AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL
URÂNIO - 7% GADOLÍNIO (Gd_2O_3) NANOESTRUTURADO**

Antônio Costa Serafim

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Elita F. Urano de Carvalho

São Paulo

2016

ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL URÂNIO - 7% GADOLÍNIO (Gd_2O_3) NANOESTRUTURADO

ANTÔNIO DA COSTA SERAFIM

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais

Orientadora:
Prof. Dra. Elita F. Urano de Carvalho.

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

AGRADECIMENTOS

A Prof. Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho, pela orientação, pelas sugestões, pela paciência, pelo conhecimento e pelo apoio na realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/CNEN-SP, pela possibilidade de realizar este trabalho.

Ao curso de Pós Graduação do IPEN, pelo dedicado trabalho do corpo docente e de secretaria.

A CAPES e a ELETRONUCLEAR pelo apoio e oportunidade através do projeto aprovado no edital CAPES/ELETRONUCLEAR 012/2013 – Programa de Bolsas de mestrado, doutorado e Pós-doutorado CAPES / ELETROBRAS ELETRONUCLEAR e ao coordenador do respectivo projeto Antônio Teixeira e Silva do IPEN/CNEN-SP.

Ao Centro Tecnológico da Marinha – CTM/CEA-SP pela colaboração.

Ao Dr. Humberto Gracher Riella, Dr. Michelangelo Durazzo e Dr. Lauro Roberto dos Santos, por contribuírem em nossas reuniões de debates sobre as adversidades encontradas no andamento dos experimentos e de seus conhecimentos.

Ao João Batista da Silva Neto e ao colega Artur Cesar de Freitas sempre presente na manufatura das pastilhas junto com a equipe da proteção radiológica do Centro do Combustível Nuclear.

Ao Jose Marcos Felix da Silva e Rafael Henrique Lazzari Garcia pela realização e interpretação das análises de Difração de raios X .

A Dra. Teresinha de Moraes da Silva pela atenção e cuidado, conselhos e segurança radiológica, firme com suas palavras de ordem e trabalho no estudo.

A todos que contribuíram e no intimo torceram por um trabalho em prol da comunidade. Aos meus filhos Alexandre Victor e Arthur Henrique em particular meu pequeno que se sobressaiu com seu entusiasmo, a Maria Auxiliadora que sempre teve seu trabalho voltado ao social e sua família, à coragem e incentivo de meus pais.

Na esperança de manter o trabalho estratégico do IPEN/CNEN-SP para a nação Brasileira, e somar uma gota ao imenso oceano de oportunidades que os materiais nano particulados oferecem a todas as áreas, em particular na nuclear com fins pacíficos, sendo uma alternativa a mais no leque das várias fontes de energia elétrica.

Que o TODO supere TUDO.

ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL URÂNIO - 7% GADOLÍNIO (Gd_2O_3) NANOESTRUTURADO

Antônio Costa Serafim

RESUMO

O processo de sinterização de pastilhas de UO_2 - Gd_2O_3 tem sido investigado devido à sua importância na indústria nuclear e ao comportamento complexo durante a sinterização. A sinterização é bloqueada a partir de $1300^\circ C$, quando a densificação é deslocada na direção de maiores temperaturas e a densidade final obtida é diminuída. Esta pesquisa contempla o desenvolvimento de combustíveis nucleares para reatores de potência visando aumentar a sua eficiência no núcleo do reator através da elevação da taxa de queima. Foi estudado o uso do Gd_2O_3 de tamanho nanométrico, na faixa de 10 a 30nm, o qual foi adicionado ao UO_2 , visando verificar a possibilidade de evitar-se o característico bloqueio da sinterização devido ao efeito Kirkendall observado em pesquisas anteriores. As amostras foram produzidas por meio da mistura mecânica a seco dos pós de UO_2 e de 7% Gd_2O_3 (macroestruturado e nanométrico). Os pós foram compactados e as pastilhas foram sinterizadas a $1700^\circ C$ sob atmosfera de H_2 . Os resultados indicam que o característico bloqueio da sinterização no sistema UO_2 - Gd_2O_3 macroestruturado, que ocorre na faixa de temperatura de 1300 - $1500^\circ C$, retardando a densificação, foi observado de forma menos intensa quando o Gd_2O_3 nanométrico foi utilizado, ocorrendo à temperatura de $900^\circ C$, e facilitando a densificação posterior. Os ensaios dilatométricos indicaram uma retração de 22, 18 e 20% respectivamente nas pastilhas de UO_2 , UO_2 -7% Gd_2O_3 macro e UO_2 -7% Gd_2O_3 nanométrico. Foi verificada uma retração 2% maior quando o Gd_2O_3 nanométrico foi utilizado quando comparada com a obtida com o uso do Gd_2O_3 macro, usado comercialmente, resultando em pastilhas com densidade adequada para uso como combustível nuclear.

FUEL DENSIFICATION STUDY ABOUT URANIUM- 7% NANOSTRUCTURED GADOLINIUM (Gd₂O₃)

Antônio Costa Serafim

ABSTRACT

The sintering process of UO₂-Gd₂O₃ pellets has been investigated in this work for its importance in the nuclear industry and for its complex behavior during sintering. Sintering blockage occurs from 1300°C upwards, when densification is shifted toward higher temperatures and the final density obtained is decreased. This research includes the development of nuclear fuel for power reactors in order to increase its efficiency inside the reactor core by raising the burnup. The use of nanosized Gd₂O₃ was studied in the range from 10 to 30nm, which was added to UO₂, trying to verify the occurrence of characteristic sintering blockage due to Kirkendall sintering effect observed in previous research. The samples were produced by dry mechanical mixture of UO₂ powder and 7% Gd₂O₃ (macro- and nanostructured). The powders were compacted and the pellets were sintered at 1700°C under H₂ atmosphere. These results indicate that the characteristic blockage during sintering in macrostructured system UO₂-Gd₂O₃ occurred in the temperature range of 1300-1500°C, which slows down the densification. It was observed a less intense effect when using the nanostructured Gd₂O₃; it took place at the temperature of 900°C, then facilitating to get an additional densification. The dilatometric tests indicated shrinkage of 22, 18 and 20% respectively in UO₂ pellets, macrostructured UO₂-7% Gd₂O₃ and nanostructured UO₂-7%Gd₂O₃. We detected 2% higher shrinkage, when nanostructured Gd₂O₃ was used instead of macrostructured Gd₂O₃, which is used commercially. Then, the nanostructured results showed more adequate density for nuclear fuel usage.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVO GERAL.....	06
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	07
3.1 Combustível Nuclear $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$	07
3.1.1 Fabricação do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$	07
3.1.2 Sinterização do combustível nuclear $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$	12
3.1.3 Fases do Sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$	19
3.2 Nanociência e Nanotecnologia	25
3.2.1 Efeitos que Controlam as Propriedades dos Nanomateriais	25
3.2.2 Materiais Óxidos Nanoestruturado	26
3.2.3 Mecanismos de Formação das Nanoestruturas	27
3.2.4 Óxido de Gadolínio Nanoestruturado	28
3.3 Dilatometria	31
4. METODOLOGIA.....	33
4.1 Materiais utilizados	34
4.1.1 Pó de UO_2	34
4.1.2 Pó de Gd_2O_3 macroestruturado	34
4.1.3 Pó de Gd_2O_3 nanométrico	34
4.2 Caracterização química e física	36
4.3 Obtenção das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-7%Gd}_2\text{O}_3$	43
4.3.1 Preparação e caracterização da mistura de pós	43
4.3.2 Compactação das pastilhas	45
4.3.3 Sinterização	47
4.3.4 Caracterização das pastilhas	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1 Caracterização química	51
5.2 Obtenção das pastilhas	61
5.3 Sinterização das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-7%Gd}_2\text{O}_3$	61
5.4 Caracterização das pastilhas	63
6. CONCLUSÕES.....	68
REFERENCIAS.....	69

TABELAS

Tabela 1	Fases presente no diagrama de fases apresentadas na Figura 3	23
Tabela 2	Especificação de Pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ utilizadas como combustível nuclear	43
Tabela 3	Caracterização química e física do pó de UO_2 proveniente do processo TCAU	51
Tabela 4	Caracterização química e física do pó de Gd_2O_3 macroestruturada	52
Tabela 5	Caracterização química e física do pó de Gd_2O_3 nanométrico	52
Tabela 6	Densidades verdes para pastilhas obtidas na compactação da mistura	61
Tabela 7	Densidades para pastilhas obtidas após sinterização	64
Tabela 8	Parâmetros de rede e concentração das fases calculadas a partir dos dados dos difratogramas UO_2 .	65

FIGURAS

Figura 1	Efeito da adição de Gd_2O_3 na sinterização de pastilhas	17
Figura 2	Diagrama de fases do sistema $UO_2.UO_3Gd_2O_3$	21
Figura 3	Ampliação da composição estudada do diagrama de fases do sistema $UO_2Gd_2O_3$ (sinterizadas a $1700^\circ C$)	22
Figura 4	Micrografia eletrônica de varredura da interface $UO_2.Gd_2O_3$	24
Figura 5	Diagrama de blocos do processo de obtenção de pastilhas de $UO_2.Gd_2O_3$	33
Figura 6	Diagrama de blocos do processo de obtenção de pastilhas de Gd_2O_3 nanométrico pelo método poliol	35
Figura 7	Dilatômetro vertical utilizado para sinterização das amostras	48
Figura 8	Espectro de raios x do pó de UO_2	53
Figura 10	Micrografia do pó de UO_2 por microscopia eletrônica de varredura	55
Figura 11	Micrografia do pó de Gd_2O_3 macroestruturado por microscopia eletrônica de varredura	55
Figura 12	Micrografia do pó de Gd_2O_3 nanométrico (aglomerado) por microscopia eletrônica de varredura	56
Figura 13	Micrografia do pó de Gd_2O_3 por microscopia eletrônica de transmissão	58
Figura 14	Distribuição granulométrica do pó de UO_2 pela técnica de difração a laser	60
Figura 15	Distribuição granulométrica do pó Gd_2O_3 macroestruturado pela técnica de difração a laser	60
Figura 16	Curva de sinterização de pastilhas de $UO_2-7\%Gd_2O_3$ macroestruturado e nanométrico	62
Figura 17	Taxas de densificação derivadas das curvas apresentadas na figura 16	63
Figura 18	Difratograma de raios X das pastilhas UO_2 , $UO_2-7\%Gd_2O_3$ macro, $UO_2-7\%Gd_2O_3$ nanométrico	64

Figura 19	Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a pastilha de UO_2 puro	65
Figura 20	Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a pastilha de UO_2 -7% Gd_2O_3 , macroestruturado	66
Figura 21	Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a pastilha de UO_2 -7% Gd_2O_3 , nanométrico	67

1. INTRODUÇÃO

A energia nuclear desempenha um papel fundamental no desenvolvimento em longo prazo e nas estratégias ambientais para o futuro. A energia nuclear tem a capacidade de atender a crescente demanda por energia em todo o mundo. No entanto, o crescimento da energia nuclear enfrenta controvérsia, tais como, a segurança operacional, a redução de resíduos radioativos, bem como o risco de proliferação de materiais nucleares, a percepção do público e aceitação da energia nuclear^{/1/}. No contexto da sua estratégia para aumentar a segurança energética, muito países construíram usinas nucleares, não só para reduzir a dependência das importações de petróleo e ampliar o abastecimento energético seguro, mas também para minimizar a volatilidade do preço associado com importações de petróleo^{/1,2/}. Além disso, o interesse global em energia nuclear tornou-se ainda mais premente desde o acordo de Kyoto, que exige que os signatários tenham reduzido significativamente suas emissões de CO₂ e os seus efeitos sobre o meio ambiente^{/3/}. Além disso, é de conhecimento que as fontes de energia livres de carbono são a principal solução para enfrentar o aquecimento global e para garantir a segurança energética global^{/4,5/}.

A fim de melhorar a eficiência da energia nuclear, objetivos a longa prazo visando reduzir as pressões referente ao tratamento e disposição de combustível nuclear queimado, obter um combustível nuclear com elevada taxa de queima e com vida longa visando contribuir para a redução do custo de operação nuclear e da melhoria da segurança e da confiabilidade da operação são os maiores desafios estabelecidos.

O controle de um reator nuclear é regido por uma grandeza denominada reatividade. Através da inserção ou remoção de reatividade controlamos a população de nêutrons no núcleo do reator, estabelecendo desta forma os níveis de potência desejados. Esta é uma função realizada basicamente pelos elementos de controle, que se constituem de barras compostas de materiais de alta seção de choque de absorção de nêutrons.

Assim, para manter a criticalidade no início da vida do núcleo, as barras de controle são introduzidas de modo a absorver o excesso de reatividade inicial, sendo gradativamente retiradas à medida que o combustível é consumido. Quando todo o excesso de reatividade é consumido, o combustível atingiu o final do seu ciclo e as barras de controle estão quase que totalmente retiradas. Uma forma de alongar o ciclo de combustível garantindo a sua margem de desligamento consiste na utilização de veneno queimável.

O princípio do veneno queimável tem como ideia básica introduzir no núcleo um material que possua seção de choque de absorção de nêutrons igual ou superior à do combustível, de modo que o seu consumo se processe a uma taxa igual ou superior à do combustível, compensando as perdas de reatividade do núcleo ocorridas ao longo do ciclo do combustível, e deixando a mínima reatividade residual ao final do ciclo^{/6/}. O uso de veneno queimável permitiria, então, um maior carregamento inicial ou um aumento no enriquecimento do combustível de tal forma que o excesso de reatividade obtido com estes procedimentos fosse compensado em grande parte pela absorção no veneno queimável.

O veneno queimável ideal é aquele que apresenta uma seção de choque de absorção de nêutrons tal que seja completamente consumido durante a operação, não deixando nenhuma absorção residual ao final do ciclo do combustível. Entretanto, a reatividade residual não é o único parâmetro de interesse quando se deseja selecionar um material para uso como veneno queimável. A seleção do veneno queimável depende, sobretudo, de propriedades como a taxa de queima total e a reatividade negativa inicial^{/7/}.

O veneno queimável é utilizado no núcleo dos reatores buscando-se a melhor combinação entre as variáveis, localização, quantidade, e concentração das varetas de veneno, de modo a se obter uma curva reatividade versus tempo que seja a mais plana possível, conforme a Equação (1).

$$k(t) = \frac{k^*(t)}{1 + k^*(t) \frac{V(0)}{P(0)} \exp[-(\sigma_a^{vq} - \sigma_a^F)\phi \cdot t]} \quad (1)$$

Onde $P(t)$ é a produção de neutrons por fissão;

$V(t)$ consumo de neutrons pelo veneno queimável;

σ_a^F é a seção de choque microscópica média de absorção no combustível;

$\phi(t)$ é o fluxo médio de nêutrons;

σ_a^{vq} é a seção de choque microscópica de captura média do veneno queimável.

O fluxo de nêutrons foi considerado constante, $\phi(t) = \langle j \rangle$, e $k^*(t)$ é o fator efetivo do núcleo sem veneno queimável. Portanto a população precedente de nêutrons permanece constante ao longo do tempo, desta maneira a razão entre o número de nêutrons iniciais e atuais é igual resultando na unidade.

$K = n^0$ de nêutrons em uma dada geração/ n^0 de nêutrons na geração anterior.

$K(t) = 1$, Quando dizemos que um reator está crítico, definindo:

$K = 1$ "REATOR CRÍTICO" - População de nêutrons estável de geração para geração.

$K < 1$ "REATOR SUBCRÍTICO"- População de nêutrons sendo reduzida de geração para geração.

$K > 1$ "REATOR SUPERCRÍTICO"- População de nêutrons sendo aumentada de geração para geração.

Os venenos queimáveis podem encontrar-se dispersos no combustível, assim é o caso dos venenos queimáveis homogêneos, ou na forma de varetas de veneno queimável, denominados de venenos queimáveis heterogêneos. Os homogêneos, por estarem dispersos no combustível, não podem ser removidos. Quanto aos heterogêneos, normalmente ocupam posições em tubos guias de elementos combustíveis. Foram estudadas várias configurações para o veneno queimável no núcleo, verificando-se o seu impacto sobre alguns parâmetros como a distribuição de densidade de potência, fuga de nêutrons e característica de queima do núcleo^[7,8].

Dependendo da distribuição das varetas de veneno queimável no núcleo, pode-se obter uma queima mais ou menos uniforme e também uma maior ou menor fuga de nêutrons do núcleo^[7,8]. Estes efeitos podem ser de grande

importância em relação à reatividade e distribuição de potência em núcleos de longa vida.

No final da década de 1970 as centrais nucleares foram pressionadas para definir o local para armazenamento do seu combustível exaurido. Estudos foram realizados por muitas centrais nucleares na busca de uma solução para o problema. Duas ideias foram consideradas e foram implementadas em muitas centrais. A primeira consistiu no redesenho do sistema de armazenamento de combustível existente em piscinas de combustíveis queimados para prover espaço para mais elementos combustíveis. A outra foi o aumento dos intervalos de recarga, ou seja, para ciclo de queima, de 12 para 18 meses, onde 1/3 do combustível é substituído. Isto resultou em menos elementos combustíveis utilizados durante a vida da central nuclear e ao mesmo tempo, numa redução do custo do ciclo do combustível, principalmente devido à diminuição no tempo médio de manutenção requerido para reabastecimento, considerando-se a vida útil da central nuclear.

O Congresso Americano aprovou, em 1982, a política de rejeitos nucleares obrigando a transportar, mediante ao pagamento, o combustível queimado das centrais nucleares para a sua armazenagem final em local adequado. A destinação dos rejeitos radiativos até o presente momento continua como um problema para as centrais nucleares, uma vez que este tema está intimamente ligado à aceitação pública do uso da energia nuclear como fonte de eletricidade.

Tecnologias na área de combustíveis têm vindo ao encontro da diminuição do custo do ciclo do combustível pelo aumento da queima. A incorporação do gadolínio diretamente no combustível de reatores nucleares para a geração de eletricidade é importante para compensação da reatividade e para ajuste da distribuição da densidade de potência, permitindo ciclos de queima mais longos, com intervalo de recarga de 18 meses, otimizando-se a utilização do combustível.

O combustível utilizado em reatores a água pressurizada (PWR) é o dióxido de urânio (UO_2). Entretanto, existem concepções modernas de combustíveis nucleares que apresentam vantagens sobre o UO_2 . Uma dessas alternativas ao UO_2 é uma solução sólida de óxido de urânio e de óxido de gadolínio, genericamente representada por $(\text{U.Gd})\text{O}_2$, que contém até cerca de 10% em peso de Gd_2O_3 ^{/9-13/}. Nesses combustíveis, o gadolínio é utilizado como veneno queimável, ou seja, absorve nêutrons, o que permite a compensação da

reatividade e o ajuste da distribuição de potência no núcleo do reator. O elemento gadolínio compõe-se de sete isótopos estáveis, cujas abundâncias são: ^{152}Gd (0,20%), ^{154}Gd (2,18%), ^{155}Gd (14,8%), ^{156}Gd (20,5%), ^{157}Gd (15,7%), ^{158}Gd (24,8%) e ^{160}Gd (21,9%). Sob irradiação no reator nuclear, os isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd absorvem nêutrons e são convertidos nos isótopos ^{156}Gd e ^{158}Gd , respectivamente. A quantidade do gadolínio no combustível UO_2 e a distribuição desse combustível no núcleo do reator permite o controle da distribuição de potência no reator. A otimização do uso do combustível nuclear depende principalmente do aumento de sua queima, aumentando-se assim o intervalo entre as recargas. Para que isso aconteça se faz necessário introduzir um excesso de reatividade no início do ciclo de queima, que é obtido aumentando-se o enriquecimento do combustível. Esse excesso de reatividade adicional deve ser controlado e o gadolínio, na forma de Gd_2O_3 , incorporado diretamente no UO_2 tem sido usado para exercer este controle.

A incorporação do Gd_2O_3 sob a forma de pó homogeneizado a seco diretamente com o pó de UO_2 é o método comercialmente mais atraente devido à sua simplicidade. Este método de incorporação conduz a dificuldades na obtenção de corpos sinterizados com a densidade mínima especificada, devido a um bloqueio no processo de sinterização^{/14,15/}.

2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a formação de solução sólida (interdifusão) do sistema Urânio-Gadolínio fazendo-se uso do Gd_2O_3 nanométrico, ou seja, pós de Gd_2O_3 com tamanho de cristais entre 20-80 nm.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Combustível Nuclear $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Um dos principais desafios da indústria nuclear é melhorar o desempenho, a segurança e vida útil dos reatores^{/16/}. Nesta área existem muitos esforços voltados para a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, a fim de estender a vida útil de combustível, aumentar seu tempo de queima e otimizar a distribuição da densidade de potência. Com este objetivo, um material absorvedor de nêutrons é geralmente incorporado ao combustível nuclear de UO_2 . O gadolínio é um excelente veneno queimável para o combustível porque apresenta uma alta seção de absorção de nêutrons e permite a compensação do excesso de reatividade do combustível no início da sua vida^{/14,15/}. O uso do gadolínio nos reatores a água pressurizada (PWR), na forma de Gd_2O_3 , normalmente requer concentrações da ordem de até 10 % em peso.

3.1.1. Fabricação do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

O UO_2 possui estrutura cristalina cúbica de face centrada tipo CaF_2 (fluorita). Esta estrutura consiste numa sub-rede catiônica de face centrada, no interior da qual existe a sub-rede aniônica cúbica simples. Na célula unitária cada cátion de urânio possui oito primeiros vizinhos de ânions oxigênio, formando um octaedro. Os ânions oxigênio estão, por sua vez, rodeados por quatro cátions urânio, formando um octaedro^{/14/}.

A solução sólida $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ pode ser fabricada por vários processos, e o material apresenta diferentes propriedades físicas e químicas, dependendo da concentração de Gd e da via de síntese. O estudo do processo de densificação^{/17,18/} e da homogeneidade^{/19-23/} é crucial porque a presença de microporos ou uma distribuição não uniforme dos íons de Gd pode causar trincas internas e/ou afetar o desempenho dos combustíveis. Além disso, é essencial

saber o perfil de distribuição de Gd nas pastilhas uma vez que este parâmetro modifica a reatividade do combustível.

A produção do combustível urânio-gadolínio consiste basicamente da adição do óxido de gadolínio na matriz de UO_2 visando à obtenção de uma solução sólida. A incorporação do Gd_2O_3 acarreta algumas mudanças nas propriedades das pastilhas, sendo que estas alterações devem ser controladas, garantindo o desempenho do combustível no reator, minimizando falhas e possibilitando um aumento dos ciclos de recarga ^{/24/}.

Pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ são amplamente utilizados como um absorvedor de combustível para suprimir o excesso de reatividade inicial no início da operação no reator. O método de fabricação de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ foi desenvolvido com base principalmente no processo de obtenção de pastilhas de UO_2 ^{/25,26/}, e, portanto, incluem os processos de mistura ou moagem, prensagem e sinterização como no método de fabricação usual de pastilhas de UO_2 . No entanto, as pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ são mais difíceis de serem produzidas do que as pastilhas de UO_2 porque as pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ são susceptíveis a ter um tamanho de partícula menor assim como uma distribuição não homogênea de Gd sob a mesma atmosfera e temperatura de sinterização.

O método de fabricação $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ tem sido amplamente estudado a fim de melhorar as propriedades dos combustíveis. O efeito das propriedades da densidade do pó sinterizado, do tamanho da partícula e da homogeneidade do Gd no $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ^{/27,28/} assim como o efeito da atmosfera de sinterização sobre as propriedades do $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ foi estudado por diversos pesquisadores ^{/9,29,30,/}. A literatura publicada relata que a densidade das pastilhas sinterizadas diminui à medida que o potencial de oxigênio da atmosfera aumenta a sinterização.

A incorporação do Gd_2O_3 ao combustível de UO_2 para a obtenção de uma distribuição homogênea e finamente dispersa de gadolínio pode ser realizada por diferentes métodos de processamento.

Os processos de fabricação do combustível UO_2 para aplicação em reatores nucleares são industrialmente já estabelecidos ^{/31,32/} e classificados dependendo do tipo de processo adotado, se por via úmida ou via seca. O processo por via úmida possui duas rotas que são comumente usadas, a precipitação do tricarbonato de amônio e urânio (TCAU) ^{/32,33/} e da precipitação do

diuranato de amônio (DUA). Ambas as rotas tem como matéria prima o hexafluoreto de urânio (UF_6) e os sais obtidos, TCAU ou DUA, são processados para a obtenção de UO_2 . No processo por via seca, o UF_6 é convertido a UO_2 apenas por meio de reações no estado gasoso.

A rota de obtenção do pó de UO_2 a ser adotada determina suas propriedades e os processamentos posteriores adequados para a fabricação do combustível, principalmente as propriedades que envolvem a obtenção de um pó com boa compatibilidade e sinterabilidade.

O processo de obtenção de UO_2 proveniente do TCAU é mais vantajoso, pois nesta rota não se faz necessário às etapas de moagem, pré-compactação, granulação e peneiramento. Isto é possível devido às características tais como compactabilidade, sinterabilidade e escoabilidade do pó de UO_2 obtidas por esta rota. Essas etapas são necessárias em todos os outros processos comerciais de conversão devido ao pequeno tamanho das partículas de UO_2 obtidas e consequentemente baixa escoabilidade e compactabilidade além de menor superfície específica do produto (baixa sinterabilidade) ^{/33,34/}.

Os processos normalmente utilizados para a fabricação do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ são a co-precipitação (via úmida) e mistura mecânica (via seca). As pastilhas obtidas por co-precipitação apresentam uma alta homogeneidade e uma solução sólida de composição uniforme ^{/28,35/}. A grande desvantagem deste processo são os altos custos envolvidos em equipamentos e em tratamento dos rejeitos líquidos.

Nos processos de fabricação comerciais a incorporação do Gd_2O_3 ao UO_2 é normalmente feita na forma de mistura mecânica de pós. Nos processos via aquosa, fazendo uso da rota DUA e nos processos de conversão via seca, esta mistura é feita em conjunto com uma moagem (co-moagem). No caso da rota TCAU, o Gd_2O_3 é incorporado antes da homogeneização. Ressaltamos que a adição do Gd_2O_3 não perturba significativamente o processo de produção do combustível UO_2 .

Gündüz e Uslu ^{/36/} testaram três diferentes combustíveis UO_2 , $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (5%), e $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (10%) obtidos fazendo o uso da técnica de sol-gel. Foram determinadas as características do pó, tais como a escoabilidade, a área de superfície - BET, diâmetro médio do poro e o volume de poro cumulativo. As

distribuições de tamanho de poro de pós nas pastilhas verdes e nos combustíveis sinterizados foram determinadas usando um porosímetro de mercúrio. As densidades teóricas de combustíveis sinterizados foram determinadas como 98,01, 95,3, e 95,9% e os tamanhos médio das partículas foram de 4 μ m, 6 μ m e 12 μ m respectivamente.

Wada et al.^{/37/} discutiram o processo de fabricação do combustível UO₂-Gd₂O₃ e determinado o parâmetro de rede como uma função da concentração de Gd. No estudo de Momin et al.^{/38/} e Assmann et al.^{/26/} nenhuma explicação foi dada para a observação de que o parâmetro de rede diminui com o aumento na concentração de Gd. Assim, a base física precisa ser estabelecida para esta diminuição no parâmetro de rede após a sinterização. Além disso, o efeito da rota de processamento sobre a solubilidade de Gd em UO₂ foi questionada e informando a necessidade de investigação. Além disso a razão para a alta solubilidade de Gd em UO₂ deveria ser estabelecida.

A mudança na solução sólida de Gd após a sinterização de UO₂ com adições Gd foi explicada com base no estudo de difração de raios-X realizado por Kapoor et al.^{/39/}. Observou-se que Gd tem grande influência na solução sólida homogênea no UO₂, devido ao fato de existir uma combinação perfeita dos raios iônicos do dopante e da matriz, portanto existe uma alta solubilidade do sólido. Dois métodos diferentes foram utilizados para a preparação das amostras, a co-precipitação e a mistura mecânica. Neste estudo conclui-se que o parâmetro de rede para o pó misturado mecanicamente e para o pó co-precipitado é similar após a sinterização. Eles diminuem de forma idêntica com o aumento na concentração de Gd. Assim as vias de preparação do pó não têm qualquer influência sobre o parâmetro de rede da mistura após a sinterização. Há uma combinação dos raios iônicos do Gd e do UO₂, portanto, existe uma solução sólida homogênea e sem a presença de Gd livre presente. Com o aumento da concentração de Gd o parâmetro de rede de UO₂ diminui. Isto foi explicado devido a formação de lacunas de íons oxigênio através da adição de Gd, o que leva a retração do reticulado.

A mistura mecânica de pós de UO₂ e Gd₂O₃ é um processo relativamente simples e com um custo considerado baixo^{/24,40/}. A homogeneidade das misturas é controlada pela medida da concentração de Gd₂O₃ utilizando critérios da

amostragem. O pó é diretamente prensado e as pastilhas sinterizadas a altas temperaturas em atmosfera de hidrogênio ^{/41/}. Uma desvantagem deste processo é o fato das pastilhas apresentarem certo grau de heterogeneidade, ou seja, além da solução sólida $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ são identificadas as fases livres de UO_2 e Gd_2O_3 ^{/24, 40/}. A especificação para o combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ é basicamente a mesma estabelecida para o combustível padrão de UO_2 , acrescida de alguns fatores que são específicos para o referido combustível ou algumas modificações ocasionadas pela presença de Gd_2O_3 e que dependem da concentração presente no combustível. O Gd_2O_3 utilizado também é estabelecido e variam de acordo com o fabricante ^{/24,41,42,43/}.

As maiores diferenças entre as especificações dos combustíveis UO_2 padrão e $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ residem na razão O/U, densidade e distribuição de fases nas pastilhas sinterizadas e variam de acordo com o fabricante. A razão O/U depende da concentração de Gd_2O_3 presente no combustível. Assmann et al ^{/24/} especifica como válida até 12% em peso de Gd_2O_3 :

$$\text{O/U} = (2,000 + 0,008.\% \text{ em peso de } \text{Gd}_2\text{O}_3) \pm 0,015 \quad (2)$$

Devido às diferenças de propriedades entre UO_2 e Gd_2O_3 , um nível mínimo de homogeneidade aceitável deve ser definido em uma especificação. Geralmente, as especificações adotadas estabelecem limites para a fase Gd_2O_3 livre e UO_2 livre, ou seja, regiões onde a solução sólida não foi formada ^{/24/}.

Algumas técnicas permitem o controle da homogeneidade das pastilhas, havendo a necessidade de se medir a quantidade de Gd_2O_3 livre, e a distribuição de tamanho de partícula desta fração, no sentido de manter o controle de produção ^{/44/}.

Segundo Assmann, Dorr e Peehs ^{/40/} a forma normalmente utilizada no processo produtivo, para se atingir a especificação referente a densidade nas pastilhas feitas a partir de mistura de pós, é a utilização de dopantes como o Al na faixa de $200\mu\text{g.g}^{-1}$, ou a introdução de etapas de moagem, a adição de plastificantes, uma etapa de granulação do pó ou ainda uma combinação destas três últimas ^{/35/}.

3.1.2. Sinterização do combustível nuclear $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Durante o processo produtivo do combustível a base de UO_2 , técnicas de metalurgia do pó são utilizadas, e a etapa de sinterização é a mais importante. A sinterização é o processo pelo qual uma massa de pó compactada tem sua coesão aumentada devido a aplicação de calor, ou de calor e pressão, com aumento de suas propriedades mecânicas a medida que o fenômeno evolui. É nesta etapa do processo que o pó compactado se transforma num material policristalino denso e resistente, determinando as propriedades físicas do produto final de modo a adequá-lo para utilização como combustível nuclear^{/14/}.

A força motriz da sinterização é a redução do excesso de energia de superfície, que pode ocorrer por dois mecanismos que competem entre si e atuam no processo de sinterização, ou seja, o aumento do tamanho médio da partícula que leva ao engrossamento e o adensamento causado pela eliminação da interface sólido/vapor e a criação de contornos de grão. O mecanismo que acontece com maior rapidez é o que domina o processo de sinterização.

O processo de sinterização é frequentemente dividido em três estágios sequenciais, de acordo com as estruturas geométricas desenvolvidas durante o processo. No início envolve a formação e crescimento do pescoço, sendo caracterizado pelo aumento da área de contato entre as partículas originais. Neste estágio os pescoços crescem independentemente uns dos outros até que a linha de contato alcance aproximadamente 1/3 do diâmetro da partícula. As partículas de pó originais ainda podem ser distinguíveis e não ocorre a migração dos contornos formados. Os centros das partículas sofrem uma pequena aproximação, mas não ocorre significativa densificação no primeiro estágio.

No estágio intermediário da sinterização, é aonde ocorre a densificação e determina as propriedades do corpo sinterizado. Neste estágio, as partículas originais do pó perdem sua identidade e a evolução da estrutura de poros ao redor dos pescoços sendo o principal fenômeno do processo. Dar-se início pela formação de uma rede de poros cilíndricos interconectados localizados nas arestas dos pescoços formados no primeiro estágio. Ocorre nesta etapa a maior parte da densificação e a movimentação dos contornos de grão começa a aparecer. A densificação ocorre por meio de difusão pelo reticulado e pelo contorno de grão e à medida que a sinterização ocorre os poros passam a se

fechar. O crescimento do grão intensifica-se e a estrutura de poros é eliminada. O crescimento de grão alonga o poro e a densificação reduz o seu diâmetro, resultando em poros discretos.

No estágio final, os poros encontram-se nos cantos dos grãos. É a etapa mais lenta do processo onde poros fechados contraem-se por meio de difusão pelo reticulado. A densificação continua ocorrer se os poros fechados possuírem mobilidade para permanecerem juntos com os contornos de grão em movimento.

Estudos de sinterização tem de um modo geral, o proposito de investigar o comportamento de materiais sob diferentes condições de processamento e determinar suas causas.

O processo de sinterização em mistura de pós é formado pela substituição de átomos de urânio por átomos de gadolínio na rede predominante de dióxido de urânio. Esses dois átomos assumem sua formação catiônica, sendo que o urânio tem o volume atômico muito próximo ao do gadolínio, fator importantíssimo na substituição entre os átomos. O volume do urânio tetravalente é semelhante ao volume do gadolínio trivalente, ambos, na ordem de 0,097nm. Esta relação de grandeza, denominada fator de tamanho, demonstra que se os tamanhos de dois íons diferem por menos 15%, as condições são favoráveis para a formação de uma solução sólida substitucional. Esse é o fator mais importante nesses compostos iônicos, segundo documento da Agencia Internacional de Energia Atômica - IAEA ^{/31/}. Se os tamanhos relativos dos íons diferem por mais de 15%, a substituição é geralmente limitada e usualmente menor que uma fração de 1%. Este fator é o mais importante para compostos iônicos. Segundo, IAEA /31/ materiais cujo raio iônico difere em até 20% do raio iônico de terras raras formam solução solida, sendo que U^{4+} , U^{+6} e Gd^{+3} possuem raios iônicos de 0,097; 0,08 e 0,097nm respectivamente. Fatores como valência, afinidade química e tipo de estrutura também são importantes. O fator de tamanho entre o urânio e o gadolínio, com valências próximas, uma oxidação que altere a valência do urânio implicará em perda de elétrons, o que provoca diminuição do volume atômico, dificultando sua substituição.

Considerando o fator de valência, caso o íon adicionado tenha uma valência diferente do íon hospedeiro, a substituição é limitada. Ela pode ocorrer, mas outras mudanças estruturais são também exigidas para manter a

neutralidade elétrica. Basicamente a compensação de carga sobre a adição de Gd^{3+} ao UO_2 pode ocorrer pela formação de vacância de oxigênio, com a oxidação do U^{4+} a U^{5+} ou U^{6+} , pela formação de íons intersticiais, ou por uma combinação desses tipos de defeitos, dependendo da atmosfera de sinterização^{/9/}.

Em relação à afinidade química, quanto maior a reatividade dos dois materiais cristalinos, mais restrita é a solubilidade do sólido, uma vez que uma nova fase é normalmente mais estável. Para óxidos, esta restrição é usualmente implícita nos fatores de valência e tamanho de íon. No que se refere ao fator relativo ao tipo de estrutura, é definido que para uma completa solubilidade do sólido os dois membros finais devem ter o mesmo tipo de estrutura do cristal.

Com base nesses fatores, uma estimativa da extensão da solução sólida substitucional pode ser esperada. Para óxidos, os fatores mais importantes são os tamanhos relativos dos íons e valências. Embora diferentes tamanhos de íons definitivamente impeçam a extensiva formação de solução sólida, as diferenças de valências podem ser compensadas de outras maneiras.

Nas temperaturas de fabricação de pastilhas, o UO_2 forma uma solução substitucional com o Gd_2O_3 . A solução sólida no sistema UO_2 - Gd_2O_3 é formada pela substituição de cátions U^{4+} por cátions Gd^{3+} . Como o único estado de oxidação possível do gadolínio é +3, a compensação de carga no sistema pode ser realizada de diferentes formas, dependentes do potencial de oxigênio da atmosfera na qual a solução sólida está sendo formada, ou seja, a atmosfera de sinterização.

Ho e Radford^{/9/} propuseram modelos para explicar a incorporação do cátion Gd^{3+} na rede cristalina do UO_2 . No caso de atmosfera fortemente redutora (pressão parcial de oxigênio muito baixa), foi considerada estável a valência 4+ do urânio (U^{4+}), sendo pequena a formação de U^{5+} .

No caso de atmosferas oxidantes que apresentam maior potencial para oxidação (pressão parcial de oxigênio não desprezível), considerou-se a possibilidade de que um maior número de cátions U^{4+} do sistema UO_2 - Gd_2O_3 passa ao estado de valência +5 (U^{5+}).

Em atmosferas oxidantes, como no caso de misturas CO/CO_2 ou H_2 borbulhando em água quente (presença de vapor de água), torna-se favorável

a formação do cátion U^{6+} , de menor raio atômico resultando na possibilidade de outros modelos estruturais.

No caso da presença dos três estados ionizados do urânio (U^{4+} , U^{5+} e U^{6+}) são possíveis outras formas estruturais. Vários pesquisadores determinam o parâmetro de rede do UO_2 puro estequiométricos à temperatura ambiente, obtendo valores de $0,546852 \pm 0,000011$, $0,54703 \pm 0,00002$ e $0,54704 \pm 0,00008$ ^{/14/}, todos expressos em nm. O valor geralmente aceito é de $0,5470\text{nm}$ ^{/44/}, o que corresponde a uma densidade de $10,952\text{g.cm}^{-3}$. A incorporação do gadolínio à rede cristalina do UO_2 conduz à diminuição do parâmetro de rede da estrutura. Observa-se uma diminuição linear do parâmetro de rede da estrutura fluorita com o aumento da fração de cátions Gd^{3+} adicionada, ou seja, com o valor de “x” na fórmula $(U_{1-x}Gd_x)O_2$, a qual expressa a concentração de Gd presente no sistema, fração molar. Esta relação pode ser expressa genericamente por meio da equação:

$$\alpha = \alpha_o - \beta \cdot x \quad (3)$$

onde:

α é o parâmetro de rede da solução sólida;

α_o é o parâmetro de rede do UO_2 ;

β é a taxa de diminuição do parâmetro de rede e

x é a fração molar de Gd presente na estrutura cristalina do UO_2 .

De acordo com os trabalhos realizados por diversos pesquisadores ^{/44-54/}, fazendo uso de amostras sinterizadas sob hidrogênio, conclui-se que os parâmetros de rede da solução sólida $(U,Gd)O_2$ diminui linearmente com o aumento da concentração de gadolínio numa taxa de aproximadamente $0,00017\text{nm}$ a cada 1% em mol de Gd_2O_3 adicionado ao UO_2 , demonstrando que a solubilidade do Gd na estrutura do UO_2 é completa, existindo unicamente a fase tipo fluorita com cátions de Gd^{3+} substituindo cátions U^{4+} .

Kun Woo Song ^{/55/} realizou estudos tentando compreender o efeito do potencial de oxigênio da atmosfera de sinterização no comportamento de sinterização das pastilhas de $UO_2-Gd_2O_3$. A diminuição da densidade, $(U,Gd)O_2$ a formação e as mudanças na microestrutura foram investigadas sob várias

atmosferas de sinterização. Um mecanismo para a diminuição da densidade foi proposto.

No que se refere à difusividade térmica, e consequentemente a condutividade térmica, que é uma das propriedades mais importantes para estimar o comportamento do combustível. A razão de condutividade térmica do UO_2 para o $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ varia com a concentração de gadolínio. Fukushima et al^{47/}, mediram a condutividade térmica em soluções solidas de urania-gadolínio, e verificaram que havia uma diminuição gradativa com o aumento da concentração de gadolínio, mas este decréscimo, tornava-se menor com o aumento da temperatura.

A condutividade térmica K para soluções solidas $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ foi determinada através de valores de difusividade térmica medidos, usando a seguinte relação:

$$K = \alpha_m \cdot C_p \cdot \rho \quad (4)$$

sendo:

α_m - difusividade térmica medida (m^2s^{-1});

C_p - capacidade de calor específico ($\text{Jkg}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

ρ - densidade volumétrica (kgm^{-3}).

A diminuição da condutividade térmica das soluções solida com o acréscimo da concentração de Gd_2O_3 é devido a acumulação de defeitos na rede tipo fluorita, introduzidos pelos íons Gd^{3+} ^{47/}.

As difusividades térmicas do UO_2 e $\text{UO}_2 - 10\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ foram estudadas por Hirai^{56/} através de medidas pelo método de “flash laser” na faixa de temperatura 298-2000 °K dando uma especial atenção as suas características químicas e físicas. A Difusividade térmica do $\text{UO}_2 - 10\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ foi 50% menor do que para o UO_2 em baixas temperaturas, enquanto que em temperaturas elevadas o efeito do Gd_2O_3 foi desprezível. Geralmente os fatores que afetam as diferenças nos valores medidos da condutividade térmica são aproximadamente classificados em fatores químicos tais como íons Gd^{3+} deslocados e consequentemente U^{5+} oxidado assim como fatores físicos como microtrincas, poros e trincas.

Existem vários estudos sobre a sinterabilidade de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ /9,49,57,58,59/. Na maioria desses estudos, as pastilhas foram sinterizadas em atmosfera redutora, sendo observado o fato da densidade das pastilhas reduzindo gradualmente com o aumento da concentração de Gd_2O_3 /24,45,58/.

As poucas curvas de sinterização disponíveis na literatura mostram que a baixa densidade obtida quando se utiliza o método de mistura mecânica é devida a uma anomalia observada no processo de sinterização do $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, quando comparado ao processo de sinterização do combustível UO_2 tradicional. A análise dilatométrica mostra que em temperaturas na faixa de 1100 a 1400⁰ C, a retração das pastilhas $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ é retardada, a taxa de sinterização diminui e a densificação é deslocada na direção de maiores temperaturas^{/13,46,58/}. A figura 1 mostra a curva de densificação típica obtida na sinterização de pastilhas $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ preparadas segundo o método de mistura mecânica dos pós.

Fonte: Durazzo, M.^{/14/}

Figura 1- Efeito da adição de Gd_2O_3 na sinterização de pastilhas

Manzel e Dorr^{/41/} estudaram a cinética de sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ (4% em peso), obtidas via mistura de pós, através de ensaios de dilatometria, em atmosfera de hidrogênio. Observaram que a etapa inicial sinterização, até 1200°C, era muito semelhante a do UO_2 . Acima desta temperatura, a contração das pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ era retardada, devido ao início da formação da solução sólida, que ocorre pela Interdifusão dos íons Gd^{+3}

na rede fluorita do UO_2 e dos íons U^{+4} na rede do Gd_2O_3 . A contração final, após o tratamento térmico a 1750°C , por 4 horas, foi menor que a do UO_2 .

De acordo com Manzel e Dörr^{/41/}, a existência de uma barreira de difusão em torno das partículas de Gd_2O_3 interferindo no processo de interdifusão, diminuindo a taxa de sinterização e levando a densificação para temperaturas mais altas.

Assmann, Pehhs e Roepenack^{/26/} complementam essa proposição mencionando que os coeficientes de difusão no sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ dependem de forma complexa da relação $\text{U}:\text{Gd}:\text{O}$ presente nas fases formadas. Pehhs, Dörr, Gradel e Maier^{/60/} detectaram a presença de uma fase $(\text{U}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})\text{O}_2$ em pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas, sem contudo discutir discutir sua possível participação no mecanismo de bloqueio da sinterização.

Ho e Radford^{/9/} sinterizaram pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, contendo de 0 a 12% em peso de Gd_2O_3 , a 1750°C por 6 horas em atmosfera de H_2 úmido, na qual a formação de vacâncias de oxigênio e U^{5+} é favorecida. A maior densidade foi atingida para pastilhas com teores de Gd_2O_3 de 6% em peso, sendo o resultado justificado pelo fato do U^{5+} e das vacâncias de oxigênio atingirem uma concentração ideal para o favorecimento da difusividade. Para todos os níveis de acréscimo de Gd_2O_3 os valores de densidade se apresentaram maiores que para o UO_2 . Estes resultados são conflitantes com os divulgados por outros autores, para os quais a densidade sinterizada decresce gradualmente com o teor de gadolínio^{/41,45,51/}.

Une^{/57/} analisou a cinética de sinterização de pastilhas de UO_2 e $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ com teores de 5 a 10% em peso de Gd_2O_3 em atmosfera controladas de O_2 por dilatométrica, em temperaturas de $925\text{-}1100^\circ\text{C}$. A maior parte do adensamento de ambos os materiais foi aparentemente influenciada pelo crescimento do pescoço entre duas partículas UO_2 adjacentes, e poderia ser interpretado como controlado pela difusão do cátion. Os coeficientes de difusão calculados a partir das taxas de sinterização isotérmica foram significativamente diminuídos com o decréscimo do potencial de oxigênio e com o aumento da concentração de Gd_2O_3 .

Yuda e Une^{/58/} analisaram a cinética de sinterização de pastilhas de UO_2 e $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ com teores de 5 a 10% de Gd_2O_3 em atmosferas controladas em

mistura de gases de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ e CO_2/CO por dilatometria, em ciclos de 1650°C por duas horas. A taxa de adensamento foi influenciada tanto pela atmosfera quanto pelo teor de Gd_2O_3 . No caso do UO_2 a atmosfera oxidante favoreceu o adensamento enquanto que para as pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ submetidas a atmosfera mais oxidante tiveram seu adensamento retardado devido a formação de poros grandes, gerados por mudanças volumétricas provocadas por diferença na taxa de adensamento das partículas UO_2 - UO_2 e $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$.

3.1.3. Fases do Sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Existe concordância quanto à existência apenas da fase tipo fluorita do UO_2 até a concentração de 40% em mol de Gd_2O_3 . Beals e Handwerk^{/49/} observaram uma anomalia no parâmetro de rede para a concentração de 40% em mol de Gd_2O_3 , onde é atribuída às variações de estequiometria que ocorrem acima dessa concentração, com a perda de ânions O^{2-} preferencialmente à oxidação de cátions U^{4+} para manutenção do balanço elétrico. Beals e Handwerk^{/49/} mostraram as linhas características da estrutura fluorita para concentrações de até 53,42% em mol de Gd_2O_3 . Para concentração de 69,01% em mol de Gd_2O_3 , as linhas correspondentes à estrutura fluorita ainda estavam presentes e bem definidas, mas linhas adicionais, ainda que fracas, foram evidenciadas. Estas linhas se mantiveram bem definidas em concentrações superiores, até 89,82% em mol e foram identificadas como sendo linhas características da forma B do Gd_2O_3 puro, como estrutura cristalina monoclinica. Para a concentração até 90% em mol, aonde o Gd_2O_3 livre já é formado foi ainda observado o decréscimo proporcional do parâmetro de rede da estrutura fluorita, como se o sistema fosse monofásico.

Beals, Handwerk e Wrona^{/59/}, apesar de não ter sido observado nos difratogramas, incluíram no diagrama de fases $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, o composto $\text{Gd}_{16}\text{UO}_{12}$ ou $\text{UO}_3.3\text{Gd}_2\text{O}_3$. Aitken, Bartram e Juenke^{/61/} revelaram pela primeira vez a existência do composto $\text{UO}_3.3\text{Y}_2\text{O}_3$, onde foi caracterizado uma fase de estrutura romboédrica do sistema U-Y-O, de fórmula $\text{U}_m\text{Y}_{7-m}\text{O}_{12}$ com valor de m variando de 1 a 3,4, ocorrendo numa ampla faixa de concentração, de 51 a 86% em mol de Y_2O_3 . Esta fase foi observada em amostras obtidas por comoagem dos pós de UO_2 e Y_2O_3 e posterior sinterização sob atmosfera de H_2 .

Peehs, Dörr, Gradel e Maier ^{/60/} observaram uma fase de $(U_{0,5}Gd_{0,5})$ em pastilhas UO_2 - Gd_2O_3 com até 10% em peso de Gd_2O_3 onde foi atribuída a estrutura fluorita.

Além da fase romboédrica Gd_6UO_{12} , Ohmichi, Fukushima, Maeda e Watanabe ^{/62/} sugeriram a existência de uma fase ortorrômbica $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$. Assumindo portanto a existência desta fase ortorrômbica no sistema U-Gd-O os autores sugeriam a possibilidade da coexistência das fases UO_2 fluorita e $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$ ortorrômbica na faixa de concentração de Gd_2O_3 de 0 a 50% em mol, caracterizando-se em um sistema bifásico.

Uma homogeneização completa dos pós de UO_2 e do Gd_2O_3 é difícil de conseguir. Essa é a razão pela qual um conhecimento preciso do diagrama de fases se faz necessário. Neste sentido, alguns tentativa de modelagem termodinâmica foram recentemente proposto por Pieck et al ^{/63/}. O diagrama de fase U-Gd-O foi investigado na área com maior concentração de Gd. Diversas amostras com composição de $(U_{1-y}, Gd_y)O_{2 \pm x}$ foram preparadas e sinterizadas sob atmosfera de Ar 5% H_2 . As amostras foram caracterizadas por MEV-EDS e difração de raios X.

O sistema UO_3 - UO_2 - Gd_2O_3 , apresentado na figura 2 foi estudado em áreas com baixa concentração de Gd (<40% em peso de Gd_2O_3) ^{/59,61/}. Para baixa concentração de Gd foi obtida uma fase CFC após sinterização e diferentes pressões de H_2 . Esta fase está associada à solução sólida $(U,Gd)O_2$. Nesta solução, cátion de Gd^{3+} e U^{4+} se organizam na estrutura do fluorita presente no UO_2 . Neutralidade é alcançada pela formação de vazios de oxigênio proveniente da oxidação do U^{4+} em U^{5+} ou U^{6+} ^{/9/}. Além disso, Beals mediu o parâmetro de rede após a sinterização sob ar mostrando que os parâmetros de rede ficam menores devido à oxidação ^{/61/}.

Para concentrações maiores do que 0,50 Gd na razão atômica (Gd/M), foram observadas algumas outras fases distintas a partir da solução sólida CFC. Em alta concentração de Gd_2O_3 e alto teor de oxigênio, a fase δ - Gd_6UO_{12} foi encontrado por Aitken et al. ^{/61/}. Nesta fase, cátions U são oxidados a U^{6+} . A presença de até três fases romboédrica foi sugerido em para alto teor de Gd ^{/63/} mas a sua estequiometria, estrutura, estão sendo estudadas.

Finalmente, é relatado que gadolínio puro pode existir sob três formas cristalinas diferentes: A (hexagonal), B (monoclínico) e C (cúbico BCC). A forma cúbica é a mais termodinamicamente estável à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. Vale ressaltar que a forma cúbica é a menos compacta das três estruturas, apenas $7,62 \text{ g cm}^{-3}$ ^{/65/}. Transformação da fase C para B ocorre entre 1260°C ^{/65/} e 1425°C ^{/66/}. Esta transformação de fase reduz a área de

Fonte: PIECK,D et al ^{/64/}

Figura 2- Diagrama de fases do sistema $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{Gd}_2\text{O}_3$

superfície Gd_2O_3 de $2,3 - 0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ^{/67/}. Embora a transformação seja reversível, a transformação inversa: $B \rightarrow C$ é cineticamente muito lenta. Por conseguinte, a fase monoclínica também pode ser encontrada em coexistência com a fase cúbica à temperatura ambiente.

Além disso, um estudo recente mostra que $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ decompõe-se em fases cúbicas e monoclínicos ao reduzir a 1700°C , sob atmosfera ArH_2 5% ^{/68/}. A identificação completa destas fases foi difícil por causa de seu tamanho muito pequeno de cristalito. A fim de identificar a fase cristalina formada nestas condições em equilíbrio termodinâmico, algumas amostras com composição $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_{2\pm x}$ para valores de Gd / M que variam $0,66\text{-}0,87$ foram fabricados.

Novos resultados experimentais permitiram propor uma descrição melhorada do sistema $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ na área de alta concentração de Gd como apresentado na figura 3. Todas as amostras caem sobre uma linha tracejada

preta que corresponde a amostras com relação O/H em equilíbrio com uma atmosfera composta de argônio contendo 5% de hidrogênio, de acordo com Lindemer e Sutton ^{/69/}. A linha preta inferior corresponde a uma mistura $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$, exclusivamente cátions de U^{4+} e Gd^{3+} com estados de oxidação normais, enquanto que a linha preta superior corresponde a uma mistura $\text{UO}_3\text{Gd}_2\text{O}_3$, com estados de oxidação U^{6+} e Gd^{3+} .

Fonte: PIECK, D et al ^{/64/}

Figura 3- Ampliação da composição estudada do diagrama de fases do sistema $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{Gd}_2\text{O}_3$ (sinterizadas a 1700°C)

A nova fase encontrada está localizada entre a linha preta inferior e a linha tracejada vermelha associada a estado de oxidação U^{5+} , o que indica que o estado de oxidação médio do urânio nas amostras estão entre $4+$ e $5+$. Neste estudo ficou evidenciado e caracterizado, pela primeira vez, a presença de uma nova fase cristalina, estável, sob atmosfera de argônio/ H_2 a 5% no diagrama de fase L de Gd-O, denominada de “C1”. Sua estrutura cristalina foi refinada pelo método de Rietveld e parece estar relacionada com a extremidade C – Gd_2O_3 . Sob o ponto de vista cristalino C1 não está relacionado com a estrutura cristalina do UO_2 (razão atômica Gd/M entre 0,7 e 0,8). A presença de duas fases é composta por grãos de fases cúbicos C1 e C2. Esta informação pode conduzir a uma melhor compreensão do processo de fabricação do combustível nuclear $\text{UO}_2\text{-Gd}$ porque evidencia que, pelo menos, uma fase intermediária pode ser

formada, como produto intermediário, antes de chegar a solução sólida (U,Gd)O₂ proveniente de pós de UO₂ e Gd₂O₃.

As características das diferentes fases cristalinas são apresentadas na tabela 1. A incorporação de Gd₂O₃ tem um efeito nocivo sobre o comportamento de sinterização tradicional do UO₂. Acima de 1200°C, as reduções das taxas de sinterização e da densidade do sinterizado apresentam-se significativamente menor. Durazzo et al.^{/14,70/} investigaram o mecanismo que poderia explicar esse comportamento de sinterização anormal do UO₂.Gd₂O₃.

TABELA 1 – Fases presente no diagrama de fases apresentado na Figura 3

Fase	Gd/M	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede	Densidade geométrica	Cor
B – Gd ₂ O ₃	1.00	Monoclínico	$a=14.074 \text{ \AA}$ $b=3.571 \text{ \AA}$ $c=8.752 \text{ \AA}$ $\beta=100.13^\circ$	6.70g.cm ⁻³ (80.2%DT)	Branco
C – Gd ₂ O ₃	1.00	Cubico	$a=10.819 \text{ \AA}$	-	Branco
C1	0.80<Gd/M<0.89	Cubico	$a=10.838 \text{ \AA}$	7.98g.cm ⁻³ (97.5%DT)	Preto
C2	0.48<Gd/M<0,69	Cubico	$a=5.438 \text{ \AA}$	8.57g.cm ⁻³ (94.0%DT)	Cinza escuro
δ -Gd ₆ UO ₁₂	Gd/M=0.81	Romboédrica	$a=10.10 \text{ \AA}$ $c=8.752 \text{ \AA}$	6.35g.cm ⁻³ (80.0%DT)	Laranja

a _ Estimado a partir da análise de imagem.

b_ Incerteza baseado pelo último dígito. B-Gd₂O₃, C-Gd₂O₃ e δ -Gd₆UO₁₂ são relatados na literatura.

A formação de porosidades fechados durante a sinterização do UO₂Gd₂O₃ combustível tem sido relatado na literatura^{/63/} e^{/9/}.

Song et al.^{/30/} verificou-se que a densidade do UO₂Gd₂O₃ sinterizado diminuiu e novas poros foram formados em regiões com uma elevada concentração de Gd como o potencial de oxigênio da atmosfera de sinterização aumentada. De acordo com os autores, o atraso da densificação ocorre juntamente com a formação da solução sólida (U, Gd)O₂ nas temperaturas 1200-1450°C. O mecanismo proposto por Durazzo et al.^{/14,70/} consiste que a formação de poros é baseada na difusão direcional dos íons de Gd na estrutura do UO₂, formando novos poros (efeito Kirkendall). A formação dos poros é semelhante sob condições atmosferas redutoras e oxidantes de sinterização, mas a força motriz

para a densificação de novos poros é maior sob uma atmosfera oxidante, porque os novos poros são formados próximo da fase final de sinterização.

Com base na evidência experimental apresentada por Durazzo^{/14,70/}, a hipótese sobre a formação de poros estável no sistema foi considerado comprovado. O mecanismo que explica o comportamento de sinterização do combustível $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ preparado pelo método de mistura mecânica a seco e utilizando pó de UO_2 derivado da tecnologia do TCAU baseia-se na ocorrência do efeito Kirkendall ' apresentado na figura 4.

Fonte: Durazzo^{/15/}

Figura 4 - Micrografia eletrônica de varredura da interface $\text{UO}_2.\text{Gd}_2\text{O}_3$

Uma diferença significativa entre os coeficientes de interdifusão do gadolínio em UO_2 e do urânio em Gd_2O_3 provoca um desequilíbrio no transporte do material durante a formação de uma solução sólida. Como consequência deste fenômeno, a densificação durante a sinterização ocorre simultaneamente com a formação de poros em locais onde Gd_2O_3 aglomerados foram originalmente presente. Os

diâmetros destes poros são proporcionais ao diâmetro inicial dos aglomerados originalmente presentes. Os poros formados são estáveis, uma vez que eles são formados a alta temperatura com uma estrutura de poros essencialmente fechada. Sob estas condições, é difícil de eliminar estes poros após a sua formação, no processo de sinterização subsequente. Os poros permanecem na pastilha sinterizada e fazer com que os baixos valores observados na densidade.

Neste trabalho, procurou-se obter evidências experimentais de alta difusividade no sistema $(\text{U.Gd})\text{O}_2$ fazendo uso de Gd_2O_3 nanoestruturado eliminando a barreira de difusão apresentada por Durazzo .

3.2. Nanociência e Nanotecnologia

O estudo, síntese, caracterização e processamento dos nanomateriais fazem parte de duas áreas da ciência emergentes e de rápido crescimento: a Nanociência e a Nanotecnologia. De acordo com Melo e Pimenta^[71] os termos nanociências e nanotecnologias se referem, respectivamente, ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham, ao menos, uma de suas dimensões físicas menor ou de ordem de algumas dezenas de nanômetros. Nano é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão e, assim, um nanômetro (1nm) corresponde a um bilionésimo de um metro.

Lantanídeos em nanoescala e suas ligas são de interesse atual, devido às suas propriedades magnéticas e do reforço potencial que nanoescala, nanoestrutura, ou nanocompósitos materiais podem apresentar.

3.2.1. Efeitos que Controlam as Propriedades dos Nanomateriais

Os materiais cristalinos com dimensões macroscópicas possuem propriedades físicas e químicas determinadas principalmente por átomos que compõem o núcleo do cristal, sendo que os átomos da superfície não representam grande importância na determinação destas propriedades. Assim, variações nas dimensões do cristal *bulk* não interferem nas suas propriedades^[72]

Em nanocristais dois efeitos principais são responsáveis pelas variações nas suas propriedades: (i) o número de átomos da superfície e (ii) o confinamento quântico. Quando o número de átomos de um cristal é reduzido, os átomos da superfície passam a fazer parte de uma fração significativa do material e a

participar efetivamente na determinação das suas propriedades físicas. Conforme o tamanho é reduzido também surgem mudanças na densidade de estados eletrônicos das partículas, o que pode alterar as propriedades ópticas e elétricas dos sólidos. Assim, o cristal formado possui propriedades intermediárias entre o molecular e o material^{/73,74/}. A redução drástica do número de átomos no cristal diminui a sobreposição dos seus orbitais moleculares, rompendo a continuidade dos níveis de energia nas bandas de valência e de condução, ou seja, ocorre uma quantização de níveis de energia^{/75/}. As consequências da alteração na estrutura eletrônica e nas propriedades dos materiais nanoestruturados são conhecidas como efeitos de confinamento quântico^{/74,75/}.

3.2.2. Materiais Óxidos Nanoestruturados

A nanotecnologia envolve sínteses de nanopartículas, onde são aplicadas em diferentes áreas da ciência tais como a biologia, a química, a física e a medicina. Pesquisadores de todo o mundo vêm buscando incessantemente métodos viáveis e reprodutíveis para a preparação de materiais na escala nanométrica (normalmente definida no intervalo de 1-100nm). A produção direta de nanoestruturas com tamanho, orientação e morfologia cristalina controlados representa um desafio significativo no campo das nanociências e podem acabar determinando as propriedades elétricas e ópticas dos dispositivos finais^{/76/}.

Materiais nanoestruturados, geralmente, exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais. Na literatura são encontrados diversos exemplos de como propriedades magnéticas, ópticas, ponto de fusão, calor específico e reatividade de superfície podem ser afetadas pelo tamanho de partícula. Normalmente, as modificações mais sensíveis nas propriedades desses materiais acontecem quando as partículas estão na faixa de 1 a 10 nm de tamanho, sendo conhecidas como efeitos quânticos de tamanho (confinamento)^{/77/}.

Recentemente, nanopartículas de óxidos metálicos vem sendo o foco das pesquisas, devido às propriedades físicas incomuns que estes materiais podem apresentar no regime de tamanho nanométrico^{/77/}. As propriedades de luminescência de partículas semicondutoras luminescentes de tamanho nanométrico como CdS, CdSe e ZnO são substancialmente diferentes daquelas

de materiais cristalinos na forma *bulk*. A energia band gap aumenta conforme as partículas tornam-se menores (miniaturas) e emitem luminescência visível mais forte do que cristais *bulk*. Estas propriedades podem ser exploradas por projetos característicos de varistores, fotoeletrodos ou sensores ^{/78/}.

A obtenção de nanomateriais com distribuição de tamanho estreita (amostra de nanoestruturas ideal) é extremamente difícil. Por isso, o número de pesquisas em busca de novas rotas de síntese para produção destes materiais com composições, morfologias e tamanhos diferentes é significativo ^{/75/}.

Em relação à fabricação, há dois grandes métodos de síntese em nanotecnologia. O primeiro deles é o método físico, também conhecido como “de cima para baixo” (do inglês *top-down*). O segundo método de síntese em nanotecnologia é o método químico, também conhecido como “de baixo para cima” (do inglês *bottom-up*).

3.2.3. Mecanismos de Formação das Nanoestruturas

O emprego do método químico na obtenção de nanoestruturas com características controladas requer um amplo conhecimento do processo de coprecipitação. O termo coprecipitação se refere às reações de precipitação que ocorrem em sistemas ternários e quaternários complicados, onde o processo se torna mais complexo porque múltiplas espécies devem ser precipitadas simultaneamente. Quando o produto contém apenas um ou dois elementos (por exemplo, um metal ou óxido binário), as reações de precipitação são relativamente mais simples ^{/79/}.

As reações de coprecipitação envolvem a ocorrência simultânea de nucleação, crescimento, agregação (*coarsening*), e/ou processos de aglomeração ^{/15,19/}. Devido às dificuldades em isolar cada um dos processos citados para estudo independente, os mecanismos fundamentais de coprecipitação ainda não são completamente compreendidos ^{/79/}.

Embora a precipitação possa ser induzida de inúmeras maneiras, o método mais comum para a síntese de nanopartículas é através de reações químicas. Além de reações simples de adição e de troca, a precipitação pode ser induzida por inúmeros outros métodos, tais como redução química, fotoredução, oxidação e hidrólise. Alternativamente, a precipitação pode ser induzida através da

alteração de parâmetros relacionados com a solubilidade, como concentração e temperatura.

Uma mera indução da precipitação de um composto, porém, não garante que o produto venha a ser um nanoparticulado e/ou monodisperso. Os processos de nucleação e crescimento governam o tamanho e morfologia das partículas dos produtos em reações de precipitação. No início da precipitação, numerosos cristalitos pequenos se formam (nucleação), mas tendem a se agregar rapidamente para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente (crescimento) ^{/79/}. Em última etapa, os precipitados podem crescer através do processo de Maturação de Ostwald (*Ostwald ripening*). Este processo é o fenômeno pelo qual partículas pequenas são consumidas essencialmente pelas partículas maiores durante o processo de crescimento ^{/79/}. Esse comportamento se deve de certa forma a solubilidade das partículas que aumenta com a diminuição do tamanho de partícula ^{/19,20/}. Partículas que crescem através deste mecanismo de maturação apresentam geralmente formas regulares, podendo ser esférica ou alongada, uma vez que o crescimento ocorre pela reprecipitação de íons sobre as partículas maiores ^{/75/}.

3.2.4 Óxido de Gadolínio Nanoestruturado

O óxido de gadolínio (Gd_2O_3) tem sido pesquisado visando diversas aplicações. É usado como um catalisador para a dimerização de muitos compostos orgânicos ^{/80/}, como conversor de neutrons em detectores de imagem ^{/81/}, como veneno queimável em combustível de UO_2 para os reatores nucleares ^{12/} assim como tem aplicações como aditivos em cerâmica, tais como ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 para melhorar as propriedades de sinterização ^{/82-84/}. Muitas destas aplicações fazem uso de pós extremamente finos, para melhorar as propriedades de sinterização visando atingir uma alta densidade em baixa temperatura de sinterização, bem como propriedades catalíticas, devido à área de superfície específica alta.

Embora muitos métodos de síntese para os óxidos de terras raras têm sido investigados ^{/85,86/}, a síntese de Gd_2O_3 é raramente encontrado na literatura. O processo mais comum é a decomposição térmica de precursores, tais como $Gd(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ ^{/80/}, $Gd(OH)_2CO_3$ ^{/87/}, e $Gd(OH)_3$ ^{/88,89/}. No entanto, o tamanho

de partícula mínimo obtido com este método é limitado através da agregação durante a decomposição térmica. Mazdiasni et al. ^{/88/} desenvolveram uma técnica de calcinação dinâmica para evitar a agregação durante a decomposição térmica dos precursores alcoóxido, e obtiveram Gd_2O_3 partículas de aproximadamente 28nm de tamanho. Rowley et al. ^{/90/} sintetizaram um certo número de óxidos de lantanídeos por uma reação em estado sólido de cloreto de lantanídeo e óxido de lítio anidro a 500 ° C. A reação, contudo, produziu um nódulo fundida de uma mistura de óxido de lantanídeo, lantanídeo oxi-cloreto e o cloreto de lítio.

Processamento mecanoquímicos foram aplicados para a síntese de uma ampla gama de materiais nanocristalinos ^{/91,92/}. Ding et al. ^{/92-98/} relataram a síntese de nanopartículas de uma série de metais de transição e cerâmicas, tais como Al_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 e ZnS , pela um novo método que envolve a ativação mecânica de reações de deslocamento em estado sólido. Moagem de pós precursores conduz à formação de uma estrutura compósita nanoescala dos materiais de partida que reagem durante a moagem ou tratamento térmico posterior para formar uma mistura de nanocristais separadas da fase desejada dentro de uma matriz de sal solúvel.

O óxido de gadolínio (Gd_2O_3) também tem atraído considerável atenção recentemente devido às suas propriedades únicas, as quais podem ser amplamente utilizadas em aplicações para a tecnologia, sobretudo para a engenharia, biologia e para a medicina. Tem como característica seu elevado *band gap*, além de se tratar de uma espécie química de elevada estabilidade. Seu coeficiente de transmissão na região visível do espectro solar, sua emissão efetiva de fonte de radiação e a forte absorção de nêutrons de alta seção transversal são outras propriedades que o tornam uma opção viável e adequada para diversas aplicações. Sabe-se, por exemplo, da alternativa de usá-lo na confecção de células solares, ou também para fósforos nos tubos de televisão em cores. Há outras aplicações, como dispositivos de exibição, portão dielétrico em dispositivos semicondutores, detectores de nêutrons em reatores. Na medicina, pode ser utilizado para terapia cancerígena de captura de nêutrons, além de se tratar de um bom agente de contraste para imagens médicas.

Recentemente, diversos métodos de sol-gel^{98-101/}, foram desenvolvidos e amplamente utilizado para preparar nanopartículas. O método de sol-gel oferece a vantagem de alta pureza, a uniformidade e processamento a baixa temperatura. Devido as suas excelentes propriedades e ampla aplicação em diversas áreas tecnológicas, o Gd_2O_3 também foi estudado e diversas rotas foram desenvolvidas para obtenção deste material na escala nanométrica. Das técnicas disponíveis na literatura, o método poliol mostrou ser uma das mais simples e efetivas rotas na obtenção de nanocristais de Gd_2O_3 com elevada qualidade.

O método poliol é uma alternativa promissora para a preparação de nanopartículas uniformes. Este processo foi inicialmente usado para preparar metais nobres. Atualmente, o processo tem se estendido para a síntese de outros materiais, tais como ligas à base de Fe. No processo poliol, o líquido poliol (tais como glicol, dietilenoglicol, tetraetilenoglicol) pode atuar como o solvente do precursor, o agente redutor e, em alguns casos como um agente de complexação para os cátions usados como precursores. O dietilenoglicol (DEG) tem sido usado com sucesso para obter uma grande variedade de materiais incluindo óxidos, sulfuretos, fosfatos e metais. O precursor pode ser altamente ou apenas ligeiramente solúvel no poliol. A nucleação e crescimento de partículas através deste método podem ser realizados em temperaturas altas, podendo chegar até o ponto de ebulição do líquido poliol (por exemplo, glicol (197 °C), dietilenoglicol (246 °C) e tetraetilenoglicol (314 °C).

O método poliol permite um controle preciso do tamanho de partícula, o qual pode ser ajustado pela variação de alguns parâmetros de síntese, tais como temperatura ou concentração dos cátions introduzidos. No caso de óxidos à base de terras raras, a natureza do precursor é fundamental para a determinação do estado de aglomeração das partículas formadas. Assim, destacam-se algumas vantagens do método poliol:

- (a) O ambiente reacional é não aquoso, o que pode evitar a formação de hidróxidos;
- (b) O DEG pode evitar a aglomeração das partículas;
- (c) A alta temperatura de ebulição do DEG pode tornar possível a obtenção de partículas diferenciadas.

No processo poliol, o evento de nucleação das partículas ocorre quando a concentração das espécies químicas produzidas durante a reação é aumentada rapidamente para o nível de supersaturação crítica, permitindo a formação imediata de núcleos ^{/102/}. A temperatura da reação determina a velocidade de nucleação a qual é, por sua vez, mais rápida em temperaturas mais elevadas ^{/103,104/}. A rápida formação de núcleos leva a uma queda da concentração de precursor no meio reacional. Por conseguinte, o processo de nucleação é interrompido e o crescimento de partículas é iniciado a partir dos núcleos formados. Dado que o agente poliol pode limitar o processo de crescimento das partículas, a formação de materiais em nanoescala é favorecida. Geralmente, quando os processos de nucleação e de crescimento são bem controlados, os produtos obtidos pelo método poliol consistem de partículas aglomeradas e não esféricas com uma distribuição estreita de tamanhos ^{/102/}. Por conseguinte, esta abordagem parece ser uma opção versátil para a produção de materiais diferentes com uma ampla variedade de tamanhos.

3.3 Dilatometria

A dilatometria é a técnica na qual a mudança nas dimensões de uma amostra é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada ^{/105/}.

A expansão térmica de uma substância é geralmente medida pelo acompanhamento da mudança do comprimento em certa direção em função da temperatura, sendo que isto é experimentalmente mais simples do que acompanhar a mudança no volume da amostra. Este procedimento também possibilita a determinação do grau de anisotropia do material constituinte da amostra. A mudança de comprimento da amostra é proporcional ao comprimento inicial, sendo usualmente expressada como $(L_T - L_o) / L_o$ onde L_T é o comprimento à temperatura T e L_o é o comprimento em alguma temperatura padrão, geralmente 25°C ^{/105/}.

A quantidade $L_T - L_o$ é frequentemente abreviada como ΔL , o coeficiente de expansão térmica α , a dada temperatura, é a derivada de $\Delta L / L_o$ pela temperatura.

A unidade e a magnitude desta quantidade é expressa como $\mu\text{m.m}^{-1}.\text{K}$, ou mais comumente 10^{-6}C^{-1} . A expansão volumétrica pode ser similarmente expressa substituindo-se o volume V pelo comprimento.

A representação das curvas dilatométricas é feita colocando a expansão térmica ($\Delta L/L_0$) nas ordenadas e o tempo ou a temperatura nas abcissas.

Dentre as principais utilizações da análise dilatométrica estão às análises de densidade, coeficiente de expansão térmica, diagrama de fase, etapas de sinterização, expansão térmica linear, expansão térmica volumétrica, ponto de amolecimento, temperatura de decomposição, temperatura de sinterização, temperatura da fase vítrea e transição de fase^{/105/}.

O equipamento utilizado na análise dilatométrica é basicamente constituído por um forno, LVDT (*Voltage Differential Transformer*), um termopar, uma haste e um sistema de fluxo de gás.

O LVDT é um transdutor, ou seja, converte uma medida física em um sinal elétrico. Ele é composto basicamente por uma cavidade cilíndrica envolta por uma série de indutores, onde um núcleo, ligado também à haste do dilatômetro, tem livre movimentação horizontal. O LVDT produz uma saída elétrica proporcional à posição do núcleo, ou seja, qualquer variação na dimensão da amostra desloca a haste e, conseqüentemente, o núcleo do LVDT. Ele converte esta mudança de posicionamento em uma diferença de potencial, permitindo ao LVDT detectar mudanças dimensionais da ordem de $0,1\mu\text{m}$ ^{/105/}.

A haste ligada ao LVDT tem como função pressionar a amostra contra a parede de um tubo carregador, permitindo que qualquer mudança na dimensão da amostra seja acompanhada pelo sensor LVDT.

O conjunto formado pela haste e pelo tubo carregador tem como características um baixo coeficiente de expansão térmica e alto ponto de fusão. Para tal é utilizado normalmente sílica fundida, grafite.

4. METODOLOGIA

A metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho englobou as etapas apresentadas a seguir:

- Caracterização do pó de óxido de urânio - UO_2 ;
- Caracterização do óxido de gadolínio – Gd_2O_3 macroestruturado;
- Obtenção e caracterização do pó de Gd_2O_3 nanoestruturado;
- Obtenção das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$;
- Ensaios de sinterização das pastilhas por dilatometria;
- Caracterização das pastilhas sinterizadas.

Na figura 5 estão apresentadas as principais atividades envolvidas no procedimento experimental envolvido neste trabalho.

Figura 5 – Diagrama de blocos do processo de obtenção de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Neste capítulo apresentamos informações referentes aos materiais e as técnicas utilizadas para caracterizar os pós de partida e as pastilhas obtidas.

Neste estudo foram produzidas pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ com concentração fixa de 7% em peso de Gd_2O_3 . Esta concentração foi utilizada no estudo, diante de ter como base estudos já realizados anteriormente ^{/14,15/} assim como é a concentração a ser adotada pelos reatores nucleares brasileiros de Angra I e Angra II.

4.1. Materiais Utilizados

4.1.1. Pó de UO_2

Para obtenção das pastilhas foi utilizado pó de dióxido de urânio – UO_2 fornecido pelo Centro Tecnológico da Marinha /Aramar-SP. O pó de UO_2 foi obtido pela redução direta do tricarbonato de amônio e uranilo – TCAU. Obtém-se o TCAU a partir do hexafluoreto de urânio (UF_6) segundo a reação 5 ^{/33/}.

Para a obtenção do pó de UO_2 o TCAU foi reduzido em forno de leito fluidizado com atmosfera de redução composta de uma mistura de H_2 /vapor d'água superaquecido. O forno de redução é composto por duas zonas. Na primeira zona ocorre a redução e a pirohidrólise a uma temperatura de 650°C . Na segunda zona o material é resfriado, já na forma de UO_2 . Este produto é passivado por 2 horas, por ser instável, realizando sua estabilização por oxidação parcial através da injeção de 5% de ar e 95% de nitrogênio. A relação ar e nitrogênio foram sendo alterada até que no final somente o ar foi inserido.

4.1.2. Pó de Gd_2O_3 macroestruturado

O pó de óxido de gadolínio macroestruturado foi fornecido pelo CTM-Aramar/SP, porém sem identificação, sendo necessária sua caracterização.

4.1.3. Pó de Gd_2O_3 nanométrico

Neste trabalho, nanopartículas de óxido de gadolínio foram preparadas e obtidas por precipitação direta usando dietilenoglicol (DEG). Para a síntese, nitrato de gadolínio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 2 mmol), hidróxido de sódio (NaOH

_2,5mmol), água desionizada e DEG foram usados. O nitrato de gadolínio foi adicionado ao DEG (10 ml) e a mistura foi aquecida até 100 °C para dissolução completa do precursor de gadolínio. Posteriormente, o NaOH e algumas gotas de água desionizada foram adicionadas à solução. A mistura foi refluxada em 140°C por 1h. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 175°C por 4 h. O produto formado foi centrifugado e lavado diversas vezes com metanol e seco em estufa a vácuo por 12horas. O material obtido foi calcinado em 900°C durante 5h e 6h para a obtenção do produto desejado (Gd₂O₃). A figura 6 apresenta o diagrama de blocos da síntese do Gd₂O₃ nanométrico.

Figura 6 – Diagrama de blocos do processo de obtenção de Gd₂O₃ nanométrico pelo método poli-ol.

Na etapa de preparação da mistura dos pós para fabricação das pastilhas de $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ foi adicionado estearato de zinco ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$), marca Quimesp, como lubrificante na etapa de compactação das pastilhas evitando o atrito entre as partículas do pó e a parede da matriz de compactação. Este material funde 122°C sendo posteriormente eliminado no processo de sinterização.

4.2. Caracterização Química e Física

Inicialmente fez-se uma caracterização físico-química dos compostos envolvidos no estudo (UO_2 , Gd_2O_3 macroestruturado e Gd_2O_3 nanoestruturado) visando o máximo controle do processo, utilizando a infraestrutura existente e considerando que os materiais utilizados como combustíveis nucleares devem ter suas características e propriedades definidas garantindo o desempenho sob irradiação, sob o ponto de vista de rendimento e de segurança.

Para a caracterização desses compostos foi utilizado as seguintes técnicas:

ANÁLISE	TÉCNICA
Identificação de fases	<ul style="list-style-type: none">Os difratogramas foram obtidos no Difrátometro de raios X, marca Bruker modelo D8 Advance, equipado com detector de cintilação e monocromador de grafite, utilizando tubo de cobre ($\lambda=1,54\text{\AA}$) em 40kV e 30mA, raio do goniômetro de 250mm, fendas soller de $2,5^\circ$, fendas antiespalhamento e divergente de 1mm, e fenda de recepção de 0,4mm, com 10 segundos por passo de $0,02^\circ$. O refinamento dos resultados de difração de raios X pelo método de Rietveld foi realizado com o programa TOPAS versão 4.2 (Bruker). A identificação das fases presentes nos pós foi realizada utilizando-se a técnica de difratometria de raios X. O difratometro de raios-X com geometria de Bragg-Bretano um feixe de raios-X, colimado e monocromático,

são espalhados são característicos da estrutura e a intensidade da radiação espalhada e relacionada a composição atômica e ao empacotamento atômico dos planos.

Densidade Solta e Escoabilidade

- Funil metálico com orifício de 1,5mm de diâmetro, A amostra (50g) foi fluida para um copo metálico com volume útil de 25mL em um determinado tempo. A amostra escoada foi pesada, determinando a densidade aparente da massa de compactação.

- Granulômetro marca Cilas , modelo 1064

Liquido faixa 0,04m μ -500 m μ

Análise de distribuição de partículas por difração à Laser

A luz coerente proveniente de um laser de baixa energia emitindo um comprimento de onda de 830nm atravessa um tanque contendo a amostra a ser analisada em suspensão em um liquido apropriado. As partículas desta suspensão em movimento causam uma descontinuidade do fluxo e são detectadas pela luz incidente resultando em difração do feixe. Esta técnica se baseia no principio que o angulo de difração e inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Para a realização das analises pela técnica de difração de raios laser, as amostras foram dispersas por ultra som em meio liquido.

Relação O/U

- Gravimetria
- Combustão direta, Analisador de C,H,N

Carbono, Enxofre e Nitrogênio

marca LECO, modelo CS-444 para o carbono e o enxofre e modelo TC 600 para o nitrogênio e hidrogênio

A técnica se baseia na determinação dos teores de carbono, enxofre e nitrogênio através da combustão da amostra e posterior medição dos gases liberados (dióxido de carbono e dióxido de enxofre e nitrogênio) através de uma célula de Infravermelho.

▪ Cromatografo de íons

Fluoreto e Cloreto

A técnica consiste na separação de íons que é obtida quando os componentes da amostra são carregados pela fase móvel, ou efluente. Os íons migram e interagem com a fase estacionaria. A velocidade de migração de um dado componente e função do equilíbrio de distribuição da amostra entre fases móvel e estacionaria. Os componentes que tiverem maior afinidade com a fase estacionaria migrarão mais lentamente comparados aos de maior afinidade com a fase móvel. Portanto, a separação resulta de diferentes velocidades de migração como consequência do equilíbrio de distribuição. Os sinais de condutividade gerados na separação de cada íon são detectados por um detector de condutividade.

▪ Área de superfície específica

Área de superfície específica

Quantochrome Nova 1200 BET Surface Area Analyser modelo 3.11.

A área de superfície específica de um pó (adsorbente) pode ser obtida pela

determinação do peso W do vapor adsorvido (adsorbato) em função da pressão de vapor P a temperatura constante. Brunauer, Emmett e Teller modelaram o equilíbrio entre o vapor e o adsorbente, resultando na equação de BET.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) marca JEOL modelo JSM 60102A

Em um microscópio eletrônico convencional, elétrons gerados por um filamento de tungstênio aquecido são emitidos por efeito termiônico. O filamento atua como catodo sendo o anodo uma abertura metálica pela qual o feixe de elétrons acelerados atravessa. Entre o catodo e o anodo é aplicada alta tensão. O cilindro de Wehnelt é um eletrodo adicional negativamente polarizado em relação ao filamento. Os elétrons emitidos por efeito termiônico são acelerados pela alta tensão aplicada e pela ação do campo elétrico produzido pelo cilindro de Wehnelt sendo focalizados em um ponto de cruzamento (crossover) situado entre o cilindro de Wehnelt e o anodo.

Microestrutura (Morfologia)

- Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) marca JEOL modelo TEM 2100

O microscópio eletrônico de transmissão utiliza um feixe de elétrons sob alta tensão emitido por uma coluna de elétrons. lentes eletromagnéticas são utilizadas para focalizar o feixe de elétrons na amostra. Ao passar

através da amostra, os átomos que constituem o feixe de elétrons produzem diferentes tipos de radiação. Em geral, apenas os elétrons transmitidos são analisados pelo detector, o que se traduz sinal de imagem mista. A parte mais importante do TEM é a coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra e onde a imagem será ampliada para a realização da análise e registro digital.

Densidade hidrostática e porosidade aberta

▪ A densidade hidrostática é obtida utilizando o Princípio de Archimedes que informa: “a medida do volume de uma amostra é calculada por meio do empuxo sofrido por esta amostra em meio líquido adequado. O valor da densidade é obtido por meio da equação:

$$\rho_{\text{hidrostática}} = M / (U_m - M_i) \times \rho_{\text{liq}} \quad (6)$$

E a porosidade aberta é determinada pela equação 7

$$p.a. = (U_m - M) / (U_m - M_i)$$

Onde:

$$\rho_{\text{hidrostática}} = \text{densidade hidrostática} \quad (7)$$

p.a = porosidade aberta

M = massa da amostra seca

U_m = massa da amostra úmida

M_i = massa da amostra imersa

ρ_{liq} = densidade do líquido na temperatura de realização do ensaio

Existe um conjunto de características prioritárias do pó de UO₂ para a sinterização, sejam pela importância “a posteriori”, como também durante o

processo de fabricação. São elas: relação O/U; superfície específica tamanho médio de partículas, reatividade química e microscopia. As características do pó são importantes para a sinterização, na medida em que elas influem no processo. Dentre elas podemos ressaltar:

Relação O/U

Sabe-se que o UO_2 se desvia facilmente da estequiometria, transformando-se em óxido superior do tipo UO_{2+x} ao absorver oxigênio da atmosfera. O desvio da estequiometria pode ser analisado sob dois aspectos diferentes: UO_2 em fase de sinterização e UO_2 como elemento combustível.

Sob o primeiro aspecto nota-se que um ligeiro desvio da estequiometria favorece a sinterização, chegando-se a obter pastilhas de maiores densidades. Sob o segundo aspecto, um desvio da estequiometria é pernicioso para o UO_2 como combustível nuclear, já que sua condutividade térmica diminui sensivelmente com este desvio. Apesar desses dois aspectos contrastantes, a relação O/U diminui com a sinterização. Assim, é interessante que a relação O/U do pó para a compactação e sinterização seja ligeiramente não estequiométrico do tipo UO_{2+x} .

Considera-se uma faixa favorável de valores da relação O/U para a sinterização, 2,06 a 2,16. Logo, pode-se classificar o pó de UO_2 para a sinterização, pelo menos no tocante à relação O/U, determinando-se essa relação e comparando-se com os valores da faixa citada.

Superfície específica

Há várias razões para que esta característica ser importante. A superfície Específica, quando medida através do processo de adsorção gasosa determina quantitativamente, as características superficiais do pó. Por sua vez, a qualidade superficial do pó é importante na sinterização do pó, já que um dos mecanismos envolvidos na sinterização é a difusão superficial. Além disso, há outras variáveis interligadas à superfície específica e que também são importantes à sinterização de pós de UO_2 : relação O/U e o tamanho médio de partícula. Assim, em se considerando a superfície específica, estabelecendo-lhe uma faixa de valores

ótimos para a sinterização, está se estabelecendo indiretamente limites para essas variáveis.

Os pós de UO_2 e Gd_2O_3 (macroestruturados e nanométrico) foram amostrados e secos por uma hora a 100°C antes do início dos procedimentos analíticos.

Tamanho da partícula

Apesar de haver numerosos métodos para se determinar o tamanho de partícula, pode-se considerar a microscopia como um dos mais adequados.

No caso específico do tamanho de partícula de UO_2 , um pó, para que haja boas características de sinterabilidade, deve ter um tamanho médio menor do que 10μ . Não deverá ser, no entanto, muito menor do que $0,1\mu$ em virtude dos problemas inerentes à reatividade com o oxigênio e à estocagem de pós finos. O pó pode ser observado diretamente através da microscopia para verificação do tamanho, forma e aspectos superficiais das partículas.

A microscopia eletrônica é, no caso, muito importante, face aos pormenores que se atingem e que permitem uma série de conclusões a respeito do pó, quanto a suas características de compatibilidade e sinterabilidade.

As especificações para as pastilhas sinterizadas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ para serem utilizadas como veneno queimável são apresentadas na Tabela 2 ^{/106/}.

Tabela 2 - Especificação de Pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ utilizadas como combustível nuclear

Parâmetro	Especificação
Densidade hidrostática	9,98 a $10,28 \text{ g.cm}^{-3}$
Porosidade aberta	$\leq 3,0\%$, após retificação
Rugosidade	$< 1,6 \mu\text{m}$ após a retificação
Tamanho médio de grãos	7 - $35\mu\text{m}$ em no mínimo 90% da superfície de corte
Tamanho médio de poros	A maioria dos poros deve ter diâmetro médio $\leq 100\mu\text{m}$ em no mínimo 90% da superfície de corte. Poros $\geq 100\mu\text{m}$ só podem ocorrer no máximo em 10% da superfície de corte. Não é permitido poros

Ressinterização	com diâmetro médio $> 500\mu\text{m}$ e poros cuja dimensão máxima seja $1000\mu\text{m}$ em um eixo. A variação da densidade antes e após um recozimento a uma temperatura $\geq 1700^\circ\text{C}$ com um tempo de permanência $\geq 24\text{h}$ em atmosfera redutora, não deve ser maior que $0,142\text{g.cm}^{-3}$
Especificação das partículas de UO_2 que não apresentam dissolução em Gd_2O_3 e das partículas de Gd_2O_3 que não apresentam dissolução em UO_2	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gd_2O_3 Fração livre $\leq 15\%$ em massa do total de Gd_2O_3 tamanho médio da partícula $\leq 200\mu\text{m}$. ▪ UO_2 Fração livre $\leq 45\%$ em massa do total de UO_2 tamanho médio da partícula $\leq 1000\mu\text{m}$.

4.3. Obtenção das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Os processos de fabricação do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ podem ser divididos principalmente em dois diferentes métodos:

- Misturas dos óxidos de U e Gd a um nível molecular
- Misturas dos óxidos de U e Gd como pós-finos

4.3.1 Preparação e caracterização da mistura dos pós

A mistura citada no primeiro caso pode ser alcançada utilizando o processo sol-gel ou o processo de coprecipitação, enquanto que para o segundo caso a mistura é pela homogeneização mecânica dos pós, que foi adotado no desenvolvimento deste trabalho e que na prática, é o processo mais utilizado.^{/24} Consiste de um processo relativamente simples com um custo considerado baixo.

A preparação da mistura dos pós e de Gd_2O_3 consistiu de três etapas:

- a) Secagem dos pós de Gd_2O_3 macroestruturado e nanométrico;
- b) Pesagem das massas de UO_2 e Gd_2O_3 macroestruturado e nanométrico na proporção adotada no estudo;
- c) Homogeneização dos pós em via seca.

Entretanto, misturas ideais ou aproximadamente ideais não é a maioria dos casos práticos. Quando é efetuada a homogeneização de sólidos particulados de diferentes dimensões e densidades, o fenómeno da segregação é frequente, sendo danoso ao seu bom desempenho. A diferença nas dimensões das partículas é o fator que contribui com maior peso à sua ocorrência.

A operação unitária homogeneização é fundamental na fabricação das pastilhas do veneno queimável urânio-gadolínio. Seu objetivo principal é o fornecimento do maior grau de homogeneização possível entre dois ou mais sólidos relativamente aquele desejado ou especificado. Sendo uma das primeiras etapas do processo, estudos para a determinação das melhores condições de operação devem ser conduzidos dada a necessidade da obtenção de um produto com uniformidade de propriedades, em especial a absorção de nêutrons, ao longo de todo o volume da pastilha. Os principais parâmetros mais importantes envolvidos numa operação de homogeneização são:

- a) Os relativos às características físicas dos sólidos, como forma e dimensões de partículas, densidade, teor de umidade;
- b) Os relativos às características do equipamento, como geometria, dimensões, materiais de construção;
- c) Os relativos às condições de operação, como velocidade de rotação e massa dos materiais.

As amostras foram preparadas por mistura mecânica de pó de UO_2 proveniente da rota TCAU (UF_6) e de Gd_2O_3 (macroestruturado e nanométrico). A composição utilizada foi de com 7% em peso de Gd_2O_3 , relativa à mistura UO_2 - Gd_2O_3 . Neste estudo o processo de mistura mecânica de pós não foi adotado o uso de mistura matriz, normalmente utilizada, conforme processo proposto por Manzel e Dörr^{/41/}. Uma desvantagem deste processo é o fato das pastilhas apresentarem certo grau de heterogeneidade, ou seja, além da solução sólida UO_2 . Gd_2O_3 pode ser identificada as fases livres de UO_2 e Gd_2O_3 . Foi feito uso de um frasco de polietileno com tela central, cuja função é quebrar o máximo possível os aglomerados, de capacidade de 100 cm^3 . O frasco contendo os pós foi colocado no homogeneizador tipo turbula marca: Wab Turbula, modelo: T2F com uma rotação de 48 rpm por 1 hora. Após a etapa de homogeneização,

visualmente não foi possível perceber qualquer segregação de Gd_2O_3 , nem para o pó macroestruturado nem para o pó nanométrico, resultando num pó homogêneo de cor cinza.

Os pós de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ obtidos pela mistura mecânica de pós foram compactados diretamente, sem aditivo. Foram realizadas análises de difração de raios -X nos pós mistos.

4.3.2 Compactação das pastilhas

A técnica de compactação tem por princípio a aplicação de pressão em pós, acondicionados inicialmente em uma matriz, de modo a convertê-los a um sólido com configuração geométrica definida. É largamente utilizada na fabricação de peças sólidas, pois face a outras técnicas, é simples e permite altas taxas de produção. Dentre as técnicas utilizadas em compactação podemos citar as seguintes:

- a) Compactação simples ou simples ação ou axial, onde o material é compactado por meio de ação de apenas um dos punções da prensa. Sendo a força ou pressão aplicada decrescente com o afastamento da superfície da pastilha que está em contato com o punção superior, a densidade a verde também decresce neste sentido. O produto final apresentará menor homogeneidade nas densidades, ao longo de todo o seu volume (decrescente no interior da pastilha com o aumento da distância ao ponto de aplicação da força);
- b) Compactação por dupla ação ou biaxial: nesta técnica, tanto punção inferior quanto superior atuam na compactação. Neste caso, as forças aplicadas decrescem no sentido das superfícies em contato com os punções para o centro da pastilha, esperando-se um valor mínimo de densidades nesta região. Face à técnica anterior, as pastilhas

apresentam maior homogeneidade de densidades ao longo de todo o seu volume;

- c) Compactação isostática: onde a pressão é aplicada não somente nas superfícies superior e inferior da peça, mas também em sua superfície lateral. É a que permite obter peças com maior homogeneidade de densidades.

Deve ser observado que, devido a existência de gradientes de pressão ou de força aplicados na direção do eixo central de uma peça cilíndrica, estes serão tanto maiores quanto maiores forem as relações H/D (altura/diâmetro) das pastilhas. Isto se deve ao aumento do atrito entre pó e paredes da matriz, por aumento de sua área superficial lateral. Alguns dos aspectos importantes da compactação que devem ser estudados para a melhoria da qualidade dos produtos obtidos são os atritos entre o material e as paredes da matriz, reduzidos pelo uso de lubrificantes, velocidade de compactação e extração da peça e temperatura (no caso de prensagem a quente).

Foram compactadas pastilhas de UO_2 puro e de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ macroestruturado e de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ nanométrico. Para os ensaios de dilatométrica foram fabricadas pastilhas, usualmente denominadas “pastilhas verdes”, de diâmetro de $8 \pm 0,01$ mm considerando uma relação altura/diâmetro entre 1 e 1,1. Na composição uniaxial das pastilhas foi utilizada uma prensa hidráulica marca Ribeiro modelo P15T e matriz cilíndrica flutuante com diâmetro de 8,0mm a temperatura ambiente. A superfície interna da cavidade foi lubrificada com uma fina camada de solução de estearato de zinco ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$). A pressão de compactação estabelecida foi na faixa $4,0 - 4,5 \text{ tf} \cdot \text{cm}^{-2}$, variando de acordo com o tipo de pó de Gd_2O_3 , se macroestruturado ou nanométrico, sendo fixada de modo a obterem-se pastilhas compactadas com densidade geométrica no intervalo de $5,7 - 5,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($50,0 \pm 0,3\%$ da densidade teórica do sistema), calculada a partir da composição da mistura $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ e das densidades teóricas do UO_2 , de $10,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, e de Gd_2O_3 de $7,62 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. A massa de pó misto carregada na matriz foi anteriormente calculada para que fossem obtidas pastilhas com altura aproximada de 8mm. Durante o controle das pastilhas obtidas na compactação foram avaliados aspectos de resistência e defeitos superficiais, como lascas e

trincas. As densidades verdes foram determinadas pelo método gravimétrico, sendo utilizados micrômetros marca Mitutoyo e balança analítica marca Shimadzu.

4.3.3 Sinterização

Sabe-se que a etapa de compactação para uma determinada peça é considerado apenas o seu formato geométrico básico. Se, entretanto, desejarmos incrementar os valores de propriedades do material como densidade, resistência mecânica, etc, pode aplicar ao compactado um tratamento térmico, pois muitas vezes as propriedades desejadas não são atingidas pela aplicação das técnicas de compactação. A sinterização é um destes tratamentos.

A sinterização é um fenômeno que ocorre por meio da coesão entre as partículas do material, isto se devendo ao crescimento dos chamados pescoços nas regiões de contato entre elas. Permite-se assim que o material obtenha maior densificação, retração dimensional, maior resistência, aumento de condutividade elétrica e dureza, dentre outras propriedades. Aplicada em peças sólidas, é conduzida normalmente em temperaturas da ordem de metade ou dois terços do ponto de fusão do material (em graus absolutos), em fornos com diversas configurações, capazes de operar por tempos e temperaturas elevados, esta tendo influência importante nas características finais dos materiais. Na sinterização, parâmetros como temperatura, tempo, dimensões das partículas do pó, e também a composição química do sistema, incluindo-se aí os aditivos e atmosferas utilizadas, são os mais importantes.

Vários são os trabalhos que tratam da sinterização de materiais cerâmicos. Shaw^{/107/} discute os modelos para a sinterização de materiais cerâmicos que levam em conta os mecanismos de densificação e crescimento das partículas e aglomerados.

Associa ao primeiro mecanismo a progressiva eliminação de poros, e ao segundo o aumento no tamanho dos grãos. Em YAN^{/108/} é enfatizado que a densificação dos materiais por sinterização é o resultado do transporte de massa dos contornos de grão para os poros, por difusão a partir do contorno ou da rede, e que o crescimento dos grãos está relacionado também à mobilidade dos poros.

Define assim uma quantidade que relaciona a variação no tamanho do grão com a variação no tamanho dos poros, que pode ser determinada por medidas de densidade e tamanhos de grão. Por análise de seu valor pode ser conhecido qual dos mecanismos é o predominante na densificação. O modelo de Burke et al¹⁰⁹ usa para esta determinação as mudanças nas áreas de superfície das interfaces entre as partículas relativamente à densidade das peças, indicando em gráficos as regiões de puro crescimento e densificação. A técnica utilizada por Shaw & Brook¹⁰⁹ para a verificação da influência de aditivos na densificação da alumina toma por base a medida de área de superfície específica das pastilhas sinterizadas em função das densidades obtidas, para a estimativa das dimensões dos poros existentes, e estereologia quantitativa por microscopia eletrônica de varredura para a avaliação das dimensões dos grãos. Com isso pode ser determinada a influência do aditivo nos dois mecanismos citados acima.

Neste estudo as pastilhas compactadas, ou “pastilhas a verde”, foram sinterizadas fazendo uso de um dilatômetro vertical, marca Setaran modelo Setsys apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Dilatômetro vertical utilizado para sinterização das amostras

Antes das amostras serem colocadas no dilatômetro, foram feitas medidas geométricas e pesagem para a determinação da densidade a verde.

A sinterização foi realizada a 1700°C por 4 horas sob atmosfera de H₂ de alta pureza (mínimo de 99,995, com teor de H₂O <10µg.g⁻¹ e O₂< 5µg.g⁻¹) com fluxo de 3L.h⁻¹. A primeira etapa do arrefecimento foi feita com 5°C.min⁻¹ até atingir a temperatura de 1700°C e a partir dessa temperatura a taxa passou a 20°C.min⁻¹ até que a temperatura de 1000°C fosse atingida, quando o forno foi desligado e o resfriamento foi natural até a temperatura ambiente. Após o resfriamento do forno até atingir a temperatura ambiente, as pastilhas sinterizadas foram retiradas e suas densidades geométrica e na sequência foram determinadas por imersão aplicando-se o princípio de Arquimedes, utilizando xilol como líquido.

4.3.4. Caracterização das pastilhas sinterizadas

a) Determinação da Densidade

Para a determinação da densidade geométrica das pastilhas sinterizadas foi feito uso de um micrometro digital com três casas decimais marca Mitutoyo para a medição da altura e diâmetro das pastilhas e balança analítica para medição das massas. As densidades dos corpos compactados foram calculadas pela relação entre a massa e o volume da pastilha.

Para a medição da densidade hidrostática foi utilizado o método de Archimedes calculado via equação 6, fazendo uso de uma balança analítica com precisão de 0,01mg marca Mettler Toledo modelo 454AR para pesagem a seco(M), pesagem imersa(M_i) e pesagem a úmido(U_m).A pesagem a seco foi realizada após a secagem das pastilhas a 100°C por 1 hora em estufa. A pesagem imersa foi realizada fazendo uso de um fio de aço inoxidável 304 com diâmetro de 0,6mm e a pesagem a úmido foi realizada após a pesagem imersa e após a retirada do excesso de água com papel absorvente. Os resultados da densidade são expressos no sistema de unidades CGS (g.cm⁻³) ou em valores relativos á sua densidade teórica (%DT).

b) Identificação das fases

A identificação das fases presentes nas pastilhas sinterizadas foi

realizada utilizando-se a técnica de difratometria de raios X, utilizando o tubo de cobre cujo comprimento de onda é de 1,54056 Å.

c) Microscopia Eletrônica

As características estruturais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização química e física

As matérias primas utilizadas neste trabalho, ou seja, UO_2 , Gd_2O_3 macroestruturado e Gd_2O_3 nanométrico foram caracterizadas química e fisicamente conforme apresentado nas tabelas 3 , 4 e 5 respectivamente.

Tabela 3 – Características químicas e físicas do pó de UO_2 proveniente do processo TCAU

PARÂMETRO	UO_2
Área de superfície específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	$4,72 \pm 0,04$
Densidade Solta ($\text{g}.\text{m}^{-3}$)	$2,42 \pm 0,04$
Densidade batida ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	$2,48 \pm 0,08$
Tamanho médio das partículas ($\text{m}\mu$)	30,97
Escoabilidade	$4,37 \pm 0,39$
U_{total} (%)	87,58
Relação O/U	2,149
Umidade (% massa)	$0,35 \pm 0,01$
Traços de impurezas ($\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$)	
Al	$< 0,050$ $15,27 \pm 0,10$
F	$< 0,050$
C	$75,04 \pm 1,4$
Fe	$1,483 \pm 0,038$
Ni	$< 0,050$
V	0,1
B	

Apesar do combustível nuclear $\text{UO}_2.\text{Gd}_2\text{O}_3$ possuir especificação rigorosa para sua fabricação, tanto no que se refere aos pós de partida, UO_2 e Gd_2O_3 , quanto ao produto final, os resultados obtidos neste trabalho não serão confrontados diretamente com esta especificação. Ressaltamos apenas que

neste trabalho os resultados obtidos estão em conformidade com as referidas especificações. Neste estudo não consideramos a concentração isotópica do urânio, sendo isto uma função a que o projeto se destina.

Tabela 4 – Características químicas e físicas do pó de Gd₂O₃ macroestruturado

PARÂMETRO	Gd ₂ O ₃
Teor de Gd (%)	84,2 ± 0,6
Tamanho médio (μm)	3,90 ± 0,02
Área de superfície específica (m ² g ⁻¹)	1,5 ± 0,1
Densidade Solta (g.cm ⁻³)	2,4 ± 0,02
Densidade batida (g.cm ⁻³)	2,48 ± 0,03
Umidade (%)	0,27 ± 0,1
Traços de impurezas (%)	CaO 0,008 Fe ₂ O ₃ 0,004 SiO ₂ 0,006 Dy ₂ O ₃ <0,01 Eu ₂ O ₃ <0,031 Sm ₂ O ₃ <0,01 Y ₂ O ₃ <0,01

Tabela 5 – Características químicas e físicas do pó de Gd₂O₃ nanométrico

PARÂMETRO	Gd ₂ O ₃ nanométrico
Teor de Gd (%)	84,5 ± 0,6
Tamanho médio (nm)	32 ± 0,8
Área de superfície específica(m ² /g)	-
Densidade Solta (g.cm ⁻³)	0,3 ± 0,03
Densidade batida (g.cm ⁻³)	7,4 ± 0,8
Umidade (%)	0,32 ± 0,1
Traços de impurezas (%)	CaO 0,008 Fe ₂ O ₃ 0,004 SiO ₂ 0,006 Dy ₂ O ₃ <0,01 Eu ₂ O ₃ 0,051 Sm ₂ O ₃ 0,027 Y ₂ O ₃ <0,01

Tanto a caracterização química quanto a caracterização física fornece informações extremamente importantes para o combustível, tais como a

concentração de impurezas metálicas, o teor de urânio, a relação O/U. A presença de impurezas pode acarretar numa formação de fases que podem levar a alterações no combustível. Como exemplo podemos citar a presença de elementos com alta seção de choque de absorção de nêutrons podem comprometer o combustível. A condutividade térmica, a resistência mecânica, fluência e outras propriedades podem ser alteradas se a relação O/U estiver fora da faixa determinada.

A análise das fases presente do pó de UO_2 , figura 8, identificou à fase UO_2 , sistema cúbico de face centrada (CFC), a presença de U_3O_8 , sistema hexagonal em concentração baixa, 3,33%. A quantificação foi feita pelo método de Rietveld.

Figura 8 – Espectro de raios X do pó de UO_2

A análise do óxido de gadolínio macroestruturado indicou somente a fase Gd_2O_3 , sistema cúbico de corpo centrado, resultado coerente com a caracterização química. O difratograma apresenta-se na Figura 9.

Para o pó de óxido de gadolínio nanométrico a análise de difração de raios X do produto após o tratamento térmico é mostrada na Figura 9. A análise

mostrou que todos os picos do material obtido após calcinação podem ser indexados a fase cúbica (grupo espacial Ia_3) do Gd_2O_3 , o que está de acordo com o cartão ICSD número 40 473.

Figura 9 - Espectro de raios X dos pós de Gd_2O_3 nanométrico e macroestruturado

O conhecimento da morfologia, tamanho e distribuição de tamanho de partículas, da área superficial, as fases presentes, são parâmetros que influenciaram diretamente na etapa de sinterização. Características como escoabilidade e densidade solta influenciaram diretamente na etapa de compactação.

As características microestruturais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão apresentadas nas Figuras 10 a 13.

Figura 10 - Micrografia do pó de UO_2 por microscopia eletrônica de varredura

Figura 11- Micrografia do pó de Gd_2O_3 macroestruturado por microscopia eletrônica de varredura

Figura 12 - Micrografia do pó de Gd₂O₃ nanométrico (aglomerado) por microscopia eletrônica de varredura

Figura 13 - Micrografia do pó de Gd₂O₃ nanométrico por microscopia eletrônica de transmissão

As imagens do pó de UO_2 , Gd_2O_3 macroestruturado e Gd_2O_3 nanométrico foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando tensão entre 5 - 20kV e aumentos de 500 e 10.000 vezes. As imagens do pó de Gd_2O_3 nanométrico foram também obtidas imagem por microscopia eletrônica de transmissão.

De acordo com a Figura 8 o pó de UO_2 apresenta partículas com cantos arredondados dimensões na proporção 1:1 ou 1:3, tipicamente de pó de UO_2 oriundo do TCAU.

A micrografia do pó de Gd_2O_3 macroestruturado, na Figura 10, apresenta partículas aglomeradas, formadas por partículas irregulares, muito angulares e finas.

Na micrografia do pó de Gd_2O_3 nanométrico por MEV, Figura 12, as partículas de Gd_2O_3 apresentaram-se extremamente aglomeradas dificultando uma análise de tamanho e forma justificado pelo tamanho das partículas e sua atividade. Na micrografia fazendo uso do TEM observa-se as partículas de Gd_2O_3 aglomeradas e em forma de bastonetes.

A determinação do tamanho médio de partículas dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 macroestruturado foi obtida pela técnica de laser, indicando valores de $30,97 \pm 0,22\mu\text{m}$ para o UO_2 e $4,17 \pm 0,02\mu\text{m}$ para o Gd_2O_3 macroestruturado. Não foi possível medir pela técnica adotada nos outros pós, para os Gd_2O_3 nanométrico calcinados a 900°C durante 5 e 6 horas. A alternativa foi medir o tamanho do cristalito usando a técnica de difratometria de raios X onde foi estimado pela equação de Sherrer para o pico mais intenso do espectro de DRX, resultando em aproximadamente 33nm para o Gd_2O_3 nanométrico calcinado por 5 horas e 31nm para o calcinado até 6 horas.

O pó de gadolínio apresentou algumas dificuldades na realização da análise por difração a laser devido a sua capacidade de aglomerar as partículas sendo necessário ajustar o tempo de ultrassom e consequentemente influenciando no resultado da análise. Observa-se também que devido a partículas muito finas existente registra-se na análise uma distribuição bimodal.

O pó de UO_2 apresentou escoabilidade, densidade solta e batida adequadas para a etapa de compactação. Como o pó de UO_2 foi proveniente do

Figura 14 – Distribuição granulométrica do pó de UO₂ pela técnica de difração de laser

Figura 15 - Distribuição granulométrica do pó de Gd₂O₃ macroestrutura pela técnica de difração de laser.

TCAU, que tem como característica um precipitado com forma esférica e tamanho de partícula grande, o suficiente para conferir ao pó uma boa escoabilidade. Quando o TCAU é reduzido a UO_2 a forma do pó de UO_2 obtido mantém a forma original do pó precursor, possuindo uma alta escoabilidade além de uma alta sinterabilidade. Devido a estas características este pó pode ser compactado diretamente, não sendo necessárias as etapas de moagem, pré-compactação, granulação e peneiramento, as quais não podem ser eliminadas na rota do DUA. A adição de aglomerantes e lubrificantes também não é necessária. A sinterabilidade é suficiente devido à alta superfície específica obtida, de cerca de $4,72 \pm 0,04 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

5.2. Obtenção das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Após a caracterização química e física das matérias primas, prepararam-se as misturas, a partir das quais foram produzidas as pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Na etapa de compactação foram obtidas pastilhas verdes com densidade geométrica conforme apresentado na tabela 6. A densidade a verde pode ser alterada, variando a pressão de compactação, sendo que a morfologia e a distribuição granulométrica do pó são característica que influenciam esse processo.

Tabela 6 – Densidades verdes para pastilhas obtidas na compactação da mistura

Composição	Densidade a verde (g.cm^{-3})	DT (%)
UO_2 puro	$5,48 \pm 0,020$	51,32
$\text{UO}_2 - 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ macro	$5,44 \pm 0,052$	51,64
$\text{UO}_2 - 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ nanométrico	$5.31 \pm 0,021$	50,10

5.3 Sinterização das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

De acordo com Durazzo et al, durante o processo de sinterização de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, utilizando a rota de mistura mecânica de pós ocorre a mistura simultaneamente a difusão entre o Gd_2O_3 e o UO_2 . Se a velocidade dos dois tipos

de átomos não é a mesma ocorre o efeito Kirkendall favorecendo a formação de poros estáveis e impedindo a interdifusão.

Avaliamos neste estudo o uso do óxido de gadolínio nanométrico visando a possibilidade de não ocorrer o Efeito Kirkendall observado nas teses anteriores^{/9,14,15/}.

Para verificação e validação experimental do uso de um material nanométrico facilitaria a difusão mais rapidamente na matriz do UO_2 do que ao contrário, estabelecendo um maior fluxo de gadolínio do Gd_2O_3 para a matriz de UO_2 do que de urânio para o aglomerado de Gd_2O_3 . As curvas de sinterização obtidas estão apresentadas nas figuras 16 e 17.

Figura 16 - Curva de sinterização de pastilhas de UO_2 -7% Gd_2O_3 macroestruturado e nanométrico

Os resultados indicam que o característico bloqueio da sinterização no sistema UO_2 -7% Gd_2O_3 macroestruturado, que ocorre na faixa de temperatura de 1300-1500°C, retardando a densificação, foi observado de forma menos intensa quando o Gd_2O_3 nanométrico foi utilizado, ocorrendo à temperatura de 900°C, e facilitando a densificação posterior. As curvas da taxa de retração derivadas dessas curvas de sinterização, apresentadas na figura 16 mostram que o

mecanismo de bloqueio da sinterização foi alterado indicando uma retração de 22, 18 e 20% respectivamente nas pastilhas de UO_2 , UO_2 -7% Gd_2O_3 macro e UO_2 -7% Gd_2O_3 nanométrico. Foi verificada uma retração 2% maior quando o Gd_2O_3 nanométrico foi utilizado quando comparada com a obtida com o uso do Gd_2O_3 macro, usado comercialmente.

Figura 17 - Taxas de densificação derivadas das curvas apresentadas na figura 16

5.4 Caracterização das pastilhas sinterizadas

Foram calculadas as densidades das pastilhas sinterizadas pelo método geométrico e hidrostático. O valor da densidade teórica foi determinado a partir da equação 7^[42]. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

$$\rho = 10,962 - 0,034x$$

$$\rho = 10,960 - 0,033x$$

$$\rho = 10,960 - 0,02x - 0,0027x^2 + 0,00015x^3 \quad (8)$$

Onde: ρ é a densidade teórica para UO_2 - Gd_2O_3

ρ_0 é 10,962 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) densidade teórica para UO_2

x é a concentração em peso de Gd_2O_3

Tabela 7 – Densidades para pastilhas obtidas após sinterização

Composição	Densidade geométrica (g.cm^{-3})	Densidade hidrostática (g.cm^{-3})
UO_2 puro	10,47	10,42
UO_2 - 7% Gd_2O_3 macro	10,06	10,03
UO_2 -7% Gd_2O_3 nanométrico	10,26	10,24

Os difratogramas das composições de UO_2 puro, UO_2 7% Gd_2O_3 macro e UO_2 7% Gd_2O_3 nano são exibidos na figura 18.

Figura 18 - Difratograma de raios X das pastilhas UO_2 , UO_2 -7% Gd_2O_3 macro, Gd_2O_3 nanométrico

Mesmo com a adição de fração considerável de Gd_2O_3 (7% em massa) não podem ser observados os picos de difração referentes à essa fase cristalina no produto sinterizado, o que sugere que o Gd_2O_3 foi totalmente incorporado à fase cristalina de UO_2 , para ambas composições de misturas (convencional e nano). Porém, observa-se que, nessas misturas, não houve alteração significativa do ângulo de Bragg dos picos de difração de maior intensidade, o que indica que o parâmetro de rede do UO_2 não sofreu alteração. Por outro lado, verifica-se, no caso das misturas, o surgimento de picos distintos, com ângulos de Bragg bastante próximos aos do UO_2 . Uma explicação é que, concomitante à fase de UO_2 puro, tenha se formado uma fase cristalina minoritária, parecida à do UO_2 , mas distorcida por conta da incorporação de gadolínio.

A partir do refinamento pelo método de Rietveld, foram obtidas as concentrações e parâmetros de rede das fases encontradas, assim como o valor de CHI^2 , relacionado à qualidade do refinamento. Os dados são exibidos na tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de rede e concentração das fases calculadas a partir dos dados dos difratogramas UO_2 .

Amostra	Parâmetro de rede fase majoritária UO_2 (Å)	Parâmetro de rede fase minoritária (Å)	Concentração fase majoritária UO_2 (%massa)	Concentração fase minoritária (% massa)	CHI^2
UO_2 puro	5,4713	x	100	0	1,41
UO_2 -7% Gd_2O_3 nano	5,4707	5,4342	78,6	21,4	1,91
UO_2 -7% Gd_2O_3 macro	5,4717	5,4525	54,9	45,1	1,58

Foram feitas micrografias das pastilhas sinterizadas de UO_2 puro, UO_2 -7% Gd_2O_3 macroestruturado e UO_2 -7% Gd_2O_3 nanoestruturado obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando tensão de 20kV e aumento de 500vezes e apresentadas nas figuras 19, 20 e 21 respectivamente. Observa-se na figura 19 as distribuições de diâmetro de poros presentes em pastilhas sinterizadas de UO_2 puro. As micrografias eletrônicas de varredura apresentada na figura 20, UO_2 -7% Gd_2O_3 macroestruturado, ilustram a formação de poros decorrentes do Efeito Kirkendall quando parte do gadolínio do aglomerado difundiu-se para a matriz de UO_2 , não se completando a solubilização. As micrografias eletrônicas de varredura apresentada na figura 21 pode-se observar uma maior densificação das pastilhas

obtidas fazendo o uso de Gd_2O_3 nanoestruturado. Indicando uma maior interdifusão e formação da solução sólida, revelando a frente a difusão do gadolínio no UO_2 .

Figura 19 - Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a pastilha de UO_2 puro

Figura 20 - Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a pastilha de $\text{UO}_2\text{-7\%Gd}_2\text{O}_3$ macroestruturado

Figura 21- Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a pastilha de $\text{UO}_2\text{-7\%Gd}_2\text{O}_3$ nanométrico

6. CONCLUSÕES

Foi realizado, neste trabalho, uma investigação sobre o uso de veneno queimável nanométrico visando reduzir a formação de porosidade devido ao efeito Kirkendall observado em teses anteriores^{/9,14,15/}.

A partir dos resultados experimentais apresentados e discutidos anteriormente, podemos destacar os seguintes aspectos:

1. O característico bloqueio da sinterização no sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ macroestruturado, que ocorre na faixa de temperatura de 1300-1500°C, retardando a densificação, foi observado de forma menos intensa quando o Gd_2O_3 nanométrico foi utilizado, ocorrendo à temperatura de 900°C, e facilitando a densificação posterior.
2. Os ensaios dilatométricos indicaram uma retração de 22, 18 e 20% respectivamente nas pastilhas de UO_2 , $\text{UO}_2\text{-7\%Gd}_2\text{O}_3$ macro e $\text{UO}_2\text{-7\% Gd}_2\text{O}_3$ nanométrico.
3. Foi verificada uma retração 2% maior quando o Gd_2O_3 nanométrico foi utilizado quando comparada com a obtida com o uso do Gd_2O_3 macro, usado comercialmente.
4. As pastilhas com $\text{UO}_2\text{-7\% Gd}_2\text{O}_3$ nanométrico obtiveram densidade adequada para uso como combustível nuclear.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOTH, F.L., ROGNER, H.H., Oil and nuclear power: past, present, and future. **Energy Econ.** 28, 1 - 25. 2006.
2. VAILLANCOURT, K., LABRIET, M., LOULOU, R., WAAUB, J., The role of nuclear energy in long-term climate scenarios: An analysis with the World-TIMES model. **Energy Policy** 36, 2296 - 2307, 2008.
3. BECKER, G., POSNER, R. Nuclear Power: Has its Time Come (Again)? http://www.becker-posnerlog.com/archives/2005/05/nuclear_power_h.html. , 2016
4. ELLIOT, D. Nuclear or Not? Does Nuclear Power Have a Place in Sustainable Energy Future? Palgrave MacMillan, Houndmills, Basingstoke. , 2007.
5. FERGUSON, C.D., Nuclear Energy: Balancing Benefits and Risks. **Council of Foreign Relations, CRS** No. 28. 2007.
6. DUDERSTADT, J. J.; HAMILTON, J. L. **Nuclear Reactor Analysis**. New York: JOHN WILEY & Sons, Inc., 1976.
7. NUCLEAR ENERGY RESEARCH INITIATIVE Development of Improved Burnable Poisons for Commercial Nuclear Power Reactors. (NERI - proj. 99-074). Disponível em: <http://www.neri.ne.doe.gov>. In: ANNUAL REPORT, 2002
8. DURMAZUÇAR, H. H ; ÇOLAK, Ü; SARIKAYA, B.; GÜNDÜZ, G. Burn up Characteristics and Performance of Boron Nitride, and Boron coated Uranium and Uranium Gadolinium fuels. **Nuclear Engineering and Design**, v. 203, p. 57-64, 2001.]
9. Ho, S M., RADFORD K. C.; Structural chemical of solid solutions in the UO₂-Gd₂O₃ system. Nuclear Technology 73, 350-360. **American Nuclear Society**, 1986.
10. YUDA, G. G R.; UNE, K. Effect of Sintering Atmosphere on the Densification UO₂-Gd₂O₃ Compacts. **Journal of Nuclear Materials**. Vol. 178 195-203. 1991
11. LINDEMER, T.B., SUTTON, A.L. Study of Nonstoichiometry of (U_(1-z)Gd_zO_{2±x}) **J. Am. Ceram. Soc.**, 71 p. 553-561, 1988.
12. GUNDUZ, G.; USLU, I. Powder Characteristics and Microstructure of uranium Dioxide – Gadolinium oxide fuel. **Journal of Nuclear Materials**, 231, 1-2 113-120. 1996.
13. DURAZZO, M.; RIELLA, H. G. **Advanced Powder Technology II** 189, 160-66. 2001
14. DURAZZO, M. **Estudo do Mecanismo de Bloqueio da Sinterização no Sistema UO₂-Gd₂O₃**. 2001, Tese de doutorado IPEN/USP.
15. SANTOS, L. R. **Estudo do processamento do combustível UO₂-7% Gd₂O₃ via mistura mecânica com reutilização de rejeitos do processo de fabricação e aditivo de densificação**. 2009- Tese de doutorado IPEN/USP.

16. S.J ZINKLE, GS WAS, Materials challenges in nuclear energy. **Acta Materials**. 61 p. 735. 2013
17. DURAZZO, M.; SALIBA-SILVA, A.M.; URANO de CARVALHO, E.F.; RIELLA, H.G. Remarks in the Sintering Behavior of (UO₂- Gd₂O₃) fuel. **Journal Nuclear Materials**, 405, p. 203-205, 2010.
18. SONG, K.W, KIM, K.S.; YANG, J.H.; KANG, K.W.; JUNG, Y.H. A Mechanism for the Sintered Density Decrease of (UO₂- Gd₂O₃) pellets under Oxidizing Atmosphere. **Journal Nuclear Materials** 288, p. 92-99, 2001.
19. LEYVA, A.G.; VEGA, D. ; TRIMARCO, V.; MARCHI, D. Homogeneity Characterization of Sintered (U-Gd)O pellets by X-Ray Diffraction, **Journal Nuclear Materials**, 303, p. 29-33, 2002.
20. PAGANO JR. L., VALENÇA, G.P.; SILVA,S.L.; CLÁUDIO, A.E.L.; IVASHITA, F.F.; Barco, R. ; Medeiros, S.N.; PAESANO JR. A. Mossbauer study and structural characterizations of (UO₂- Gd₂O₃) sintered Compounds. **Journal. Nucl. Mater.** 378, p. 25, 2008.
21. KIM, K.S.; YANG, J.H.;KANG, K W ; SONG, K.W.;KIM, G.M. Measurement of Gd content in (U-Gd) O₂ using Thermal Gravimetric Analyses, **Journal Nucl. Mater.** 325 pp. 129-133, 2004.
22. KANG, K.W.; YANG, J.H.; KIM, J.H.; RHEE, Y.W.; KIM, D.J .KIM; K.S.; SONG, K.W. The Solidus and Liquidus temperatures of (UO₂- Gd₂O₃) and (UO₂- Er₂O₃) fuels **Thermochemical. Acta**, 455 p. 134-137, 2007.
23. K. IWASAKI, T. MATSUI, K. YANAI, R. YUDA, Y. ARITA, T. NAGASHAKI, N. YOKOYAMA, I. TOKURA, K. UNE, K. HARADA. Materials challenges in nuclear energy. **Journal Nucl. Science. Technol.**, 46 p. 673, 2009.
24. ASSMANN, H. & PEEHS, M., Survey of binary oxide fuel manufacturing and quality control. **Journal of Nuclear Materials**, V. 153, p. 115-126. 1988.
25. ASSMANN, H.; ROBIN, JP em: Guia de Controle de Qualidade de óxidos mistos e gadolínio, Combustíveis de rolamentos para reatores a água natural, **IAEA-TECDOC-584, AIEA**, Viena. p 51, 1983.
26. ASSMANN, H.; PEEHS, M.; ROEPENACK., H. Survey of binary oxide fuel manufacturing and quality control. **Journal of Nuclear Materials**, 153 p. 115-126, 1988.
27. DAVIS, H.H.; POTTER, R.A. Sintering of a mixture of UO₂ and Gd₂O₃ powders doped with Cr₂O₃-SiO₂ **Mater. Sci. Res.**, 11 p. 515, 1974.
28. RIELLA, H.G.; DURAZZO, M.; HIRATA, M.; NOGUEIRA, R.A. Solid Solution formation from wet and dry processes. **Journal Nuclear Materials**, 178 p. 204-211. 1991.
29. YUDA, R.; UNE, K.; Effect of sintering atmosphere on the densification of UO₂- Gd₂O₃ Compacts. **Journal Nuclear Materials**, V. 178, p. 195-203, 1991.
30. Song, KW, Kim, KS, Yoo, HS and Jung, YH Effect of UO₂ Powder Property and Oxygen Potential on Sintering Characteristics of UO₂- Gd₂O₃ Fuel. **Journal of Korean Nuclear Society**, 30, 128-139.1986.

31. ASSMAN, H.; Überblick über zusammenhänge zwischen LWR-Brennstoff-Eigenschaften und verfahrensabläufen bei der brennstoffproduktion. **Journal Nuclear Materials**, v.106,p. 15-33,1982
32. ASSMAN, H.; DORR. Microstructure and density of UO₂ pellets for light water reactors as related to powder properties. **Materials Science Monographs 16**, Ceramic Powders. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. P.707-718, 1983.
33. SANTOS, L.R. Unidade piloto de obtenção do tricarbonato de amônio e urânio. São Paulo, 1989. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
34. CLÁUDIO BRASIL LEITÃO JUNIOR. **Estudo dos parâmetros do processo de redução do TCAU (tri carbonato de amônio e urânio) ao dióxido de urânio em forno de leito fluidizado**, 1992. Dissertação de Mestrado- IPEN.
35. SOMAYAJULU, G. V. S. R. K.; BALARAMAMOORTHY, K.; CHANDRAMOULI, V. A., PHWR/BWR fuel manufacturing experience in India. IAEA Improvements in water reactor fuel technology and utilization. Vienna, 1987, p. 15-19.
36. GÜNDÜZ G.; USLU, I. Powder characteristics an microstructure of uranium dioxide and uranium dioxide-gadolinium oxide fuel, **Journal of Nuclear Materials**, V231 , 1130 120. 1996.
37. WADA,T., NORO,K.; TSUKUI, K.; CT John, B. WYLES, B. MOORE(Eds.), O desempenho do combustível nuclear, **British Society Energia Nuclear**, Londres (1973) Paper No. 63
38. MOMIN, AC MD MATHEWS, AS KERKAR, **Difração de Raios X Estudos de UO₂ e UO₂ -1.5% em peso Gd₂O₃** BARC, Divisional Interno Relatório de CD / CERs / 21 de 1975.
39. KAPOOR, K.; RAO, S.V.R.SANUAL, S.T.; SINGH, A Study on solid solubility of Gd in UO₂ using X –ray diffraction. **Journal of Nuclear materials**, 321. 2003 p.331-334
40. ASSMANN, H.; DORR, W.; PEEHS, M., Oxide fuels with controlled microstructure. **J.America. Ceramic. Soc.** V. 67, p. 631-636. 1984.
41. MANZEL, R. & DORR, W. O., Manufacturing and irradiation experience with UO₂/Gd₂O₃ fuel. *Ceram. Bull.*, V. 59, p. 601-616. 1988.
42. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Characteristics and use of urania-gadolinia fuel. Relatório **IAEA-TECDOC-844**.Vienna, Austria. AIEA, 1995.
43. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Guidebook on quality control of mixed oxides and gadolinium bearing fuels for light water reactor **Relatório IAEA-TECDOC-584**.Vienna, Austria.AIEA, 1991
44. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamic and transport properties of uranium and related phases. **Technical reports series. V. 39** Vienna, Austria, IAEA, 1965.
45. LITTLECHILD, J.E. BUTLER, G.G., LESTER, G.W. The production of burnable poison fuel. In, **.NUCLEAR FUEL PERFORMANCE. PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE**, 15-19 October, London. Anais...London. The British Nuclear Energy Society, p. 65, 1-65, 4. 1973.

46. MANZEL, R. DORR, W.O. Manufacturing and irradiation experience with UO₂/Gd₂O₃ fuel. **American Ceram. Soc. Bull.**, v.59, p 601-603, 1980.
47. FUKUSHIMA, S, .OHMICH, T. MAEDA, A, .WATANABE, H. The effect of gadolinium content on the thermal conductivity of near-stoichiometric (U, Gd) O₂ solid solutions. **Journal Nucl. Mater.** V.105, p201-201, 1982.
48. OHMICH, T. FUKUSHIMA, S, MAEDA, A, .WATANABE, H. On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution. , **Journal Nucl. Mater.** V.102.p.40-46, 1981.
49. BEALS, R.J., HANDWERK, J.H. Solid solutions in the system uranium-rare-earth oxides I, UO₂Gd_{1.5}. **Journal American Ceram. Soc.** V.48, n.5, p.271-274, 1965.
50. ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Annual report for 1963. Metallurgy Division. Argonne, Ill. P. 158-161. (ANL-6868).1963.
51. UNE, K., OGUMA, M. Thermodynamic properties of nonstoichiometric uranium-gadolinium solid solutions in the temperature range 700-1100 Celsius Degrees .**Journal Nuclear Materials.** V 110, p.215-222, 1982.
52. WADA, T., NORO, K., TSUKUI, K. Behavior of UO₂-Gd₂O₃ fuel In. NUCLEAR FUEL PERFORMANCE. PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE. 15-19 October 1973, London Anais...London. **The British Nuclear Energy Society**, p.63, 1-63, 3. 1973.
53. SALOMON, V, A, A., SABIONI, A, C, S., BRITO, W, FERRAZ, W, B. Determinação do parâmetro de rede da solução solida. UO_{1-x}Gd_xO₂ com (x<0,21). In VI CGEN. **CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR**, 27 Out.-1 Nov. 1996. Rio de Janeiro, Anais... Associação Brasileira de energia Nuclear, pp.5.17.1996.
54. CHOTARD, A., .MELIN, P., BRUET.M. FRANÇOIS, B. Out of pile physical properties and in pile thermal conductivity of (U-Gd)O₂. In. PROPERTIES OF MATERIALS FOR WATER REACTOR FUEL ELEMENTS AND METHODS OF MEASUREMENT. PROCEEDINGS OF A TECHNICAL COMMITTEE MEETING, 13-16 October, Vienna **Anais... IAEA**, p.77-87. (IWGFPT/26).1986.
55. KW SONG, KS KIM, JH YANG, KW KANG, YH JUNG **Journal Nuclear Materials.**, 288 (2001), p. 92
56. HIRAI, M.; Thermal diffusivities of (UO₂-Gd₂O₃), **Journal Nuclear Materials.** V 173, p 247-254, 1990.
57. UNE, K. Effect of oxygen potential on the initial sintering of UO₂ and UO₂-Gd₂O₃ compacts. **Journal Nuclear Materials**, 210-216. 1988.
58. YUDA, R. & UNE, K., Effect of sintering atmosphere on the densification of UO₂-Gd₂O₃ compacts. **Journal Nuclear Materials.** V. 178, p. 193-203. 1991.
59. RJ BEALS, JH HANDWERK, BJ WRONA **Ceram. Soc.**, 52, p. 578, 1969
60. PEEHS,M.;DÖRR,W;GRADEL,G;MAIER,G.Zur wärmeleitfähigkeit und plastizität von UO₂ mit Gd-zusätzen. **J.Nucl.Mater.**,v106,p.221-230,1982

61. EA AITKEN, SF BARTRAM, EF JUENKE. Crystal chemistry of the rhombohedra $\text{MO}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{O}_3$ Compounds Inorganic Chemical., 3 p. 949, 1964.
62. OHMACHI, T.; FUKUSHIMA, S.; MAEDA, A.; WATANABE, H. On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare Earth oxide solid solution. **J. Nucl. Mater.**, v 102, p 40-46, 1981.
63. PIECK, D.; DESGRANGES, L.; MATHERON, P.; PALANCHER, H.; Evidence of a new crystalline phase in U-Gd-O phase diagram, **Journal Nuclear Materials**, 461 . 186-192. 2015.
64. DURAZZO, M.; RIELLA, H.G. **IAEA Advanced fuel pellet materials and fuel rod design for water cooled reactors**. 35, 2009.
65. ZHANG, F.X.; LANG, M.; WANG, J.W.; BECKER, U. R.C. Structural phase transitions of cubic Gd_2O_3 at high pressures Ewing Phys. Rev. B, 78 p. 064114. 2008.
66. ZINKEVICH, M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides **Program Mater. Sci.**, 52 (2007), p. 597
67. BALESTRIERI, **Etude et optimization du combustible à poison consommable de structure composite $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$** , PhD Thesis, Institute National Des Sciences Appliquées De Lyon, 1995.
68. D. PIECK, L. DESGRANGES, P. MATHERON, Y. PONTILLON **Proc. MRS – 2012 Fall Meet.**, 1514, 2012.
69. LINDEMER, T.B., SUTTON, A.L. Study of Nonstoichiometry of $(\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2+x})$ **J. Am. Ceram. Soc.**, 71 (1988), p. 553-561]
70. DURAZZO, M.; OLIVEIRA, F.B.V. URANO DE CARVALHO, E.F.; RIELLA, H.G., Phase studies in the $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system. **Journal Nuclear Materials**, 400, 183-188, 2010.
71. MELO C.P., PIMENTA, M., **Nanociências e nanotecnologia**. Parcerias Estratégicas, Brasília, DF, n.18, p. 9-21, 2004.
72. MENEZES, F.D., **Síntese e caracterização de nanocristais luminescentes baseados em semicondutores II-VI para fins de aplicação como biomarcadores**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2006.
73. GLEITER, H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta mater.**, v. 48, p. 1-29, 2000
74. ALIVISATOS, A.P. ET AL, Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. **J. Phys. Chem.**, v. 100, n. 31, p. 13226-13239, 1996.
75. LEE, E. J. H., **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de estanho (SnO_2) a partir de suspensões coloidais**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2004.
76. WU, L., WU, Y., LU, Y., Self-assembly of small ZnO nanoparticles toward flake-like single crystals. **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 128-133, 2006
77. TJONG, S.C., CHEN, H., Nanocrystalline materials and coatings. **Mater. Sci. and Eng R-Reports**, v. 45, p. 1-88, 2004
78. SAKOHARA, S. E ISHIDA, M.. Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate. **J. Phys. Chem. B** 1998, 102, 10169-10175.

79. CUSHING, B.L.; KOLESNICHENKO, V.L.; O'CONNOR, C.J.; Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, **Chem. Rev.**, 104 3893-3946. 2004.
80. HUSSEIN, G.A.M. Formation, characterization, and catalytic activity of gadolinium oxide. Infrared spectroscopic studies **J. Phys. Chem.**, 98 p. 9657, 1994.
81. TAKAHASHI, K.; TAZAKI, SMIYAHARA, J.; KARASAWA, Y.; NIIMURA, N.; Imaging performance of imaging plate neutron detectors. Nucl. **Instrumental Methods Phys. Res.**, A377 p. 119, 1996.
82. BHATTACHARYA, S.; AGRAWAL, D.C. Preparation of tetragonal ZrO_2 Gd_2O_3 powders. **J. Mater. Sci.**, 30, p. 1495, 1995.
83. CHEN, Z. **Journal Ceram. Soc.**, 79, p. 530, 1996.
84. WANG, C.M.; PAN, X.; HOFFMANN, M.J.; Cannon, R.M.; RUEHIE, M. Grain boundary films in rare-earth-glass-based silicon nitride. **Journal American Ceram. Soc.**, 79, p. 788, 1996.
85. ADACHI, G.-Y.; IMANAKA, N. The Binary Rare Earth Oxides **Chem. Rev.**, 98 p. 1479. 1998.
86. EYRING, L. Synthesis of Lanthanide and Actinide Compound, KLUWER **Academic, Netherlands**, p. 187. 1991.
87. MATIJEVIC, E.; HSU, W.P. Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds **J. Colloid Interface Sci.**, 118 (1987), p. 506
88. MAZDIYASNI, K.S.; Brown, L.M. Influence of Dynamic Calcinations on Crystallite Growth of Submicron Rare-Earth Oxides **J. Am. Ceram. Soc.**, 54 (1971), p. 479
89. IMOTO, F.; NANATANI, T.; KANEKO S. Synthesis of Ultrafine Gadolinium Oxide Powder by Mechanochemical Processing. **Ceram. Trans.**, 1, p. 204. 1988.
90. ROWLEY, A.T.; PARKIN, I.P.; Solid State Metathesis reaction for metals borides, silicides, pnictides and chalcogenides: ionic or elemental pathways. **Inorg. Chemical Acta**, 211, p. 77. 1993.
91. McCormick, P.G.; Ding, J.; Yang, H.; Tsuzuki, T. **Materials Research** 96, vol. 1, IMMA, 1996, p. 85.
92. Schaffer G.B.; McCormick, P.G. **Mater. Forum**, 16, p. 91. 1992.
93. DING, J.; TSUZUKI, T.; McCORMICK, P.G.; Street Mechanochemical synthesis of ultrafine Fe powder **Appl. Phys. Letter.**, 67, p. 3804. 1995.
94. DING, J.; TSUZUKI, T.; McCORMICK, P.G.; Street Ultrafine Cu particles prepared by Mechanochemical process **J. Alloys Comp.**, 234, p. L1. 1996
95. DING, J.; TSUZUKI, T.; McCORMICK, P.G. G.; Street Ultrafine Co and Ni particles prepared by Mechanochemical processing **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 29 p. 2365. 1996.
96. DING, J.; TSUZUKI, T.; McCORMICK, P.G. G.; Ultrafine Alumina Particles Prepared by Mechanochemical/Thermal Processing. **J. Am. Ceram. Soc.**, 79, p. 2956. 1996
97. DING, J.; TSUZUKI, T.; McCORMICK, P.G. G.; MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF ULTRAFINE ZrO_2 POWDER **Nanostructured. Mat.**, V. 8, p. 75. 1997.

98. DING, J.; TSUZUKI, T.; McCORMICK, P.G. G.; Hematite powders synthesized by mechanochemical processing **Nanostructured. Mat.**, V.8, p. 739. 1997.
99. XY TIAN, XY ZHANG, YZ Li, PZ Yang Synthesis and Spectral Properties of Nd³⁺ Gd³⁺ Ga, O₁₂ Nanopowder for Transparent Laser Ceramics **J. Rare Earth**, 24 p. 443. 2006.
100. R.DJALALI, J. SAMSON, H. MATSUI. Journal American. **Chem. Soc.**, 125 p. 10516. 2003.
101. XL DUAN, DR YUAN, XF CHENG, XQ WANG, Optical absorption of Co²⁺ in gel-derived aluminosilicate glass-ceramics **Optar. Mater.** 28 p. 115. 2006.
102. ML PANG, J. LIN. Growth and optical properties of nanocrystalline Gd₃Ga₅O₁₂: Ln ³⁺Ln ^{1/4} Eu³⁺; Tb³⁺; Er³⁺ powders and thin films via PECHINI sol-gel process **Journal crist. crescimento**, 284 p. 262. 2005.
103. NF ZHU, YX LI, Yu XF, WY Ge Synthesis and luminescent properties of YG: Tb phosphors by PECHINI method. **J. Lumin.**, 122-123 p. 704. 2007.
104. FIÉVET, F., BRAYNER, R., The polyol process, In: R. Brayner, F. Fiévet, T. Coradin (ed.), Nanomaterials: A Danger or a Promise? - A Chemical and Biological Perspective, Springer, London, p. 1-26, (2013)
105. SELMA LUIZA SILVA **Cinética de sinterização do combustível nuclear UO₂.7%Gd₂O₃: Cálculo da curva mestre de sinterização**, 2010 dissertação de mestrado. Universidade estadual paulista "Júlio de Mesquita Filho.
106. RIELLA, H.G. **Relatório Interno do projeto Combustível Nuclear: fabricação de Combustível tipo PWR**, 1985
107. SHAW, N.J., Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of Models III Coarsening, **Powder Metallurgy International**, v.21, n.6, p.25-29, 1989.
108. SHAN, M.F., Microstructural Control of Processing of Electronic Ceramics, **Materials Science and Engineering**, v.48, p.53-72, 1981.
109. SHAW, N.J. & BROOK, R.J., Structure and Grain Coarsening During the Sintering of Alumina, **Journal of the American Ceramic Society**, v.69, n.2, p. 107-110, 1986.