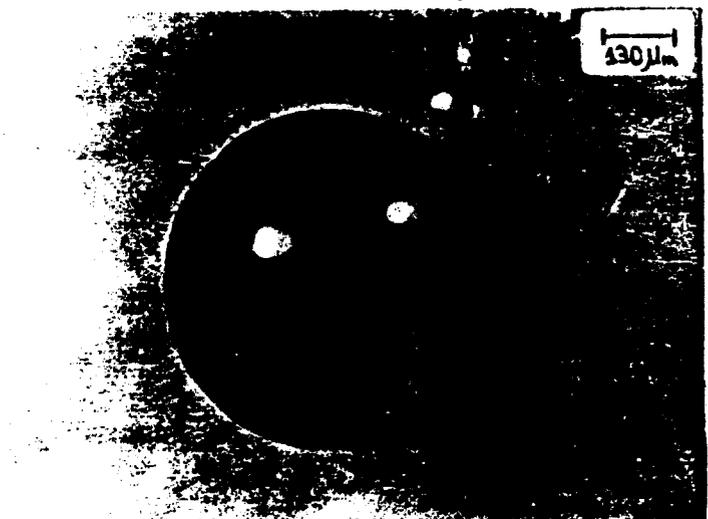
As figuras III.17 e III.18 mostram algumas das micrografias, obtidas por microscopia ótica, utilizadas nas medidas de tamanho de grão de microesferas sinterizadas a 1100°C e 1200°C da segunda série de experiências.

Por microscopia ótica o diâmetro médio de grão encontrado para microesferas sinterizadas a 1100°C foi $2,4\ \mu\text{m}$ e para as microesferas sinterizadas a 1200°C foi $3,0\ \mu\text{m}$.

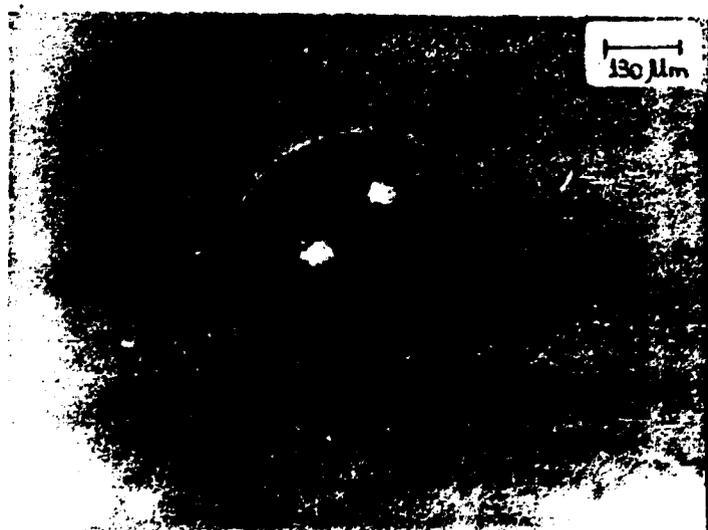
Nas figuras III.19, III.20, III.21 e III.22 pode-se observar algumas micrografias, obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, utilizadas nas medidas de tamanho de grão. Os diâmetros médios encontrados para as microesferas sinterizadas foram respectivamente $0,22\pm 0,1\ \mu\text{m}$, $0,42\pm 0,3\ \mu\text{m}$, $1,7\pm 0,1\ \mu\text{m}$ e $2,3\pm 0,3\ \mu\text{m}$, para 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C . Estes resultados estão apresentados na figura III.23.



(a)



(b)



(c)

FIGURA III.15 - Fotografias de uma microesfera após cada um dos tratamentos térmicos; (a) após secagem (b) após calcinação, (c) após sinterização.



(a)



(b)



(c)

FIGURA III.16 - Fotografias de uma microesfera durante o processo de calcinação.

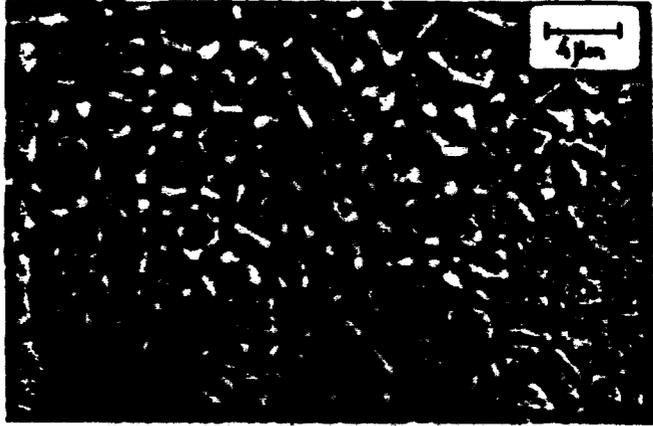


(d)

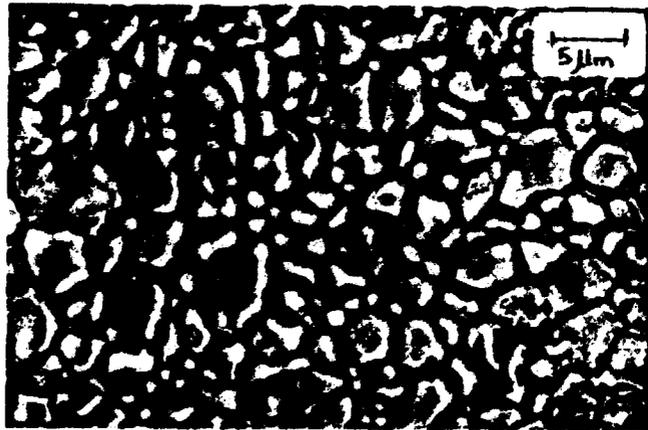


(e)

FIGURA III.16 - Fotografias de uma microesfera durante o processo de calcinação.



**FIGURA III.17 - Micrografia ótica de uma
microesfera sinterizada
a 1100°C (t=5 horas)**



**FIGURA III.18 - Micrografia ótica de uma
microesfera sinterizada
a 1200°C (t=5 horas)**

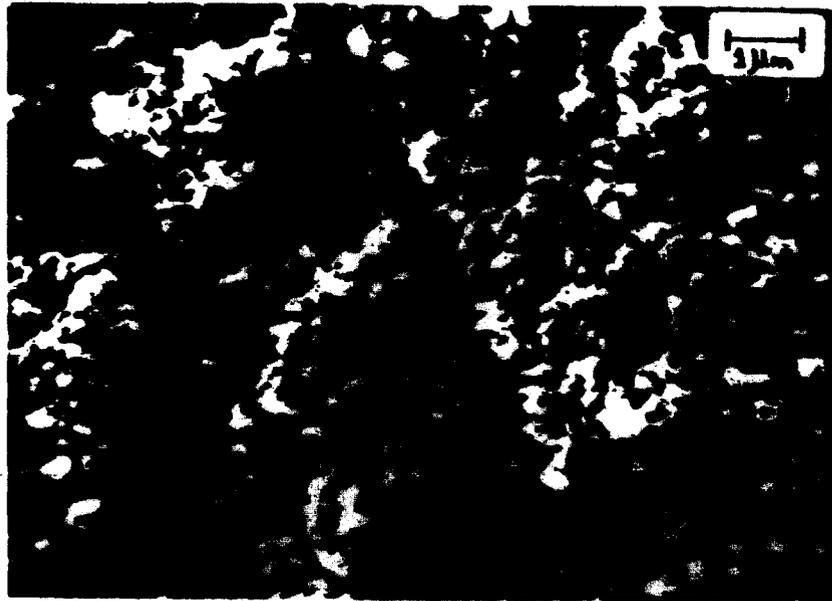


FIGURA III.19 - Micrografia eletrônica de uma microesfera sinterizada a 900°C (t=5 horas)

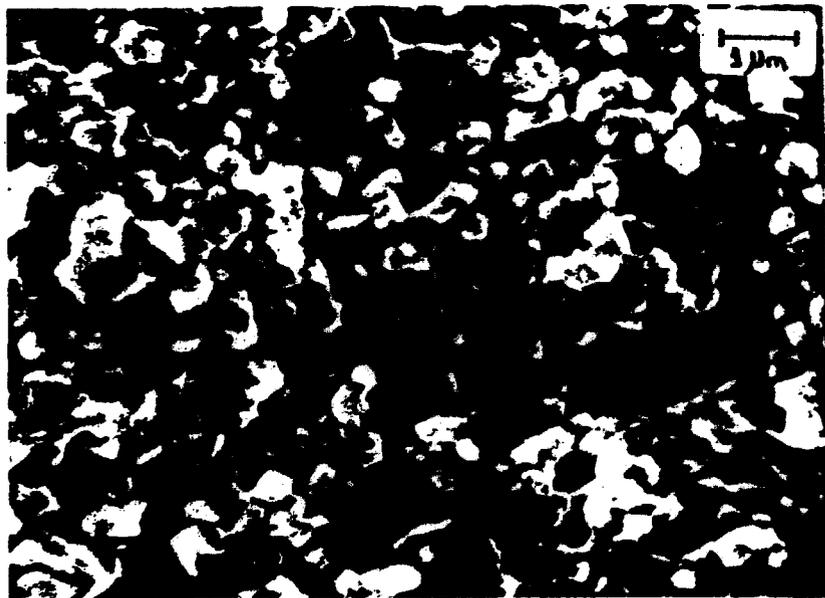


FIGURA III.20 - Micrografia eletrônica de uma microesfera sinterizada a 1000°C (t=5 horas)



FIGURA III.21 - Micrografia eletrônica de uma microesfera sinterizada a 1100°C ($t=5$ horas).



FIGURA III.22 - Micrografia eletrônica de uma microesfera sinterizada a 3200°C ($t=5$ horas).

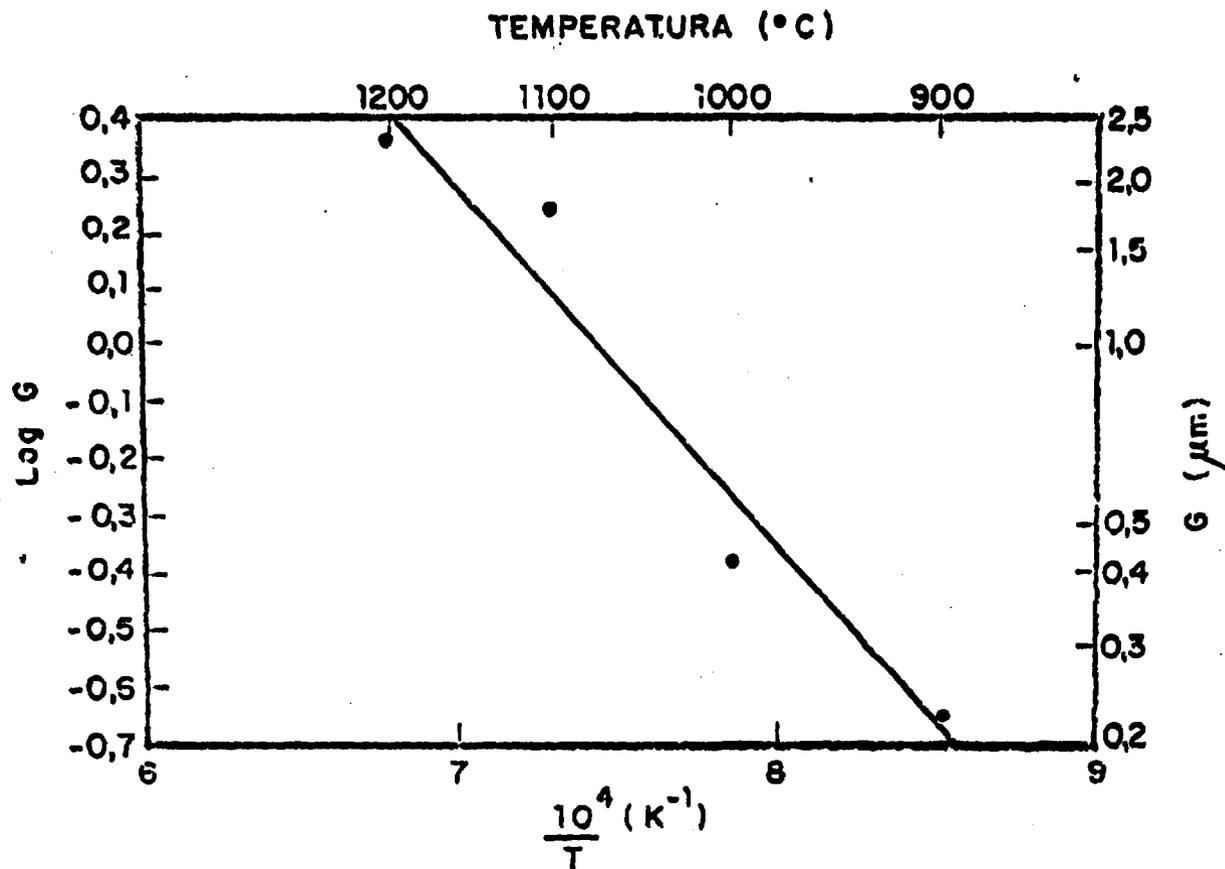


FIGURA III.23 - Diâmetro dos grãos de microesferas sinterizadas a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C, por 5 horas.

IV. DISCUSSÃO

IV.1. TERMOGRAVIMETRIA

A figura III.16 apresenta uma série de fotografias sendo que a primeira foi obtida antes e as demais durante o processo de calcinação de uma microesfera de DUA típica, utilizada neste trabalho. Estas fotografias serão relacionadas com as curvas termogravimétricas, TG, e termogravimétrica derivada, DTG, da decomposição térmica do DUA durante a calcinação, apresentadas na figura III.1.

Para a termogravimetria as microesferas não foram submetidas a processo de secagem, podendo-se observar portanto, um pico relativamente grande entre 20°C e 95°C indicando que houve liberação da água livre absorvida pelo material⁽¹⁶⁾. A microesfera passa, neste caso, de um amarelo vivo (figura III.16.a) a um amarelo mais escuro.

Nota-se também a ocorrência de um pico menor entre 95°C e 200°C que corresponde à liberação de água de cristalização. Do amarelo escuro a microesfera passa a apresentar uma coloração alaranjada (figura III.16.b).

Na faixa de temperatura de 200°C a 310°C ocorre a decomposição do nitrato de amônio (NH_4NO_3) ocluído, com liberação de NH_3 , NO e NO_2 . Para a temperatura de 300°C, ao ar, o diuranato de amônio decompõe-se em UO_3 (figura III.1) e a microesfera é marrom clara, como mostra a figura III.16.c. Pode-se observar, porém, que entre 310°C e 420°C ocorre uma pequena perda de massa devida à liberação de resíduos de amônia retidos no UO_3 . Na temperatura de 400°C a microesfera apresenta uma

coloração entre o marrom claro e o marrom escuro.

Entre 420°C e 520°C não foi observada variação de massa na curva TG, indicando uma fase estável nesta faixa de temperatura, podendo corresponder ao UO_3 ou a uma mistura de ôxidos. A microesfera apresenta uma coloração marrom escura (figura III.16.d).

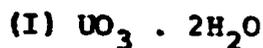
Observou-se, entre 520°C e 600°C, um pico relativamente grande que está associado à decomposição do UO_3 a U_3O_8 com liberação de oxigênio. A microesfera adquire uma coloração preta característica do U_3O_8 a partir de 600°C, como mostra a figura III.16.e.

IV.2. DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Como foi dito anteriormente, o DUA é um composto de natureza complexa, não-estequiométrico, podendo-se aceitar uma fórmula geral do tipo $nUO_3 \cdot mNH_3 \cdot pH_2O$, já que a fórmula $(NH_4)_2U_2O_7$ não é adequada para representar o DUA⁽¹⁶⁾.

Cordfunke⁽³⁴⁾ estudou o sistema ternário $NH_3-UO_3-H_2O$, em soluções aquosas, tendo sido identificadas, para este sistema, quatro fases sólidas, cujas estruturas cristalinas e parâmetros de rede foram determinados por Debets e Loopstra⁽³⁵⁾.

A seguir temos as quatro fases sólidas com as respectivas estruturas cristalinas e parâmetros de rede:

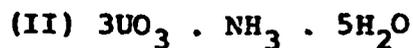


estrutura ortorrômbica

$$a = 13,977 \pm 0,004\overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 16,696 \pm 0,004\overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 14,672 \pm 0,004\overset{\circ}{\text{Å}}$$



estrutura ortorrômbica

$$a = 7,220 \pm 0,003\overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 12,198 \pm 0,003\overset{\circ}{\text{Å}}$$

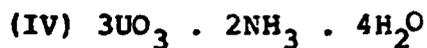
$$c = 15,072 \pm 0,004\overset{\circ}{\text{Å}}$$



estrutura hexagonal

$$a = 14,087 \pm 0,004\overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 14,494 \pm 0,005\overset{\circ}{\text{Å}}$$



estrutura hexagonal

$$a = 4,031 \pm 0,004\overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 14,58 \pm 0,01\overset{\circ}{\text{Å}}$$

As microesferas de DUA utilizadas neste trabalho possuem estrutura hexagonal, pois a composição encontrada foi $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (conforme item III.2) e os parâmetros de rede determinados são bastante próximos aos encontrados na referência (35).

IV.3. RETRAÇÃO EM ESTÁGIO QUENTE

Embora as microesferas de DUA tenham sido submetidas à secagem antes do processo de calcinação a fim de minimizar a ruptura das mesmas, fez-se necessário um aquecimento relativamente lento ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) já que o aquecimento rápido causa tensões no material⁽¹⁵⁾, podendo provocar o aparecimento de trincas e afetar as medidas de retração.

A retração das microesferas no processo de calcinação é bem superior à observada no processo de sinterização (figuras III.6 e III.7).

A figura III.6 apresenta as retrações diametrais das microesferas durante o processo de calcinação do DUA e sinterização do U_3O_8 para as temperaturas de 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C que corresponde respectivamente, às microesferas A1, A2, A3 e A4. O tempo de sinterização para essa série de experiências foi de 3 horas sendo que nessa figura está-se representando todo o ciclo térmico empregado.

Para 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C , observaram-se respectivamente retrações máximas de aproximadamente 20%, 23%, 31% e 35%.

Essas curvas tem, no que se refere à sinterização, as características gerais descritas na literatura⁽²³⁾ com inclinação maior no início e valores finais de retração crescentes com a temperatura. É patente também que as curvas tem um comportamento assintótico, tendendo para um valor máximo inferior aquele correspondente à densidade teórica. Este tipo de evolução da sinterização é encontrado na literatura, por exemplo na sin

terização de UC_2 tipo MCW⁽³⁶⁾.

A figura III.8 apresenta curvas da densidade do U_3O_8 , expressas em termos da densidade teórica do U_3O_8 , em função do tempo de sinterização.

Com o intuito de referir os valores de densidade a um único valor de densidade inicial no tempo inicial $t = 0$, de terminou-se uma correção Δt para a origem das curvas. Para isso, admitiu-se que os valores de retrações pudessem ser de terminados por meio da fórmula [A.1] (conforme Apêndice). Pode-se observar que as densidade finais ultrapassam 90% D.T. somente para a temperatura de $1200^\circ C$ e tempos superiores a 80 minutos. A observação das curvas da figura III.8 demonstra todavia que há superposição das mesmas, para os estágios iniciais de sinterização. No sentido de resolver esse comportamento incongruente, procedeu-se a um estudo estatístico envolvendo diferenças finitas, conforme detalhado no Apêndice. Concluiu-se que a fórmula [A.1], obtida pela aplicação do SAS, não correspondia ao melhor ajuste dos dados disponíveis. Mediante o uso de algoritmo apresentado por Davis⁽³⁷⁾ foi possível derivar parâmetros para fórmulas mais precisas (baseadas na equação de Gompertz modificada), as quais permitiram calcular por intermédio da fórmula [A.2], valores de Δt que eliminaram a incongruência mencionada acima. A figura III.9 apresenta as curvas assim corrigidas, envolvendo uma translação daquelas constantes da figura III.8, na direção do eixo das ordenadas. Dessa figura conclui-se que densidades de 95% D.T. podem ser atingidas por sinterização isotérmica a $1200^\circ C$ para tempos da ordem de 90 minutos. Este resultado tem particular

importância tecnológica no contexto de produção de partículas de U_3O_8 com alta densidade (95%) necessárias, por exemplo, para a produção de dispersões $U_3O_8 + Al$ utilizados na compactação de núcleos destinados a combustíveis nucleares tipo placa.

As curvas obtidas com os dados da segunda série de experiências (série B) apresentam um comportamento semelhante às obtidas na primeira série (série A). Levando-se em conta a figura III.10, que apresenta a retração diametral das microesferas durante o processo de calcinação do DUA e sinterização do U_3O_8 observou-se, para um tempo igual a 5 horas e para as temperaturas de $900^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$ e $1200^{\circ}C$ (amostras B1, B2, B3 e B4), as retrações máximas de aproximadamente 24%, 26%, 32% e 34%, respectivamente. Esses valores são bastante próximos aos correspondentes na figura III.6.

Considerando-se que as dispersões máximas das retrações (conforme item III.3.2), são da ordem de 3%, pode-se concluir que as retrações observadas para a série B são aproximadamente iguais aquelas correspondentes a série A. Por essa razão, não são aqui apresentados gráficos de densidade x tempo para a série B, uma vez que os valores de densidades seriam calculados a partir de valores de retrações.

Embora não tenha sido encontrado na literatura dados para avaliar os resultados obtidos neste trabalho pode-se citar, para fins comparativos, as referências (15) e (38) cujos dados encontram-se na tabela 15.

A seguinte fórmula semi-empírica permite calcular os valores de densidades com afastamentos médios da ordem de 1 a

TABELA 16- Comparação de retrações determinadas no presente trabalho com aquelas registradas na literatura.

MATERIAL	FORMA DA AMOSTRA	TÉCNICA UTILIZADA	T(°C)	t(min)	AMBIENTE	RETRAÇÃO LINEAR ANUAL (%)	RETRAÇÃO DIAMETRAL	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA
U ₃ O ₈	Pastilha	Dilatometria	900	180	AR	7,6	-	(38)
			900	300	AR	8,3		
U ₃ O ₈	Microesfera	Estágio quente 1350	900	180	AR		4,0	PRESENTE TRABALHO
			900	300	AR	-	6,0	
U ₃ O ₈	Pastilha	Dilatometria	1000	180	AR	11,7	-	(38)
			1000	300	AR	11,9		
U ₃ O ₈	Microesfera	Estágio quente 1350	1000	180	AR	-	6,0	PRESENTE TRABALHO
			1000	300	AR		7,0	
UO ₂	Microesfera	Estágio quente	1061	30	H ₂	-	12	(15)
DUA U ₃ O ₈	Microesfera	Estágio quente 1350	T.A. ⇒ 1000	180	AR	-	n 23	PRESENTE TRABALHO
				300	AR		n 26	
DUA UO ₂	Microesfera	Estágio quente	T.A. ⇒ 1000	35	Argônio + 10 V/O H ₂	-	n 26	(15)

2% em relação aos valores experimentais (Apêndice).

$$f = f_0 + k_1(k_2)^{k_3 t}$$

sendo f em % D.T. $f_0 = 55,20$ % D.T.; para $t_{\max} = 3$ horas
(valor assintótico de f).

TABELA 15 - Valores das constantes k_1 , k_2 e k_3 para as equações de Gompertz.

T ($^{\circ}\text{C}$)	k_1	k_2	k_3	Validade
900	7,64	0,1410	0,9258	$t \rightarrow 0$ min
1000	11,87	0,08529	0,9416	$t \rightarrow 2$ min
1100	22,94	0,2288	0,9718	$t \rightarrow 17$ min
1200	40,38	0,2906	0,9701	$t \rightarrow 23$ min

Foram determinados coeficientes de correlação típicos variando entre 0,8 e 0,9.

Conforme apresentado no Apêndice, derivaram-se outras fórmulas semi-empíricas tanto para valores de retração quanto de densidade. Os menores afastamentos médios foram obtidos com fórmulas do tipo acima (fórmula de Gompertz modificada).

IV.4. MICROESTRUTURAS E TAMANHOS DE GRÃO

Como foi visto no capítulo anterior, os diâmetros médios dos grãos, obtidos tanto por microscopia ótica como de

varredura, foram maiores, quanto maior a temperatura do ensaio.

As micrografias eletrônicas correspondentes a 900°C e 1000°C mostram considerável porosidade intergranular, resultado este coerente com os valores de densidade de aproximadamente 62 e 65%, respectivamente, apresentadas na figura III.8.

Não tendo sido encontrados na literatura estudos aprofundados de microestrutura de U_3O_8 sinterizado, cabe somente aqui uma comparação com microestrutura de UO_2 , descritas por exemplo na referência (36). Nesse sentido, as microestruturas correspondentes a 1100°C e 1200°C (figuras III.21 e III.22) são tão homogêneas quanto aquelas apresentadas por Padden e Belle⁽³⁶⁾ na referência citada anteriormente. Não são observadas porosidades intergranulares apreciáveis coerentemente com os valores de densidades respectivamente de 77 e 95% ρ_t .

A evolução do tamanho de grão G com a temperatura (tempo de 5 horas), apresentada na figura III.23, pode ser descrita por uma equação da forma $G = A^{-Q/RT}$ (referência 39) ou $\log G = \log A - \frac{Q}{RT} 0,434$. A análise estatística dos dados disponíveis permite concluir que a regressão linear corresponde um coeficiente de correlação de 0,975. A fórmula, uma vez determinados os coeficientes pelo método usual de mínimos quadrados⁽⁴⁰⁾ é a seguinte:

$$\log G = (6000 \pm 1000) 1/T + (4,8 \pm 0,8)$$

De acordo com Anderson et al⁽⁴¹⁾ para tempos longos o tamanho médio de grão cresce com o tempo de acordo com a fórmula $G = \alpha t^n$, em que α é uma constante de temperatura e n tem

um valor médio de aproximadamente 0,4. É pois possível determi-
nar α uma vez conhecido G para uma determinada temperatura. Tal
não foi feito neste trabalho devido ao fato de se ter apenas
um valor representativo de G em função da temperatura.

V. CONCLUSÕES

1. A técnica utilizada no estudo da cinética de sinterização de microesferas de U_3O_8 mostrou-se satisfatória para a determinação de fórmulas semi-empíricas descritivas da densificação em função do tempo, com desvios em relação aos dados experimentais de 1 a 2%.
2. A equação de Gompertz modificada $\rho = \rho_0 + k_1 (k_2)^{k_3 t}$, corresponde a desvios em relação aos dados experimentais menores que aqueles associados a equação exponencial $\rho = \rho_0 + k_1^{-t}$, conforme verificado pela análise de diferenças finitas.
3. Para o intervalo de temperaturas 900°C - 1200°C e tempos de até 5 horas, os valores das constantes k_1 , k_2 e k_3 para a equação de Gompertz modificada são as seguintes:

T °C	k_1	k_2	k_3	Validade
900	7,64	0,1410	0,9258	$t \geq 0$ min
1000	11,87	0,08529	0,9416	$t \geq 2$ min
1100	22,94	0,2288	0,9718	$t > 17$ min
1200	40,38	0,2906	0,9701	$t > 23$ min

O coeficiente de correlação típico está entre 0,8 e 0,9.

4. As curvas de retração correspondentes a sinterização de microesferas tendem a valores assintóticos, inferiores à densidade teórica do U_3O_8 .

5. A evolução do tamanho de grão com a temperatura, para sinterização em 5 horas satisfaz a relação:

$$\log G = (6000 \pm 1000) 1/T + (4,8 \pm 0,8)$$

com G em μm ; T em $^{\circ}\text{C}$

6. Foram determinadas curvas, apresentadas nas figuras III.6 e III.10, de retração durante calcinação e sinterização de microesferas de U_3O_8 , ajustadas aos dados experimentais, utilizando procedimentos de regressão apresentados no "Statistical Analysis System".-SAS .
7. As medidas de retração em estágio quente acoplado a microscópio ótico, permitiram a observação constante do aspecto visual das amostras, podendo-se constatar, por exemplo, o aparecimento de trincas e mudanças de cor durante o processo de calcinação.
8. Densidades na faixa de 95%-97% D.T. foram alcançadas a 1200°C para tempos da ordem de 90 minutos.
9. As densidades determinadas a partir das retrações observadas por microscopia ótica tem erros da ordem de 10 a 13%.
10. Difractometria de raio-X demonstrou que o DUA inicialmente constituinte das microesferas tem estrutura hexagonal.

11. Termogravimetria do material utilizado nas microesfe - ras demonstrou que há perda considerável de água até 200°C, liberação acentuada de O₂ a 570°C, estando o ma terial reduzido a U₃O₈ a 600°C.
12. A análise feita por microscopia ótica e eletrônica (var redura) demonstrou que as microestruturas do U₃O₈ sin terizado a 1100°C e a 1200°C são homogêneas, quando con frontadas com microestruturas de UO₂ sinterizado até o mesmo nível de porcentagem da densidade teórica.

VI. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. A variação do tamanho de grão com t , para valores de tempos inferiores aqueles correspondentes à região assintôtica da curva de densidades, pode ser determinada por meio de micrografias correspondentes às fases iniciais da sinterização.
2. As características microestruturais obtidas por microscopia eletrônica de varredura podem permitir apenas uma avaliação preliminar da natureza das porosidades presentes no material sinterizado. A microscopia eletrônica de maior resolução permitiria caracterizar amplamente a morfologia de poros intragranulares, conduzindo ainda a determinação de sua concentração.
3. Por meio de porosimetria de mercúrio seria possível determinar os valores relativos de porosidades abertas e fechadas.
4. Uma configuração de cadinho + amostra mais uniforme nas diversas experiências poderá conduzir a maior reprodutibilidade de resultados, principalmente no que se refere à variação de temperaturas.
5. Os mecanismos de sinterização correspondentes aos estágios intermediários e final do processo poderão ser determinados por meio de uma correlação entre dados de cinética de retração e características da microestrutura de poros correspondentes a diferentes tempos e temperaturas.

6. A influência da pressão parcial de oxigênio na cinética de sinterização pode ser avaliada em caracter inicial usando 100% de oxigênio em vez de ar, no estágio quente.

APÊNDICE

1. PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DE CURVAS AJUSTADAS AOS DADOS EXPERIMENTAIS

1.1. "SAS"

Utilizando o "SAS" e o computador central IBM do IPEN foram feitas determinações de curvas adotando como referência uma equação da forma

$$R_t = R_L [1 - k_3^{-(k_4^t - 1)}]$$

sendo:

R_L = retração limite

R_t = retração no tempo t

O processo exige sucessivas iterações e em geral converge de forma satisfatória para valores de R_L , k_3 e k_4 que dão desvios da ordem de 1 a 2% em relação aos valores experimentais.

Todas as curvas de retração foram inicialmente determinadas dessa maneira. Apenas a curva correspondente a 1100°C, 3 horas, teve de ser revista para o traçado da figura III.9.

O anexo A.1 é um exemplo típico de cálculo executado pelo procedimento acima descrito.

1.2. ALGORITMO DE GOMPERTZ

Conforme apresentado na referência (37), os dados exper

ANEXO A.1

SAS

17:44 THURSDAY, FEBRUARY 7, 198

OBS	T	R	RE	PER
1	0	7.00	0.0000	0.0000
2	5	4.24	0.6133	3.6261
3	10	5.94	3.0741	6.6655
4	15	11.56	1.7555	9.7605
5	20	12.90	0.5534	12.3466
6	25	12.93	-1.7271	14.6271
7	30	15.83	-0.8715	16.7319
8	35	15.51	-3.0559	18.5654
9	40	18.07	-2.1432	20.2134
10	45	20.90	-0.8860	21.6860
11	50	27.37	-0.6314	23.0014
12	55	24.76	0.5833	24.1167
13	60	27.78	3.0533	25.2267
14	75	30.16	2.4062	27.7116
15	90	31.21	1.6572	29.5227
16	105	30.74	0.1029	31.6371
17	120	31.60	-0.1531	31.7521
18	135	32.95	0.5826	32.4064
19	150	31.95	-0.0823	32.6723
20	165	34.61	-0.5440	33.2046
21	180	33.76	0.3384	33.4416
22	195	33.76	0.1654	33.6166
23	210	34.26	0.5289	33.7311
24	225	33.94	0.1229	33.8171
25	240	33.15	-0.7284	33.8384
26	255	33.69	-0.2711	33.5221
27	270	33.90	-0.2533	33.5333
28	285	34.34	0.3645	33.5355
29	300	33.95	-0.5014	33.5514
30	315	34.18	0.1773	34.0027
31	330	33.15	-0.6204	34.0166
32	345	33.72	-0.2565	34.0166
33	360	34.24	0.2154	34.0166

rimentais de densidade foram ajustados de forma a satisfazer a equação de Gompertz modificada

$$y = \alpha + ab^{c^x}$$

O procedimento de cálculo é descrito na referência citada e foi programado para processamento em computadores de pequeno porte (por exemplo, Sharp PC-1211/RP).

A forma tabular seguinte é típica do desenvolvimento do cálculo.

TABELA 17 - Determinação de % ρ_t e desvios, para $T = 1200^\circ\text{C}$ e $t = 3$ horas - Algoritmo de Gompertz.

t min	t _{corr.} min	% ρ_t exper.	% f_t calc.	Desvio
	8.1		70,55	
0	23	74,58	77,06	-2,48
15	38	82,90	82,56	-0,34
30	53	88,30	86,74	+1,56
45	68	91,84	89,72	+2,12
60	83	93,24	91,75	+1,49
75	98	94,17	93,11	+1,06
90	113	91,36	93,99	-2,63
105	128	94,67	94,56	+0,11
120	143	95,37	94,93	+0,44
135	158	94,32	95,17	-0,85
150	173	96,13	95,31	+0,82
165	188	95,02	95,41	-0,39
180	203	95,42	95,47	-0,05

As equações de Gompertz modificadas para os valores de densidades estão apresentadas em IV.3.

1.3. EQUAÇÕES EXPONENCIAIS

As equações do tipo $\rho = \rho_L (1 - k^{-t}) + \rho_0$, com ρ_L = densidade limite e ρ_0 = densidade inicial tem k e ρ_L determinados por procedimentos mais expeditos que nos dois casos anteriores. A transformação logarítmica conduz a uma equação linear cujos coeficientes podem ser determinados por uma regressão bastante simples⁽⁴⁰⁾. Todavia, a aplicação do "SAS" nesse caso conduziu a resíduos muito maiores que nos casos 1.1 e 1.2. Esse procedimento foi, no entanto, adotado para o cálculo de Δt (correção de tempo para densidades iniciais iguais), como apresentado adiante.

A aplicação do método das diferenças finitas⁽⁴²⁾ indica que efetivamente as equações de Gompertz satisfazem mais adequadamente que as exponenciais aos critérios de melhor ajuste.

Para Gompertz $\Delta \log_{10} \Delta \log_{10} y = \text{cte.}$

Para equação exponencial $\Delta \log \Delta y = \text{cte.}$

Os gráficos seguintes correspondem a valores de funções das diferenças finitas plotadas em função de número de intervalos de tempo padrão, com os respectivos coeficientes de correlação.

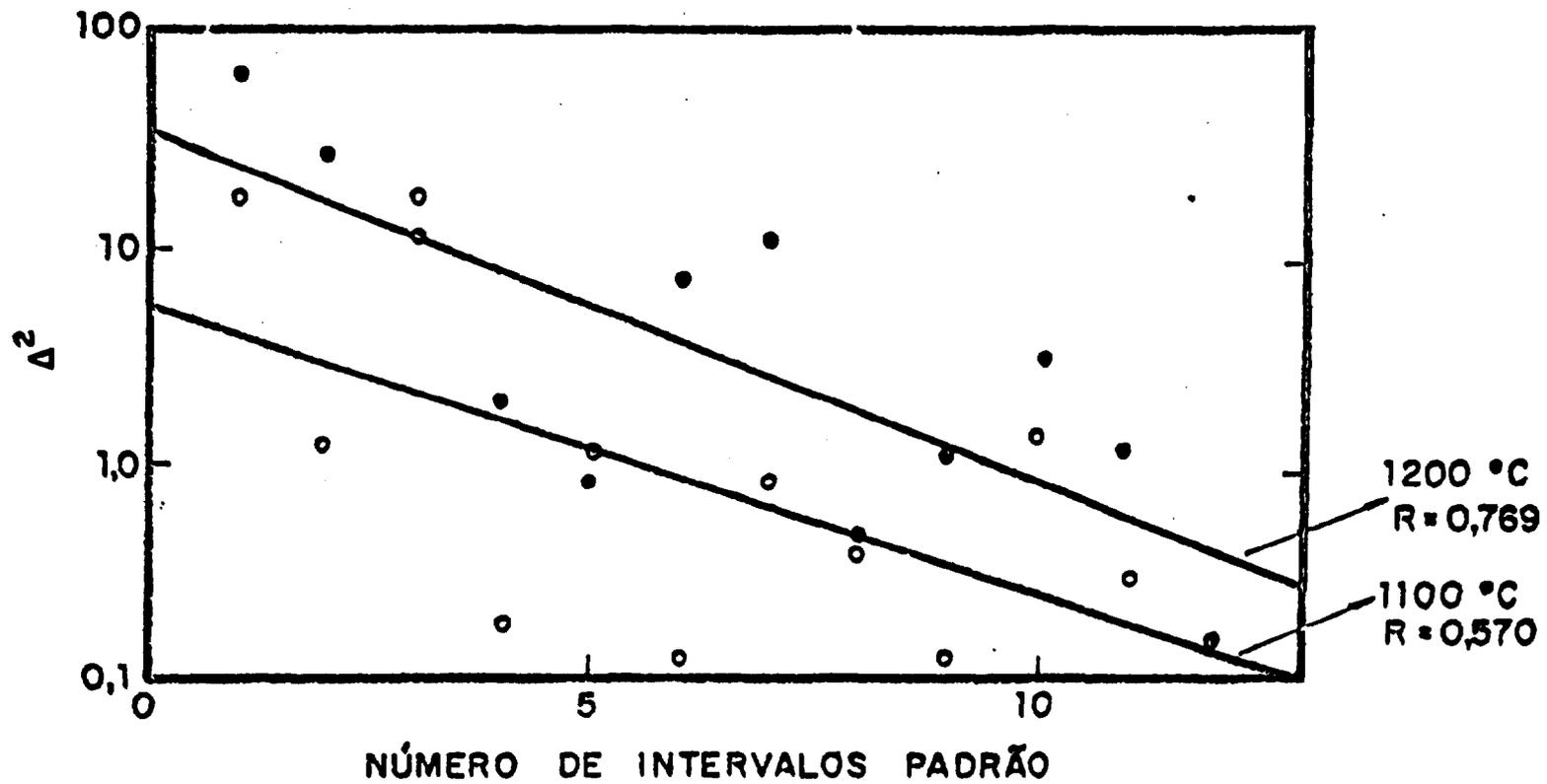


FIGURA A.1 - Regressão exponencial - R = coeficiente de correlação.

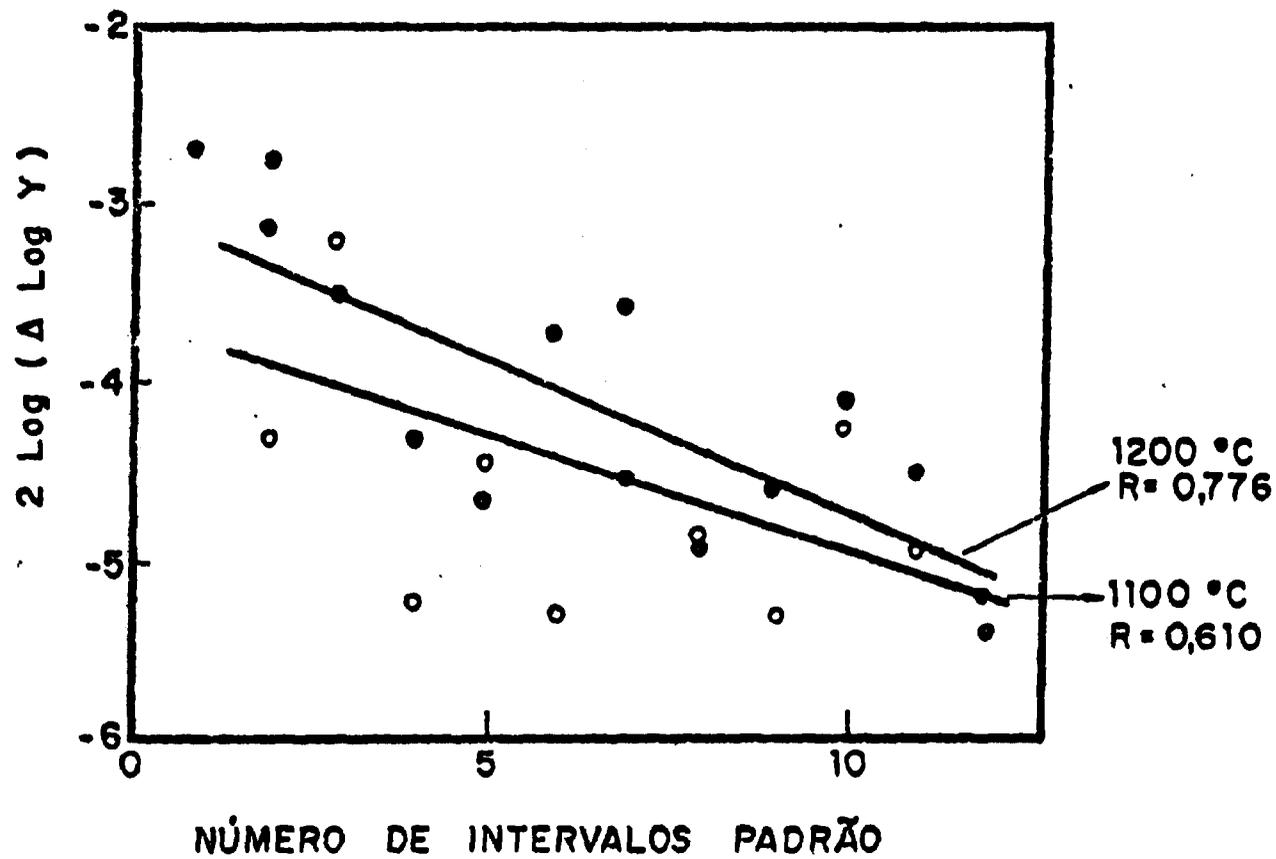


FIGURA A.2 - Regressão Gompertz - R = coeficiente de correlação.

Os coeficientes de correlação maiores para a regressão Gompertz indicam que esta é mais satisfatória que a regressão exponencial.

2.2. DETERMINAÇÃO DE CORREÇÕES Δ T PARA DENSIDADES INICIAIS IGUAIS NA ORIGEM DOS TEMPOS

Sendo as microesferas tratadas a diferentes temperaturas, no início da sinterização (t=0) as densidades iniciais correspondentes eram diferentes. Foi então calculada uma correção Δt na escala de tempos (o que corresponde a uma translação do eixo de ordenadas), de forma a igualar o valor inicial das densidades. Esse cálculo baseou-se na extrapolação dos dados experimentais utilizando as curvas ajustadas pelo procedimento 1.1 e 1.3.

Pelo procedimento 1.1 tem-se

$$\Delta t = \frac{\log \left\{ \frac{\log \left[1 - \frac{100}{R_L} \left(1 - \frac{1.2407 \times 10^4 \left(\frac{m_T}{\rho_{IREF}} \right)^{\frac{1}{3}}}{D_{IT}} \right) \right]}{\log(k_3)_T} \right\}}{\log(k_4)_T} \quad (A.1)$$

m_T = massa (grama) final da amostra na temperatura T

ρ_{IREF} = densidade de referência correspondente a origem dos tempos, para a menor temperatura T.

\bar{D}_{IT} = diâmetro da amostra ao se atingir a temperatura T

R_L, k_3, k_4 provenientes do procedimento 1.

Pelo procedimento 1.3. tem-se

$$\Delta t = \frac{\left(\log \frac{f_L - f}{f_L - f_0} \right) \Sigma t}{\Sigma \log (f_L - f)} \quad (A.2)$$

A aplicação da fórmula A.1, resultou o gráfico III.8, onde se nota superposição de curvas no início da sinterização. Aplicando a fórmula A.2, tem-se o gráfico III.9, sem qualquer superposição de curvas. Tal fato pode ser explicado considerando que para início de sinterização as curvas exponenciais podem descrever de forma adequada a cinética de processo, com forme referência (23).

O Apêndice que consta neste trabalho baseou-se na referência (27).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUMMERER, K. Werkstoffe der Kerntechnik. Karlsruhe, G. Braun, 1967. p.32
2. COSTA, J.R. Curso de introdução ao estudo dos ciclos de combustível. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (IEA-Inf-21).
3. OLIVEIRA Fº, J.M. Sobre a evolução do combustível nuclear em reatores do tipo HTGR. São Paulo, 1971. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo). (IEA-DT-19).
4. GULDEN, T.D. & NICKEL, H. Preface-coated particle fuels. Nucl. Technol., 35:206-13, 1977
5. AMBRÓZIO Fº, F.; FOGAÇA Fº, N.; DERZ, H. Exame Ceramográfico de elementos combustíveis irradiados para reatores de alta temperatura - HTGR. Juelich, Kernforschungsanlage, 1980 (KFA-ZBB-TN-40/80).
6. BAUST, E. The next step towards establishing a commercial high temperature reactor. Nucl. Eng. In., 31 (385):50-3, 1986.
7. FÖRTHMAN, R. The KFA hydrolysis process: lecture held at IPEN, São Paulo, 30 Oct. - 9 Nov., 1979. (separata).
8. LEFEVRE, R.L.R. & PRICE, M.S.T. Coated nuclear fuel particles: the coating process and its model. Nucl. Technol., 35:263-78, 1977.
9. KATSCHER, W. Coated particle fuel elements for pressurized water reactor. Nucl. Technol., 35:557-63.

10. PRICE, R.J. Properties of silicon carbide for nuclear fuel particle coatings. Nucl. Technol., 35:320-36, 1977.
11. LAUF, R.J.; LINDEMER, T.B.; PEARSON, R.L. Out-of-reactor studies of fission product-silicon carbide interactions in HTGR fuel particles. J.Nucl. Mater., 120:6-30, 1984.
12. HUSCKA, H. & VYGEN, P. Coated fuel particles: requirements and status of fabrication technology. Nucl. Technol., 35:238-45, 1977.
13. NICKEL, H. & GULDEN, T.D. Concluding remarks: coated particle fuels. Nucl. Technol., 35:567-73, 1977.
14. SANTOS, W.R. Preparação de microesferas de alumina por processo hidrolítico. Aplicação como trocador inorgânico em cromatografia de coluna. São Paulo, 1981. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
15. FREITAS, C.T. Uranium dioxide sintering kinetics and mechanisms under controlled oxygen potentials. Urbana, 1977. (Thesis, Univ. Illinois). (IEA-DT-141).
16. DANTAS, J.M. Estudo e caracterização de diuranato de amônio e trióxido de urânio por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo, 1983. (Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP).
17. TURCANU, C.N. & DEJU, R. Thermal analysis of ammonium diuranate. Nucl. Technol., 45:188-92, 1979.
18. BALL, M.C.; BIRKETT, R.G.; BROWN, D.S.; JAYCOCK, M.J. The thermal decomposition of ammonium diuranate. J. Inorg. Nucl. Chem., 36:1527-29, 1974.

19. SELL, L.L. Comprehensive technical dictionary. São Paulo McGraw-Hill, 1978. p.946.
20. BROPHY, J.H.; ROSE, R.M.; WULFF, J. Sinterização. In: BROPHY, J.H.; ROSE, R.M.; WULFF, J. Ciências dos Materiais. 2. Propriedades termodinâmicas. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1972.
21. WHITE, J. Basic phenomena in sintering. In: STEWART, G. H. (ed). Science of ceramics: proceedings of a conference... held in Oxford, 26-30 June, 1961, v. 1. London, Academic, 1962, cap. 1.
22. VARELA, J.A. & LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido. Parte 1: modelos teóricos. Cerâmica, 32(172):95-101, 1984.
23. THÜMLER, F. & THOMMA, W. The sintering process. Metall. Rev., 12:69-108, 1967.
24. ASHBY, M.F. A first report on sintering diagrams. Acta Metall., 22:275-89, 1984.
25. KOPFSTAD, P. Electrochemical transport defect - Dependent processes. In: KOPFSTAD, P. Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. New York, Wiley, 1972. cap. 6.
26. MILLER, D.J. SEM hot stage sintering of UO₂. Berkeley, California Univ., Lawrence Berkeley Lab., 1976. (LBL-5173).
27. FREITAS, C.T. Comunicação pessoal.
28. CERAMIC SOURCE'86; Anual Source Book, 1:122, 1986.

29. GOODHEW, D.J. Electron microscopy and analysis. London, Wykehan Publications, 1975.
30. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard methods for estimating the average grain size of metals. (ANSI/ASTM E 112-77). In: 1979 ANNUAL book of ASTM standards. Part II: Metallography: upon destructive testing. p. 205-37.
31. MELTING points of the elements. Bull. Alloy Phase Diagrams, 2(1):146, 1981.
32. LOEBEL, R. Heat of fusion of some inorganic compounds. In: WEAST, R.C., ed. Handbook of chemistry and physics. 58. ed. Cleveland, CRC, 1977. p.B265-9.
33. RAY, A.A., ed. SAS user's guide: statistics, 1982 edition. Cary, North Caroline, SAS Institute, 1982. p.3a.
34. CORDFUNKE, E.H.P. On the uranates of ammonium. I-The ternary system $\text{NH}_3\text{-UO}_3\text{-H}_2\text{O}$. J. Inorg. Nucl. Chem., 24:303-7, 1962.
35. DEBETS, P.C. & LOOPSTRA, B. O. On the uranates of ammonium. II- X-ray investigation of the compounds in the system $\text{NH}_3\text{-UO}_3\text{-H}_2\text{O}$. J. Inorg. Nucl. Chem., 25:945-53, 1963.
36. BELLE, J. Solid state reactions of uranium dioxide. In: BELLE, J., ed. Uranium dioxide: properties and nuclear applications. Washington, US Gov. Pr. Off., 1961.
37. DAVIS, D.S. Empirical equations and nomography. New York, McGraw-Hill, 1943, p.57-61.

38. FOGAÇA F9, F. Estudo da sinterização de pós de U_3O_8 por dilatometria. São Paulo, 1977. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
39. KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Grain growth, sintering and vitrification. In: KINGERY, N.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Introduction to ceramics. New York, Wiley, 1975. cap. 10.
40. SHARP, PC-1211 R(RP: manual de progração. São Paulo, s.d.
41. ANDERSON, M.P.; GREY, G.S.; SROLOVITZ, D.J. Grain growth in three dimensions: a lattice model. Scr. Metall., 19:225-30, 1985.
42. MANUAL do Engenheiro O Globo, 3.ed. Rio de Janeiro, Globo, 1957, p.700-1.

