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

**ESTUDO DE PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE PÓ DE U_3O_8 EMPREGADO
EM ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS DO TIPO MTR**

RICARDO MENDES LEAL NETO

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

Orientador: Dr. Humberto Gracher Riella

SÃO PAULO

1989

A meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Humberto Gracher Riella, pela orientação, pelas sugestões e pelo apoio concedido na execução desta dissertação.

Ao Dr. Clauer Trench de Freitas, ex-chefe da Divisão de Materiais Cerâmicos do Departamento de Metalurgia Nuclear, pelo apoio e facilidades oferecidas.

A Raimundo Cerqueira Nunes, Edeval Vieira, Durval de Jesus Romão e José Marcos Felix da Silva, integrantes do grupo de fabricação de núcleos combustíveis do Projeto Combustível Nuclear, pela prestativa colaboração no processamento dos pós.

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro, pelas discussões e pelo auxílio na análise de microscopia eletrônica de transmissão.

A Celso Vieira de Moraes, pelo empenho na análise de microscopia eletrônica de varredura.

À Divisão de Controle do Projeto Combustível Nuclear e em especial à Claudemir José Papini, pela dedicação na análise de porosimetria de mercúrio, à Suzana Clarice Figueiredo e à Ieda Souza Santos, pela competência na análise de superfície específica dos pós.

A Anésio da Silva e à Suzana Clarice Figueiredo pela excelente execução das fotografias deste trabalho.

A Celso da Silva Pontes Filho e a Michelangelo Durazzo, pelas sugestões do tema desta dissertação.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelo auxílio e facilidades oferecidas.

Ao Dr. Luis Felipe Cardoso Pedroso de Lima, pela amizade, pelo incentivo constante e pela revisão do texto.

À Eneida da Graça Guilherme, pela compreensão e pelo apoio sempre oportuno.

À Sueli Zambo Fernandes e à Isaura Borges de Souza, pelo trabalho de datilografia do texto e das tabelas e legendas, respectivamente.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Durvaldo Gonçalves, ex-Superintendente e ao Dr. Cláudio Rodrigues, atual Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades proporcionadas.

ESTUDO DE PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE PÓ DE U_3O_8 EMPREGADO EM ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS DO TIPO MTR

RICARDO MENDES LEAL NETO

RESUMO

Três métodos de obtenção de pó de U_3O_8 de alta densidade foram estudados : trituração de pastilhas sinterizadas de U_3O_8 ; sinterização de grânulos de U_3O_8 calcinado; e sinterização de grânulos de diuranato de amônio (DUA).

Testes foram conduzidos variando-se a temperatura e o tempo de calcinação do DUA, bem como o tempo de sinterização, resultando em dez lotes de U_3O_8 .

Os processos foram comparados em termos de características dos pós obtidos, rendimento granulométrico e número de etapas. O teor de impurezas, a área de superfície específica, a estequiometria, a morfologia, a densidade, a distribuição de porosidade e a identificação de fases foram considerados como parâmetros de caracterização dos pós.

As principais conclusões mostraram que o segundo método (no qual o DUA foi calcinado a $600^{\circ}C$ por 3h) forneceu os melhores resultados. Além disso, o terceiro método também produziu bons resultados, porém com dificuldades de manuseio do DUA.

STUDY OF PROCESSES FOR THE PREPARATION OF U_3O_8 POWDER FOR MTR FUEL ELEMENTS

RICARDO MENDES LEAL NETO

ABSTRACT

Three preparation methods of high-density U_3O_8 powder have been studied : grinding of sintered U_3O_8 pellets , sintering of calcined U_3O_8 granules; and sintering of ammonium diuranate (ADU) granules.

Experiments have been carried out varying ADU calcination time and temperature as well as sintering time, yielding ten U_3O_8 batches.

Powder characteristics, granulometric yield, and number of process steps have been taken into account for comparison purposes. Impurity content, specific surface area, stoichiometry, morphology, density, porosity distribution and phase identification have been considered as parameters for powder characterization.

The main conclusions show that the second method (following a 600°C/3h ADU calcination) gives the best results. Moreover, the third method gives also good results, but there were some difficulties with ADU handling.

ÍNDICE

	PÁGINA
I. INTRODUÇÃO	1
II. O EMPREGO DO U_3O_8 EM COMBUSTÍVEIS DO TIPO MTR	5
II.1. Histórico	5
II.2. Trabalhos Anteriores no Brasil	11
II.3. Especificações do Pó de U_3O_8	12
II.3.1. Estabilidade sob Irradiação	13
II.3.2. Compatibilidade entre os Materiais	15
II.3.3. Homogeneização	16
II.3.4. Compactação	18
II.3.5. Laminação	19
II.3.6. Tamanho e Forma das Partículas	20
II.3.7. Densidade	22
II.3.8. Área de Superfície Específica	23
II.3.9. Estequiometria	24
II.3.10. Impurezas	24
II.4. Revisão dos Métodos de Obtenção do Pó de U_3O_8 ..	26
III. TRABALHO EXPERIMENTAL	30
III.1. Considerações Preliminares	30
III.1.1. Matéria Prima	30
III.1.2. Métodos de Obtenção de U_3O_8 Propostos..	31
III.2. Procedimentos e Equipamentos	34
III.2.1. Recebimento e Condicionamento do DUA ..	34
III.2.2. Calcinação do DUA	35
III.2.3. Granulação do DUA e do U_3O_8 Calcinado..	36

III.2.4. Compactação de Pastilhas para Sinteri zação	38
III.2.5. Sinterização de Pastilhas e Grânulos ..	38
III.2.6. Fragmentação de Pastilhas e Grânulos sinterizados	39
III.3. Métodos de Caracterização	40
III.3.1. Determinação de Impurezas	40
III.3.2. Termogravimetria	42
III.3.3. Determinação da Razão Estequiométrica (O/U) do U_3O_8	42
III.3.4. Difractometria de Raios X	43
III.3.5. Distribuição Granulométrica e Classifi cação dos Pós	43
III.3.6. Densidade "Solta" e "Batida"	44
III.3.7. Densidade Geométrica de Pastilhas	45
III.3.8. Área de Superfície Específica	45
III.3.9. Microscopia Ótica	46
III.3.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão..	47
III.3.11. Microscopia Eletrônica de Varredura ...	47
III.3.12. Porosimetria de Mercúrio	48
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
IV.1. Caracterização da Matéria Prima	51
IV.2. Calcinação do DUA	55
IV.2.1. Análise de Impurezas	55
IV.2.2. Difração de Raios X e Razão O/U	55
IV.2.3. Distribuição Granulométrica	60
IV.2.4. Densidade " Solta " e " Batida " e Área de Superfície Específica	61
IV.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão..	63

	PÁGINA
IV.3. Granulação (Método-2 e 3)	69
IV.3.1. Influência da Pressão de Compactação sobre a Granulação do U_3O_8 Calcinado ..	69
IV.3.1.1. Densidade a Verde de Pas- tilhas	69
IV.3.1.2. Classificação Granulométrica.	70
IV.3.1.3. Morfologia	72
IV.3.2. Granulação ($< 105 \mu m$) do U_3O_8 e do DUA.	76
IV.3.2.1. Densidade de Pastilhas	76
IV.3.2.2. Classificação Granulométrica.	76
IV.3.2.3. Morfologia	76
IV.4. Compactação e Sinterização de Pastilhas (Método-1)	79
IV.4.1. Densidade de Pastilhas a Verde	79
IV.4.2. Densidade de Pastilhas Sinterizadas....	79
IV.5. Rendimento Granulométrico	81
IV.6. Caracterização dos Pós de U_3O_8 Sinterizado	84
IV.6.1. Análise de Impurezas	84
IV.6.2. Difração de Raios X e Razão O/U	84
IV.6.3. Área de Superfície Específica	95
IV.6.4. Microscopia Eletrônica e Ótica	95
IV.6.5. Porosimetria de Mercúrio	109
IV.6.6. Considerações Finais	133
V. CONCLUSÕES	135
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

I. INTRODUÇÃO

Os elementos combustíveis podem ser definidos como unidades estruturais do núcleo de reatores nucleares, que contêm o material combustível. Eles são um dos principais componentes de reatores nucleares heterogêneos, isto é, reatores onde o combustível é um componente distinto do refrigerante e do moderador. São bastante difundidos no mundo os elementos combustíveis do tipo placa à base de alumínio utilizados em reatores de pesquisa e de teste de materiais. Nestes elementos, o encamisante do núcleo combustível e os demais componentes estruturais são de alumínio.

Um dos primeiros reatores a utilizar elementos combustíveis do tipo citado foi o BSR (Bulk Shielding Reactor) em 1950 ⁽¹⁾. Este reator, desenvolvido pelo ORNL (Oak Ridge National Laboratory), era do tipo piscina, moderado e refrigerado a água leve, de baixa potência (1MW), baixo fluxo de nêutrons ($\sim 10^{12}$ n/cm².s) e utilizado para fins experimentais. Entretanto, estes elementos ficaram mais conhecidos a partir de sua utilização no MTR (Materials Testing Reactor) em 1952 ⁽²⁾, resultado de um esforço conjugado entre o ORNL e o ANL (Argonne National Laboratory) já desde 1946. O MTR era do tipo tanque, de maior potência (40MW) e de maior fluxo de nêutrons térmicos ($2 \cdot 10^{14}$ n/cm².s). Originalmente, os elementos combustíveis do tipo MTR empregavam placas curvas, tendo como núcleo, uma liga de U-Al com cerca de 18% em peso de urânio altamente enriquecido (> 93% em peso de ²³⁵U). Essa denominação permaneceu até a época atual, apesar da utilização de outros tipos de núcleo combus

tível e da realização de algumas alterações do projeto original.

A popularidade dos elementos combustíveis do tipo MTR se deveu não só a seu bom desempenho e confiabilidade, mas também à proliferação de reatores de pesquisa e de teste de materiais em todo o mundo, especialmente aqueles do tipo piscina, que são os mais utilizados.

O primeiro reator a ser construído no Brasil e neste Instituto, o IEA-R1, é do tipo piscina. Seu projeto e construção foram devidos à firma americana Babcox & Wilcox. O IEA-R1 tornou-se crítico pela primeira vez em 1957 e embora seu projeto original previsse uma potência máxima de operação de 5MW, ele vem sendo operado com 2MW desde 1961.

Tem sido um dos propósitos desta instituição, já desde a década de sessenta, o desenvolvimento do processo de fabricação de elementos combustíveis do tipo MTR. A auto suficiência do país nesta tecnologia implica, não só numa economia de divisas devido a não importação de elementos para o reator IEA-R1, como também em almejar a participação no mercado exportador. Há ainda um outro aspecto a ser considerado. Além de ser uma ferramenta bastante útil na pesquisa e treinamento de pessoal, o reator IEA-R1 também é utilizado na produção de radioisótopos destinados, principalmente, à Indústria e à Medicina.

Nas suas atuais condições de trabalho, ou seja, potência de 2MW, fluxo neutrônico de $1,5 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ e operação intermitente de 8 horas por dia durante uma semana de 5 dias, a produção dos radioisótopos mais usados na indústria tem atendido a demanda nacional (3). Excetua-se o ^{192}Ir , cujas fontes são produzidas no IPEN a partir do irídio radioativo importado. A situação na área de medicina nuclear é um tanto diferente (4). A pro

dução, no reator, de radioisótopos tais como, ^{24}Na , ^{42}K , ^{82}Br e ^{35}S tem suprido as necessidades nacionais. Porém no caso de ^{32}P , ^{51}Cr e ^{131}I , normalmente obtidos no IPEN, a produção está aquém da demanda nacional atual. Outros radioisótopos como o ^{125}I e o ^{99}Mo (gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$) não podem ser produzidos nas condições atuais de operação do reator. Para capacitar o Instituto à produção destes radioisótopos necessários ao país, de modo a suprir a demanda nacional, o reator IEA-R1 teria que sofrer alterações operacionais tais como, o aumento de potência ($\sim 5\text{MW}$) e de fluxo ($\sim 10^{14}\text{n/cm}^2.\text{s}$), durante três semanas de modo contínuo (5).

No que se refere ao consumo de combustíveis, estas alterações implicariam na necessidade de se fabricar inicialmente 12 elementos combustíveis (com urânio enriquecido a 20% em peso de ^{235}U), com uma reposição anual de seis elementos. Justificou-se então, ultimamente, uma intensificação do desenvolvimento do processo de fabricação de elementos combustíveis do tipo MTR.

Dentre os compostos de urânio possíveis de ser utilizados no núcleo combustível, juntamente com o alumínio, optou-se pelo U_3O_8 . As principais razões para isso foram :

- A experiência acumulada neste Instituto no trabalho com dispersões de $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$ desde 1962.
- O bom desempenho sob irradiação de elementos combustíveis contendo dispersões de $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$.
- O urânio enriquecido a 20%, importado dos EUA, está na forma oxidada, U_3O_8 , sendo necessário um condicionamento do pó para obtê-lo com as características finais desejadas. No caso de se utilizar o UAl_x , por exemplo, as etapas de processamento seriam mais numerosas.

- A densidade de urânio na dispersão U_3O_8 -Al é ligeiramente superior à da dispersão de UAl_x -Al, o que é preferível do ponto de vista da incorporação de quantidades crescentes de ^{235}U por placa.
- Outros compostos com maior teor de urânio que o U_3O_8 , como os silicetos, não terem sido suficientemente desenvolvidos no IPEN.
- O emprego de dispersões à base de U_3O_8 -Al é suficiente para que o reator possa operar a 5MW.

Um esforço considerável já foi realizado neste Instituto no que se refere à fabricação e ao controle de placas combustíveis contendo cermetes de U_3O_8 -Al. No entanto, há carência de trabalhos específicos sobre o processamento de pós de U_3O_8 com determinadas características,

Visando a fabricação de elementos combustíveis do tipo MTR para o reator IEA-R1 e também a capacitação tecnológica do grupo atualmente envolvido neste contexto, é o objetivo deste trabalho avaliar comparativamente alguns métodos de obtenção de U_3O_8 levando em conta os seguintes aspectos :

- características do pó de U_3O_8 obtido;
- rendimento do processo;
- número de etapas do processo.

II. O EMPREGO DO U_3O_8 EM COMBUSTÍVEIS DO TIPO MTR

II.1. Histórico

As ligas de urânio-alumínio utilizadas originalmente em elementos combustíveis do reator MTR e de outros reatores que adotaram tecnologia similar, continham urânio de alto enriquecimento.

Em meados da década de cinquenta ^(6,7), combustíveis de baixo enriquecimento (< 20% em peso de ^{235}U) começaram a ser utilizados tendo em vista a preocupação com a não proliferação de armamentos nucleares. A fim de manter inalterada a reatividade do núcleo do reator, a quantidade total de urânio no elemento combustível teve que ser aumentada em cerca de cinco vezes ⁽⁶⁾. Para evitar modificações de projeto dos elementos combustíveis, este aumento tinha que ser obtido mediante concentrações maiores de urânio no núcleo de cada placa combustível. No caso das ligas de U-Al o teor de urânio teve que ser elevado para 40 a 50% em peso. No entanto, essas ligas apresentavam dificuldades de fabricação devido, principalmente, à sua fragilidade e à segregação do urânio durante a fusão. Simultaneamente aos esforços para se contornar estes problemas, a tecnologia do pó começou a ser empregada, alternativamente, na obtenção de dispersões combustíveis de enriquecimento limitado. O primeiro esforço nesse sentido foi verificado em 1955, no reator GCR (Geneva Conference Reactor) que utilizou uma dispersão de 54% em peso de UO_2 em matriz de alumínio, o que parecia na época uma combinação de materiais promissora ⁽⁸⁾. Porém, já durante a fabricação, se notaram problemas associados à reatividade química entre o UO_2

e o alumínio. Dentre uma série de outros materiais que podiam ser empregados como dispersóides, o U_3O_8 apresentava grande potencial, pelo menos quando comparado ao UO_2 , no que se refere a compatibilidade química com o alumínio (6).

Já em 1956, tinha início a operação do reator Argonauta (10MW) desenvolvido pelo ANL, utilizando como combustível uma dispersão de alumínio e U_3O_8 (39% em peso) de baixo enriquecimento (9).

A partir daí, as dispersões de U_3O_8 -Al tiveram seu emprego mais difundido e foram sucessivamente testadas no sentido de se aumentar a concentração de U_3O_8 e de se averiguar seu desempenho sob irradiação. No início dos anos sessenta, começa então a operar o reator do PRNC (Puerto Rico Nuclear Center) (10) com uma dispersão contendo 65% em peso de U_3O_8 de baixo enriquecimento, sendo esta a máxima concentração utilizada num elemento qualificado, durante pelo menos 20 anos. Resultados anteriores comprovaram que esta dispersão tinha um desempenho suficientemente bom sob irradiação, apresentando variações dimensionais não significativas nas condições testadas, resistência à corrosão superior às outras dispersões consideradas (UC_2 e 48% U-Al) e menores problemas relacionados à compatibilidade com o alumínio (11).

No que concerne à reação entre o U_3O_8 e o alumínio, os primeiros estudos realizados no ORNL (6,11) já indicavam que esta reação não seria obstáculo à utilização das dispersões de U_3O_8 -Al, uma vez que às temperaturas envolvidas na fabricação (~ 600°C), as alterações estruturais decorrentes eram desprezíveis. Testes posteriores sob irradiação atestaram o bom desempenho sob este aspecto (12,13). A preocupação com a reação se justificava porém, porque havia um perigo em potencial no caso

de acidente (fusão do núcleo) no reator. Fleming e Johnson (14) haviam observado forte liberação de energia em dispersões com cerca de 75% em peso de U_3O_8 . Este efeito se acentuava com o aumento da concentração (até - 75% em peso) e com a diminuição do tamanho de partícula de U_3O_8 .

Nos anos cinquenta e sessenta verificou-se uma proliferação de reatores de pesquisa de baixa potência que utilizavam elementos combustíveis do tipo MTR contendo urânio de baixo enriquecimento (15). Entretanto, devido à exigência crescente de reatores de alto fluxo de nêutrons, portanto de maior potência específica, objetivando testes de irradiação de materiais e produção de radioisótopos, continuou-se a produzir combustíveis com alto grau de enriquecimento. Estes combustíveis, além de maior reatividade específica, implicavam também numa maior economia, pois podiam permanecer mais tempo no núcleo do reator.

Como exemplo de reatores de alto fluxo a entrar em operação ainda na década de sessenta, podemos citar o HFIR (High Flux Isotope Reactor) de 100MW (16) e o ATR (Advanced Test Reactor) de 250MW (17), ambos utilizando dispersões de U_3O_8 (alto enriq.) e Al na proporção de 30,2% e 40,1% em peso de U_3O_8 . no caso do HFIR, e 34%, no caso do ATR.

As dispersões de U_3O_8 -Al continuaram a ser investigadas no sentido de correlacionar seu desempenho sob irradiação com parâmetros do processo de fabricação. Martin et al. (18) verificaram que o inchamento das placas combustíveis irradiadas dependia fortemente da quantidade inicial de vazios formados durante a fabricação (fabrication voids), sendo inversamente proporcional a esta. Portanto, mediante o controle adequado desta variável, os combustíveis poderiam ter utilização prolongada no

reator.

Além das dispersões de U_3O_8 -Al, eram correntemente utilizadas as dispersões de UAl_x -Al e as ligas de U-Al de alto enriquecimento. No caso de U_3O_8 -Al, a máxima concentração de urânio atingida, até fins da década de setenta, foi de 42% em peso (50% em peso de U_3O_8) em combustíveis qualificados ⁽¹⁹⁾, implicando numa densidade de urânio de $1,7g/cm^3$.

Por volta dessa época, ressurgiu a preocupação internacional de contenção do risco potencial da diversificação de utilização de materiais altamente enriquecidos (> 93%) para fins bélicos. Num levantamento realizado, foram identificados 147 reatores de pesquisa e de teste de materiais em 37 países que utilizavam ou planejavam utilizar combustíveis de alto enriquecimento, fornecidos pelos EUA, líder desta tecnologia, representando uma circulação anual de 5.000 Kg de urânio altamente enriquecido ⁽²⁰⁾. Para reverter esta situação, programas internacionais de redução de enriquecimento em reatores de pesquisa e de teste de materiais foram estabelecidos a partir de 1978 em países como Estados Unidos, França, Alemanha Ocidental, Japão, Inglaterra, Canadá e Argentina. Desde então, encontros internacionais sobre o tema têm sido promovidos anualmente.

A redução do enriquecimento de urânio para valores abaixo de 20%, limite internacionalmente aceito como seguro, implicou num esforço tecnológico superior ao verificado em anos anteriores. Embora em muitos reatores de baixa potência fosse possível operar com combustíveis de baixo enriquecimento sem modificações acentuadas de projeto, em outros reatores de maior potência e projetados para trabalhar em condições limites, isto não poderia ser realizado a curto ou médio prazo. Tratava-se então

de desenvolver e qualificar combustíveis com máxima concentração de urânio possível, cujos limites seriam impostos pela fabricabilidade e desempenho sob irradiação prolongada. Outros compostos, além do U_3O_8 e UAl_x , de teor de urânio mais elevado, passaram a ser considerados como, por exemplo, os silicetos, muito pouco investigados anteriormente. Porém, mesmo nos casos onde o U_3O_8 e o UAl_x de baixo enriquecimento pudessem prover a quantidade necessária de urânio, uma série de investigações teria que ser realizada no que concerne à fabricação e ao comportamento sob irradiação de placas combustíveis com alta concentração da fase fissel. No caso do U_3O_8 , a experiência prévia com altas concentrações (65% em peso) utilizadas no reator do PRNC serviu como base para futuros acréscimos. Ainda teria que se considerar a reação exotérmica com o alumínio, cuja potencialidade aumenta em concentrações elevadas de U_3O_8 . Uma nova investigação desta reação foi feita por Pasto et al. ⁽²¹⁾ não confirmando os resultados anteriores obtidos por Fleming e Jonhson ⁽¹⁴⁾ na faixa de composição de interesse (55 a 75% em peso de U_3O_8). Embora a temperatura, na qual a ignição da mistura ocorreu, fosse semelhante ($\sim 900^\circ C$), a liberação de energia foi muito menor e mesmo em temperaturas da ordem de $1400^\circ C$ não se observou efeitos térmicos violentos, explosões ou liberação de gás. Concluía-se então que altas concentrações de U_3O_8 não implicariam em riscos adicionais à segurança do reator.

Com relação à fabricação, as decorrências do aumento da concentração do U_3O_8 seriam o aumento do engrossamento do núcleo na região terminal (efeito conhecido como dogboning), a diminuição da integridade mecânica do núcleo durante a laminação e o aumento da porosidade do núcleo laminado ⁽²²⁾. A diminuição

da integridade mecânica foi o fator limitante da concentração máxima de U_3O_8 (75% em peso) a ser utilizada, pois a partir desse valor se observou que a continuidade da matriz era seriamente afetada. O decréscimo da condutividade térmica devido ao aumento da concentração da fase cerâmica também foi considerado, não sendo, no entanto, um fator limitante da concentração de combustível, na maioria das aplicações.

No que se refere ao comportamento sob irradiação, as dispersões com alta concentração de urânio teriam que ser submetidas a queimas prolongadas visando estabelecer um limite operacional. Os indicadores normalmente utilizados num exame pós irradiação para avaliar este desempenho são a variação volumétrica das placas combustíveis (swelling) e a temperatura limiar de empolamento (blister).

Nos últimos dez anos, o que se viu foi uma avaliação sistemática e gradual de dispersões combustíveis, inicialmente ensaiadas em placas de teste (miniplacas) e depois em elementos combustíveis plenos (full-size). De acordo com os últimos dados publicados na literatura ⁽²³⁾, a qualificação operacional de elementos combustíveis tipo placa, contendo dispersões de U_3O_8 -Al com baixo grau de enriquecimento, se encontra no seguinte estágio :

- concentração em peso de U_3O_8	=	75%
- densidade de urânio na dispersão	=	$3,2g/cm^3$
- queima (relativa ao ^{235}U)	=	87%
- densidade de fissão na dispersão	=	$1,3.10^{21}$ fissões/ cm^3
- inchamento (swelling)	=	8%
- temperatura limiar de empolamento	=	450°C - 475°C

II. 2. Trabalhos Anteriores no Brasil

No Brasil, os primeiros trabalhos realizados no contexto da utilização de U_3O_8 em elementos combustíveis do tipo MTR, tiveram início em 1962 com os estudos visando a fabricação de placas combustíveis para o reator do tipo "Argonauta" do Instituto de Engenharia Nuclear do Rio de Janeiro (24,25). Estes trabalhos foram executados na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, atual Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. O reator Argonauta (10MW) tornou-se crítico pela primeira vez em 1965, utilizando, como núcleo das placas combustíveis, uma dispersão de U_3O_8 -Al com 54,4% em peso de U_3O_8 de baixo enriquecimento (19,91% em peso de ^{235}U) (26).

A partir desta etapa pioneira no país e em continuidade ao desenvolvimento do processo de fabricação de elementos combustíveis tipo placa, uma série de trabalhos foi realizada, abrangendo :

- Processamento de placas combustíveis delgadas (de menor espessura das que foram utilizadas no Argonauta) (27);
- Processamento de placas combustíveis contendo dispersões com altas concentrações de U_3O_8 , variando de 55% a 75% em peso (28) em especial com 65% em peso de U_3O_8 (29);
- Estudo de variáveis do processo de fabricação de placas combustíveis (30);
- Ensaio de alternância térmica de placas combustíveis (31) e de reatividade química entre o U_3O_8 e Al (32);

- Estudo do comportamento mecânico de cermetes de U_3O_8 -Al (33) ;
- Estudo de corrosão de placas combustíveis a base de dispersões de U_3O_8 -Al (34) .

A experiência acumulada através dos anos permitiu que esta Instituição iniciasse em 1984 (35) um programa de fabricação de elementos combustíveis do tipo MTR, então sob responsabilidade do Departamento de Metalurgia Nuclear. Foram construídos em caráter experimental dois elementos combustíveis incompletos, o nº 128 com duas placas combustíveis e o nº 129 com dez placas combustíveis. Estes elementos, atualmente sob irradiação no núcleo do IEA-R1, contêm dispersões de U_3O_8 com cerca de 55% em peso de U_3O_8 de baixo enriquecimento.

II.3. Especificações do Pó de U_3O_8

O pó de U_3O_8 , bem como qualquer outro composto físsil utilizado em dispersões, deve atender a determinados requisitos associados ao comportamento do combustível em operação. Estes requisitos devem impor as especificações do pó. Elas porém estão condicionadas também a aspectos relativos a fabricação do combustível, muitas vezes limitantes e conflitantes com certas características ideais do pó. As especificações serão abordadas após a discussão destes requisitos.

Com relação ao desempenho sob irradiação, analisaremos dois aspectos :

- estabilidade sob irradiação;
- compatibilidade entre os materiais.

II.3.1. Estabilidade sob Irradiação

A estabilidade de um combustível sob irradiação está diretamente associada à sua capacidade de resistir aos danos de irradiação, retendo os produtos de fissão, sem perda da integridade mecânica e com ausência de variações dimensionais significativas. Esta capacidade é influenciada por variáveis intrínsecas à dispersão combustível. Para que os danos de irradiação sejam minimizados, a matriz (dispersante), não danificada pelos produtos de fissão das partículas combustíveis (dispersóides) , deve predominar em volume e ser contínua. Faz-se necessário, então, o controle do tamanho, da fração volumétrica e da distribuição espacial das partículas físséis na dispersão. Na prática, este problema é de difícil análise e quantificação, de modo que para se avaliar a influência de cada uma das variáveis pertinentes, considera-se um caso ideal, onde algumas simplificações são feitas :

- As partículas físséis são esferas de mesmo diâmetro;
- As esferas estão distribuídas regularmente e igualmente espaçadas entre si;
- A região danificada da matriz está confinada a uma camada de espessura uniforme envolvendo cada partícula físsil;
- Não existe porosidade de qualquer espécie na dispersão.

A partir destas considerações pode-se dizer que :

- Existe um tamanho crítico (mínimo) de partícula para uma certa fração volumétrica, abaixo do qual, ocorre a descontinuidade da matriz não danificada;

- Existe uma fração volumétrica crítica (máxima) de partículas físséis para um determinado tamanho de partícula, acima da qual, a matriz não danificada deixa de ser contínua. Quanto menor for esta fração maior será o volume de matriz não danificado.

Além destas observações de caráter geométrico, pode-se acrescentar que quanto maior o tamanho de partícula, maior será a fração dos fragmentos de fissão retida pela própria partícula e, conseqüentemente, menor será a danificação da matriz.

Uma discussão mais extensa e pormenorizada foi feita por outros autores como Holden ⁽³⁶⁾ e Samoilov et al. ⁽³⁷⁾.

Embora, num caso real, seja impossível obter-se uma dispersão ideal, as considerações anteriores são pertinentes pois fornecem subsídios à elaboração inicial do projeto e das especificações de um combustível à base de dispersão.

É oportuno também dizer que a estabilidade sob irradiação de um combustível dependerá do nível de solicitação a que ele será submetido no reator. Portanto, não se pode dissociar do conceito de estabilidade, variáveis como queima total , taxa de queima e temperatura de operação do combustível. Além disso a estabilidade de um combustível está associada também à concentração dos átomos físséis, que, por sua vez, é função da concentração do composto físsil e do grau de enriquecimento.

II.3.2. Compatibilidade entre os Materiais

Numa situação ideal, o material físsil não deve reagir com o material da matriz à temperatura de operação do reator, bem como nas temperaturas envolvidas na fabricação do combustível. Este requisito não é plenamente satisfeito no caso de U_3O_8 e Al pois ocorre reação já durante a fabricação, porém de modo não significativo, não inviabilizando, portanto, a sua utilização em reatores, onde frequentemente as temperaturas envolvidas não excedem $100^\circ C$ (22).

No que se refere ao comportamento do combustível sob irradiação, a reação entre o U_3O_8 e o Al pode assumir um aspecto favorável até certo ponto. Uma das consequências da irradiação de um combustível é o inchamento provocado pelo acúmulo de produtos de fissão, sobretudo os gasosos. Numa placa combustível, essa variação de volume é mais pronunciada na espessura, tornando-se crítica devido à diminuição do espaço entre as placas, alterando portanto, a passagem do refrigerante. A partir da reação entre o U_3O_8 e o Al são formados produtos com maior massa específica, contribuindo assim, para um inchamento menos acentuado (18). A presença destes produtos, verificada em temperaturas bem menores do que as experimentadas em testes fora do reator, mostra que a reação é favorecida pela irradiação (13).

Apesar do efeito benéfico citado, procura-se evitar que essa reação ocorra em grandes proporções. É oportuno citar as investigações de Hofman et al. (38) sobre a caracterização microestrutural de dispersões de U_3O_8 -Al irradiadas. Ficou demonstrado que as fases resultantes, por eles observadas, favoreciam o crescimento e o coalescimento de bolhas contendo produtos de fissão. Deve-se, portanto, tentar minimizar a formação des

tas fases e evitar sua coalescência, caso contrário, ter-se-á um inchamento catastrófico das placas combustíveis, sendo este um fator limitante do seu tempo de irradiação. Logo, não é infundada a preocupação com as características do pó de U_3O_8 que podem influir na difusividade do urânio, oxigênio e alumínio e, consequentemente, na cinética da reação. São elas, a estequiometria, a estrutura de defeitos e as condições superficiais das partículas. Apesar disto, não se tem informações sobre estudos quantitativos da influência destas variáveis sobre a reação. O que existe é uma avaliação quantitativa da influência do tamanho de partícula e da concentração de U_3O_8 em amostras não irradiadas ⁽¹⁴⁾. Deste trabalho, conclui-se que, quanto menor o tamanho de partícula (maior a área de contato com o alumínio) e maior a concentração de U_3O_8 (até cerca de 75% em peso), menor será a temperatura de ignição da mistura e maior será a liberação de energia.

Com relação à fabricação do combustível, serão analisadas as fases que têm relevância na determinação de características do pó de U_3O_8 , a saber : Homogeneização dos pós de U_3O_8 -Al, Compactação e Laminação.

11.3.3. Homogeneização

Nesta etapa, uma das mais críticas da fabricação, objetiva-se misturar os pós de U_3O_8 e Al de forma homogênea. A principal dificuldade para que isto seja conseguido surge da grande diferença de massa específica (densidade) dos dois pós, $8,40g/cm^3$ ⁽³⁹⁾ no caso do U_3O_8 e $2,71g/cm^3$ ⁽⁴⁰⁾ no caso do alu

mínio. Um grau elevado de homogeneidade deve ser atingido na mistura e mantido nas etapas subsequentes, onde a mistura é manuseada, a saber, o carregamento e o nivelamento do pó na matriz de compactação. Heterogeneidades na dispersão, originadas nestas operações, provocarão anisotropia de propriedades no núcleo compactado e laminado.

As variáveis, relativas às partículas, que influen na mistura, efetuada a seco, são, a granulometria, a morfologia e a área de superfície específica dos pós, além, é claro, da densidade. Estes parâmetros têm que ser devidamente combinados no sentido de se favorecer a mistura e ao mesmo tempo impedir a segregação das partículas de U_3O_8 . Para um determinado tipo de pó de alumínio, podemos fazer as seguintes observações em relação ao pó de U_3O_8 :

- Quanto maior o tamanho de partícula maior será a tendência a segregação por gravidade. Pode ocorrer também a segregação por tamanho quando se tem pós com tamanhos de partícula distintos. Porém, partículas muito finas de U_3O_8 tenderão a se aglomerar, prejudicando a homogeneização.
- Partículas com formas arredondadas e de baixa área de superfície específica têm menor atrito com o pó de alumínio, favorecendo a mistura. Em contra partida, terminada a etapa de homogeneização, estas mesmas características propiciam a segregação do pó de U_3O_8 durante o manuseio posterior da mistura (carregamento e nivelamento do pó na matriz).

A análise se tornaria ainda mais complexa se as características do pó de alumínio fossem variadas.

Uma solução ótima deve ser encontrada na prática

com relação as características de ambos os pós e em conjunto com as técnicas de homogeneização disponíveis.

II.3.4. Compactação

A mistura de pós, depois de introduzida na cavidade da matriz de compactação, é submetida à pressão, dando origem a um compactado denominado briquete. Como já dissemos, deve ser tomado um extremo cuidado no manuseio da mistura durante o carregamento (vazamento da mistura do recipiente de homogeneização para dentro da cavidade da matriz) e o nivelamento do pó, para se evitar segregação. Embora a massa e as dimensões do briquete sejam preestabelecidas, e ainda que a compressibilidade da mistura dependa das características físicas dos pós constituintes, a compactação não desempenha papel preponderante na determinação de características do pó de U_3O_8 , antes condicionadas por outras etapas de fabricação (laminação, principalmente) e por requisitos necessários ao bom comportamento sob irradiação. É oportuno lembrar que a densidade do briquete não influi na porosidade final do núcleo laminado ⁽⁴¹⁾, importante no estabelecimento de suas propriedades mecânicas e desempenho sob irradiação. Tal porosidade é influenciada por fatores relativos às condições de laminação, ao tipo de liga de alumínio utilizada como encamisante e à concentração e resistência à fragmentação das partículas físicas.

11.3.5. Laminação

As placas combustíveis são obtidas pela laminação de conjuntos previamente montados. Cada conjunto é constituído por um briquete alojado na cavidade de uma moldura de alumínio (picture frame) com ambas as faces recobertas por chapas de alumínio. A deformação mecânica é realizada de maneira gradual em vários passes de laminação a quente, sendo o último a frio. Cada placa contém em seu interior o núcleo (briquete) alongado na direção de laminação e com uma espessura apreciavelmente reduzida (~ 83%). Nesse processo, as partículas combustíveis sofrem esforços de compressão e tração podendo fragmentar-se. Os fragmentos acompanham o escoamento da matriz alinhando-se na direção de laminação (stringering). Ocorre então uma diminuição do tamanho inicial das partículas combustíveis bem como uma texturização da dispersão, acarretando (30) :

- aumento dos danos na matriz induzidos por irradiação;
- aumento da reatividade das partículas de U_3O_8 ;
- anisotropia de propriedades mecânicas;
- alteração local da relação Al/U_3O_8 importante no rendimento térmico e neutrônico do combustível.

No que se refere exclusivamente às partículas, a fragmentação é dependente da sua granulometria, morfologia, densidade e área de superfície específica. A resistência à fragmentação cresce com o aumento da densidade e do grau de esfericidade, e com a diminuição da área de superfície específica (rugosidade superficial). O controle adequado dessas características pode evitar ou retardar o rompimento das partículas, diminuindo com isso o grau de alinhamento da dispersão (42).

Serão abordados a seguir as características físicas e químicas do pó que têm importância no contexto deste trabalho.

II.3.6. Tamanho e Forma das Partículas

As características geométricas de uma partícula são descritas por sua dimensão e por sua morfologia. Por ser a forma um parâmetro cuja avaliação quantitativa é complexa, ela não faz parte das especificações. Porém, a morfologia das partículas tem um papel decisivo na fabricação do combustível, de modo que se almeja uma forma em especial, mesmo que sua determinação seja apenas qualitativa (visual). Partículas esféricas são preferidas por atenderem às características de uma dispersão ideal e por terem um comportamento superior do ponto de vista de deformação mecânica (o seu rompimento é menos provável pois podem "rolar" por entre a matriz de alumínio durante a deformação). Entretanto, com os processos comumente empregados na produção de pós de U_3O_8 para combustíveis do tipo MTR, não se obtêm partículas esféricas. Quando muito, elas podem ter um certo grau de esfericidade ou cantos arredondados, apesar de serem irregulares.

As partículas também são obtidas com diversos tamanhos. Especifica-se então uma faixa granulométrica na qual as partículas devem estar inseridas, sem contudo se exigir uma distribuição de tamanho em especial. Dada a impossibilidade de se obter um único tamanho de partícula, o intervalo granulométrico é estreito. Este ponto é importante para se obter uma dispersão

homogênea no produto final ⁽³⁰⁾ e menores variações de propriedades físicas.

Pelas especificações da granulometria, as partículas de U_3O_8 devam ser maiores que 44 μm (325 malhas por polegada quadrada ou mesh) e geralmente menores que 88 μm (170 mesh) ^(17,43,44) ou mesmo 149 μm (100 mesh) ⁽¹⁰⁾. O limite inferior de tamanho é determinado pelos requisitos de estabilidade à irradiação ⁽¹⁰⁾, ou seja, minimização dos danos provocados pelos fragmentos de fissão. No entanto, um certo porcentual de partículas finas ($< 44 \mu m$) é admitido pelas especificações. As razões para isso são de ordem econômica, pois os métodos de obtenção de U_3O_8 geram finos que, caso não aproveitados, terão que ser reciclados. O porcentual máximo de finos geralmente admitido é de 25% da massa total de U_3O_8 ^(44 a 47). Martin et al. ⁽¹⁸⁾ verificaram que o inchamento de dispersões de U_3O_8 -Al é independente do teor de finos. A utilização de até 100% de finos causou muito pouca alteração no inchamento de placas irradiadas, segundo aqueles autores ⁽⁴⁸⁾. Porém não se tem verificado a adoção deste procedimento na produção de combustíveis. Encaramos este fato, mais como uma flexibilidade da concentração máxima de finos permitida, do que a viabilidade ou recomendação desta prática. Finos de U_3O_8 são mais reativos e apresentam uma forte tendência à aglomeração durante o manuseio. O limite superior da faixa granulométrica advém de aspectos de fabricação das placas combustíveis. As partículas têm que ser menores do que a espessura final do núcleo. Além disso, partículas grandes em relação à espessura do núcleo, apresentam uma probabilidade maior de fragmentarem-se e de penetrarem no revestimento. Mediante a análise de algumas especificações ^(10,17) nota-se que o tamanho máximo de partícula

varia da ordem de $1/4$ a $1/6$ do valor da espessura nominal do núcleo. Weber e Hirsh ⁽⁴⁹⁾ recomendam que o tamanho máximo de partícula esteja na faixa de $1/3$ a $1/4$ da espessura mínima do núcleo. De qualquer forma, relações como estas não estão explicitadas nas especificações, podendo ser, contudo, um critério estabelecido com base em testes de laminação.

Além do pó de U_3O_8 , a granulometria do pó de alumínio também é especificada. As partículas são menores do que $149\ \mu m$ ^(10,17,43,46) e têm um percentual de finos ($< 44\ \mu m$) definido, variando de 50% ⁽¹⁷⁾ a 90% ⁽⁴⁶⁾. A partir de investigações realizadas em outras dispersões, como UO_2 em aço inoxidável, notamos que a granulometria fina do dispersante é benéfica em termos de distribuição final de partículas físeis e de minimização do "stringering" ⁽⁵⁰⁾. Nossa experiência também indica que a homogeneização dos pós de U_3O_8 (entre 44 e $88\ \mu m$) e alumínio é acentuadamente melhorada com o emprego de finos deste último. Unicamente sobre este aspecto, um certo percentual de finos de U_3O_8 também é benéfico.

II.3.7. Densidade

A densidade, na ausência de fatores complicantes, é uma indicação direta da resistência da partícula e de sua integridade ⁽⁴²⁾. No que depende exclusivamente da densidade, partículas mais densas serão mais resistentes à fragmentação e portanto preferíveis. Embora uma certa porosidade no interior das partículas possa ser benéfica, do ponto de vista de acúmulo de produtos de fissão, a resistência à fragmentação tem sido um fator limi

tante. Numa placa combustível, os chamados vazios de fabricação (fabrication voids) são os grandes responsáveis pela contenção de produtos de fissão e redução do inchamento ⁽¹⁸⁾. Portanto, os valores mínimos de densidade especificados são elevados, podendo variar desde 95% ⁽⁴⁴⁾ a 99% ⁽⁵¹⁾ da densidade teórica (D.T.). As especificações de reatores americanos, como o HFIR ⁽⁴³⁾ e o ATR ⁽¹⁷⁾, estabelecem valores da ordem de 98% da D.T.. No entanto, para o reator de Porto Rico ⁽¹⁰⁾, estabelece-se valores acima de 88% da D.T.. Uma vez que a origem dos pós de U_3O_8 , empregados no desenvolvimento dos combustíveis destes reatores, é a mesma, acreditamos que esse valor mais baixo decorre da utilização de uma granulometria mais grosseira (de 44 μm a 149 μm) do que nos outros dois casos (de 44 μm a 88 μm).

II.3.8. Área de Superfície Específica

Esta característica está associada à granulometria, à morfologia, à densidade (no caso de se ter porosidade aberta) e à rugosidade superficial das partículas de um pó. A sua inter-relação com as três últimas variáveis, a torna uma medida correlacionável com a resistência à fragmentação de partículas com uma mesma distribuição granulométrica. Partículas de forma irregular e de cantos vivos, com porosidade aberta e superfície rugosa, são menos resistentes a fragmentação e têm maior superfície específica do que partículas arredondadas, superficialmente lisas e de alta densidade aparente.

A superfície específica também é uma medida da estabilidade termodinâmica de um pó. No caso das dispersões de

U_3O_8 -Al, deseja-se obter um sistema o mais estável possível, re querendo, portanto, um pó de U_3O_8 inerte, ou seja, de baixa área de superfície específica. São especificados valores menores do que $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ (44,51) ou mesmo $0,05 \text{ m}^2/\text{g}$ (17,43).

II.3.9. Estequiometria

É uma variável controlada, porém não especificada. A subestequiometria do U_3O_8 (U_3O_{8-x}) tem sido objeto de vários trabalhos (52 a 57). A perda de oxigênio do óxido, ao ar, ocorre com a elevação de temperatura já a partir de 500°C , sendo mais acentuada a partir de 900°C . Porém, durante o resfriamento, a reincorporação de oxigênio é mais lenta, podendo mesmo não ser completa. Se a deficiência de oxigênio for compensada por um au mento na concentração de lacunas, a difusão atômica será favorecida. Isto seria negativo do ponto de vista da reação entre o U_3O_8 e Al, como já foi dito. Contudo, não dispomos de informa ções de estudos sobre o assunto.

II.3.10. Impurezas

As impurezas são especificadas principalmente por razões neutrônicas, pois quer-se limitar a absorção parasítica de nêutrons. Especifica-se o teor máximo admissível de cada ele mento químico. Na tabela I apresentamos as especificações ameri cana (43) e argentina (58).

TABELA I - Especificações de concentração máxima de impurezas no pó de U_3O_8 .

ELEMENTOS	TEOR MÁXIMO DE IMPUREZAS ($\mu g/gU$)	
	USA (43)	ARGENTINA (58)
Al	10	100
B	0,2	2
Ba	10	10
Be	0,2	0,2
Ca	50	50
Cd	0,5	0,5
Co	3	3
Cr	15	*
Cu	20	20
Fe	100	*
K	20	20
F	< 10	20
Li	1,0	5
Mg	100	50
Mn	5	5
Na	5	20
Ni	20	*
P	<100	100
Si	50	50
V	2	2

* Cr + Fe + Ni = 150

11.4. Revisão dos Métodos de Obtenção do Pó de U_3O_8

Os processos de obtenção do pó de U_3O_8 adequado ao emprego em combustíveis do tipo MTR são pouco descritos na literatura. Tem-se dados bem detalhados dos procedimentos utilizados nos Estados Unidos e na Argentina e algumas informações dos processos empregados na Alemanha Ocidental.

Os métodos de obtenção de U_3O_8 sofreram modificações através dos anos, desde sua primeira utilização no reator Argonauta do ANL. A descrição do processo neste caso é bastante superficial ⁽⁵⁹⁾. O pó de U_3O_8 processado tinha cor preta, não apresentava matérias voláteis até 1000°C e tinha uma granulometria inferior a 100 mesh. Em outros trabalhos, desenvolvidos na ISNSE (International School of Nuclear Science and Engineering) ⁽⁶⁰⁾, o U_3O_8 como recebido era tratado a 1000°C, ao ar, durante 4 horas e depois moído num moinho de bolas por 12 horas, obtendo-se uma granulometria inferior a 80 mesh.

Na Argentina e no Brasil, o U_3O_8 utilizado na fabricação de elementos combustíveis similares ao do reator Argonauta, era importado dos EUA. Esses países, no entanto, processavam o U_3O_8 natural necessário às etapas de teste. Na Argentina ⁽⁶¹⁾, o U_3O_8 era obtido mediante a calcinação ao ar (900°C, 2 horas) do UO_3 hidratado, previamente moído a 70 mesh. No Brasil ⁽⁶⁰⁾, o U_3O_8 provinha do diuranato de amônio calcinado ao ar a 875°C por 2 horas. A faixa granulométrica utilizada era inferior a 325 mesh.

Com o desenvolvimento dos reatores de pesquisa e teste de materiais de maior performance, o processamento de U_3O_8 foi sensivelmente alterado. Além da calcinação, introduziu-se a etapa de sinterização, como recurso para se obter um óxido

de alta densidade e baixa área de superfície específica. Tem-se, na literatura, uma descrição minuciosa do processo de obtenção de U_3O_8 desenvolvido na planta Y-12 da " Union Carbide Nuclear Company ", nos EUA (10,43). Este processo, aparentemente, não sofreu modificações substanciais até hoje. O pó produzido naquela unidade foi utilizado tanto em reatores de baixa potência, como o reator do PRNC (5MW e fluxo de $5,2 \cdot 10^{12}$ n/cm².s à 1MW) (10), como em reatores de alta potência, a saber, o ATR (250MW e fluxo de $2 \cdot 10^{15}$ n/cm².s) (17) e o HFIR (100 MW e fluxo de $5,5 \cdot 10^{15}$ n/cm².s) (43). O material de partida é o peróxido de urânio, precipitado de uma solução aquosa de nitrato de uranilo com adições de ácido nítrico ou hidróxido de amônio (para ajustar o pH em 2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Com a calcinação do peróxido de urânio a 800°C por 6h numa atmosfera de nitrogênio, obtêm-se o U_3O_8 num estado aglomerado. Segue-se uma moagem, sendo aproveitada a fração entre 100 e 325 mesh (HFIR) ou menor do que 80 mesh (PRNC). O pó obtido nestas condições, é sinterizado ao ar, a 1350°C por 4 horas e, em seguida, a 1400°C por 2 horas. O material sinterizado é finalmente moído, aproveitando-se a fração entre 170 e 325 mesh (HFIR) ou entre 100 e 325 mesh (PRNC).

Na Alemanha Ocidental, os trabalhos com U_3O_8 tiveram início há cerca de 10 anos, como parte do desenvolvimento de combustíveis de baixo enriquecimento e alta concentração, para reatores de pesquisa e de teste de materiais. As informações disponíveis em literatura são de caráter bastante geral. No processo inicialmente desenvolvido (51), a matéria prima era o peróxido de urânio hidratado, precipitado de uma solução de nitrato de uranilo (pH < 2). O peróxido era convertido a U_3O_8 por calcinação ao ar. Em seguida, pastilhas eram compactadas e trituradas,

obtendo-se grânulos classificados numa faixa de tamanho definida. Após isto, os grânulos eram sinterizados ao ar, a 1400°C. A etapa de granulação foi suprimida posteriormente ⁽⁶³⁾. O U_3O_8 obtido da calcinação do peróxido a 800°C, era submetido a um tratamento a 1500°C numa atmosfera de oxigênio. Em paralelo, outros processos foram implantados, empregando diferentes matérias primas como o tricarbonato de amônio e uranilo (TCAU) ⁽⁶³⁾ e o UF_4 ⁽⁶⁴⁾. Atualmente, a linha de produção proveniente do TCAU parece ser a principal ⁽⁶⁵⁾.

Atualmente, na Argentina, o processo empregado na produção de U_3O_8 ⁽⁴⁴⁾ é basicamente o mesmo da planta Y-12, com algumas modificações. A matéria prima é o DUA, precipitado de uma solução de fluoreto de uranilo resultante da hidrólise do hexafluoreto de urânio. O DUA é calcinado ao ar, a 800°C durante 6 horas, obtendo-se um produto agregado. O U_3O_8 , então, é moído e classificado entre 100 e 325 mesh, fração esta, que é sinterizada a 1400°C durante 6 horas. O produto sinterizado é desagregado e classificado na faixa entre 170 e 325 mesh.

No Brasil, e em particular no IPEN, a linha que vinha sendo adotada para o processamento de U_3O_8 , dentro do programa de desenvolvimento de fabricação de combustíveis, era substancialmente diferente da de outros países. No caso de se processar U_3O_8 natural, a matéria prima é o diuranato de amônio proveniente do nitrato de uranilo. O DUA é calcinado ao ar, a 750°C por 3 horas, o mesmo acontecendo com o U_3O_8 enriquecido importado. O pó calcinado é misturado com uma solução de aglomerante, sendo posteriormente secado para se retirar o excesso de água. O material aglomerado é precompactado em pastilhas, as quais, após a trituração, resultam em grânulos menores do que 20

mesh. Segue-se uma nova compactação (com pressão mais elevada) obtendo-se pastilhas que são sinterizadas a 1350°C durante 96 horas após uma etapa de retirada do aglomerante a 350°C durante cerca de 12 horas. Após a sinterização as pastilhas são moídas e o pó obtido é classificado na faixa entre 200 e 325 mesh.

III. TRABALHO EXPERIMENTAL

III.1. Considerações Preliminares

III.1.1. Matéria Prima

Os diuranatos têm um papel relevante na tecnologia de combustíveis nucleares. O diuranato de amônio, comumente denominado DUA, é um produto intermediário para a obtenção do hexafluoreto de urânio (UF_6) necessário ao enriquecimento isotópico. Além disso, o DUA é uma das matérias primas empregadas para a obtenção de U_3O_8 utilizado na fabricação de combustíveis nucleares tipo placa. A sua escolha como matéria prima para este estudo se deve ao fato de que ele vêm sendo utilizado há vários anos no IPEN, no processamento de U_3O_8 destinado aos testes de fabricação de elementos combustíveis.

A tecnologia de obtenção do DUA, embora praticada há muitos anos, varia de uma instalação para outra. Ele é obtido a partir de soluções aquosas de sais de urânio precipitadas com amônia, hidróxido de amônio ou uréia ⁽⁶⁶⁾. O DUA é um composto que não tem fórmula definida, pois sua composição depende fortemente das condições de precipitação ^(66 a 68). Uma fórmula geral do tipo $n\text{UO}_3 \cdot m\text{NH}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ pode, no entanto, ser aceita ⁽⁶⁷⁾. Uma ampla revisão dos trabalhos existentes na literatura sobre a estrutura química do DUA foi realizada por Dantas ⁽⁶⁹⁾.

As propriedades físicas e químicas do produto final (UO_3 , U_3O_8 , UO_2) dependem fortemente dos parâmetros de precipitação do DUA, como pH e temperatura, e de sua decomposição térmica.

mica (temperatura, tempo e atmosfera) (70 a 75). Apesar disto , não julgamos conveniente para o tipo de investigação proposta variar, no momento, as características do material precursor. Is to implicaria numa multiplicidade das condições de teste e de amostras, tornando o trabalho por demais extenso.

III.1.2. Métodos de Obtenção de U_3O_8 Propostos

Qualquer que seja o processo de obtenção de U_3O_8 adotado, deve-se ter em mente que, além da alta pureza química , o pó deve possuir outras propriedades, principalmente como :

- densidade elevada;
- baixa área de superfície específica;
- granulometria e forma das partículas adequadas.

Variações existentes entre um e outro método, de correm, basicamente, de como essas propriedades serão atingidas de um modo simples e econômico.

No presente trabalho, foram analisadas três linhas de processamento. A primeira (Método-1) era a que vinha sendo adotada no IPEN, na qual o pó de U_3O_8 é resultante da trituração de pastilhas sinterizadas. A outra linha (Método-2) tem como base a sinterização do pó solto (free sintering) e que, como foi visto, é adotada em países como os Estados Unidos, Alemanha Ocidental e Argentina. Finalmente, a sinterização direta do DUA (Método-3), ou seja, sem calcinação prévia, foi proposta a nível de alternativa, uma vez que o número de operações é reduzido e se aproveita a maior atividade (sinterabilidade) do DUA em relação

ao U_3O_8 . Apesar disto, não temos informações da adoção, por outros centros tecnológicos, de procedimento semelhante (Método-3) na produção de elementos combustíveis do tipo MTR.

Em se tratando da sinterização de pastilhas (Método-1), algumas modificações foram realizadas. O uso de aglomerante foi eliminado por entendermos se tratar de um procedimento redundante, uma vez que a granulação já é realizada por meio da precompactação e trituração, como artifício de se aumentar a densidade a verde das pastilhas. O tempo de sinterização foi reduzido para, no máximo, 24 horas em vez das 96 horas adotadas anteriormente. O limite superior da faixa granulométrica do pó final foi alterado para 88 μm (170 mesh), sendo que anteriormente era de 74 μm (200 mesh).

Nas linhas de sinterização de pós (Método-2 e Método-3) foi empregada a granulação também por compactação e posterior trituração. Procedimento semelhante (Método-2) foi utilizado inicialmente na Alemanha ⁽⁵¹⁾ e também por Figueiredo ⁽³²⁾. Na figura 1, são apresentados os métodos investigados de maneira esquemática.

FIGURA 1 - Métodos de obtenção de U₃O₈ estudados.

III.2. Procedimentos e Equipamentos

III.2.1. Recebimento e Condicionamento do DUA

O DUA de grau de pureza nuclear foi obtido junto ao Departamento de Engenharia Química do IPEN. Ele foi fornecido já seco, na forma de pedaços aglomerados da ordem de 1 a 2 cm no máximo. As condições de preparação estão indicadas abaixo :

- Matéria Prima : Nitrato de Uranilo
- Reagente : Amônia Gasosa
- Precipitação : pH 7 a 9
Temperatura 60°C
Tempo 40 minutos
- Secagem : Temperatura 100 a 180°C
Tempo 40 minutos

Com a finalidade de tornar a decomposição térmica (calcinação) do DUA mais uniforme e facilitar seu manuseio, optamos pela pulverização. No entanto, havia ainda um teor de umidade elevado para que esta operação pudesse ser feita. Foi realizada então uma nova secagem a 80°C durante 24 horas. O material foi deposto em bandejas de aço inoxidável 304 e levado para uma estufa de circulação de ar forçada. A eficiência desta operação foi verificada por termogravimetria. Em seguida, o DUA foi desintegrado num triturador de barras semicontínuo de modo que se obtivesse aglomerados menores do que 20 mesh (0,84mm).

III.2.2. Calcinação do DUA

Com o objetivo de se avaliar a influência da temperatura e do tempo de calcinação do DUA sobre as propriedades do U_3O_8 e seu comportamento nas demais etapas do processamento, realizou-se algumas investigações preliminares. As calcinações foram feitas em três temperaturas, 600, 700 e 800°C, e dois tempos, 3 e 6 horas. A temperatura mínima (600°C) foi tomada com base na análise termogravimétrica do DUA e o tempo de 3 horas é considerado suficiente para que a calcinação ocorra por completo em todo o material carregado no forno. A temperatura máxima (800°C) e o tempo de 6 horas são as condições de calcinação adotadas em outros centros tecnológicos (43, 44). Visando a redução de variáveis do processo e consequentemente a quantidade de amostras e de análises, as condições de calcinação não foram mais diversificadas.

As calcinações foram realizadas ao ar num forno resistivo tipo caixa. Quantidades fixas de DUA foram colocadas em botes planos de ferro-cromo de modo que se mantivesse uma camada de altura constante. Os botes foram posicionados no forno, na região de menor gradiente térmico ($< 20^\circ\text{C}$). A temperatura foi elevada de 100°C a cada vinte minutos, ou seja, 300°C/h. Findo o tempo de calcinação, os botes foram retirados do forno e resfriados ao ar.

Com base na caracterização dos pós calcinados, escolheu-se dois deles para dar continuidade ao processamento, a saber, o pó calcinado a 600°C por 3 horas e o pó calcinado a 800°C por 6 horas.

III.2.3. Granulação do DUA e do U_3O_8 Calcinado

A granulação foi realizada por meio de compactação e posterior trituração de pastilhas de DUA e de U_3O_8 calcinado a 600°C (3h) e a 800°C (6h).

Foi investigada a influência da pressão de compactação sobre a densidade a verde das pastilhas, a classificação e a morfologia dos grânulos de U_3O_8 . Pastilhas de 50g dos dois tipos de pós foram compactadas numa prensa hidráulica com 0,5, 1,0 e 2,0 tf/cm² (6 pastilhas para cada pressão), empregando-se uma matriz cilíndrica, de 40 mm de diâmetro, do tipo fluante. As pastilhas, depois de controladas, foram então trituradas.

A trituração foi feita manualmente, utilizando-se um almofariz e um pestilo (bastão) de porcelana. As pastilhas compactadas numa mesma pressão foram divididas em dois grupos e trituradas separadamente, a fim de verificar a reprodutibilidade da granulação. Um peneiramento manual foi intercalado com a fragmentação, a fim de que os grânulos, que já tivessem atingido o tamanho desejado, fossem sendo separados. Os grânulos, nesta fase de investigação, foram cominuídos até que ficassem menores do que 100 mesh (149 μ m). Estas operações foram realizadas no interior de uma caixa de luvas, com controle de umidade relativa do ar. Após isto, o material foi secado em estufa e peneirado automaticamente para a separação dos finos (< 44 μ m). Com o objetivo de se determinar o tempo de peneiramento automático, as frações dos grânulos classificados foram controladas a cada 15 minutos até que a variação de massa entre dois peneiramentos sucessivos fosse da ordem de 1%. Estes testes conduziram a um tempo de

peneiramento de 1 hora. É fundamental que uma boa classificação seja feita para que se evite que os finos sejam sinterizados, prejudicando o rendimento final do pó sinterizado na faixa granulométrica de interesse.

A morfologia dos grânulos, após classificação, foi analisada por microscopia ótica.

Com base nos resultados obtidos adotou-se a pressão de compactação de $2,0 \text{ tf/cm}^2$ tanto para o U_3O_8 calcinado como também para o DUA. Por considerarmos que 100 mesh era um limite de granulometria elevado, tendo em vista que os grânulos sinterizados terão que ser menores do que 170 mesh ($88 \text{ }\mu\text{m}$), adotamos o limite superior de 150 mesh ($105 \text{ }\mu\text{m}$) para os grânulos antes da sinterização. Na classificação, foram peneirados 150g de pó, por vez, durante 1 hora, sendo que os lotes eram da ordem de 800g (16 pastilhas). A cada etapa (1h) a peneira de 325 mesh teve que ser lavada e secada, dada a obstrução de suas malhas pelo pó aglomerado. No caso do DUA, os grânulos foram reclassificados segundo o mesmo procedimento, uma vez que a aglomeração nas peneiras foi mais intensa.

III.2.4. Compactação de Pastilhas para Sinterização

Os pós de U_3O_8 destinados a compactação de pastilhas foram previamente granulados segundo procedimento semelhante ao descrito no item III.2.3. As pastilhas foram trituradas até que o pó produzido passasse pela peneira de 100 mesh. Os finos neste caso não foram separados.

Em seguida foram compactadas, em prensa hidráulica, pastilhas de 10g numa matriz cilíndrica, de 16mm de diâmetro, do tipo flutuante. Optou-se por este diâmetro pois assim a densidade das pastilhas poderia ser controlada com maior precisão e a trituração (após sinterização) seria facilitada. Na compactação do material granulado, foi possível aumentar a pressão de compactação para $2,7 \text{ tf/cm}^2$ sem a ocorrência de trincas nas pastilhas. Foram então compactadas cerca de 90 pastilhas de cada tipo de pó, nas quais determinou-se a densidade geométrica.

III.2.5. Sinterização de Pastilhas e Grânulos

A sinterização, assim como a calcinação, foi feita pelo sistema de batelada. Utilizou-se um forno tipo caixa com resistências de carboneto de silício (elementos globar) dispostos lateralmente (4 de cada lado).

As pastilhas e os grânulos classificados (entre 88 e $44 \mu\text{m}$) foram sinterizados a 1400°C , inicialmente durante 6 horas, e posteriormente durante 24 horas, numa tentativa de se aumentar a densidade do produto final.

Na sinterização, foram utilizados botes de alta

alumina. As pastilhas e os grânulos foram sinterizados em bate ladas distintas. As pastilhas foram carregadas nos botes de modo que ficassem separadas uma da outra. Na sinterização de grânu los procurou-se manter constante a massa de pó por bote (~ 200g) de modo que se tivesse uma camada de no máximo 3cm de altura. O posicionamento dos botes no interior do forno foi feito de tal forma que o material (grânulos ou pastilhas) ficasse restrito à zona das resistências. O gradiente de temperatura medido longii tudinalmente foi de 15°C, sendo maior a temperatura no ponto central.

O forno foi aquecido à razão de 150°C/h. Terminado o tempo de sinterização, o resfriamento foi feito à razão de 50°C/15 min até 1200°C e, posteriormente, a queda da temperatura foi natural. Os botes foram retirados do forno à temperatura ambiente.

III.2.6. Fragmentação de Pastilhas e Grânulos Sinterizados

Esta operação foi feita de maneira idêntica à já descrita. No caso de grânulos, a desagregação foi feita com cuidado, deslizando-se o pestilo suavemente sobre o pó, minorizando-se a fragmentação. Os pós foram cominuídos até que passassem pela peneira de 170 mesh (88 μ m).

A classificação foi realizada de modo que cerca de 200g de cada tipo de pó fossem peneirados em dois períodos de 1 hora. A variação das frações de pó entre os dois períodos foi da ordem de 1%, indício, no nosso entender, de uma boa classifii

cação. Entre cada período de peneiramento, a peneira de 325 mesh foi lavada e secada enquanto que o pó retido era secado em estufa.

Obteve-se então, dez tipos de pó conforme sua origem e processamento, cuja discriminação encontra-se na tabela II.

III.3. Métodos de Caracterização

III.3.1. Determinação de Impurezas

As principais impurezas de elementos metálicos foram determinadas semiquantitativamente por espectrografia de emissão ⁽⁷⁶⁾. Utilizou-se o espectrógrafo (Jarrel-Ash Company) do Departamento de Processos Especiais do IPEN.

Foram analisados os pós de DUA condicionado, U_3O_8 calcinado e sinterizado.

TABELA II - Discriminação dos pós de U_3O_8 sinterizado

DESIGNAÇÃO	CALCINAÇÃO DO DUA	SINTERIZAÇÃO	FORMA DO SINTERIZADO	MÉTODO
606P	600°C-3h	1400°C-6h	PASTILHAS	1
624P	600°C-3h	1400°C-24h	PASTILHAS	1
806P	800°C-6h	1400°C-6h	PASTILHAS	1
824P	800°C-6h	1400°C-24h	PASTILHAS	1
606G	600°C-3h	1400°C-6h	GRÂNULOS	2
624G	600°C-3h	1400°C-24h	GRÂNULOS	2
806G	800°C-6h	1400°C-6h	GRÂNULOS	2
824G	800°C-6h	1400°C-24h	GRÂNULOS	2
D006G	NÃO CALCINADO	1400°C-6h	GRÂNULOS	3
D024G	NÃO CALCINADO	1400°C-24h	GRÂNULOS	3

III.3.2. Termogravimetria

A análise termogravimétrica foi executada no recebimento do DUA e após a secagem. Ela foi útil na determinação da temperatura de secagem do DUA e de formação do U_3O_8 . As análises foram realizadas num módulo analisador termogravimétrico 951 (Du Pont Instruments) do Departamento de Engenharia Química do IPEN. As curvas de termogravimetria (variação da massa em função da temperatura-TG) e de termogravimetria derivada (velocidade de variação de massa em função da temperatura-DTG) foram efetuadas ao ar (fluxo de 180 ml/min), num intervalo de temperatura de 20 a 750°C e a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

III.3.3. Determinação da Razão Estequiométrica (O/U) do U_3O_8

A determinação da razão O/U foi feita mediante a análise volumétrica (titulometria) dos teores de urânio total e urânio tetravalente das amostras (77, 78). Foram analisados os lotes de U_3O_8 calcinado e os de U_3O_8 sinterizado. Efetuou-se três determinações por lote. As amostras foram retiradas após a secagem dos pós e colocadas em seguida num dessecador. As análises foram realizadas no Departamento de Processos Especiais do IPEN.

III.3.4. Difractometria de Raios X

Utilizou-se a difratometria de raios X para a identificação dos materiais processados (pós de DUA, U_3O_8 calcinado e sinterizado). A identificação foi feita mediante comparação entre as distâncias interplamares (d), associadas aos picos de difração, medidas nas amostras e as tomadas como referência. Comparou-se também as intensidades dos picos de difração, expressadas em porcentagem da intensidade do pico mais intenso. O ângulo de Bragg, 2θ , de cada pico de difração, necessário ao cálculo de " d ", foi medido diretamente no difratograma. A intensidade dos picos foi considerada como sendo sua altura, descontado o background.

As análises foram realizadas num difratômetro, modelo Geiger flex (Rigaku-Denki), com goniômetro, modelo SG8, do Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN. Utilizou-se a radiação do cobre K_{α} ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

III.3.5. Distribuição Granulométrica e Classificação dos Pós

A distribuição granulométrica dos pós de DUA e de U_3O_8 calcinado, bem como as etapas de classificação (separação do pó dentro e fora dos limites de granulometria preestabelecidos) durante o processamento, foram efetuadas por peneiramento vibratório. Utilizaram-se peneiras de latão da série Tyler e um aparelho vibrador da marca Produtest.

Os peneiramentos foram realizados no interior de uma caixa de luvas com controle de umidade relativa do ar. Uma

estufa de laboratório foi utilizada para a secagem prévia dos pós a serem peneirados. O DUA e o U_3O_8 foram secados a 80 e 110°C respectivamente, durante pelo menos 1 hora.

Para a determinação da distribuição granulométrica, amostras de 100g foram peneiradas durante 15 minutos na frequência de vibração máxima do aparelho. O procedimento adotado nas etapas de classificação foi descrito em III.2.3.

As frações de pó retidas em cada peneira foram pesadas numa balança Mettler (P1200N) de 0,01g de sensibilidade.

III.3.6. Densidade " Solta " e " Batida "

Determinou-se a densidade " solta " e " batida " dos pós de DUA e de U_3O_8 calcinado. Foram ensaiadas três amostras (~ 20g) para cada tipo de pó. Após uma secagem prévia, cada uma das amostras era resfriada dentro de um dessecador. Ao atingir a temperatura ambiente, a amostra era imediatamente pesada (com aproximação de 0,01g) e introduzida numa proveta graduada através de um funil padronizado. O pó era cuidadosamente nivelado com auxílio de uma espátula, possibilitando uma leitura do volume ocupado com aproximação de 0,1 ml. Obteve-se a densidade " solta " pelo cálculo da razão entre a massa, previamente determinada, e o volume lido na proveta.

A proveta contendo o pó solto era, em seguida, deixada cair, livremente, de uma altura de 5 cm sobre uma base de cortiça, por 250 vezes. A partir daí, não havia mais variação visual do volume ocupado pelos pós. Este volume foi utilizado no cálculo da densidade " batida ".

Os ensaios foram realizados numa sala com controle ambiental.

III.3.7. Densidade Geométrica de Pastilhas

Na determinação do volume das pastilhas foram efetuadas quatro medidas do diâmetro (a 45° uma da outra) e cinco da espessura (uma no centro e quatro nas bordas, a 90° uma da outra). O diâmetro foi medido com um paquímetro de 0,02 mm de precisão, no caso das pastilhas de 50 mm de diâmetro, e com um micrômetro de 0,01 mm de precisão, no caso das pastilhas de 16 mm de diâmetro. O mesmo micrômetro foi utilizado na medição da espessura em ambos os casos. O volume foi calculado com a média destas medidas.

A massa das pastilhas foi medida com aproximação de 0,01g após secagem em estufa.

III.3.8. Área de Superfície Específica

A área de superfície específica foi determinada por adsorção gasosa (nitrogênio) segundo o método volumétrico (79, 80). Utilizou-se um equipamento da Ströhlein Instruments (AREA-meter II) do Projeto Combustível Nuclear.

Foram analisados os pós de DUA, U_3O_8 calcinado e sinterizado. Realizou-se duas determinações por amostra. Amostras de 3g foram empregadas no caso do DUA e do U_3O_8 calcinado.

e de 30g no caso do U_3O_8 sinterizado.

A área de superfície específica mínima, capaz de ser medida pelo aparelho, com confiabilidade, é de $0,1m^2/g$.

III.3.9. Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi empregada na caracterização dos pós obtidos em algumas etapas do processamento, por ser uma técnica relativamente simples e de rápida obtenção de resultados.

A verificação da influência da pressão de compactação sobre a morfologia dos grânulos de U_3O_8 , foi feita mediante a esteriomicroscopia. O microscópio utilizado (Stereomikroskope IVb da Carl Zeiss) tem uma profundidade de campo suficiente para a boa visualização dos grânulos nos aumentos empregados. Adotou-se a iluminação lateral com a finalidade de realçar a tridimensionalidade dos objetos fotografados.

Inicialmente, os grânulos foram dispersos a seco sobre uma lâmina de vidro. Em seguida, gotejou-se acetona sobre o pó para se incrementar a dispersão. Outros procedimentos de dispersão que utilizam, por exemplo, o ultra-som, não foram adotados por desintegrarem os grânulos.

Com o objetivo de avaliar qualitativamente a porosidade interna dos pós de U_3O_8 sinterizado, foi realizada a ceramografia. Para esta análise, os pós foram embutidos em resina de cura a frio. Após o lixamento (grana 600) as amostras foram polidas com pasta de diamante ($6\ \mu m$) e, finalmente, com óxido de magnésio. Um cuidado extremo foi tomado em todas as etapas para

se evitar o arrancamento de partículas da resina.

O microscópio utilizado foi o Photomikroskope III da Carl Zeiss.

III.3.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para melhor visualizar as partículas extremamente finas do DUA e do U_3O_8 calcinado.

As amostras foram dispersas em álcool por meio de ultra-som. Gotas das suspensões obtidas foram aplicadas sobre telas de cobre previamente envolvidas com plástico recoberto por um filme de carbono. A secagem das amostras ocorreu num dessecador. Em seguida elas foram examinadas num microscópio eletrônico JEM 200C operando a 200KV.

III.3.11. Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica foi empregada na avaliação da morfologia e da topografia das partículas de U_3O_8 sinterizado. Os grânulos de DUA e de U_3O_8 calcinado também foram examinados no microscópio de varredura depois de analisados no estereomicroscópio.

As amostras foram dispersas a seco num suporte de alumínio e recobertas com ouro. A análise foi efetuada num microscópio Stereoscan S4 da Cambridge Scientific Instruments Limited.

III.3.12. Porosimetria de Mercúrio

A técnica geralmente empregada na determinação da densidade de pós de U_3O_8 (sinterizado) é a picnometria com tolueno (43) ou com hélio (44).

A picnometria com tolueno é uma técnica bastante artesanal, dependendo, em muito, da habilidade do operador e de condições experimentais rigorosamente fixadas (controle preciso das massas envolvidas e da temperatura do líquido). Além disso a análise é dispendiosa em termos de tempo. Estes motivos contribuíram, portanto, para a sua exclusão.

A picnometria com hélio é uma técnica mais automatizada e rápida. No entanto, não obtivemos reprodutibilidade das medidas ao nível desejado.

As densidades obtidas por estas duas técnicas diferirão entre si se as partículas do pó analisado tiverem uma certa porosidade aberta. Se esta porosidade for inacessível ao líquido, supondo que seja acessível ao gás, a densidade obtida será menor. A densidade obtida com o picnômetro de gás é chamada de real (true density) (80, 81). No entanto, no caso de pós de U_3O_8 em questão, é relevante a medida da densidade aparente das partículas, ou seja aquela em que o volume de poros abertos e fechados é considerado (81). Uma densidade real elevada não implicará necessariamente em baixa porosidade total. Do ponto de vista de retenção de produtos de fissão, área de superfície específica e resistência à fragmentação, deseja-se partículas de alta densidade aparente. Esta densidade poderá ser determinada se o líquido utilizado tiver baixa molhabilidade (alta tensão superficial). A porosimetria de mercúrio apresenta-se, então, como técnica em potencial para a determinação da densidade aparente e

também da densidade real, se não existirem poros inacessíveis ao mercúrio, à pressão máxima de intrusão. Além disso, é uma técnica com alto grau de automatização.

O porosímetro utilizado foi o Autopore II 9220 da Micromeritics Instruments Corporation, acoplado a um microcomputador PC (Zenith). O aparelho tem dois estágios de pressão : o de baixa (0,5 a 30 psia) e o de alta (até 60.000 psia). No estágio de baixa pressão, é supostamente realizado um preenchimento prévio de mercúrio nos vazios entre as partículas (interpartículas) do pó contido no interior do recipiente de análise (penetrômetro). No estágio de alta pressão, a penetração ocorre nos poros propriamente ditos. A pressão de preenchimento adotada foi de 10 psia. Os incrementos de pressão selecionados no estágio de alta pressão constituíram-se num total de 47 pontos de medida, 35 para a intrusão e 12 para a extrusão do mercúrio.

O diâmetro do poro penetrado pelo mercúrio, associado a cada pressão, foi calculado assumindo-se que os poros tem forma cilíndrica, segundo a expressão de Washburn ⁽⁸²⁾ :

$$D = - (1/P) 4\sigma \cos \theta \quad (1)$$

onde D é o diâmetro do " cilindro equivalente " preenchido por mercúrio com tensão superficial σ e ângulo de contato θ com o material testado, quando se aplica uma pressão P. No presente estudo, adotou-se o ângulo de 130° e a tensão superficial de 485 dina/cm, ambos recomendados pelo manual de operação do equipamento. Desta forma, o poro de menor diâmetro, capaz de ser detectado pelo aparelho, será de $0,003\mu\text{m}$, correspondente a pressão máxima de intrusão (60.000 psia).

A partir da computação dos dados referentes às

pressões aplicadas e ao volume correspondente de mercúrio intruso, dois tipos de curvas de distribuição de tamanho de poros foram obtidas : a curva de intrusão acumulada, onde se tem o volume acumulado específico de mercúrio intruso (ml de mercúrio por grama de amostra) em função do diâmetro do poro (μm), e a curva de intrusão incremental, onde se tem o volume incremental específico de mercúrio em função do diâmetro do poro. O volume acumulado de mercúrio é o volume total de intrusão até um ponto (i) de medida. O volume incremental é o volume acumulado até um ponto (i) descontado o volume acumulado até um ponto (i-1).

As medidas de densidade foram realizadas com o penetrômetro utilizado como um picnômetro. Comentários sobre a massa das amostras e a reprodutibilidade das medidas serão feitos na discussão dos resultados.

Informações mais detalhadas sobre o princípio e aplicações da porosimetria de mercúrio podem ser obtidos nas publicações de Orr (83), Rootare e Nyce (84), Brakel e colaboradores (85), e Lowell e Shields (80).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Caracterização da Matéria Prima

As curvas termogravimétricas do DUA como recebido e após secagem (80°C por 24 horas) estão apresentadas na figura 2. As perdas de massa, ocorridas nos vários estágios da decomposição, estão na tabela III.

A ausência relativa de picos de decomposição, na curva derivada (dm/dT) do DUA como recebido, se deve à massa (20,7 mg) e à sensibilidade (0,2 mg/min por polegada) empregadas. No caso do DUA secado, analisou-se uma amostra de 40,6 mg com uma sensibilidade de 0,1 mg/min por polegada.

O primeiro pico da curva derivada, que ocorre em temperaturas menores do que 100°C, refere-se à perda de água livre ⁽⁶⁹⁾. Como vemos, a secagem empregada foi eficiente para a eliminação desta água, uma vez que o pico correspondente foi praticamente extinguido. O último pico é resultante da decomposição do UO_3 em U_3O_8 ^(67,86,87). Na curva do DUA secado, a temperatura de início de transformação foi de 590°C, com um pico a 610°C. Adotou-se então, 600°C como temperatura mínima de calcinação do DUA ao ar.

A difratometria de raios X (figura 3 e tabela IV) demonstrou que o composto em questão é semelhante ao $2UO_3 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$, uma das quatro formas mais estáveis do sistema $UO_3-NH_3-H_2O$, caracterizadas por Cordfunke ⁽⁸⁸⁾ e Debets e Loopstra ⁽⁸⁹⁾. Este composto tem estrutura hexagonal ($a = 14,087 \text{ \AA}$ e $c = 14,494 \text{ \AA}$).

FIGURA 2 - Análise termogravimétrica do DUA como recebido (a) e após secagem (b).

TABELA III - Perdas de massa nos intervalos de temperatura identificados no ensaio termogravimétrico das amostras de DUA como recebido (A) e após secagem (B).

			PERDA DE MASSA(%)	
DUA	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	PICO (%)	EM CADA INTERVALO	TOTAL
A	20 - 90	55	20,77	20,77
	90 - 140	110	2,41	23,18
	140 - 220	-	2,17	25,35
	220 - 320	270	3,86	29,21
	320 - 600	-	2,08	31,29
	600 - 630	618	1,30	32,59
B	20 - 70	-	0,62	0,62
	70 - 170	130	3,32	3,94
	170 - 225	200	2,05	5,99
	225 - 360	280	5,67	11,66
	360 - 450	390	1,78	13,44
	450 - 590	-	0,34	13,78
	590 - 630	610	1,54	15,32

FIGURA 3 - Difratoograma de raios X do DUA secado a 80°C por 24 horas.

TABELA IV - Difratometria de raios X do DUA após secagem e do $2 \text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

DUA		$2 \text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (89)		
d_{obs} (Å)	I/I_0 (%)	d (Å)	I/I_0 (%)	hkl
-	-	9,34	1	101
7,37	81	7,25	100	002
6,07	7	6,10	3	200
4,72	5	4,67	3	202
-	-	4,49	2	103
3,69	22	3,62	22	004
3,54	85	3,52	60	220
-	-	3,34	1	213
3,18	100	3,17	70	222
3,06	9	3,05	3	400
2,83	9	2,81	4	402
2,55	21	2,53	18	222

Os demais parâmetros físicos e químicos do DUA serão analisados em conjunto com os resultados da caracterização dos pós de U_3O_8 calcinado.

IV.2. Calcinação do DUA

IV.2.1. Análise de Impurezas

Na tabela V temos a análise dos teores de impurezas do DUA e dos pós de U_3O_8 calcinado. Houve uma pequena contaminação de cromo, oriundo dos botes de Fe-Cr da calcinação. A variação do seu teor entre os pós se deve, provavelmente, a problemas de amostragem. Além disso, não se verificou nenhuma correlação entre os teores de impurezas e as condições de calcinação (temperatura e tempo).

IV.2.2. Difração de Raios X e Razão O/U

Nas figuras 4 e 5 são apresentados os difratogramas dos pós de U_3O_8 resultantes da calcinação do DUA a 600, 700 e 800°C por 3 e 6 horas. A distância interplanar (d) e a intensidade relativa (I/I_0) dos picos de difração associados, estão resumidos na tabela VI, juntamente com os dados do U_3O_8 do tipo α tomado como padrão ⁽³⁹⁾. O U_3O_8 - α é ortorrômbico ($a = 6,715$ Å; $b = 11,959$ Å e $c = 4,146$ Å) e estável à temperatura ambiente. Detalhes da sua estrutura cristalina podem ser verificados nos tra

FIGURA 4 - Difrátogramas de raios X de pós de U_3O_8 calcinado:
a) 600°C-3h ; b) 700°C-3h ; c) 800°C-3h

FIGURA 5 - Difratoogramas de raios X de pós de U_3O_8 , calcinado:
a) $600^{\circ}C-6h$; b) $700^{\circ}C-6h$; c) $800^{\circ}C-6h$

TABELA VI - Difractometria de raios X e relação O/U dos pós de U_3O_8 Calcinado e do $U_3O_8 - \alpha$

TIPOS DE PÓ	U_3O_8 600°C-3h		U_3O_8 600°C-6h		U_3O_8 700°C-3h		U_3O_8 700°C-6h		U_3O_8 800°C-3h		U_3O_8 800°C-6h		$U_3O_8 - \alpha$ (39)		
PARÂMETROS	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	hkl
	4,13	100	4,13	100	4,15	100	4,15	100	4,15	100	4,11	100	4,15	94	001
	3,43	95	3,43	97	3,43	95	3,44	97	3,43	92	3,41	90	3,43	100	130
	3,36	46	3,36	44	3,37	43	3,36	44	3,36	40	3,35	45	3,36	56	200
	2,64	71	2,64	69	2,64	64	2,64	67	2,64	65	2,64	66	2,64	74	131
	2,61	35	2,61	33	2,62	33	2,61	34	2,61	32	2,60	33	2,61	37	201
O/U (M ± 2 D.P.)	2,664 ±0,004		2,665 ±0,003		2,663 ±0,001		2,656 ±0,006		2,660 ±0,002		2,659 ±0,001		2,667		

balhos de Andreasen ⁽⁹⁰⁾, Loopstra ^(91,92), Ackermann et al. ⁽⁵⁴⁾ e Allen e Tempest ⁽⁹³⁾. Nota-se que o U_3O_8 proveniente das calcinações é do tipo α . Atribuimos os desvios dos valores de "d", em relação ao padrão, à imprecisão das medidas.

Nos seis casos estudados verifica-se um desproporcionamento das intensidades relativas dos picos de difração correspondentes aos planos 001 ($d = 4,146 \overset{O}{\text{\AA}}$) e 130 ($d = 3,428 \overset{O}{\text{\AA}}$), tornando-se mais acentuado nos pós calcinados a 800°C. As intensidades relativas dos demais picos são semelhantes em todos os casos.

Na última linha da tabela VI encontramos a relação O/U dos pós calcinados. São apresentados a média (M) e o desvio padrão (2 D.P.) de três determinações para cada tipo de pó. Nota-se uma certa tendência, não muito acentuada, à subestequiometria nas amostras calcinadas em temperaturas e tempos maiores (700°C-6h, 800°C-3h e 800°C-6h). Isto é uma indicação de que, nestas condições, a perda de oxigênio foi maior, havendo apenas uma recuperação parcial durante o resfriamento ao ar. Este tipo de comportamento também foi observado por outros autores ^(54 a 56). Entretanto, não dispomos de informações da literatura sobre uma possível correlação entre o desproporcionamento das intensidades relativas dos picos citados e a subestequiometria do U_3O_8 .

IV.2.3. Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica, obtida por peneiramento, dos pós de DUA e de U_3O_8 calcinado é apresentada na tabela VII. Os sinais " - " e " + ", na frente do número indicativo

da malha da peneira, significa que o pó passou ou foi retido pela peneira, respectivamente. Podemos observar que as granulometrias dos produtos calcinados são bastante semelhantes entre si. As variações que ocorreram nas frações menores do que 100 mesh são consideradas normais neste tipo de teste, dada a aglomeração crescente dos pó nas peneiras mais finas. As frações dos pó calcinados, retidas na peneira de 60 mesh, são ligeiramente menores que a do DUA. Nota-se também, que esta fração tende a diminuir com o aumento da temperatura de calcinação. Porém, nas frações retidas na peneira de 100 mesh, observa-se o contrário. Isto é uma indicação de que houve uma pequena contração dos aglomerados, possível de ser detectada naquela faixa de tamanho (-20 + 60 mesh).

IV.2.4. Densidade "Solta" e "Batida" e Área de Superfície Específica

A densidade "solta" (d_s) e "batida" (d_b) dos pó de DUA e de U_3O_8 são apresentadas na tabela VIII. Observamos que a temperatura de calcinação teve maior influência do que o tempo na elevação da densidade "solta" e "batida". Observações similares, quanto à temperatura, foram feitas por outros autores (72,94). A 700°C, o tempo de calcinação foi mais influente na variação de densidade "solta", do que em outras temperaturas.

A razão entre a densidade "batida" e "solta" (d_b/d_s), e a área de superfície específica dos pó, também são apresentadas na tabela VIII. A razão d_b/d_s é um indicador do atrito entre as partículas (95). Quanto maior o atrito, maior a razão d_b/d_s . No que se refere exclusivamente às características do pó,

TABELA VII - Classificação granulométrica (fração em peso retida em cada peneira) dos pós de DUA e de U_3O_8 calcinado.

Malhas (mesh)	TIPOS DE PÓ						
	DUA	U_3O_8 600°C-3h	U_3O_8 600°C-6h	U_3O_8 700°C-3h	U_3O_8 700°C-6h	U_3O_8 800°C-3h	U_3O_8 800°C-6h
-20 +60	62,2	58,2	60,5	57,2	59,9	55,0	57,2
-60 +100	15,1	17,0	15,9	17,6	18,8	19,4	18,3
-100 +150	7,8	7,9	7,8	8,4	7,3	9,2	9,2
-150 +200	7,5	7,1	11,0	6,6	10,0	9,7	8,2
-200 +250	2,3	3,9	0,9	3,8	1,9	2,7	2,7
-250 +325	4,3	4,8	3,6	5,4	2,0	3,5	3,9
-325	0,8	1,1	0,3	1,0	0,1	0,5	0,5

TABELA VIII - Densidade "solta" (d_s), "batida" (d_b) e área de superfície específica dos pós de DUA e U_3O_8 calcinado.

TIPOS DE PÓ	DUA	U_3O_8 600°C-3h	U_3O_8 600°C-6h	U_3O_8 700°C-3h	U_3O_8 700°C-6h	U_3O_8 800°C-3h	U_3O_8 800°C-6h
d_s (g/cm ³)	1,04 ±0,01	1,19 ±0,01	1,19 ±0,01	1,26 ±0,02	1,37 ±0,01	1,50 ±0,02	1,53 ±0,02
d_b (g/cm ³)	1,19 ±0,01	1,43 ±0,01	1,48 ±0,01	1,67 ±0,01	1,69 ±0,01	1,89 ±0,01	1,96 ±0,01
d_b/d_s	1,14	1,20	1,24	1,32	1,23	1,26	1,28
S_E (m ² /g)	6,0±0,4	4,5±0,2	4,4±0,1	2,8±0,1	2,8±0,2	2,0±0,1	1,8±0,1

o atrito depende do tamanho, da forma e, principalmente, das condições superficiais das partículas. Mas, o tamanho, a forma e as condições superficiais das partículas também afetam a área de superfície específica. Entre partículas de mesma forma e de mesmo tamanho, podemos correlacionar a área de superfície específica com a razão d_b/d_s . Quanto maior a área de superfície específica, maior a razão d_b/d_s . Na tabela VIII observamos também que a área de superfície específica diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, conquanto o tempo foi menos influente. Fato semelhante também foi verificado por outros autores (86,87). Porém, notou-se uma tendência inversa no que se refere à razão d_b/d_s . Isto é uma indicação de que alterações simultâneas de tamanho e forma das partículas devem ter ocorrido na calcinação. Quanto ao tamanho, alguma alteração já foi notada na análise granulométrica. Quanto à forma, ela será discutida a seguir.

IV.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias dos pós de DUA e de U_3O_8 calcinado estão apresentadas nas figuras de 6 a 9.

As partículas de DUA (fig. 6) revelaram ser extremamente finas, de formato irregular e com uma forte tendência à aglomeração.

Com a calcinação do DUA ocorreram modificações acentuadas de forma e tamanho das partículas. Nos pós calcinados a 600°C por 3 e 6h (fig. 7) observa-se um arredondamento das partículas e a formação de "pescoços" ou "pontes" entre elas, indício claro da ocorrência de sinterização em seu estágio ini

a)

1,0 μm

b)

0,5 μm

FIGURA 6 - Microscopia eletrônica de transmissão de DUA secado a 80°C por 24 horas.

a)

0,5μm

b)

0,5μm

FIGURA 7 - Microscopia eletrônica de transmissão de U_3O_8 calcinado:
a) 600°C-3h ; b) 600°C-6h

a)

0,5μm

b)

0,5μm

FIGURA 8 - Microscopia eletrônica de transmissão de U_3O_8 calcinado:

a) 700°C-3h ; b) 700°C-6h

a)

0,5 μm

b)

0,5 μm

FIGURA 9 - Microscopia eletrônica de transmissão de U_3O_8 calcinado:
a) $800^{\circ}C-3h$; b) $800^{\circ}C-6h$

cial (96,97). Durante a análise, verificou-se que alguns " pescoços " quebraram-se na preparação da amostra. Porém, a maioria de les resistiu, evidenciando uma série de partículas interligadas ocupando planos diferentes, o que dificultou sua focalização. Arbas as amostras são bastante semelhantes.

No pó calcinado a 700°C por 3h (fig. 8) notou-se um crescimento das partículas, tornando-as menos transparentes ao feixe eletrônico. As partículas dos pó_s calcinados a 700°C por 6h (fig. 8) e a 800°C por 3 e 6h (fig. 9) apresentam um aspecto bastante semelhante. Houve um engrossamento bem acentuado destas partículas em relação às anteriores.

Estas observações auxiliam a pormenorizar à análise das propriedades físicas dos pó_s apresentadas na tabela VIII. A ocorrência de sinterização provocou o aumento da densidade solta e batida e a diminuição da área de superfície específica. A correlação da razão d_b/d_s com a área de superfície específica ficou prejudicada, uma vez que a morfologia dos aglomerados de partículas variou consideravelmente.

A análise tornou evidente a extrema sensibilidade à sinterização do U_3O_8 , confirmando outros resultados da literatura. Notz (98) constatou uma forte susceptibilidade à sinterização do U_3O_8 proveniente da redução do UO_3 ou da oxidação do UO_2 , mediante a análise por microscopia ótica e a determinação da área de superfície específica. Doi e Ito (70) verificaram que temperaturas de calcinação do DUA acima de 600°C eram responsáveis por alterações no estado físico das partículas, devido à formação de " pontes " (bridges) entre elas e ao seu crescimento acelerado. Mintz et al. (99) notaram um comportamento similar quando calcinaram DUA acima de 650°C com posterior redução à

UO_2 , observando o arredondamento dos agregados de partículas.

Considerando a área de superfície específica como um parâmetro de sinterabilidade e em conjunto com as observações microscópicas, podemos dizer que o DUA é mais sinterizável do que os pós calcinados e, entre estes, os pós calcinados a $600^\circ C$ têm maior sinterabilidade.

Para que a influência das condições de calcinação pudessem ser averiguadas nas etapas subsequentes e com o intuito de reduzir o número de variáveis, dois tipos de pós, com características extremas, foram escolhidos. São eles, os pós calcinados a 600 e $800^\circ C$, durante 3 e 6 horas, respectivamente.

IV.3. Granulação (Método-2 e 3)

IV.3.1. Influência da Pressão de Compactação sobre a Granulação do U_3O_8 Calcinado

IV.3.1.1. Densidade a Verde de Pastilhas

A etapa de granulação foi realizada por meio de compactação e trituração de pastilhas cilíndricas com 40 mm de diâmetro, conforme procedimento anteriormente descrito no item III.2.3.

Na tabela IX encontra-se a densidade das pastilhas compactadas a partir dos pós de U_3O_8 escolhidos, nas três pressões previamente estabelecidas. A densidade cresceu com a pressão de compactação. As pastilhas do pó calcinado a $600^\circ C$ são menos densas que as pastilhas do pó calcinado a $800^\circ C$, compactadas

em pressões similares. Porém, no primeiro caso, a elevação da densidade com a pressão foi maior. O pó calcinado a 600°C é constituído de aglomerados de partículas com uma porosidade intrínseca maior que a do pó calcinado a 800°C, conforme o observado no item IV.2.5. Este fato, aliado a maior área de superfície específica (maior atrito devido a maior área de contato das partículas) do pó calcinado a 600°C, resultou nas menores densidades observadas. A maior taxa de densificação, verificada com este pó, é uma indicação de que os aglomerados são menos resistentes que os do pó calcinado a 800°C. O rompimento destes aglomerados, com a elevação da pressão de compactação, possibilita o rearranjo das partículas e, portanto, um melhor empacotamento.

As pastilhas compactadas a partir do pó calcinado a 800°C apresentaram uma tendência maior à formação de trincas durante sua extração da matriz. Ao serem manuseadas, estas pastilhas apresentaram também um maior desprendimento de pó da sua superfície.

IV.3.1.2. Classificação Granulométrica

A classificação dos grânulos, provenientes da trituração de pastilhas compactadas com diferentes pressões, é mostrada na tabela X. Os valores apresentados em cada condição referem-se ao percentual de pó, na faixa granulométrica de interesse (entre 100 e 325 mesh), de dois grupos de 3 pastilhas de 50g.

Houve uma tendência de se produzir mais finos com o aumento da pressão de compactação, na trituração das pastilhas provenientes dos dois tipos de pós. A menor geração de finos, ob

TABELA IX - Densidade à verde (% de D.T.) de pastilhas de U_3O_8 calcinado (-20 mesh) em função da pressão de compactação.

TIPOS DE PÓS	PRESSÕES (tf/cm ²)		
	0,5	1,0	2,0
U_3O_8 600°C-3h	39,7 ± 0,2	45,4 ± 0,3	51,1 ± 0,1
U_3O_8 800°C-6h	50,9 ± 0,3	54,6 ± 0,3	57,8 ± 0,2

TABELA X - Classificação de grânulos de U_3O_8 calcinado entre 100 e 325 mesh (% em peso) em função da pressão de compactação.

TIPOS DE PÓS	PRESSÕES (tf/cm ²)		
	0,5	1,0	2,0
U_3O_8 600°C-3h	86,0 85,1	85,6 85,0	76,7 75,2
U_3O_8 800°C-6h	92,9 90,7	93,4 88,8	88,6 84,0

servada no caso das pastilhas oriundas do pó calcinado a 800°C , deve ser encarada com reservas. Durante a trituração e classificação, observou-se comportamentos distintos dos pós quanto à aderência às superfícies das peneiras e do ferramental de trituração, e quanto à aglomeração de partículas. O pó calcinado a 800°C apresentou menor aderência as superfícies em geral, o que, do ponto de vista de classificação em peneiras, é benéfico. Porém, este pó demonstrou também uma tendência à formação de pelotas , sobretudo durante a classificação. Tal comportamento pode explicar a maior variação na classificação, observada entre dois grupos de pastilhas (tabela X). No caso dos grânulos provenientes do pó calcinado a 600°C, não se verificou este tipo de aglomeração, sendo maior, porém, a aderência às superfícies. Contudo, isto não pareceu prejudicar a classificação.

IV.3.1.3. Morfologia

Os grânulos compreendidos entre 100 e 325 mesh (149 e 44 μm), provenientes de pós calcinados a 600°C por 3h e a 800°C por 6h, são mostrados nas micrografias das figuras 10 e 11 obtidas no estereomicroscópio.

Os grânulos, provenientes de um mesmo tipo de pó , tendem a ser mais angulares com o aumento da pressão de compactação, o que é mais evidente com o U_3O_8 calcinado a 600°C. Isto é uma indicação de que os grânulos provenientes de pastilhas mais densas são mais fortemente aglomerados, e em razão, provavelmente, de uma maior resistência a ação abrasiva da trituração, ocorre, assim, um arredondamento menor.

a) 200 μm

b) 200 μm

c) 200 μm

FIGURA 10 - Microscopia ótica de grânulos (-100 +325 mesh) de U_3O_8 calcinado a $600^{\circ}C$ por 3 horas, provenientes de pastilhas compactadas com diferentes pressões;

a) $0,5 \text{ tf/cm}^2$; b) $1,0 \text{ tf/cm}^2$; c) $2,0 \text{ tf/cm}^2$

a) 200 μm

b) 200 μm

c) 200 μm

FIGURA 11 - Microscopia ótica de grânulos (-100 +325 mesh) de U_3O_8 calcinado a 800°C por 6 horas, provenientes de pastilhas compactadas com diferentes pressões:

a) 0,5 tf/cm^2 ; b) 1,0 tf/cm^2 ; c) 2,0 tf/cm^2

Os grânulos provenientes do pó calcinado a 800°C têm maior esfericidade do que os grânulos provenientes do pó calcinado a 600°C. Isto pode ser uma indicação de que, no primeiro caso, a resistência dos aglomerados à abrasão é menor. A análise realizada na apreciação dos resultados da microscopia eletrônica de transmissão (item IV.2.5), demonstrou que os aglomerados do pó calcinado a 800°C por 6h são formados por partículas bastante arredondadas. O empacotamento destes aglomerados durante a compactação deve ter sido prejudicado e, embora as pastilhas deste pó sejam mais densas, os grânulos resultantes da trituração não devem ser tão fortemente aglomerados quanto os provenientes do pó calcinado a 600°C.

Uma vez avaliada a influência da pressão de compactação sobre a granulação do U_3O_8 , sob os três pontos de vista anteriores, optamos pela compactação com $2,0 \text{ tf/cm}^2$, apesar de que o emprego de menores pressões resulte em grânulos mais arredondados e menor geração de finos. As indicações são de que os grânulos provenientes de pastilhas compactadas com $2,0 \text{ tf/cm}^2$ possuem um estado de aglomeração mais intenso, devendo ser mais densos, uma vez que são oriundos de pastilhas de maior densidade. Os grânulos, assim produzidos, também devem ter maior quantidade de defeitos introduzidos por tensões ou trincas durante a compactação, favorecendo sua sinterabilidade ⁽⁹⁶⁾. Além disso, alteramos o limite superior da granulometria para 150 mesh (105 μm), por ser mais próximo de 170 mesh (88 μm), que é o limite superior da granulometria do pó sinterizado.

IV.3.2. Granulação (< 105 μm) do U_3O_8 e do DUA

IV.3.2.1. Densidade de Pastilhas

A densidade geométrica das pastilhas de U_3O_8 já foi analisada. As pastilhas de DUA (50g) compactadas com $2,0 \text{ tf/cm}^2$, nas mesmas condições que as pastilhas de U_3O_8 , apresentaram uma densidade média de $3,41 \text{ g/cm}^3$. A sua resistência a verde demonstrou ser superior a das pastilhas de U_3O_8 , uma vez que foram trituradas com maior dificuldade.

IV.3.2.2. Classificação Granulométrica

Comentários sobre a classificação dos grânulos cominuídos até 150 mesh serão feitos em conjunto com a análise dos resultados dos pós sinterizados.

IV.3.2.3. Morfologia

Os grânulos classificados entre 150 e 325 mesh são mostrados na figura 12. O arredondamento dos grânulos de U_3O_8 foi maior que no caso anterior, uma vez que o grau de cominuição foi maior. Os grânulos de DUA são os mais angulares, o que é um indício de que sua resistência a abrasão é maior.

A microscopia eletrônica de varredura revelou aglomerados de finos aderidos às superfícies dos grânulos de U_3O_8 e DUA. Este efeito foi mais pronunciado nos grânulos de DUA e de

a)

200 μm

b)

200 μm

c)

200 μm

FIGURA 12 - Microscopia ótica de grânulos (-150 +325 mesh) provenientes de pastilhas compactadas à pressão de 2 tf/cm²:

a) DUA ; b) U₃O₈ (600°C-3h) ; c) U₃O₈ (800°C-6h)

a)

50 μm

b)

50 μm

c)

50 μm

FIGURA 13 - Microscopia eletrônica de varredura de grânulos (-150 +325 mesh) provenientes de pastilhas compactadas à pressão de 2 tf/cm²:

a) DUA ; b) U₃O₈ (600°C-3h) ; c) U₃O₈ (800°C-6h)

U_3O_8 calcinado a $800^\circ C$. As micrografias ressaltam a angulosidade dos grânulos de DUA e de U_3O_8 calcinado a $600^\circ C$, e a forma esférica dos grânulos de U_3O_8 calcinado a $800^\circ C$ (figura 13).

IV.4. Compactação e Sinterização de Pastilhas (Método-1)

IV.4.1. Densidade de Pastilhas a Verde

As pastilhas pré-compactadas com o U_3O_8 resultante da calcinação do DUA foram trituradas até que os grânulos resultantes ficassem menores do que $149\ \mu m$ (100 mesh). A seguir, os grânulos foram recompactados em pastilhas de 16 mm de diâmetro, com $2,7\ tf/cm^2$. Com esse procedimento, foi possível aumentar a densidade a verde das pastilhas em cerca de 5%, no caso do U_3O_8 calcinado a $600^\circ C$ por 3 horas, e 2,5%, no caso do pó calcinado a $800^\circ C$ por 6 horas. As densidades estão apresentadas na tabela XI.

IV.4.2. Densidade de Pastilhas Sinterizadas

As pastilhas provenientes do pó de U_3O_8 calcinado a $600^\circ C$ sofreram maior densificação do que as pastilhas provenientes do pó calcinado a $800^\circ C$ (tabela XI). A maior sinterabilidade, no primeiro caso, se deve à superfície específica superior e, provavelmente, às maiores distorções introduzidas na compactação.

A sinterização prolongada (24h) causou uma diminuição da densidade em relação à sinterização de 6 horas. Este efei

to foi mais pronunciado nas pastilhas originadas do pó calcinado a 600°C. Tal fenômeno é conhecido como "solarização", segundo Amato et al. (100). A solarização pode ocorrer com o aumento do tempo ou da temperatura de sinterização. O decréscimo da densidade é atribuído a gases retidos em poros isolados. Há um equilíbrio entre a pressão p do gás retido no poro de raio r (admitindo-se que seja esférico) e a tensão superficial γ do material da matriz, tal que $p = 2 \gamma / r$. Com a coalescência de poros (poros pequenos se unindo a poros grandes), a pressão do gás no poro resultante é maior que a de equilíbrio (101). Isto, associado a um comportamento plástico da matriz nas temperaturas de sinterização, causa um inchamento, resultando, portanto, num decréscimo da densidade (71,101). Este fenômeno tem sido observado na sinterização de pastilhas de UO_2 (71,100 a 103). No nosso caso, os poros devem reter não apenas o ar mas também vapores de U_3O_8 .

TABELA XI - Densidade de pastilhas à verde e sinterizadas

Pó de origem (U_3O_8)	Compactação (2,7tf/cm ²)	Densidade relativa (% D.T.)	
		3 horas	6 horas
600°C-3h	56,2 $\pm$ 0,2	93,1 $\pm$ 0,2	90,6 $\pm$ 0,3
800°C-6h	60,3 $\pm$ 0,5	86,1 $\pm$ 1,1	85,4 $\pm$ 1,0

IV.5. Rendimento Granulométrico

Na tabela XII são apresentados os rendimentos granulométricos das etapas de granulação e de fragmentação de pastilhas e grânulos sinterizados. O rendimento de uma determinada etapa foi determinado pela porcentagem em peso de pó na faixa granulométrica de interesse.

Na primeira coluna da tabela temos os rendimentos obtidos com a granulação do DUA e do U_3O_8 calcinado. O rendimento maior foi obtido com o pó calcinado a $800^\circ C$ e o menor com o DUA. As mesmas observações realizadas no item IV.3.1.2 com relação ao comportamento dos pós de U_3O_8 durante a trituração e classificação são válidas aqui. A classificação dos grânulos de DUA foi bastante dificultada por causa de sua aderência às malhas da peneira, bloqueando as aberturas. No entanto, não observamos a formação de pelotas durante a classificação. Podemos dizer, portanto, que o rendimento na granulação está superestimado, no caso do U_3O_8 calcinado a $800^\circ C$ e do DUA e, provavelmente, mais con^{di}zente com o real no caso do U_3O_8 calcinado a $600^\circ C$.

Na segunda coluna da tabela estão apresentados os rendimentos obtidos na trituração de pastilhas e desagregação de grânulos sinterizados. Os pós da classe P apresentaram rendimentos bastante inferiores aos da classe G. Além disso a desagregação de grânulos é uma operação mais fácil e rápida do que a trituração de pastilhas. A grande diferença entre os rendimentos é atribuída, primeiro, ao fato de que os grânulos foram classificados antes da sinterização, segundo, ao maior grau de cominuição das pastilhas. Observa-se também que a sinterização por 24h causou, de um modo geral, rendimentos ligeiramente superiores. Este aumento foi mais efetivo nos pós originados da calcinação a

TABELA XII - Rendimento granulométrico dos processos estudados.

Tipos de pó	Rendimento na Granulação (% de pó na faixa de 44 a 105µm)	Rendimento na Fragmentação (% de pó na faixa de 44 a 88µm)	Rendimento Global (% de pó na faixa de 44 a 88µm)	Finos (<44µm) sinterizados (% em relação a massa inicial)
606P	-	28,5	28,5	71,5
624P	-	33,3	33,3	66,7
806P	-	24,9	24,9	75,1
824P	-	33,6	33,6	66,4
606G	58,3	82,6	48,2	10,1
624G	58,3	82,8	48,5	10,0
806G	74,7	57,0	42,6	32,1
824G	74,7	61,5	45,9	28,8
D006G	53,4	78,3	41,8	11,6
DO24G	53,4	81,3	43,4	10,0

800°C (de menor sinterabilidade) e, sobretudo, na classe P. Isto é uma indicação de que o coalescimento e inchamento de poros é uma explicação plausível para a menor densidade das pastilhas sinterizadas por 24 horas. Durante a trituração, a fratura destas pastilhas seria facilitada, pois elas se romperiam preferencialmente por aqueles poros e, portanto, gerando menos finos.

Na 3ª coluna da tabela temos o rendimento global do processo, ou seja, a porcentagem de pó sinterizado na faixa granulométrica de interesse em relação a quantidade de pó no início do processo. O rendimento na classe G foi em média 15% superior ao da classe P. É conveniente considerar também, que uma parte dos finos, na classe G, não está sinterizada, podendo retornar a etapa de granulação. Se esta reciclagem fosse realizada de modo infinito, o rendimento global final seria o obtido na 2ª coluna da tabela. Já com os finos sinterizados este tipo de reciclagem não é feito. Parte deles pode ser aproveitada, como já dito, até o limite de 25% da massa total de U_3O_8 utilizada na placa combustível. A fração restante deve voltar a etapa de dissolução química e precipitação do sal de urânio.

Para se ter uma idéia ainda mais clara da diferença dos processos quanto a geração de finos sinterizados, o seu percentual foi calculado de modo global (4ª coluna da tabela XII).

Finalizando, o processo de sinterização de grânulos é preferível em termos de rendimento. Dentre os pós da classe G, aqueles oriundos da calcinação a 800°C (806G e 824G) forneceram os piores resultados, evidenciados pela maior geração de finos sinterizados. Atribuímos este comportamento à formação de pelotas durante a granulação, que, ao serem sinterizadas, foram

fragmentadas. Os melhores resultados foram obtidos com o pó calcinado a 600°C (606G e 624G) semelhantes aos valores do processo de sinterização direta do DUA (D006G e D024G).

IV.6. Caracterização dos Pós de U_3O_8 Sinterizado

IV.6.1. Análise de Impurezas

Na tabela XIII estão apresentados os teores de impurezas dos pós de U_3O_8 sinterizado. Os teores de cromo foram diminuídos, atingindo concentrações menores que 5 ppm em todos os pós. Houve um acréscimo nas concentrações de P, Zn, Bi e Cu, porém não significativo. Não houve correlação dos teores de impurezas com o tempo de sinterização ou com o material de origem.

Os valores encontrados atendem as especificações americana e argentina (tabela I), salvo o teor de alumínio que está acima do máximo permitido pela especificação americana. Não podemos afirmar o mesmo em relação ao cobalto, pois seu limite de detecção é de 10 ppm.

IV.6.2. Difração de Raios X e Razão O/U

Os difratogramas dos pós sinterizados estão apresentados nas figuras de 14 a 18. Nota-se que os pós da classe G apresentam picos adicionais em relação aos da classe P. Estes picos foram associados a fase δ do U_3O_8 , reportada anteriormente

TABELA XIII - Análise de impurezas dos pós de U_3O_8 sinterizado ($\mu g/gU$).

ELEMENTOS	TIPOS DE PÓ									
	606P	624P	806P	824P	606G	624G	806G	824G	D006G	D024G
Al	<14	<14	<14	-14	-24	-24	-24	-24	-24	-14
B	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ba	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Bi	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Ca	< 2	< 2	- 2	< 2	< 2	- 2	- 2	< 2	< 2	< 2
Cd	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Co	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cr	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Cu	- 5	- 5	-11	-11	- 5	- 3	-21	-21	- 5	- 5
Fe	<14	<14	-14	-14	<14	<14	-22	-22	<14	< 14
Mg	-10	-10	-10	10	-10	-10	-10	-10	-10	- 4
Mn	< 2	< 2	- 4	- 2	< 2	< 2	- 4	- 2	< 2	- 2
Mo	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Ni	< 2	< 2	- 4	- 2	< 2	< 2	- 4	- 2	< 2	- 2
P	<55	<55	<55	<55	<55	<55	<55	<55	<55	<55
Pb	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Si	-25	-25	-25	-25	-34	-34	-34	-34	-34	-34
Sn	< 1	< 1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 2	- 2	- 2	- 1
V	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
Zn	-50	-20	-50	-20	-50	-50	-50	-50	-50	< 10

por Karkhanavala e George (104) e Amirthalingam (105). Embora haja dúvidas quanto à existência dessa fase, sugerindo-se tratar na verdade da fase β (102), não é nossa intenção discutir este aspecto. O fato é que outra fase, além da α , foi formada na sinterização de grânulos. O U_3O_8 - δ também é ortorrômbico ($a = 6,70 \text{ \AA}$; $b = 12,46 \text{ \AA}$ e $c = 8,53 \text{ \AA}$).

Na tabela XIV são apresentadas as distâncias interplanares e as intensidades relativas dos picos de difração das fases α e δ . Os dados relativos a fase α foram retirados do trabalho de Aykan e Sleight (39) e os da fase δ do trabalho de Karkhanavala e George (104). Segundo os autores, na obtenção do U_3O_8 - δ , não foi possível evitar a formação da fase α , que aparece na proporção de 12 a 13%. Notamos que alguns picos são exclusivos da fase δ e são correspondentes aos valores de " d " iguais a 3,534, 2,682, 2,020 e 1,732 $\text{\AA}$. Na tabela XV são apresentados os valores de " d " e de I/I_0 dos picos de difração dos dez póis de U_3O_8 , entre 20° e 35° (2 θ). Nos póis da classe P não foi possível detectar picos referentes à fase δ . A fase é a α , como pode ser verificado mediante comparação com os dados da fase α , tomada como padrão, da tabela XIV. Nota-se porém, um desproporcionamento entre os picos mais intensos, em relação ao padrão, com excessão do pó 806P. Os picos adicionais, referentes a fase δ , surgem em todos os póis da classe G. A discrepância entre as intensidades relativas observadas e as do padrão é atribuída à presença de duas fases, α e δ , em proporções variáveis entre os póis.

Segundo Karkhanavala e George (104), a fase δ surge ao se aquecer prolongamente o U_3O_8 em temperaturas superiores a 1100°C , seguido de um resfriamento lento. Quanto maior a tempe

FIGURA 14 - Difrátogramas de raios X de pós de U_3O_8 sinterizado:
a) 606P ; b) 624P

FIGURA 15 - Difratoigramas de raios X de pós de U_3O_8 sinterizado:
a) 806P ; b) 824P

FIGURA 16 - Difrátogramas de raios X de pós de U_3O_8 sinterizado:
a) 606G ; b) 624G

FIGURA 18 - Difrátogramas de raios X de pós de U_3O_8 sinterizado:
a) D006G ; b) D024G

**TABELA XIV - Difractometria de raios X de padrões
de U_3O_8 - α e U_3O_8 - δ**

U_3O_8 - α (39)			U_3O_8 - δ (104)		
d $\frac{a}{\text{\AA}}$ ($\text{\AA}$)	I/I_0 (%)	hkl	d $\frac{a}{\text{\AA}}$ ($\text{\AA}$)	I/I_0 (%)	hkl
4,146	94	001	4,150	100	030
-	-	-	3,534	36	130
3,428	100	130	3,426	6	112
3,358	56	200	3,350	27	200
-	-	-	2,682	20	141
2,642	74	131	2,632	3	202
2,609	37	201	2,607	43	230
2,073	19	002	2,076	26	060
-	-	-	2,020	28	[061 024]
1,952	22	330	1,950	2	[312 251]
1,796	16	061	1,796	17	[153 204 162]
1,774	27	132	1,785	15	332
1,766	50	331	1,758	27	044
-	-	-	1,732	3	[313 261]
1,714	14	260	-	-	-
1,679	7	400	1,675	4	[100 063]
1,634	2	350	1,627	8	[262 163 411]

TABELA XV - Difractometria de raios X e relação O/U dos pós de U₃O₈ Sinterizado

TIPOS DE PÓS	606P	624P	806P	824P	606G	624G	806G	824G	D006G	D024G
PARÂMETROS MEDIDOS	d I/I _O (Å) (Z)	d I/I _O (Å) (Z)	d I/I _O (Å) (Z)	d I/I _O (Å) (Z)	d I/I _O (Å) (Z)	d I/I _O (Å) (Z)	d I/I _O (Å) (Z)	d I/I _O (Å) (Z)	d I/I _O (Å) (Z)	d I/I _O (Å) (Z)
	4,14 100	4,17 100	4,17 96	4,13 100	4,15 100	4,17 100	4,15 100	4,15 100	4,17 100	4,15 100
	-	-	-	-	3,53 37	3,54 23	3,53 11	3,54 8	3,55 10	3,53 7
	3,41 97	3,43 95	3,43 100	3,41 62	3,43 40	3,44 22	3,43 82	3,43 69	3,44 32	3,43 37
	3,37 63	3,38 79	3,38 54	3,36 40	3,36 57	3,36 35	3,36 50	3,36 31	3,38 36	3,36 39
	-	-	-	-	2,69 24	2,69 11	2,69 7	2,69 4	2,69 8	2,69 11
	2,64 68	2,64 62	2,64 76	2,64 47	2,64 95	2,64 30	2,64 59	2,64 48	2,68 46	2,64 41
	2,61 36	2,62 37	2,62 48	2,61 27	2,61 69	2,61 27	2,61 37	2,61 26	2,62 49	2,61 33
O/U	2,622	2,624	2,626	2,629	2,638	2,641	2,639	2,650	2,638	2,636
(M±2 D.P.)	+0,001	+0,002	+0,002	+0,004	+0,001	+0,004	+0,001	+0,001	+0,001	+0,002

ratura (até 1400°C), o tempo de permanência nessa temperatura e o tempo de resfriamento, maior será a quantidade de fase δ formada. No nosso caso, dada a imprecisão das medidas, não foi possível correlacionar o tempo de sinterização (6 ou 24h) com a quantidade da fase δ . Ainda segundo aqueles autores, se o resfriamento for rápido, a fase resultante será a α , com uma razão O/U invariavelmente menor do que 2,65, e que dependerá do tempo de tratamento e da temperatura da qual a amostra foi resfriada. Aparentemente, portanto, há uma relação entre o ganho de oxigênio, que é maior em resfriamentos lentos, e a formação da fase δ . A reincorporação de oxigênio em pastilhas, durante o resfriamento, deve ser mais difícil do que nos grânulos. Os grânulos têm maior área de superfície, o que facilita a interação com a atmosfera. Além disso, deve haver gradientes de concentração de oxigênio mais pronunciados nas pastilhas do que nos grânulos. Logo, conforme estas observações, os pós da classe P devem ser mais subestequiométricos do que os pós da classe G. A relação O/U dos pós é apresentada na tabela XV. Os valores estão de acordo com os comentários anteriores. A relação O/U dos pós da classe G só não é maior porque a velocidade de resfriamento do forno foi natural (após 1200°C), decorrendo um tempo de cerca de um dia e meio até que fosse atingida a temperatura ambiente. Karkhanavala e George ⁽¹⁰⁴⁾ empregaram uma velocidade de resfriamento de cerca de 100°C por dia e obtiveram uma relação O/U de $2,664 \pm 0,005$.

Considerando-se que a estequiometria do U_3O_8 pode ter influência na cinética da reação com o alumínio (Ítem II. 3.2), os pós da classe G seriam mais convenientes do que os pós da classe P. Entretanto, não temos informações da literatura sobre a inconveniência ou não da utilização do U_3O_8 - δ em combustí

veis nucleares.

IV.6.3. Área de Superfície Específica

As medidas de superfície específica forneceram resultados abaixo da faixa de trabalho do equipamento, ou seja, menores do que $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Isto aconteceu com todos os pós sinterizados, indistintamente.

IV.6.4. Microscopia Eletrônica e Ótica

As micrografias dos pós sinterizados encontram-se nas figuras de 19 a 28. Mediante sua análise, podemos fazer as seguintes observações :

- a) A superfície das partículas provenientes da trituração de pastilhas sinterizadas é bem mais rugosa e intrincada do que as partículas provenientes de grânulos sinterizados. Isto era esperado, uma vez que nas partículas da classe P, a superfície é criada através de múltiplas fraturas e, na classe G, a superfície é praticamente bruta de sinterização, havendo algumas fraturas oriundas da desagregação. Os pós da classe G são preferíveis aos da classe P, quanto à rugosidade superficial das partículas.
- b) As partículas dos pós da classe P apresentam uma morfologia semelhante entre si, sendo muito difícil a distinção entre pós provenientes de calcinações ou sinterizações diferentes.

FIGURA 19 - U_3O_8 , sinterizado a $1400^{\circ}C$ por 6 horas, proveniente de pastilhas trituradas (606P):
a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica.

FIGURA 20 - U_3O_8 , sinterizado a $1400^{\circ}C$ por 24 horas, proveniente de pastilhas trituradas (624P):
a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica.

FIGURA 21 - U_3O_8 , sinterizado a $1400^{\circ}C$ por 6 horas, proveniente de pastilhas trituradas (806P):
a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica.

a)

100 μm

b)

50 μm

c)

100 μm

FIGURA 22 - U_3O_8 , sinterizado a 1400°C por 24 horas, proveniente de pastilhas trituradas (824P):
a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica.

FIGURA 23 - U_3O_8 , sinterizado a $1400^{\circ}C$ por 6 horas, proveniente de grânulos de U_3O_8 , calcinado (606G):
a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica.

a)

100µm
└────────┘

b)

50µm
└────────┘

c)

100µm
└────────┘

FIGURA 24 - U_3O_8 sinterizado a $1400^{\circ}C$ por 24 horas, proveniente de grânulos de U_3O_8 calcinado (624G):
a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica.

FIGURA 25 - U_3O_8 sinterizado a $1400^{\circ}C$ por 6 horas, proveniente de grânulos de U_3O_8 calcinado (806G):
a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica.

FIGURA 26 - U_3O_8 sinterizado a 1400°C por 24 horas, proveniente de grânulos de U_3O_8 calcinado (824G):
a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica

FIGURA 27 - U_3O_8 sinterizado a $1400^{\circ}C$ por 6 horas, proveniente de grânulos de DUA (D006G):

a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica.

a)

100 μm

b)

50 μm

c)

100 μm

FIGURA 28 - U_3O_8 sinterizado a $1400^{\circ}C$ por 24 horas, proveniente de grânulos de DUA (D024G):
a) e b) Microscopia eletrônica de varredura;
c) Microscopia ótica.

As partículas são angulosas e possuem uma certa equiaxialidade. Nos pós 624P e 824P nota-se, com mais clareza, a presença de poros circulares na superfície das partículas.

Na classe G, as diferenças morfológicas observadas entre os três tipos de grânulos, antes da sinterização, não são mais tão evidentes. Nota-se que a morfologia foi influenciada pelo crescimento de grão, pela formação de pontes sólidas (pescoços) entre os grânulos e por sua resistência à fragmentação. Os pós são semelhantes morfológicamente, podendo-se observar algumas diferenças nos pós 824G e D024G. As partículas do pó 824G são mais irregulares, apresentando fraturas que exibem uma porosidade grosseira (figura 26). Provavelmente, as pelotas formadas durante a granulação foram melhor sinterizadas e, ao serem rompidas, originaram partículas mais irregulares. As partículas do pó D024G têm um aspecto bastante cristalino, denotado por um crescimento de grão elevado. Algumas partículas, aparentemente monocristalinas, são bem facetadas, enquanto que outras são bastante irregulares, fruto da formação de pontes sólidas. Este comportamento é um reflexo da maior sinterabilidade do DUA.

Do ponto de vista morfológico, os pós da classe G são preferíveis, uma vez que suas partículas são mais arredondadas.

- c) Em relação à porosidade, verificada mediante a ceramografia, podemos dizer que as partículas com menor quantidade de poros são aquelas provenientes dos pós 624G e D024G. As partículas com maior porosidade são aquelas provenientes dos pós 806P, 824P e 806G. Com o intuito de tornar mais clara a análise qualitativa, foram atribuídos conceitos (ótimo, bom ou regular) aos pós. A porosidade foi classificada como fina (F) ou gros

seira (GR). A comparação foi feita na tabela XVI. Embora, numa análise como esta, possam haver discordâncias quanto a este ou aquele conceito, acreditamos que os casos extremos são de concordância geral. Na classe P, o melhor resultado foi obtido com o pó 624P, apesar de ser proveniente de pastilhas com menor densidade do que as sinterizadas durante 6 horas. Novamente, isto é um indício de que houve coalescimento de poros por onde a fratura se deu preferencialmente, originando partículas menos porosas. Já entre os pós 806P e 824P é difícil dizer qual deles é mais poroso. Porém, a porosidade das partículas do pó 824P é mais grosseira e, provavelmente, é resultante do coalescimento de poros em sinterização prolongada. Na classe G, nos pós 624G e D024G, houve uma redução de porosidade em relação aos pós sinterizados com menor tempo, ou seja, 606G e D006G, respectivamente. O pó D006G parece apresentar maior porosidade. Uma causa para isto seria a criação de poros nos grânulos de DUA, durante o aquecimento inicial, devido a liberação de gases e matéria volátil. Nos pós provenientes da calcinação a 800°C, o tempo maior de sinterização eliminou, aparentemente, a porosidade de algumas partículas, enquanto que em outras houve um coalescimento.

TABELA XVI - Análise qualitativa da densidade e da porosidade dos pós de U_3O_8 sinterizado.

PÓ	CONCEITUAÇÃO DE DENSIDADE	TIPO DE POROSIDADE
606P	R	F
624P	B	F
806P	R	F
824P	R	F
606G	B	GR
624G	OT	GR e F
806G	R	GR
824G	B	GR
D006G	B	GR e F
D024G	OT	F e GR

R = Regular

B = Bom

OT = Ótimo

F = Fina

GR = Grosseira

IV.6.5. Porosimetria de Mercúrio

Nas figuras de 29 a 38 encontramos as curvas de intrusão acumulada e incremental dos dez tipos de pós de U_3O_8 sinterizado. Em ambas as curvas, a escala do eixo das abscissas (diâmetro do poro) é logarítmica devido a amplitude de tamanho dos poros. As curvas foram plotadas a partir de dados de pressão e intrusão tabelados, fornecidos pelo equipamento. Essas tabelas, embora úteis para a leitura precisa dos pontos assinalados nas curvas, não serão apresentadas aqui. Os dados referentes à extrusão do mercúrio, cujos pontos foram assinalados com o sinal " * " na curva de intrusão acumulada, também não serão analisados neste trabalho.

Como dissemos anteriormente (ítem III.3.12), o porosímetro opera com dois sistemas de pressão. As curvas apresentadas são resultantes da penetração de mercúrio no sistema de alta pressão, ou seja, após o preenchimento inicial com uma pressão de 10 psia. Mediante a análise comparativa de todas as curvas, verificaram-se alguns aspectos de imediato :

- Nas curvas de intrusão acumulada existe um patamar mais ou menos pronunciado, caracterizado pela acentuada diminuição ou ausência de intrusão com a elevação de pressão, como melhor observado nas curvas de intrusão incremental;
- A penetração do mercúrio com a elevação de pressão é bastante semelhante até o ponto correspondente ao patamar da curva de intrusão acumulada. Como vemos na curva incremental, há, invariavelmente, um primeiro grande pico de intrusão seguido de um segundo pico bem menor.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 29 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 sinterizado (606P):
 a) Curva de intrusão acumulada;
 b) Curva de intrusão incremental.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 30 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 sinterizado (624P):
 a) Curva de intrusão acumulada;
 b) Curva de intrusão incremental.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 31 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 sinterizado (806P):
 a) Curva de intrusão acumulada;
 b) Curva de intrusão incremental.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 32 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 sinterizado (824P):

a) Curva de intrusão acumulada;

b) Curva de intrusão incremental.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 33 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 sinterizado (606G):
 a) Curva de intrusão acumulada;
 b) Curva de intrusão incremental.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 34 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 sinterizado (624G):
 a) Curva de intrusão acumulada;
 b) Curva de intrusão incremental.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 35 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 sinterizado (806G):

a) Curva de intrusão acumulada;

b) Curva de intrusão incremental.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 36 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 sinterizado (824G):
 a) Curva de intrusão acumulada;
 b) Curva de intrusão incremental.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 37 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 sinterizado (D006G):
 a) Curva de intrusão acumulada;
 b) Curva de intrusão incremental.

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO ACUMULADA

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 38 - Porosimetria de mercúrio de pó de U_3O_8 , sinterizado (D024G):
 a) Curva de intrusão acumulada;
 b) Curva de intrusão incremental.

- A intrusão do mercúrio ocorre de maneira distinta antes e depois do patamar de intrusão acumulada. Num primeiro estágio, antes do patamar, a penetração de mercúrio é acentuada em relação a um pequeno aumento de pressão. Num segundo estágio, após o patamar, a penetração de mercúrio é pequena e gradual com a elevação de pressão.

Segundo Orr ⁽⁸³⁾, a penetração de mercúrio no primeiro estágio ocorre nos vazios entre as partículas enquanto que no segundo estágio a penetração se dá nos poros das partículas. Análises semelhantes são feitas por Palmer e Rowe ⁽¹⁰⁷⁾ em pós de polímeros, Henrion e colaboradores ⁽¹⁰⁸⁾ em pós de UO_2 e Al_2O_3 , Mukaida ⁽⁸¹⁾ em pós de SiO_2 e Al_2O_3 , e Winslow e Lovell ⁽¹⁰⁹⁾ em cimentos. No primeiro estágio da penetração, a inclinação da curva de intrusão acumulada, ou o pico da curva de intrusão incremental, serão mais acentuados quanto mais estreita for a distribuição do tamanho de partícula ^(83 e 107), já que os vazios entre as partículas também serão mais uniformes. Dada a semelhança de forma das curvas de intrusão, e em especial as curvas de intrusão incremental, podemos dizer que a distribuição de tamanho de vazios entre as partículas tem aspecto semelhante, reflexo de um modo de empacotamento semelhante.

Com a finalidade de se ter uma visualização melhor da distribuição do tamanho de poros em volume, o segundo estágio da intrusão incremental foi plotado em separado, numa escala mais conveniente, como mostrado nas figuras de 39 a 43. Da apreciação destas curvas, podemos notar que a distribuição dos poros das partículas de pós de U_3O_8 de uma mesma origem (mesmo pó de partida e provenientes de grânulos ou de pastilhas) e sinterizados em tempos diferentes são de aspecto semelhante. Os pós sinterizados

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 39 - Detalhe das curvas de intrusão incremental de pós de U_3O_8 sinterizado:
a) 606P ; b) 624P

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 40 - Detalhe das curvas de intrusão incremental de pós de U_3O_8 sinterizado:
a) 806P ; b) 824P

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 41 - Detalhe das curvas de intrusão incremental
de pós de U_3O_8 sinterizado:
a) 606G ; b) 624G

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 42 - Detalhe das curvas de intrusão incremental
de pós de U_3O_8 sinterizado:
a) 806G ; b) 824G

a) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

b) DIÂMETRO vs INTRUSÃO INCREMENTAL

FIGURA 43 - Detalhe das curvas de intrusão incremental
de pós de U_3O_8 sinterizado:

a) D006G ; b) D024G

a 24 horas, no entanto, apresentam um volume de intrusão de mercúrio bem menor do que os pós sinterizados a 6 horas, excessão feita aos pós 606G e 624G, cujos volumes são semelhantes. Interessante também é a semelhança de forma das curvas de pós provenientes da sinterização de grânulos de DUA (D006G e D024G) e de grânulos de U_3O_8 calcinado a $600^\circ C$ por 3 horas (606G e 624G).

Não pretendemos neste trabalho discutir se esta ou aquela distribuição de poros é mais conveniente para o caso em questão, mesmo porque não temos informações na literatura a este respeito. Entretanto, a análise da curva de distribuição . ainda que visual, é útil para se verificar a reprodutibilidade de um processamento de pó.

Uma análise quantitativa dos dados obtidos no porosímetro nos permitirá comparar os pós de U_3O_8 de maneira consistente, como apresentado na tabela XVII. Foram calculados três tipos de densidade. " D_I " é a densidade obtida a partir da penetração inicial de mercúrio no sistema de baixa pressão do equipamento (10 psia). " D_A " é a densidade aparente das partículas ⁽⁸¹⁾. ou seja, a razão entre a massa das partículas e o seu volume incluindo tanto a porosidade aberta quanto fechada. Esta densidade foi calculada tomando-se por base a penetração de mercúrio no patamar da curva de intrusão acumulada correspondendo à intrusão incremental mínima após o pico de intrusão inicial. " D_F " é a densidade final obtida com a máxima penetração de mercúrio a 60.000 psia.

Para a determinação de " D_I " utilizou-se o penetrômetro como um picnômetro. O cálculo foi feito por meio da seguinte expressão :

$$D_I = \frac{W_s}{V_p - \left(\frac{W_{psm} - W_s - W_p}{Y_m} \right)} \quad (2)$$

onde W_s é a massa da amostra; V_p é o volume do penetrômetro, previamente determinado; W_{psm} é a massa da amostra, do penetrômetro e do mercúrio intruso até 10 psia; W_p é a massa do penetrômetro e Y_m é a densidade do mercúrio.

O termo entre parênteses, no denominador, representa o volume de mercúrio (V_m) contido no penetrômetro na etapa de preenchimento com uma pressão de 10 psia. " $V_p - V_m$ " representa então o volume ocupado pelas partículas da amostra. No entanto, como observado nas curvas de intrusão, os vazios não são completamente preenchidos no sistema de baixa pressão. Portanto, " D_I " considera não apenas o volume das partículas mas também o volume de vazios não preenchidos por mercúrio.

Para o cálculo de " D_A " utilizou-se a expressão :

$$D_A = \frac{1}{\frac{1}{D_I} - V_A} \quad (3)$$

onde " V_A " é o volume específico acumulado de mercúrio penetrado até o patamar da curva de intrusão. Na expressão acima, o inverso de " D_I " representa o volume específico acumulado da amostra mais o de vazios. Este volume, quando descontado de " V_A ", fornece o volume específico aparente das partículas (ml/g).

Para o cálculo de " D_F " a mesma expressão anterior é utilizada, substituindo-se " V_A " por " V_F ", ou seja, o

volume específico de mercúrio obtido com a máxima pressão (60.000 psia).

Os dados apresentados na tabela XVII são resultados de uma única determinação. A reprodutibilidade das medidas foi averiguada numa série de testes prévios, onde se obteve o coeficiente de variação (C.V.) com 95% de confiança ($2 \times$ desvio padrão/média). Nestes testes verificou-se que " D_I " é uma medida muito imprecisa (C.V. médio de 1,6%) e bastante dependente da massa da amostra, fato que será comentado adiante. Na determinação de " D_A " e " D_F " obtivemos um coeficiente de variação médio de 0,25% e de 0,50%, respectivamente. Estas medidas demonstraram ser independentes das massas consideradas (- 14g ou -7g). Acrescentamos ainda que os resultados da tabela XVII devem ser considerados de um modo relativo, uma vez que a exatidão das medidas não foi avaliada.

Com relação à massa das amostras (W_s), discriminada na coluna 2, é interessante notar que houve uma variação. A massa das amostras de pós da classe G (Métodos 2 e 3) foi cerca de 14g com exceção das amostras 806G e 824G, cuja massa foi de 8g, semelhante, portanto, à massa das amostras de pós da classe P (Método-1). A razão dessa variação advém do fato de que a massa da amostra e o tipo de penetrômetro (capacidade variável) devem ser combinados de modo a garantir que o volume de mercúrio intruso na amostra seja superior a 25% e inferior a 90% do volume de mercúrio útil do penetrômetro, conforme recomendação do manual do porosímetro. Determinou-se, previamente, em amostras do tipo 624G, que uma massa da ordem de 15g deveria ser utilizada no penetrômetro de 5 cm^3 de capacidade (106). Essa massa teve que ser reduzida nas amostras citadas, uma vez que a penetração

TABELA XVII - Porosimetria de mercúrio de pós de U_3O_8 sinterizado.

TIPOS DE PÓ	1	2	3	4	5	6
	D_I (g/cm ³)	$\frac{W_s(g)}{P.V.U.(\%)}$	D_A (g/cm ³)	D_F (g/cm ³)	$I_D = \frac{D_A}{D_F} \times 100$ D _F (%)	Classif. Qualit.
606P	6,83	$\frac{7,0}{47}$	7,84	8,31	94,3	R
624P	6,28	$\frac{7,0}{72}$	7,88	8,38	94,0	B
806P	6,55	$\frac{7,0}{57}$	7,66	8,29	92,4	R
824P	6,69	$\frac{7,0}{54}$	7,95	8,38	94,9	R
606G	7,70	$\frac{14,5}{34}$	8,09	8,29	97,6	B
624G	7,72	$\frac{14,6}{35}$	8,18	8,33	98,2	OT
806G	6,85	$\frac{8,0}{54}$	7,57	8,35	90,7	R
824G	6,92	$\frac{8,0}{50}$	8,10	8,34	97,1	B
D006G	7,47	$\frac{14,0}{46}$	7,99	8,26	96,7	B
D024G	7,73	$\frac{14,0}{35}$	8,24	8,35	98,7	OT

de mercúrio, no sistema de baixa pressão, foi bem menor do que nas outras amostras. Com o preenchimento deficiente, resta um maior volume de vazios, os quais só serão preenchidos no sistema de alta pressão, com um volume de mercúrio superior a 90%, caso não se diminua a massa da amostra. A porcentagem de volume útil de mercúrio (P.V.U.) empregado em cada amostra encontra-se na coluna 2 da tabela XVII. A dificuldade de penetração do mercúrio, no sistema de baixa pressão, pode ser explicada pela maior rugosidade superficial das partículas provenientes da trituração de pastilhas sinterizadas, como já observado nas micrografias eletrônicas de varredura. O mesmo raciocínio, porém, não pode ser utilizado, aparentemente, no caso das amostras 806G e 824G.

Do exposto acima, percebe-se que " D_I " é um parâmetro que reflete a maior ou menor facilidade de preenchimento inicial de mercúrio. A dependência de " D_I " com a massa advém do fato de que quanto maior a massa da amostra, maior a resistência à penetração inicial do mercúrio e portanto menor a densidade. A comparação entre os valores de " D_I " das várias amostras carece, assim, de maior significado, uma vez que o preenchimento de mercúrio não é semelhante e o volume residual de vazios entre as partículas é considerado.

Já no caso da densidade aparente " D_A ", a comparação pode ser feita, tendo em vista a boa reprodutibilidade da medida, a independência com a massa e as considerações realizadas durante a análise das curvas de intrusão. Uma vez que " D_A " considera o volume de poros abertos e fechados, ela assume um caráter especial no caso de pós de U_3O_8 para a aplicação em questão. O que se deseja é um pó de baixa porosidade total, ou alta densidade aparente, pois com isso se melhora a resistência à

fragmentação das partículas.

A partir da análise dos valores da tabela XVII são feitas as seguintes observações :

- De um modo geral, a classe G apresenta maior densidade aparente do que a classe P, entre os pós provenientes de mesmas condições de calcinação e sinterização. Pode-se argumentar que este fato decorreu da maior facilidade de penetração nas amostras da classe G, havendo penetração em alguns poros abertos antes que o patamar de intrusão fosse atingido. Nas micrografias apresentadas nas figuras de 19 a 27 vemos que isto pode realmente ter acontecido nos pós com porosidade grosseira como o 824G e D006G porém não sendo o caso das amostras 606G, 624G e D024G.
- No caso dos pós da classe P, provenientes de mesma calcinação, vemos que o tempo maior de sinterização proporcionou maior densidade aparente às partículas. O valor elevado do pó 824P, em relação aos pós 606P e 624P, é provavelmente resultante de poros abertos preenchidos com mercúrio no primeiro estágio de intrusão. Esta observação é justificada pela porosidade mais grosseira apresentada pelo pó 824P, como verificado nas micrografias óticas, principalmente.
- No caso dos pós da classe G, de mesma origem, o tempo maior de sinterização também proporcionou partículas de maior densidade aparente. Se os pós forem colocados em ordem decrescente de densidade, teremos : D024G, 624G, 824G e 606G, D006G, 806G. Nos pós sinterizados a 24 horas, a sequência se explica pela maior sinterabilidade do DUA em relação ao U_3O_8 calcinado a $600^{\circ}C$ e deste em relação ao U_3O_8 calcinado a $800^{\circ}C$. Esta se

quência é quebrada no caso de sinterização a 6 horas entre os pós provenientes de DUA e de U_3O_8 calcinado a $600^\circ C$. Provavelmente, os vazios originados pela liberação de matéria volátil do DUA durante o aquecimento não puderam ser suficientemente eliminados com um tempo de 6 horas de sinterização.

Com relação à densidade final " D_F ", algumas considerações devem ser feitas antes de compararmos os resultados. Uma densidade elevada pode significar que o pó tem baixa porosidade total (aberta e fechada), o que será confirmado pela densidade aparente das partículas. Uma densidade elevada pode resultar também de partículas que apresentam uma porcentagem de porosidade aberta elevada em relação à porosidade total, o que resultará numa densidade aparente baixa. Logo, é imprescindível que a análise da densidade final (coluna 4) seja feita tendo em conta a densidade aparente. Como já dissemos, partículas de alta densidade aparente são melhores do ponto de vista de resistência à fragmentação. Acrescentamos agora que entre as partículas de U_3O_8 de mesma densidade aparente serão melhores aquelas que apresentarem menor porosidade aberta, pois sua área de superfície específica será menor e a retenção dos produtos de fissão será maior. A razão entre a porosidade aparente e a densidade final (coluna 5) fornece um índice " I_D " útil para a análise comparativa. Quanto mais próximo de 100 for o índice e quanto maior a densidade aparente, melhor será o pó. Como vemos na tabela XVII, os pós de maior índice " I_D " são aqueles da classe G de maior densidade aparente. As amostras D024G e 624G são as melhores classificadas, uma vez que apresentam os índices mais elevados em combinação com densidades aparentes mais elevadas. Os pós da classe P, como 624P e 824P, embora apresentem as maiores densida

des finais entre todas as amostras, fornecem índices inferiores aos da classe G, uma vez que as densidades aparentes correspondentes são menores. Os menores índices entre todos os pós foram obtidos nas amostras 806P e 806G que também são os piores classificados por apresentarem menor densidade aparente.

Na coluna 6 da tabela XVII está a classificação qualitativa de densidade realizada na análise das micrografias óticas e eletrônicas. A concordância com os índices da coluna 5 é satisfatória.

IV.6.6. Considerações Finais

Conforme o objetivo deste trabalho, pretendíamos comparar os processos de obtenção de U_3O_8 (Métodos 1,2 e 3) em termos de características do produto (pó de U_3O_8 sinterizado), rendimento e número de etapas. É claro que uma verificação do desempenho destes pós no processamento posterior do combustível, a saber, homogeneização, compactação e laminação, seria útil para a avaliação final dos pós e para a escolha do melhor processo. No entanto, isto tornaria o trabalho por demais extenso e inviável em termos de tempo.

É essencial que um pó de U_3O_8 atenda às especificações referentes às suas características físicas e químicas. Com base nisto, não podemos, a rigor, rejeitar nenhum dos dez pós analisados. Todos eles apresentam pureza química satisfatória, área de superfície específica menor do que $0,1m^2/g$ (aquém da faixa operacional do equipamento utilizado) e densidade da ordem de $8,3g/cm^3$ (densidade final obtida por porosimetria de mercúrio).

rio). Entretanto, as características dos pós são passíveis de comparação, de modo que podemos identificar os melhores pós. Com relação à pureza química e à área de superfície específica, os pós são indistintos. Em termos de densidade, os melhores pós são os provenientes dos Métodos 2 e 3 (sinterização de grânulos) e, em particular, os pós originados de grânulos de DUA (D006G e D024G) e de U_3O_8 calcinado a 600°C por 3 horas (606G e 624G), com uma ligeira vantagem para os pós sinterizados a 24 horas. Estes métodos também forneceram pós cujas partículas têm formas arredondadas e menor rugosidade superficial do que as partículas dos pós provenientes do Método-1 (trituração de pastilhas). Os pós provenientes de grânulos sinterizados também são ligeiramente menos subestequiométricos, o que não chega a ser uma vantagem importante, no nosso entender.

Em termos de rendimento de processo, é indiscutível a superioridade dos Métodos 2 e 3, e em particular para a variante do Método-2, onde os grânulos são provenientes do U_3O_8 calcinado a 600°C (606G e 624G).

Como se depreende da figura 1, o Método-3 é o que tem um menor número de etapas de processamento, porém o manuseio do DUA durante a granulação e classificação demonstrou ser inconveniente devido a problemas de aglomeração e aderência. Os Métodos 1 e 2 tem o mesmo número de operações porém o Método-1 envolve a trituração de pastilhas sinterizadas, etapa que consome mais tempo que a desagregação de grânulos, mesmo se feita de modo automático.

V. CONCLUSÕES

1. Os pós de U_3O_8 provenientes da sinterização de grânulos são mais convenientes, de um modo geral, do que os pós provenientes da trituração de pastilhas sinterizadas.
2. A obtenção do U_3O_8 por meio de sinterização de grânulos de U_3O_8 , oriundo da calcinação do DUA a $600^\circ C$ por 3 horas (variante do Método-2), é a mais adequada, pois combina :
 - boas características finais do pó como, densidade aparente elevada ($> 8,0 \text{ g/cm}^3$), baixa área de superfície específica ($< 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$) e partículas de cantos arredondados e de baixa rugosidade superficial;
 - menores dificuldades na classificação de grânulos no estado calcinado;
 - melhor rendimento na desagregação de grânulos sinterizados ($\sim 83\%$), melhor rendimento global ($\sim 48\%$) e menor geração de finos (10%).
3. A etapa de calcinação demonstrou ter influência decisiva na obtenção de propriedades finais do pó de U_3O_8 sinterizado. A calcinação em menor temperatura e tempo ($600^\circ C$ por 3 horas) é preferível devido à extrema propensão à sinterização do U_3O_8 , a qual deve ser evitada em benefício de uma melhor densificação durante a etapa de sinterização propriamente dita.
4. A sinterização direta do DUA demonstrou ser promissora, porém as dificuldades de manuseio sugerem que outra forma de grânulação, ou mesmo de precipitação, deve ser estudada.

5. A sinterização prolongada (24 horas) teve pouca influência na melhoria da densidade dos pós provenientes do Método-2 (606G e 624G) e do Método-3 (D006G e D024G), que são os mais densos, e tão pouco alterou significativamente o rendimento granulométrico do processamento destes pós. Portanto, no que se refere a estes parâmetros, a sinterização por 6 horas é suficiente. Entretanto, no que concerne ao Método-1 (trituração de pastilhas sinterizadas), ocorreu um certo aumento do rendimento granulométrico com o aumento do tempo de sinterização.
6. A obtenção de pós de U_3O_8 por meio da trituração de pastilhas sinterizadas apresenta uma geração de finos ($< 44 \mu m$) extremamente elevada ($> 65\%$), o que torna o processo menos econômico, a menos que se aumente o limite permissível de concentração de finos (25% em peso).
7. A granulação por compactação foi satisfatória em termos de conferir, de um modo reprodutível, um formato inicial aos grânulos antes da sinterização. Acreditamos ser possível obter grânulos sinterizados com uma morfologia mais próxima da original, obtendo-se um DUA mais ativo (maior área de superfície específica) e assim reduzir o tempo ou a temperatura de sinterização, sem prejuízo da densificação.
8. A porosimetria de mercúrio é uma técnica útil na determinação da densidade dos pós de U_3O_8 em questão, de um modo automático e reprodutível.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar ensaios de compressão em cermets de U_3O_8 -Al com o objetivo de avaliar o desempenho dos pós produzidos pelos três métodos estudados.
2. Verificar o comportamento, na laminação, de cermets de U_3O_8 -Al, preparados com os pós obtidos neste trabalho, sob o ponto de vista de resistência à fragmentação e porosidade do núcleo laminado.
3. Obter um diuranato de amônio mais ativo de modo que se possa melhorar a sinterabilidade do U_3O_8 granulado.
4. Processar o pó de U_3O_8 empregando-se outra matéria prima como por exemplo, o tricarbonato de amônio e uranilo (TCAU), com o intuito de se eliminar a etapa de granulação.
5. Estudar a influência da subestequiometria do U_3O_8 sobre sua reatividade com o alumínio.
6. Estudar o mecanismo de formação do U_3O_8 - δ e procurar estabelecer uma comparação de propriedades físicas e químicas com o U_3O_8 - α .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BREAZEALE, W.M. The swimming pool. A low cost research reactor. Nucleonics, 10(11):56-60, 1952.
2. HUFFMAN, J.R. The materials testing reactors. Nucleonics, 12(4):21-6, 1954.
3. LIMA, F.W. Informações sobre radioisótopos. São Paulo, IPEN/CNEN-SP, nov. 1986. (Memorando interno, T135/86).
4. SILVA, C.P.G. Produção de radioisótopos para uso em medicina nuclear no IPEN/CNEN-SP. In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. 11º simpósio anual realizado em São Paulo, 3-7 novembro, 1986. São Paulo, 1986. v.1. p. 358-61. (Publicação ACIESP vol. 51).
5. DIEGUEZ, J.A.D.; SOUZA, J.A.; SILVA, C.P.G.; LIMA, W. Viabilidade de produção dos radionuclídeos ^{32}P , ^{51}Cr , ^{131}I , ^{99}Mo , ^{192}Ir e ^{125}I no IPEN/CNEN-SP para atender a demanda nacional. São Paulo, IPEN/CNEN-SP, jan. 1987. (Relatório interno).
6. CUNNINGHAM, J.E.; BEAVER, R.J.; THURBER, W.C.; WAUGH, R.C. Fuel dispersions in aluminium-base elements for research reactors. In: ATOMIC ENERGY COMMISSION. Fuel elements conference held in Paris, 18-23 November, 1957. Oak Ridge, Tenn., 1958., v.1. p. 269-97. (TID-7545).
7. GRÜMM, H. IAEA safeguards: where do we stand today ? Int. At. Energy Agency Bull., 21(4):32-9, 1979.
8. CUNNINGHAM, J.E.; BOYLE, E.J. MTR-TYPE fuel elements. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on... held in Geneva, 8-20 August, 1955. v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, N.Y., 1956. p. 203-7.

9. LENNOX, D.H. & KELBER, C.N. Summary report on the hazards of the Argonaut reactor. Lemont, Ill., Argonne National Lab., Dec. 1956. (ANL-5647).

10. KUCERA, W.J.; LEITTEN, C.F.; BEAVER, R.J. Specifications and procedures used in manufacturing U_3O_8 - aluminium dispersion fuel elements for core I of the Puerto Rico research reactor. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., 1963. (ORNL-3458).

11. BEAVER, R.J. & CUNNINGHAM, J.E. Recent developments in aluminium-base fuel elements for research reactors. In: ATOMIC ENERGY COMMISSION. Fuel elements conference held in Gatlinburg, 14-16 May, 1958. Oak Ridge, Tenn., s.d. v.1, p.40-52. (TID-7559).

12. RICHT, A.E.; LEITTEN JR., C.F.; BEAVER, R.J. Radiation performance and induced transformations in aluminium-base fuels. In: ATOMIC ENERGY COMMISSION. Research reactor fuel element: proceedings of a conference... held in Gatlinburg, 17-19 September, 1962. Oak Ridge, Tenn., s.d. v.2, p.469-88. (TID-7642).

13. REINKE, C.F. Irradiation and postirradiation annealing of some aluminium-base fuels. Argonne, Ill., Argonne National Lab., Sep. 1963. (ANL-6665).

14. FLEMING, J.D. & JOHNSON, J.W. Aluminium- U_3O_8 exothermic reactions. Nucleonics, 21(5):84-7, 1963.

15. MURANAKA, R.G. Conversion of research reactors to low enrichment uranium fuels. Int. At. Energy Agency Bull. 25(1):18-21, 1983.

16. KNIGHT, R.W.; BINNS, J.; ADAMSON JR., G.M. Fabrication procedures for manufacturing high flux isotope reactor fuel elements. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., June 1968. (ORNL-4242).

17. BEAVER, R.J.; ADAMSON, G.M.; PATRIARCA, P. Procedures for fabricating aluminium-base ATR fuel elements. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., June 1964. (ORNL-3632).
18. MARTIN, M.M.; RICHT, A.E.; MARTIN, W.R. Irradiation behavior of aluminium-base fuel dispersions. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., May 1973. (ORNL-4856).
19. LEWIS, R.A. Improving the proliferation resistance of research and test reactors. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Research reactor renewal and upgrading programmes: proceedings of an advisory group meeting on... held in Vienna, 23-26 May, 1968. Vienna, 1978. p.317-25. (IAEA-214).
20. MATOS, J.E. RERTR program generic studies. Trans. Am. Nucl. Soc., 32(supl.):29-30, 1979.
21. PASTO, A.E.; COPELAND, G.L.; MARTIN, M.M. A quantitative differential thermal analysis study of the U_3O_8 -Al thermit reaction. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., June 1980. (ORNL-5659).
22. COPELAND, G.L. & MARTIN, M.M. Fabrication of high-uranium-loaded U_3O_8 -Al developmental fuel plates. In: ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Development, fabrication and application of reduced enrichment fuels for research and test reactors: proceedings of an international meeting on... held in Argonne, 12-14 November, 1980. Argonne, Ill., 1980. p.67-80. (ANL/RERTR/TM-3).
23. SNELGROVE, J.L. Overview of reduced-enrichment fuels development testing and specification. Trans. Am. Nucl. Soc., 55:274-6, 1987.
24. BIDWELL, R.M.; HAYDT, H.M.; FREITAS, C.T.; SANTOS, T.D.S. Nota preliminar sobre propriedades e estrutura de dispersões U_3O_8 -Al. Metal., 20(84):567-76, 1964.

25. SANTOS, T.D.S.; HAYDT, H.M.; FREITAS, C.T. Development studies for Argonaut reactor fuel plates fabrication. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Utilization of research reactors: study group meeting on the... held in São Paulo, 4-8 November, 1963. Vienna, Austria, 1963. v. 1, p.279-96. (STI/DOC/157).
26. SANTOS, T.D.S.; HAYDT, H.M.; FREITAS, C.T. Principais características metalúrgicas dos elementos combustíveis produzidos para o reator " ARGONAUTA " do Instituto de Engenharia Nuclear. Metal., 21(97):908-21, 1965.
27. SANTOS, T.D.S.; HAYDT, H.M.; FREITAS, C.T.; GENTILE, E.F. : CINTRA, S.H.L. Características de placas delgadas para elementos combustíveis contendo dispersões de U_3O_8 -Al. Metal., 22(109):936-40, 1966.
28. CAPOCCHI, J.D.T.; CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F. Estudo experimental de fabricação de elementos combustíveis planos contendo núcleos de cermetes. Metal., 24(124):201-12, 1968.
29. CAPOCCHI, J.D.T.; CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F. Estudo de fabricação de combustíveis planos com núcleos de cermetes de 65% U_3O_8 -35% Al, revestidos com liga de alumínio. Metal., 24(133): 913-9, 1968.
30. CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F.; NISHIOKA, I.; ABRÃO, M.A.S. : AMBRÓSIO Fº., F. Análise de variáveis do processo de fabricação de placas com núcleos de dispersões Al- U_3O_8 . Metal., 26(146):31-43, 1970.
31. CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F.; SANTOS, T.D.S. Um ensaio de alternância térmica para placas contendo dispersões. Metal., 26(150):417-20, 1970.
32. GENTILE, E.F.; CINTRA, S.H.L.; TRACANELLA, R.B. Estudo de reatividade de dispersões de U_3O_8 -Al. Metal., 26(149) : 305-9, 1970.

33. FIGUEREDO, A.M. Comportamento mecânico de cermetes U_3O_8 -Al. São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
34. DURAZZO, M. Corrosão de placas combustíveis tipo MTR contendo núcleos de cermetes U_3O_8 -Al. São Paulo, 1985. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
35. FRAJNDLICH, R.; SOUZA, J.A.; KOSHIMIZU, S. Irradiação e avaliação de elementos combustíveis de fabricação IPEN/CNEN-SP. In: CENTRO TECNOLÓGICO AEROESPACIAL. Física de reatores e termohidráulica: 6º encontro nacional de ... realizado em São José dos Campos, 3-5 dezembro, 1986. São José dos Campos, São Paulo, 1986. p.186-97.
36. HOLDEN, A.N. Dispersion fuel elements. New York, N.Y., Gordon & Breach, 1968.
37. SAMOILOV, A.G.; KASHTANOV, A.I.; VOLVOK, V.S. Dispersion fuel nuclear reactor elements. Jerusalem, IPST, 1968.
38. HOFMAN, G.L.; COPELAND, G.L.; SANECKI, J.E. Microscopic investigation into the irradiation behaviour of U_3O_8 -Al dispersion fuel. Nucl. Technol., 72(3):338-44, 1986.
39. AIKAN, K. & SLEIGHT, A.W. Characterization of mixed uranium antimony oxides $USbO_5$ and USb_3O_{10} . J. Am. Ceram. Soc., 53(8):427-31, 1970.
40. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Properties and selection: nonferrous alloys and pure metals. 9 ed. Metals Park, Ohio, 1979. (Metals handbook, 2).
41. MARTIN, M.M. & MARTIN, W.R. Fabrication voids in aluminium-base fuel dispersions. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Oct. 1970. (ORNL-4611).

42. HOBSON, D.O. & LEITTEN JR., C.F. Characterization of U_3O_8 dispersions in aluminium. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Feb. 1967. (ORNL-TM-1962).

43. WERNER, W.J. & BARKAMAN, J.R. Characterization and production of U_3O_8 for the high flux isotope reactor. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Apr. 1967. (ORNL-4052).

44. BOERO, N.; CELORA, J.; PARODI, C.; MARAJOFSKY, A.; PONIEMAN, G.; KELLNER, M. Analisis de la produccion de polvos de U_3O_8 para placas combustibles de bajo enriquecimiento. 1989. (Peprint).

45. BINFORD, F.T. & KNIGHT, R.W. The use of U_3O_8 -Al cermet fuel in research reactors. Trans. Am. Nucl. Soc., 27:834-5, 1977.

46. COPELAND, G.L. & MARTIN, M.M. Development of high-uranium-loaded U_3O_8 -Al fuel plates. Nucl. Technol., 56(3):547-52, 1982.

47. GOMEZ, J.; MORANDO, R.; PEREZ, E.E.; GIORSETTI, D.R.; COPELAND, G.L.; HOFMAN, G.; SNELGROVE, J.L. Postirradiation examination of high-U-loaded low enriched U_3O_8 , UAl_2 , and U_3Si test fuel plates. In: ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Reduced enrichment for research and test reactors: international meeting on... held in Argonne, 15-18 October, 1984. Argonne, Ill., 1984. p. 86-102. (ANL/RERTR/TM-6).

48. MARTIN, M.M.; RICHT, A.E.; MARTIN, W.R. Irradiation performance of aluminium-base dispersion-type fuel plates. Trans. Am. Nucl. Soc., 14(2):567-8, 1971.

49. WEBER, C.E. & HIRSCH, H.H. Dispersion-type fuel elements. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on... held in Geneva, 8-20 August, 1955, v.9: Reactor technology and chemical processing. New York, N.Y., 1956. p.196-202.

50. CUNNINGHAM, J.E.; BEAVER, R.J.; WAUCH, R.C. Fuel dispersion in stainless-steel components for power reactors. In: ATOMIC ENERGY COMMISSION. Fuel elements conference held in Paris, 18-23 November, 1957. Oak Ridge, Tenn., 1958. v.1, p.243-68.

51. HROVAT, M.F.; HUSCHKA, H.; KOCH, K.H.; NAZARE, S.; ONDRACEK, G. Status of fuel element technology for plate type dispersion fuels with high uranium density. In: ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Development, fabrication and application of reduced enriched fuels for research and test reactors: proceedings of an international meeting on... held in Argonne, 12-14 November, 1980. Argonne, Ill., 1980. p.201-11 (ANL/RERTR/TM-3).

52. HAGEMARK, K. & BROLI, M. Equilibrium oxygen pressures over the non-stoichiometric uranium oxides UO_{2+x} and U_3O_{8-2} . J. Inorg. Nucl. Chem., 28:2837-50, 1966.

53. MATSUI, T.; TSUJI, T.; NAITO, K. New phase transitions in non-stoichiometric U_3O_{8-x} at high temperatures, (I) thermogravimetric studies. J. Nucl. Sci. Technol., 11(5): 216-22, 1974.

54. ACKERMANN, R.J.; CHANG, A.T.; SORRELL, C.A. Thermal expansion and phase transformations of the U_3O_{8-2} phase in air. J. Inorg. Nucl. Chem., 39(1):75-85, 1977.

55. DHARWADKAR, S.R.; CHANDRASEKHARAI AH, M.S.; KARKHANAVALA, M.D. A physicochemical study of the uranium-oxygen system between $\text{UO}_{2.65}$ and $\text{UO}_{2.67}$. J. Nucl. Mater., 71:268-76, 1978.

56. FUJINO, T.; TAGAWA, H.; ADACHI, T. On some factors affecting the nonstoichiometry in U_3O_8 . J. Nucl. Mater., 97:93-103, 1981.

57. CANEIRO, A. & ABRIATA, J.P. Equilibrium oxygen partial pressure and phase diagram of the uranium-oxygen system in the composition range $2.61 < O/U < 2.67$ between 844 and 1371K. J. Nucl. Mater., 126:255-67, 1984.

58. FERNANDEZ, D. Caracterizacion del U_3O_8 destinado a la fabricacion del E.C. placa. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energia Atomica de la Argentina, 1985. (apostila de curso).

59. NOLAND, R.A.; WALKER, D.E.; HYMES, L.C. Fabrication of U_3O_8 - Aluminium dispersion fuel elements by extrusion. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Materials in nuclear applications, 1959. Philadelphia, Pa., 1960. p. 336-44. (ASTM special technical publication, 276).

60. BERGUA, H.; FRIDDLE, R.; DIAZ, J.; BAIRD, J. Fabrication of the ISNSE fuel element for low power research reactors. In: HAUSNER, H.H. & SCHUMAR, J.F., eds. Nuclear fuel elements: proceedings of the international symposium on... held in Columbia Univ., New York, 28-29 January, 1959. New York, N.Y., Reinhold. 1959. v.1, p.184-92.

61. KITTL, J.; MACHADO, R.E.; MAZZA, J.A.; SABATO, J.; SILBERT, I. The manufacture of fuel elements of the Argonaut type. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference on... held in Geneva, 1-13 September, 1958, v.6: Basic metalurgy and fabrication fuels. New York, N.Y., 1958. p.531-7.

62. SANTOS, T.D.S.; HAYDT, H.M.; FREITAS, C.T. Fabricação de elementos combustíveis para o reator Argonauta, do Instituto de Engenharia Nuclear. Metal., 21(90):369-76, 1965.

63. HROVAT, M.F. & HASSEL, H.W. Recent status and future aspect of plate type fuel element technology with

- high uranium density at NUKEM. In: ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Research and test reactor core conversions from HEU to LEU fuels: proceedings of international meeting on... held in Argonne, 8-10 November 1982. Argonne, Ill., s.d. p.171-82. (ANL/RERTR/TM-4).
64. HROVAT, M.; HUSCHKA, H.; KOCH, K.H.; RACHOR, L. The status of fuel element technology for plate-type dispersion fuels with high uranium density. Trans. Am. Nucl.Soc., 40:267-9, 1982.
65. WEHNER, E.; BOERNER, P.; KOCH, K.H. Series production of MTR fuel elements with low-enriched uranium. In: NUCLEAR technology: annual meeting on... held in Karlsruhe, 2-4 June, 1987. s.n.t. p.759-62.
66. KEIM, R., ed. Gmelin handbook of inorganic chemistry. In: VOLLATH D. & WEDEMEYER, H. Uranium. Uranium dioxide. UO_2 , preparation and crystallographic properties. 8. ed. Berlin, Springer-Verlag, 1984. (Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, vol.55 (Suppl.C4).
67. TURCANU, C.N. & DEJU, R. Thermal analysis of ammonium diuranate. Nucl. Technol., 45(3):188-92, 1979.
68. EL-FEKEY, S.A.; EL-HAKIM, M.N.A.; ROFAIL, N.H.; KHILLA, M.A. Solid phase decomposition of ammonium uranate. Thermochim. Acta, 54(3):327-36, 1982.
69. DANTAS, J.M. Estudo e caracterização de diuranato de amônio e trióxido de urânio por termogravimetria e por calorimetria exploratória diferencial. São Paulo, 1983. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
70. DOI, I. & ITO, T. Significance of physical state of starting precipitate in growth of uranium dioxide particles. J. Nucl. Mater., 11(1):94-106, 1964.

71. MOORTHY, V.K.; KULKARNI, A.K.; RAO, V.K. Relation between the origin, powder characteristics and sintering treatment on the densification and microstructures of compacts of urania and thoria. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 3rd international conference on... held in Geneva, 31 August -9 September, 1964. v.11: Nuclear fuels. New York, N.Y., 1965. p.386-93.

72. FAREEDUDDIN, S.; GARG, R.K.; GUPTA, U.C.; KANTAN, S.K.; RAJENDRAN, R.; RAO, N.Y.; SINHA, K.K.; SOMAYAJULU, G.V. S.R.K.; SUBRAMANIAN, K. Fabrication of uranium oxide fuel elements at Trombay. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 3rd international conference on... held in Geneva, 31 August- 9 September, 1964, v.11: Nuclear fuels. New York, N.Y., 1965. p.345-52.

73. JANOV, J.; ALFREDSON, P.G.; VILKAITIS, V.K. The influence of precipitation conditions on the properties of ammonium diuranate and uranium dioxide powders. J. Nucl. Mater. 44(2):161-74, 1972.

74. EL-FEKEY, S.A.; FARAH, M.Y.; ROFAIL, N.R. Stoichiometry of the U_3O_8 phase formed during calcination of ammonium uranate. Anal. Chim. Acta, 89:413-7, 1977.

75. WOOLFREY, J.L. The preparation of UO_2 powder: effect of ammonium uranate properties. J. Nucl. Mater.; 74: 123-31, 1978.

76. PETERS, D.G.; HAYES, J.M.; HIEFTJE, G.M. Chemical separations and measurements: theory and practice of analytical chemistry. Philadelphia, Pa., W.B. Saunders. 1974.

77. FEDERGRÜN, L. & ABRAO, A. Determinação volumétrica da relação O/U em pastilhas de óxidos cerâmicos UO_{2+x} e

$UO_{2+x} \cdot ThO_2$. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, out. 1972. (IEA-Pub-276).

78. ABRAO, A. Thermogravimetric behaviour of some uranium compounds-application to O:U ratio determination. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1965. (IEA-Pub-105).
79. FRISCH, B. & THIELE, W.R. A measuring method for the determination of density, specific surface area and porosity of powders and compacted bodies. Powder Metall. Int., 18(1):17-21, 1986.
80. LOWELL, S. & SHIELDS, J.E. Powder surface area and porosity. London, Chapman and Hall, 1984.
81. MUKAIDA, K.I. Density measurement of small porous particles by mercury porosimetry. Powder Technol., 29(1):99-107, 1981.
82. WASHBURN, E.W. Note on method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 7:115-6, 1921.
83. ORR JR., C. Application of mercury penetration to material analysis. Powder Technol., 3:117-23, 1969.
84. ROOTARE, H.M. & NYCE, A.C. The use of porosimetry in the measurement of pore size distribution in porous materials. Int. J. Powder Metall., 7(1):3-11, 1971.
85. BRAKEL, J. van; MODRY, S.; SVATA, M. Mercury porosimetry: state of the art. Powder Technol., 29(1):1-12, 1981.
86. BALL, M.C.; BIRKETT, C.R.G.; BROWN, D.S.; JAYCOCK, M.J. The thermal decomposition of ammonium diuranate. J. Inorg. Nucl. Chem., 36(7):1527-9, 1974.
87. WOOLFREY, J.L. Surface area changes during the calcination of ammonium uranate. Lucas Heights.

Australian Atomic Energy Commission Research
Establishment, 1974. (AAEC/E-329).

88. 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.
89. 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.
90. ANDRESEN, A.F. The structure of U_3O_8 determined by
neutron diffraction. Acta Crystallogr., 11(10):612-4,
1958.
91. LOOPSTRA, B.O. Neutron diffraction investigation of
 U_3O_8 . Acta Crystallogr., 17(6):651-4. 1964.
92. LOOPSTRA, B.O. The phase transition in $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ at 210°C .
J. Appl. Crystallogr., 3(1):94-6, 1970.
93. ALLEN, G.C. & TEMPEST, P.A. Ordered defects in the
oxides of uranium. Proc. R. Soc. London, Ser.A, 406:325-
44, 1986.
94. RIBAS, A.G.S. Tecnologia de preparação de óxido de urânio
(IV) apropriado para conversão a tetrafluoreto de urânio.
São Paulo, 1973. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica,
Univ. São Paulo).
95. HAUSNER, H.H. Powder characteristics and their effect
on powder processing. Powder Technol., 30(1):3-8, 1981.
96. THÜMLER, F. & THOMMA, W. The sintering process. Metall.
Rev., 12:69-108, 1967.

97. ASHBY, M.F. A first report on sintering diagrams. Acta Metall., 22(3):275-89, 1974.
98. NOTZ, K.J. Sintering of black oxide. Cincinnati, Ohio, National Lead Co., Apr. 1957. (NCLO-684).
99. MINTZ, M.H.; VAKNIN, S.; KREMENER, A.; HADARI, Z. Nuclear fuel research and development influence of various manufacturing parameters on some characteristics of UO_2 powders and their sintering behaviour. Beersheba, Israel Atomic Energy Commission, Feb. 1977. (NRCN-435).
100. AMATO, I.; COLOMBO, R.L; PROTTI, A.M. On a case of solarization during steam sintering of UO_2 pellets. J. Nucl. Mater., 8(2):271-2, 1963.
101. AMATO, I.; COLOMBO, R.L; PROTTI, A.M. Pore growth during solarization of sintered UO_2 . J. Nucl. Mater., 13(2): 265-7, 1964.
102. KOLAR, D. & MARINKOVIC, V. Sintering of uranium dioxide at 900°C to 1350°C. Rud. Metalurski Zb., (1):57-62, 1963.
103. ASSMANN, H.; DÖRR, W.; PEEHS, M. Control of UO_2 microstructure by oxidative sintering. J. Nucl. Mater., 140(1):1-6, 1986.
104. KARKHANAVALA, M.D. & GEORGE, A.M. $\delta-U_3O_8$, a high temperature modification. Pt.1. Preparation and characterization. J. Nucl. Mater., 19(3):267-73, 1966.
105. AMIRTHALINGAM, V. $\delta-U_3O_8$: a high temperature modification. Pt.2. Single crystal studies. J. Nucl. Mater., 20:193-4. 1966.
106. LOOPSTRA, B.O. On the existence of $\delta-U_3O_8$: a comment on papers by Karkhanavala and George, and by Amirthalingam. J. Nucl. Mater., 29:354-5, 1969.

107. PALMER, H.K. & ROWE, R.C. The application of mercury porosimetry to porous polymer powders. Powder Technol., 9(2):181-6, 1974.
108. HENRION, P.N.; GEENEN, F.; LEURS, A. Knudsen diffusion in powders. Pt.2. Effect of pore size distribution on surface areas obtained from diffusion measurements and correlation with mercury porosimetry. Powder Technol., 16(2):167-77, 1977.
109. WINSLOW, D.N. & LOVELL, C.W. Measurements of pore size distributions in cements, aggregates and soils. Powder Technol., 29(1):151-65, 1981.
110. PAPINI, C.J. Determinação da densidade do pó de U_3O_8 via porosímetro de mercúrio. São Paulo, IPEN/CNEN-SP, set. 1988. (Relatório interno, DOC nº MC/043).