



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Avaliação dos parâmetros de produção para otimização microestrutural
de pastilhas de dióxido de urânio (UO₂)**

JOÃO PAULO MENDES ANTENOR

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

Orientador:
Prof. Dr. **Humberto Gracher Riella**

São Paulo
2023

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Avaliação dos parâmetros de produção para otimização
microestrutural de pastilhas de dióxido de urânio (UO₂)**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

JOÃO PAULO MENDES ANTENOR

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

Orientador:
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

São Paulo
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

ANTENOR, J. P. M. ***Avaliação dos Parâmetros de Produção para Otimização Microestrutural de Pastilhas de Dióxido de Urânio (UO₂)***. 2023. 102 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Antenor, João Paulo Mendes
Avaliação dos Parâmetros de Produção para Otimização
Microestrutural de Pastilhas de Dióxido de Urânio (UO₂) / João
Paulo Mendes Antenor; orientador Humberto Gracher Riella. --
São Paulo, 2023.
102 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. combustível nuclear. 2. pastilha de UO₂. 3. pó de U₃O₈.
4. sinterização. I. Riella, Humberto Gracher, orient. II.
Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: João Paulo Mendes Antenor

Título: Avaliação dos Parâmetros de Produção para Otimização Microestrutural de Pastilhas de Dióxido de Urânio (UO₂).

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Data: 09/08/2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Fernando Soares Lameiras

Instituição: CDTN

Julgamento: Aprovado

Prof^a. Dra. Claudia Terezinha Kniess

Instituição: UNIFESP

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, João Antenor e Maria de Lourdes Antenor, pelo carinho, pela dedicação incondicional e pelo investimento na minha formação e nos meus sonhos.

Ao meu irmão, Lucas Antenor, pela amizade e camaradagem que muito me ajudaram a suportar e superar diversos desafios da vida.

À minha companheira, Fabiana Oliveira, pela confiança, cumplicidade e paciência nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador, Professor Doutor Humberto Riella, pelo tempo e atenção dedicados à minha formação e ao andamento deste trabalho.

À Gerente do CECON, a Professora Doutora Elita Urano pela confiança, pela forma cordial com que fui recebido no IPEN e por todo apoio de ordem gerencial e logística dedicado ao bom andamento do trabalho.

Ao Professor Doutor Michelangelo Durazzo pelas calorosas discussões técnicas que muito enriqueceram este trabalho.

À Sra. Cristina Oscrovani pela amizade, pelo carinho e pelo constante apoio nas atividades administrativas concernentes a este trabalho.

Aos Eng. Gilberto Marcondes e ao técnico Reinaldo Costa, pela amizade e pelo apoio na dilatométrica e no tratamento das micrografias.

Aos técnicos Jorge dos Santos, Raimundo da Silva e João Batista pelo companheirismo e pelo apoio na condução de parcela significativa do processamento experimental.

Ao Professor Doutor Rafael Garcia pelas aulas de difração de raios X, bem como pelo apoio na interpretação e tratamento de dados de DRX.

Ao Eng. Ricardo Ianeli pela amizade e pelas brilhantes ideias concedidas à solução dos mais diversos desafios técnicos encontrados durante a condução deste trabalho.

À Marinha do Brasil pelo investimento na minha carreira e pela oportunidade de desenvolver este curso de mestrado. Em especial à Diretoria de Desenvolvimento Nuclear da Marinha (DDNM), organização à qual dediquei a maior parte da minha carreira, e ao Centro de Coordenação de Estudos da Marinha em São Paulo pelo zelo com que gerencia a formação de profissionais especializados para a Força Naval.

Aos profissionais do Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT) do Centro Industrial Nuclear de ARAMAR (CINA), em especial à Sra. Selma Luiza Batochio e à Sra. Ieda Silva, sem as quais não seria possível desenvolver este trabalho.

À minha filha, Ísis Antenor, por suportar o tempo de atenção negligenciado em favor da condução do escopo deste curso de mestrado.

RESUMO

ANTENOR, J. P. M. *Avaliação dos Parâmetros de Produção para Otimização Microestrutural de Pastilhas de Dióxido de Urânio (UO₂)*. 2023. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O controle da porosidade e do tamanho de grão é necessário para melhorar o desempenho de pastilhas combustíveis, especificamente na capacidade de reter produtos de fissão. Com o objetivo de otimizar a microestrutura de combustível sem o uso de aditivos de sinterização, pastilhas de UO₂ foram sinterizadas por 3 h e 4 h a 1500 °C, 1600 °C e 1700 °C.. Não foram observadas variações significativas na porosidade. O maior tamanho de grão médio medido é observado na faixa de 1700 °C por 4 h, estabelecendo essa condição como ótima. Tal condição foi empregada em pastilhas com razão O/U 2,15 e 2,26 e também em pastilhas oriundas de misturas de UO₂ com pós de U₃O₈ obtidos pela oxidação do UO₂ a 400°C (U₃O₈ verde) e a 1300°C (U₃O₈ queimado) ao ar. A finalidade é avaliar o efeito destas condições no desenvolvimento da microestrutura no processo de sinterização.

A adição de U₃O₈ na proporção de 10% não resultou em incrementos no tamanho de grão. Essa observação foi aplicável tanto ao U₃O₈ verde quanto ao U₃O₈ queimado. Apesar da diferença significativa de superfície específica dos dois pós, essa diferença não se influiu no tamanho final dos grãos. Em ambas as misturas, foram obtidos tamanho médio de grão e distribuição de tamanhos de grão compatíveis.

Os resultados indicam que a estequiometria afetou o desenvolvimento da microestrutura, promovendo o crescimento dos grãos mesmo em atmosfera redutora. Uma relação O/U de 2,26 resultou em um tamanho médio de grão de 12,4 µm, enquanto uma relação O/U de 2,15, levou a 8,0 µm. Portanto, a sinterização de UO₂ com uma relação O/U de 2,26, possivelmente devido à disposição homogênea do U₃O₈ em sua estrutura e à hiperestequiometria, resultou no resultado experimental mais promissor obtido neste trabalho. O tamanho de grão alcançado foi superior ao valor mínimo aceitável em termos industriais para pastilhas de UO₂ pura, sem a utilização de aditivos de sinterização.

Palavras-chave: sinterização, pastilha de UO₂, pó de U₃O₈, combustível nuclear.

ABSTRACT

ANTENOR, J. P. M. *Evaluation of Production Parameters for Microstructural Optimization of Uranium Dioxide (UO₂) Pellets. 2023.* Dissertation (Master in Nuclear Technology) – Institute of Nuclear Energy Research – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Control of porosity and grain size is necessary to enhance the fuel pellet's performance, specifically the ability to retain fission products. To optimize the microstructure of fuel without the use of sintering additives, UO₂ pellets were sintered for 3 hours and 4 hours at temperatures of 1500°C, 1600°C, and 1700°C. No significant variations in porosity were observed. The largest average grain size was measured in the 1700°C for 4-hour range, establishing this condition as optimal. This condition was applied to pellets with O/U ratios of 2,15 and 2,26, as well as pellets made from mixtures of UO₂ with U₃O₈ powders obtained by oxidizing UO₂ at 400°C (green U₃O₈) and 1300°C (sintered U₃O₈) in air. The purpose is to evaluate the effect of these conditions on the development of the microstructure during the sintering process.

The addition of 10% U₃O₈ did not result in grain size increments. This observation applies to both green and sintered U₃O₈. Despite the significant difference in specific surface area between the two powders, this difference did not influence the final grain size. Both mixtures yielded compatible average grain sizes and grain size distributions.

The results indicate that stoichiometry affected the development of the microstructure, promoting grain growth even in a reducing atmosphere. A O/U ratio of 2.26 resulted in an average grain size of 12.4 μm, while a O/U ratio of 2.15 led to 8.0 μm. Therefore, the sintering of UO₂ with a O/U ratio of 2.26, possibly due to the homogeneous arrangement of U₃O₈ within its structure and hyperstoichiometry, yielded the best experimental result in this work. The achieved grain size exceeded the minimum acceptable value in industrial terms for pure UO₂ pellets without the use of sintering additives.

Keywords: sinterization, UO₂ pellet, U₃O₈ powder, nuclear fuel.

TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Caracterização do pó pela INB..... | 25 |
| Tabela 2: Misturas de UO ₂ , ADS e U ₃ O ₈ para fabricação de pastilhas..... | 29 |
| Tabela 3: Condições de sinterização da Fase 1..... | 29 |
| Tabela 4: densidade geométrica das pastilhas verdes e parâmetros de compactação..... | 42 |
| Tabela 5: Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas (Fase 1)..... | 45 |
| Tabela 6: Porosidade conforme parâmetros de sinterização (Fase 1)..... | 48 |
| Tabela 7: Relação tamanho de Grão e condições de sinterização (Fase 1)..... | 50 |
| Tabela 8: Intercepto médio calculado com software Quantikov (Fase 1)..... | 54 |
| Tabela 9: Sumário de resultados de caracterização de pastilhas na Fase 1..... | 55 |
| Tabela 10: Cálculo da densidade verde das pastilhas da Fase 2..... | 59 |
| Tabela 11: Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas na Fase 2..... | 62 |
| Tabela 12: Porosidade conforme composição da pastilha (Fase 2)..... | 64 |
| Tabela 13: Tamanho de grão das amostras na Fase 2..... | 64 |
| Tabela 14: Intercepto médio calculado com o software Quantikov (Fase 2)..... | 67 |

FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Diagrama de Fases U-O..... | 7 |
| Figura 2: Célula unitária do UO ₂ | 8 |
| Figura 3: Representação esquemática de uma vareta combustível..... | 9 |
| Figura 4: Volume da pastilha em função do burn-up..... | 10 |
| Figura 5: Representação esquemática do processo de compactação..... | 13 |
| Figura 6: Representação gráfica dos estágios de sinterização..... | 14 |
| Figura 7: Defeito de Frankel..... | 17 |
| Figura 8: Tamanho de grão e geração de lacunas em função de aditivos..... | 18 |
| Figura 9: Liberação de gases de fissão (fractional burst release) em função do tamanho de grão..... | 19 |
| Figura 10: Disposição esquemática das etapas do trabalho..... | 22 |
| Figura 11: Fotografia de matriz de compactação e pastilha compactada..... | 31 |
| Figura 12: Ilustração Esquemática de um dilatômetro..... | 33 |
| Figura 13: Representação esquemática das regiões de coleta de micrografias para análise de porosidade..... | 35 |
| Figura 14: Imagem ilustrativa do processo de segmentação..... | 36 |
| Figura 15: Exemplos de aspecto superficial obtidos em ataques térmicos..... | 37 |
| Figura 16: Representação esquemática das regiões de coleta de micrografias para avaliação do tamanho de grão..... | 38 |
| Figura 17: Difratoograma para identificação e quantificação das fases presentes no pó de UO ₂ com O/U 2,26..... | 40 |
| Figura 18: Comparação da amostra com a referência de U ₃ O ₈ (PDF – 73-2342)..... | 41 |
| Figura 19: Aspecto microestrutural do pó de UO ₂ analisado por MEV..... | 41 |
| Figura 20: Curvas de dilatométrica para Fase 1..... | 44 |
| Figura 21: Micrografias ilustrando aspecto típico da morfologia de poros ao longo dos diferentes parâmetros de sinterização..... | 47 |
| Figura 22: Porosidade..... | 49 |
| Figura 23: Distribuição de tamanho de poros de pastilha sinterizada a 1700°C por 4 horas..... | 49 |
| Figura 24: Micrografia das amostras atacadas termicamente na Fase 1..... | 51 |
| Figura 25: Tamanho de grão médio em função da temperatura e do tempo de sinterização..... | 52 |
| Figura 26: Distribuição das classes de tamanho de grão para cada condição de sinterização da Fase 1..... | 53 |
| Figura 27: Frequência das classes de Saltykov para as diferentes condições de processamento da Fase 1..... | 54 |
| Figura 28: Difratoograma para identificação e quantificação das fases presentes (Fase 2)..... | 56 |
| Figura 29: Aspecto microestrutural dos pós de U ₃ O ₈ analisados por MEV..... | 58 |
| Figura 30: Curvas de Sinterização para amostras sinterizadas com adição de U ₃ O ₈ comparadas com pastilha não aditivada..... | 60 |
| Figura 31: Comparação das curvas de sinterização para O/U 2,15 e 2,26..... | 61 |
| Figura 32: Micrografias ilustrando aspecto típico da morfologia de poros das amostras aditivadas com U ₃ O ₈ | 63 |
| Figura 33: Micrografias ilustrativas da microestrutura das pastilhas na Fase 2..... | 65 |
| Figura 34: Distribuição de tamanho de grão (Fase 2)..... | 66 |
| Figura 35: Frequência das classes de Saltykov de tamanho de grão para as diferentes composições (Fase 2)..... | 67 |

Figura 36: Exemplo de influência de aglomerado de poros em crescimento de grão.....68

EQUAÇÕES

| | |
|---|----|
| Equação 1: Reação de Fissão Nuclear..... | 6 |
| Equação 2: Formação do TCAU..... | 11 |
| Equação 3: Redução do TCAU a UO ₃ | 12 |
| Equação 4: Redução do UO ₃ a UO ₂ | 12 |
| Equação 5: Determinação da razão O/U por polarografia..... | 26 |
| Equação 6: Determinação da densidade pelo método de Arquimedes..... | 34 |

Lista de Siglas e Abreviaturas

| | |
|------------------|---|
| ADS | Distearato de alumínio |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| B.E.T. Teller | Método de B.E.T. Nomeado pelas primeiras letras dos autores Brunauer, Emmett, |
| CECON | Centro do Combustível Nuclear |
| CIF | <i>Crystallographic Information File</i> |
| CINA | Centro Industrial Nuclear de ARAMAR |
| CQ | Controle da qualidade |
| DRX | Difração de Raios X |
| DT | Densidade Teórica |
| eV | Eletron-volt |
| FGR | <i>Fission gas release</i> |
| Gwd/t U | Gigawatt dia/ tonelada de urânio |
| H/D | Altura/Diâmetro |
| INB | Indústrias Nucleares do Brasil |
| IPEN | Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares |
| LVDT | <i>Linear Variable Differential Transducer</i> |
| MeV | Megaelétron-volt |
| MEV | Microscópio eletrônico de varredura |
| O/U | Oxigênio/urânio |
| PCI | <i>Pellet clad interaction</i> |
| PDF | <i>Powder diffraction file</i> |
| PWR | <i>Pressurized water reactor</i> – Reator a água pressurizada |
| TCAU | Tricarbonato de amônio e uranila |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 OBJETIVO..... | 5 |
| 2.1 Objetivos Específicos..... | 5 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 3.1 Combustível Nuclear..... | 5 |
| 3.2 Pastilha Combustível..... | 6 |
| 3.2.1 Obtenção da pastilha combustível..... | 11 |
| 3.2.2 Sinterização..... | 12 |
| 3.3 Microestrutura da Pastilha Combustível..... | 14 |
| 3.3.1 Interação entre poros e contorno de grão:..... | 15 |
| 3.3.2 Atmosfera..... | 15 |
| 3.3.3 Estequiometria..... | 16 |
| 3.3.4 Influência de aditivos na microestrutura das pastilhas de UO ₂ | 17 |
| 3.3.5 Uso de U ₃ O ₈ como ferramenta para otimização microestrutural de pastilhas de UO ₂ | 19 |
| 4 MATERIAIS e MÉTODOS..... | 21 |
| 4.1 Materiais Utilizados..... | 24 |
| 4.2 Caracterização do pó..... | 24 |
| 4.2.1 Relação O/U..... | 26 |
| 4.2.2 Identificação das fases presentes..... | 26 |
| 4.2.3 Morfologia..... | 27 |
| 4.2.4 Área de superfície específica..... | 27 |
| 4.3 Obtenção do U ₃ O ₈ | 27 |
| 4.4 Obtenção das Misturas..... | 28 |
| 4.5 Planejamento experimental..... | 29 |
| 4.6 Obtenção e caracterização das pastilhas verdes..... | 30 |
| 4.6.1 Compactação de pastilhas..... | 30 |
| 4.6.2 Determinação da densidade verde..... | 32 |
| 4.7 Sinterização..... | 32 |
| 4.8 Caracterização das pastilhas sinterizadas..... | 34 |
| 4.8.1 Densidade das Pastilhas Sinterizadas..... | 34 |
| 4.8.2 Porosidade..... | 34 |
| 4.8.3 Tamanho de grão..... | 36 |
| 4.8.4 Método de Saltykov..... | 38 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 39 |
| 5.1 Fase 1..... | 39 |
| 5.1.1 Caracterização do pó de UO ₂ | 39 |
| 5.1.2 Densidade verde..... | 42 |
| 5.1.3 Sinterização..... | 42 |
| 5.1.4 Densidade das pastilhas sinterizadas..... | 45 |
| 5.1.5 Porosidade..... | 46 |
| 5.1.6 Tamanho de grão..... | 50 |
| 5.1.7 Definição de melhor condição..... | 54 |
| 5.2 Fase 2..... | 55 |
| 5.2.1 Caracterização dos pós..... | 55 |
| 5.2.2 Densidade Verde..... | 59 |

| | |
|---|----|
| 5.2.3 Sinterização..... | 59 |
| 5.2.4 Densidade das pastilhas sinterizadas..... | 61 |
| 5.2.5 Porosidade..... | 62 |
| 5.2.6 Tamanho de Grão..... | 64 |
| 5.2.7 Método de Saltykov..... | 66 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 69 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 71 |
| ANEXOS..... | 80 |

1 INTRODUÇÃO

Devido às mudanças climáticas, a necessidade de produzir grandes quantidades de energia evitando danos ao meio ambiente que ocorrem com a geração de dióxido de carbono (CO_2) é cada vez maior. A energia nuclear é uma tecnologia totalmente desenvolvida que pode ser usada de forma confiável como fonte de energia limpa sob demanda. Uma usina nuclear é uma usina térmica na qual um reator nuclear é uma fonte de calor que é usada para produzir vapor, que move uma turbina conectada a um gerador para produzir eletricidade ^{/1/}. Desde a descoberta e publicação da fissão nuclear em 1939 ^{/2/}, este fenômeno continua impactando significativamente a sociedade. Grandes desafios e soluções eventualmente levaram ao controle de uma potencial força destrutiva e agora é usada para gerar energia por meio de uma das fontes mais intensas que a humanidade dispõe. Nos últimos 70 anos, a ciência nuclear e a engenharia evoluíram a partir de experimentos com instrumentos de protótipo para construir grandes reatores nucleares seguros, ecologicamente corretos e economicamente viáveis com base no isótopo físsil de ocorrência natural: o ^{235}U .

O ^{235}U é empregado como combustível primário na indústria nuclear na forma de dióxido de urânio (UO_2). Este combustível pode suportar um complexo ambiente em condições termomecânicas extremamente severas sob irradiação. A reação de fissão pode criar muitos produtos diferentes, como vários óxidos, bolhas de gás, precipitados metálicos e soluções sólidas que podem ser identificados na matriz de combustível ^{/3/}.

Os combustíveis usados em reator de potência para geração de energia elétrica de maior sucesso até o momento têm sido os combustíveis óxidos. Em 2022, havia 411 reatores nucleares comerciais operando em todo o mundo, e todos eles usam combustíveis óxidos ^{/4/}. A forma de óxido representa vantagens significativas: estabilidade química e a existência de uma única fase em uma faixa de composição relativamente ampla e em um amplo regime de temperatura. Combustíveis óxidos também são eficazes na retenção de produtos de fissão ^{/5,6/}.

Em reatores tipo *Pressurized Water Reactor* (PWR), o UO_2 é empregado na forma de pastilhas contidas em varetas de Zircaloy. O Zircaloy é uma liga de zircônio que apresenta uma combinação favorável de resistência mecânica e a corrosão com baixa seção de choque para nêutrons térmicos, o que permite um fluxo neutrônico adequado para a manutenção da taxa de fissão no núcleo durante a operação ^{/7/}.

Apesar das características aqui elencadas, a saber, estabilidade química e microestrutural, capacidade de suportar ambientes agressivos e capacidade de reter produtos de fissão, deve-se levar

em conta a principal desvantagem do presente sistema UO_2 -Zircaloy, que é a baixa condutividade térmica dos combustíveis UO_2 , que ainda diminui com a oxidação, aumentando as temperaturas e a exposição à radiação. Assim, a elevação da condutividade térmica do combustível é necessária. A adição de materiais de alta condutividade térmica à pastilha combustível de UO_2 vem sendo estudada ^{/8/}.

O desempenho de pastilhas cerâmicas combustíveis de UO_2 está limitado, principalmente, pela liberação dos gases de fissão (FGR, *fission gas release*) oriundos da reação de fissão nuclear do isótopo ^{235}U . Um combustível com maior capacidade de reter esses gases na matriz do UO_2 proporciona uma diminuição da pressão interna da vareta ao final do ciclo de vida do combustível nuclear, o que implica em melhora na segurança e nas margens operacionais. Ademais, o desempenho do combustível também é influenciado por outros fatores, tais quais interações química e mecânica entre a pastilha e o revestimento (PCI, *pellet-clad interaction*), resultantes dos produtos de fissão e pela expansão da pastilha durante a operação do reator, respectivamente ^{/9/}. Portanto, é premente a necessidade de produzir um combustível que retenha os gases de fissão e que possua maior plasticidade a fim de mitigar esses efeitos nocivos, objetivando o aumento do rendimento e da segurança operacional em elevadas taxas de queima (*high burn-up*) ($> 60 \text{ GWd/t U}$; giga watt dia por tonelada de urânio).

A microestrutura de um material policristalino tem grande influência nas propriedades, tais como, resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica, transmissão ótica e susceptibilidade magnética. A microestrutura resulta do processo e dos parâmetros utilizados na fabricação do material. UO_2 é fabricado na forma de pastilhas por compactação e sinterização. Portanto, a estrutura (tamanho e forma) de grãos e poros têm forte influência sobre o mecanismo de interação da pastilha com o revestimento. A redução do tamanho de grão contribui para maior liberação de produtos de fissão, enquanto o aumento, reduz a plasticidade do combustível. Devido a isso, a microestrutura do combustível deve ser controlada por meio dos parâmetros de produção, a saber, propriedades físicas e químicas dos pós de UO_2 , densidade da pastilha verde, parâmetros de sinterização e tipos de formadores de poros, U_3O_8 calcinado ou verde.

A densidade, porosidade e estrutura do grão são as principais propriedades que influenciam o desempenho do combustível no reator. Sua compreensão e controle são fatores cruciais no preparo do combustível para reatores nucleares ou investigação de opções de descarte para o combustível queimado. Foi reconhecido que as propriedades termofísicas do combustível nuclear de UO_2 são muito afetadas pela densidade e o tamanho do grão do combustível. Aumentar a densidade e o

tamanho do grão melhora a condutividade térmica, por exemplo. Investigações estão continuamente em andamento para preparar as melhores cerâmicas para este uso^{/10-12/}.

Processos que envolvem sinterização, para densificação de materiais particulados se mostram complexos devido às particularidades de cada material. O polimorfismo e a hiperestequiometria são propriedades que devem ser consideradas no caso do UO_2 , na busca do equilíbrio desejado entre densificação e crescimento de grãos e poros. Com esta característica, o UO_2 , ainda que se mostre complexo sob o ponto de vista de entendimento de seus processos, permite ampla margem de manipulação dos parâmetros de processo de sinterização. Esta afirmação baseia-se na possibilidade de alteração da concentração de defeitos, podendo aumentar ou diminuir a difusividade catiônica e, conseqüentemente, interferir na cinética de densificação e crescimento, forma de grãos ou poros. Ressalta-se que o processo de sinterização consiste no transporte de átomos através dos contatos entre as partículas. Este transporte ocorre pelos mecanismos de difusão de superfície, difusão em volume e difusão em contorno de grãos. Estes mecanismos podem ser alterados adicionando uma segunda fase, que se pode considerar dopantes ou U_3O_8 ^{/13/}.

Assim, muitos esforços estão sendo realizados buscando-se aumentar o tamanho de grão de pastilhas de UO_2 . O tamanho médio de grão pode ser modificado em pastilhas de UO_2 obtidas pela tecnologia do pó, alterando-se as condições de sinterização ou se acondicionando aditivos aos pós de UO_2 antes da etapa de prensagem^{/14 e 15/}. Alguns compostos são investigados como aditivos para alterar o tamanho de grão no UO_2 , tais como, SiO_2 , TiO_2 , AlOOH , Nb_2O_5 , Al_2O_3 ^{/16 e 17/}.

Apesar dos bons resultados obtidos, o uso de aditivos tem criado controvérsias entre os pesquisadores e fabricantes de combustíveis, uma vez que estas adições podem alterar propriedades importantes do combustível durante sua operação no reator. No caso do aumento do tamanho de grão da pastilha de UO_2 , por exemplo, com o objetivo de reter mais gases de fissão no interior da pastilha de combustível, estudos mostram que o aditivo remanescente na pastilha após a sinterização pode influenciar adversamente no aumento da difusividade dos gases de fissão^{/17/}. Pesquisadores mostraram efeitos diferenciados de vários aditivos tanto na densificação do combustível quanto no crescimento de grãos. São correlacionados cada um dos aditivos aos mecanismos envolvidos na melhora ou inibição da densificação e crescimento de grãos, mas nada é mencionado sobre aumento da difusividade dos produtos de fissão na pastilha combustível sob operação do reator^{/18/}.

Assim, o desenvolvimento de metodologias para melhora da microestrutura que empreguem o U_3O_8 em vez de aditivos se mostra relevante.

Finalmente, deve-se ressaltar que muitas propriedades básicas das pastilhas de UO_2 , tais como, condutividade térmica, constante elástica, resistência mecânica e fluência dependem tanto da densidade quanto da distribuição de poros e grãos. As especificações microestruturais das pastilhas de UO_2 baseiam-se no compromisso entre altas densidades, que não permitem acomodação dos produtos de fissão, e porosidade controlada para compensar o inchamento da matriz ^{/19-21/}.

Estudos foram realizados há cerca de 60 anos, para entender a evolução microestrutural do combustível de dióxido de urânio sinterizado (UO_2) comumente usado em reatores nucleares de água pressurizada (PWRs). Alguns desses estudos abordaram particularmente seu comportamento durante transientes de potência, onde temperaturas da ordem de 1700 °C ou até superiores podem ser atingidas na parte central das pastilhas ^{/22-26/}. Sob tais condições, as pastilhas sofrem uma deformação viscoplástica impulsionada por mecanismos de fluência. Esses mecanismos foram estudados principalmente usando por meio de ensaios de fluência por compressão em altas temperaturas ^{/24,27-29/}. Esses estudos mostraram que o comportamento mecânico macroscópico do UO_2 é significativamente influenciado pelas condições de deformação (temperatura ^{/30/}, taxa de deformação ^{/23,31-32/}, etc.) e também pela microestrutura inicial da pastilha cerâmica, como tamanho de grão e composição ^{/29,33-34/}.

A forma e distribuição de poros são características que dependem do processo de fabricação e aditivos. Não existe uma especificação definida para a porosidade, mas existem estudos que mostram o efeito da porosidade e indicam qual seria a estrutura mais adequada. Os ensaios de ressintetização fornecem dados sobre a estabilidade da estrutura interna da pastilha de UO_2 . As porosidades abertas e fechadas podem ser ajustadas independentemente dentro de uma faixa. O tamanho médio do grão na microestrutura da pastilha de UO_2 normalmente é especificado dentro de uma faixa aceitável. A diminuição do tamanho de grão aumenta a plasticidade do material, enquanto que o contrário conduz a uma redução da taxa de fluência levando à instabilidade dimensional.

Normalmente a microestrutura de pastilhas de UO_2 apresenta um tamanho médio de grãos em torno de 9,5 μm , um diâmetro médio de poros próximo a 3 μm e 95% da densidade teórica (DT)^{/11/}. Esse valor de tamanho de grão se aproxima do mínimo aceitável por especificação ^{/12/}. Assim, é possível que seja gerado retrabalho pelo não atingimento do requisito. Ademais, do ponto de vista de longevidade do combustível, este pequeno tamanho de grão compromete a operação em elevadas taxas de queima, por ser menos adequado para a retenção de gases de fissão e consequente manutenção da pressão interna da vareta combustível.

2 OBJETIVO

Este trabalho objetiva analisar a evolução microestrutural, isto é, tamanho e morfologia de grãos e poros, além da densificação de pastilhas de UO_2 puro e aditivadas com U_3O_8 “verde” (Calcinado a 400 °C) e U_3O_8 “queimado” (calcinado a 1300 °C) sob diferentes parâmetros de sinterização.

2.1 Objetivos Específicos

Fase 1

A Fase 1 tem como objetivo avaliar os efeitos das condições de sinterização, a saber, temperatura e tempo, no desenvolvimento da microestrutura, além de definir os parâmetros ótimos para a Fase 2.

Fase 2

A Fase 2 tem como objetivo a avaliação da influência da adição do U_3O_8 “verde” e do U_3O_8 “queimado” na microestrutura. Adicionalmente, nesta fase também é avaliado o efeito da estequiometria inicial do UO_2 no desenvolvimento microestrutural.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Combustível Nuclear

O combustível nuclear é o componente do reator onde é conduzida a reação de fissão. Tal reação viabilizou a concepção de reatores nucleares como fontes de energia. Este fenômeno, que compreende a alterações no núcleo do átomo, é possibilitado quando existe um desequilíbrio na composição nuclear em relação ao isótopo mais estável, ou seja, quando o núcleo é composto com quantidades de nêutrons diferentes da forma mais abundante e estável do elemento.

No elemento de interesse deste trabalho, o urânio, o isótopo em que a fissão é observada é o ^{235}U , cuja abundância relativa na natureza é de 0,72%, o que estabelece a necessidade de processos de enriquecimento para a viabilidade do emprego da fissão na geração de energia.

A referida reação pode ser descrita de maneira objetiva como a ruptura de um núcleo após bombardeamento por nêutrons, gerando núcleos menores e 2 ou 3 nêutrons, além de energia. Essa energia é oriunda da ligação dos componentes nucleares e é proporcional à diferença de massa entre os componentes iniciais e finais da reação ⁷. No caso do urânio, esta reação pode ser exemplificada pela Equação (1):



A energia gerada numa reação considerando a estequiometria acima é de 200 MeV, que é uma quantidade significativa dada a quantidade de material envolvida. Uma condição necessária para viabilizar esta reação é a energia do nêutron incidente. Ele deve estar na faixa de 0,025 eV para que haja compatibilidade com a seção de choque do ²³⁵U. Observa-se que os produtos de fissão podem variar amplamente ^{7/}.

Em virtude dos interesses tecnológicos a cerca da reação de fissão, diversas ações para sua descrição teórica e compreensão foram realizadas, após sua descoberta em 1939. Um modelo bem sucedido nesta tarefa é o da gota líquida. Este modelo considera que o núcleo se comporta como uma gota esférica decorrente do equilíbrio entre a repulsão eletrostática e a atração proveniente da tensão superficial ^{35/}. A captura de um nêutron ^{7/} adicionaria energia à gota e geraria oscilações em sua geometria. Com uma energia suficientemente elevada, a gota poderia assumir a forma de haltere e a repulsão entre as duas extremidades poderia forçar a ruptura da gota em duas menores.

O aspecto tecnológico de maior importância na fissão nuclear é a possibilidade de sua realização em cadeia de forma controlada. A reação em cadeia é deflagrada quando os nêutrons provenientes da fissão provocam outras fissões. Neste princípio se baseiam os reatores nucleares. O controle da intensidade e manutenção da reação em cadeia está relacionado ao balanço de nêutrons

^{7 e 36/}

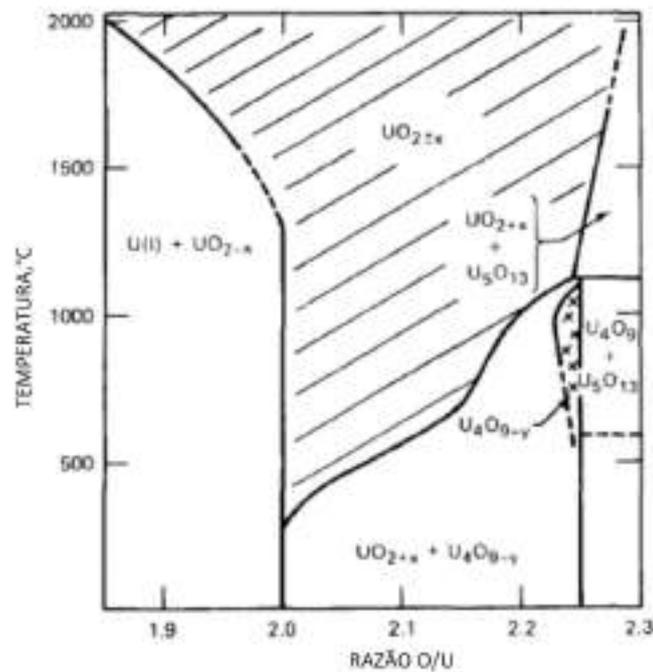
3.2 Pastilha combustível

O ²³⁵U é empregado largamente como combustível na forma de pastilhas de óxido de urânio, UO₂. Conforme mencionado anteriormente neste documento, em 2022, 411 reatores nucleares comerciais operavam no mundo usando combustíveis óxidos. Isso é justificado pelas características operacionais da pastilha de UO₂, que apresenta estabilidade química e uma única fase em faixas de

composição e temperatura relativamente amplas, além da eficácia deste óxido na retenção de produtos de fissão^{/5-6/}.

Comumente, a composição química de um combustível é representada pela relação O/U. Inclusive, esse parâmetro é convenientemente usado no diagrama de fase desses elementos conforme Figura 1:

Figura 1: Diagrama de Fases U-O.

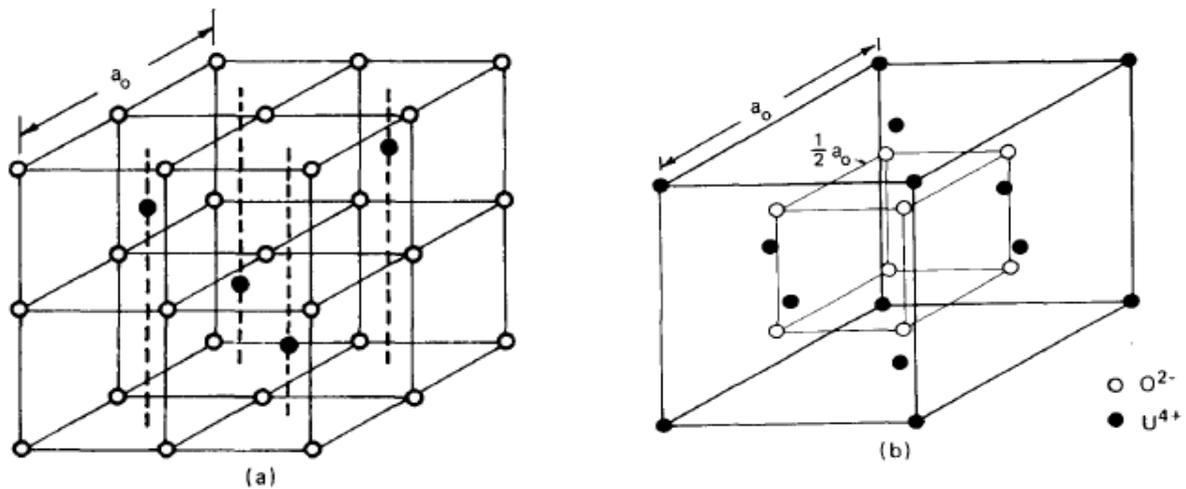


Adaptado de^{/37/}.

O diagrama permite observar que em um amplo campo de temperaturas na composição estequiométrica ($O/U = 2$) não há transições de fase.

A célula unitária da estrutura cristalina do UO_2 é do tipo fluorita. Esta estrutura se mantém estável em todas as temperaturas até o ponto de fusão. Ela consiste em íons O^{2-} , que se organizam em uma rede cúbica simples e íons U^{4+} , que, por sua vez, constituem uma sub-rede cúbica de face centrada. A Figura 2 ilustra a célula unitária tendo como referência a estrutura aniônica em (a) e a sub-rede catiônica em (b)^{/37/}

Figura 2: Célula unitária do UO_2 (a) Estrutura da sub-rede aniônica de O^{2-} e (b) estrutura da sub-rede catiônica de U^{4+} .



Adaptado de^{/37/}.

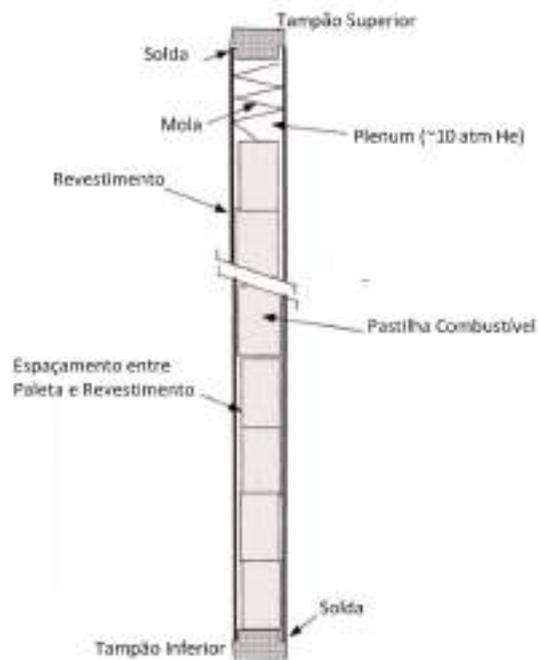
Uma característica que não deve ser ignorada quando lidando com UO_2 é a hiperestequiometria. Essa característica é definida pela capacidade desse óxido em manter sua estrutura cristalina quando desviado estequiométricamente para quantidades de átomos de oxigênio superiores a 2 por átomo de urânio. Os átomos excedentes ficam posicionados em interstícios localizados nas direções $[110]$ e $[111]$ da sub-rede cúbica formada pelos átomos de oxigênio. Em condição hiperestequiométrica, os átomos de U alteram o estado de valência de +4 para +5 ou +6, a fim de manter o equilíbrio do composto. Ressalta-se que essas alterações induzem redução no raio iônico do urânio, além de produzir defeitos na rede cristalina, ambos fatores que influenciam em processos difusivos e conseqüentemente na sinterização^{/38/}.

Ainda deve-se ressaltar a facilidade de formação de óxidos não estequiométricos, o que permite verificar a existência de pelo menos, as seguintes fases termodinamicamente estáveis, além do UO_2 : U_4O_9 , UO_3 e U_3O_8 . Existem outros óxidos possíveis quimicamente, mas considerados metaestáveis, são eles U_3O_7 e U_2O_5 ^{/39/}.

Durante a operação do reator, como conseqüência da fissão, gases como xenônio e criptônio são gerados. A liberação desses gases na vareta combustível eleva a pressão interna o que eventualmente pode levar à falha deste componente, liberando material fissil no circuito primário. Além disso, a presença desses gases na vareta altera a condução térmica do sistema como um todo. Desta forma a capacidade de reter os produtos de fissão no interior da pastilha, ou seja, impedindo que tais substâncias sejam transportadas para o espaço entre as pastilhas e o revestimento, é uma

característica que deve ser considerada no desenvolvimento de combustíveis, bem como no estudo para o estabelecimento de medidas para a melhoria de seu desempenho. A Figura 3 ilustra os componentes de uma vareta combustível:

Figura 3: Representação esquemática de uma vareta combustível.



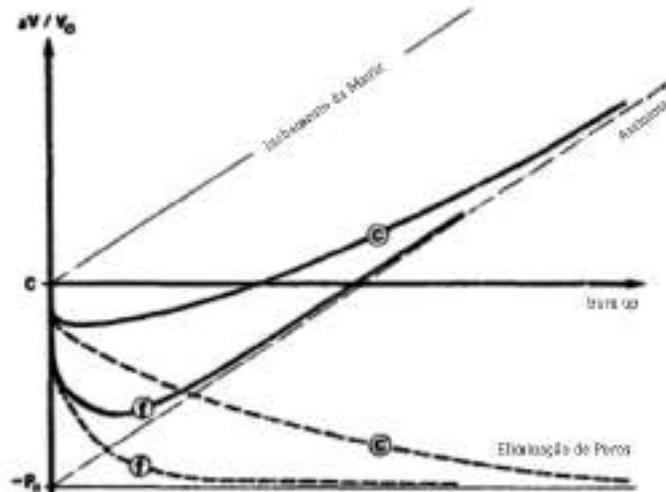
Adaptado de ^[37]

O desempenho do combustível também depende de fatores como a interação química e mecânica da pastilha com o revestimento, o que é denominado PCI, do inglês *Pellet-Clad Interaction*. O PCI ocorre quando a expansão da pastilha supera a expansão térmica da vareta levando ao contato entre esses dois componentes. Tal contato tem consequências no comportamento mecânico da vareta, podendo levar à falha desta.

O PCI é influenciado pelo tamanho e disposição dos poros. Durante a operação, devido à temperatura e consequente elevação das taxas de difusão, ocorre densificação com eliminação dos poros. Esse processo, se verificado isoladamente, resultaria na redução do volume da pastilha, o que atua de forma a compensar o inchamento da matriz decorrente da retenção de produtos de fissão. Ainda, conforme evidenciado na Figura 4, poros finos, tenderiam a uma redução de volume mais rápida ao longo do ciclo de operação, deslocando a ocorrência do PCI para condições de maior

queima (*burn-up*). Nesta figura, as curvas identificadas como “f” referem-se a porosidade fina, já as curvas marcadas com “c” representam uma condição de porosidade grossa.

Figura 4: Volume da pastilha em função do burn-up. Aumento de volume da pastilha ao longo da queima associado ao inchamento da matriz e eliminação de poros.



Adaptado de ^{/20/}.

Assim, esses dois fatores, liberação de produtos de fissão e PCI, são características fundamentais para o desempenho do combustível em elevados graus de queima (*high burn-up*) ^{/40/}

O controle desses fenômenos está relacionado à microestrutura da pastilha combustível ^{/40-41/}. A difusividade dos gases de fissão no interior do grão é menor que nos contornos. Assim, grãos maiores, que possuem relativamente menor razão superfície por volume, oferecem uma barreira mais eficaz na contenção desses gases, uma vez que o caminho percorrido na região de menor difusividade, o interior do grão (volume), seria maior que na região de maior difusividade, os contornos (superfície).

O inchamento do combustível, que leva ao PCI, se dá não só pela dilatação térmica durante a operação, mas também pela formação de bolhas de gases de fissão nos contornos e no interior do grão. Foi observado ^{/41/} que o inchamento como consequência de gases de fissão é menor em combustíveis com maior tamanho de grão, uma vez que a contribuição para a formação de bolhas nos contornos é menor.

3.2.1 Obtenção da pastilha combustível

A obtenção do combustível é realizada por meio do ciclo do combustível, que compreende a uma série de processos e atividades que encerram desde a mineração até a destinação de combustíveis irradiados.

As etapas que constituem o ciclo do combustível são a mineração, conversão, enriquecimento, reconversão, fabricação de pastilhas, fabricação do combustível e geração de energia ^{/11/}.

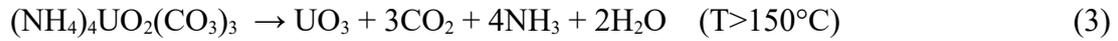
Simplificadamente, a mineração abrange as atividades de prospecção, extração e processamento do minério de urânio, encontrado na forma de uranita, euxenita, carnotita e outras. A uranita é processada por lixiviação, resultando em um licor, que é tratado em usina de beneficiamento, onde, após passar por processo químico, é convertido a diuranato de amônio, substância denominada *yellow cake*.

Cabe ressaltar que na natureza, a abundância do isótopo fissil do urânio, o ²³⁵U é de 0,72%, assim, no ciclo do combustível é necessário existir processo que promova o enriquecimento deste isótopo, ou seja, elevar proporcionalmente a quantidade dele no material. Esta necessidade é atendida pelo processo denominado enriquecimento isotópico. O enriquecimento isotópico, como realizado no Brasil, precisa que o elemento que se quer enriquecer esteja na forma de gás, por isso o *yellow cake* é convertido a hexafluoreto de urânio (UF₆). O UF₆ passa por processo de centrifugação em ultracentrífugas onde as moléculas de menor massa (formadas com ²³⁵U) são separadas das mais pesadas (formadas com ²³⁸U), de forma que ao final do processo se tenham dois produtos, um com baixa concentração de ²³⁵U, denominado empobrecido, e outro, com elevada concentração do referido isótopo, chamado de enriquecido.

A reconversão do gás UF₆ em sólido, ou seja, óxido de urânio, UO₂, pode ser realizada por via úmida ou seca. No Brasil, é utilizada a via seca por meio do tricarbonato de amônio e uranila, comumente referido como TCAU. Nesta via, O UF₆ é exposto a NH₃, CO₂ e água em vaso precipitador, de forma a gerar o TCAU conforme a seguinte estequiometria apresentada na Equação (2):



O TCAU então é filtrado, lavado e seco para que seja separado dos demais produtos da reação. Em forno de leito fluidizado o TCAU em pó gerado na etapa anterior é aquecido e submetido a H_2 para que seja reduzido a UO_2 , conforme Equações (3) e (4):



O UO_2 é então processado por piro-hidrólise para a remoção de fluoreto residual das etapas anteriores. Ainda, antes de ser manuseado fora de atmosfera controlada, o pó de UO_2 deve passar por um processo de oxidação parcial para atingir estequiometria de 2,10 a 2,17 a fim de evitar piroforicidade ^{/11/}, entretanto, é observado que operacionalmente são empregados pós na faixa de 2,08 a 2,30 ^{/12/}. Após este processo, é obtido o pó de UO_2 que será utilizado para a sinterização de pastilhas.

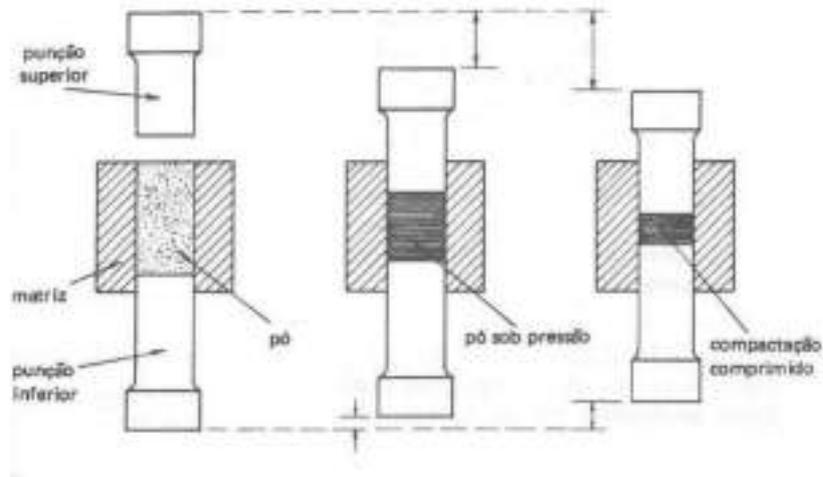
3.2.2 Sinterização

Conforme ^{/42/}, pode ser definida como o tratamento térmico que promove a união de partículas em uma estrutura coerente e predominantemente sólida por meio de eventos de transporte de massa que ocorrem frequentemente em escala atômica. E essa união promove aumento da resistência e redução da energia do sistema.

A sinterização é o processo pelo qual o pó de UO_2 , produzido conforme subitem 3.2.1 deste documento, é transformado em pastilha.

Em sua aplicação ao óxido de urânio, a sinterização, macroscopicamente, pode ser dividida em 2 grandes processos, a saber compactação e a sinterização propriamente dita, conforme ilustrado nas Figuras 5 e 6:

Figura 5: Representação esquemática do processo de compactação.



Adaptado de ^{/43/}.

A compactação é a disposição do pó na matriz que dará a este a geometria desejada de acordo com a aplicação, seguida de posterior aplicação de carga. Como resultado, obtêm-se a peça “verde”. No caso da pastilha combustível, é empregado comumente o termo “pastilha verde”.

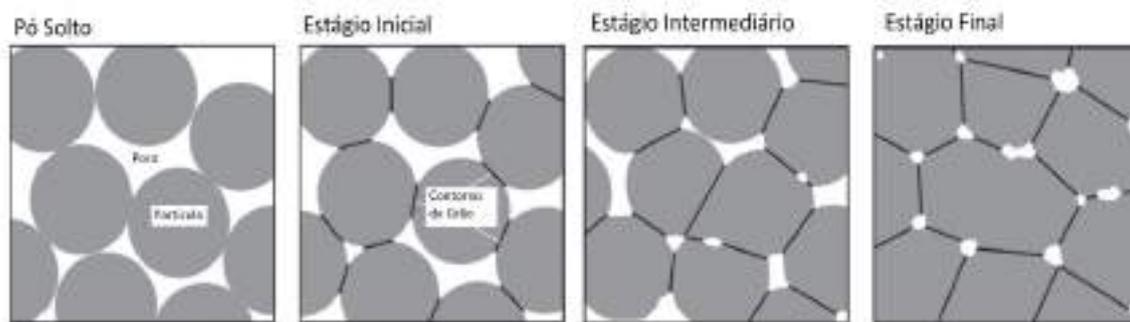
A pastilha verde, embora se mantenha íntegra do ponto de vista geométrico, ainda não atende requisitos de propriedade mecânica e microestrutura necessários à aplicação como combustível. Por isso, é necessário o segundo processo, a sinterização propriamente dita, que consiste no tratamento térmico a elevadas temperaturas.

Esta etapa é importante em virtude dos diversos fenômenos estruturais que ocorrem durante sua execução. Esses fenômenos correspondem aos seguintes estágios, conforme estabelecido por ^{/42/}:

- 1 – Formação de contatos, que é a interação entre as partículas decorrente de forças atômicas fracas, que as mantém unidas antes da sinterização;
- 2 – Empescoçamento, o estágio inicial em que os contatos se alargam sem que haja interação com contatos vizinhos;
- 3 – Arredondamento dos poros, estágio intermediário em que os pescoços entre as partículas crescem e interagem entre si dando origem a uma rede tubular de poros;
- e 4 – Fechamento dos poros, estágio final, onde a rede de poros é fechada formando poros de geometria esférica ou lenticular.

Observa-se que o avanço do processo de empescoçamento gera densificação, arredondamento dos poros e elevação da resistência mecânica do item. A Figura 6 ilustra as etapas aqui descritas:

Figura 6: Representação gráfica dos estágios de sinterização, assumindo partículas esféricas em uma estrutura solta inicialmente.



Adaptado de ^{/42/}.

Os mecanismos associados ao transporte de massa na sinterização são a evaporação/condensação, difusão de superfície, difusão volumétrica, difusão pelos contornos de grão e combinação destes ^{/44/}. No caso da sinterização em fase sólida, que é o que se aplica ao objeto deste estudo o transporte de massa acarreta a redução da superfície com o alargamento dos pescoços e a consequente redução de energia. Cabe acrescentar que a difusão é um fenômeno termicamente dependente, de forma que sua intensidade é favorecida a elevadas temperaturas ^{/45/}.

A densificação e as alterações microestruturais provenientes da temperatura, ou seja, o crescimento de grão, ocorrem de forma simultânea durante a sinterização. A força motriz de ambos os processos é a redução de energia de superfície ^{/10/}, conforme os mecanismos citados anteriormente.

3.3 Microestrutura da Pastilha Combustível

A sinterização desempenha um papel muito significativo na evolução da microestrutura de pastilhas combustíveis. Entretanto, deve-se observar que existem outros fatores que conjugados a este processo tem influência na microestrutura. Em ^{/10/} é apresentada de forma didática os diversos fenômenos que afetam a microestrutura de pastilhas de UO₂.

Assim como ocorre para a densificação, durante a sinterização, a força motriz para o crescimento de grão é a redução de energia de superfície. Isso se dá por diversos mecanismos de difusão atômica ^{/46, 47, 48, 49 e 50/}. A redução da superfície se materializa no crescimento dos grãos por coalescimento, ou seja, com um grão consumindo seus vizinhos e pelo empescoçamento e

densificação observados na sinterização. Ainda, a densificação pode ser observada pela substituição de interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido ^{/10/}.

3.3.1 Interação entre poros e contorno de grão

Durante a sinterização, os contornos de grão e a porosidade interagem conforme a microestrutura se desenvolve.

Os contornos podem arrastar os poros conforme avançam, o que promove a densificação, uma vez que os poros localizados em contornos têm condições mais favoráveis para contração que aqueles localizados no interior do grão. Essa maior tendência à contração está relacionada aos mecanismos de transportes que podem ocorrer durante o arraste dos poros pelos contornos. São estes: difusão em volume, difusão em superfície e evaporação-condensação ^{/10 e 47/}.

Alternativamente, poros localizados no interior do grão têm o efeito de promoção do crescimento de grão. Com poros no interior do grão, ocorre uma elevação da energia total do sistema devido à criação de superfície envolvida, entretanto, o crescimento do grão ocorre de forma facilitada por reduzir a área superficial total. Adicionalmente, cabe ressaltar que a eliminação do poro nesta condição possui um custo energético mais elevado que o crescimento do grão ^{/10 e 47/}.

Ainda, pode ocorrer o retardo do crescimento do grão devido ao ancoramento dos contornos por poros de baixa mobilidade. Neste caso, é observado o arqueamento dos contornos devido à interação com os poros. Em ^{/51/} é apontada a ocorrência deste mecanismo, mas dúvidas são lançadas quanto ao mecanismo associado à movimentação dos poros.

A mobilidade dos poros e dos contornos de grão pode ser controlada pelos parâmetros de processo, de forma a favorecer a densificação ou o crescimento de grão, respectivamente ^{/10/}. Assim, a estequiometria e o teor de impurezas do pó, a pressão de compactação, a temperatura e o tempo de patamar durante a sinterização e a atmosfera de sinterização são aspectos que podem ser tomados como variáveis no estudo da otimização da microestrutura.

3.3.2 Atmosfera

Em ^{/47 e 52/} são avaliados os efeitos da atmosfera na microestrutura. A sinterização é afetada pela presença de gases oxidantes na atmosfera do forno. Foi observado em ^{/52/} que em atmosferas oxidantes, a temperaturas relativamente baixas, foram obtidas pastilhas de UO_2 com densidades

elevadas. O mesmo autor verificou também que pastilhas com excesso de oxigênio introduzido por oxidação obtiveram densificação significativa, quando sinterizadas em argônio a 1400 °C, que é uma temperatura inferior à faixa tipicamente usada na indústria, onde pastilhas são sinterizadas em torno de 1700 °C. Em ^{/47/} é indicada a influência exercida pela atmosfera na concentração de lacunas iônicas.

3.3.3 Estequiometria

A estequiometria, ou seja, a razão O/U é uma característica que afeta a evolução microestrutural da pastilha durante a sinterização. Em ^{/38 e 52/} é mostrado que a estrutura cristalina do UO₂ pode comportar Oxigênio além do limite estequiométrico por solução sólida intersticial, conforme já abordado neste documento. O excesso de oxigênio promoveria maior difusividade do íon de urânio, o que proporcionaria maior sinterabilidade.

Em ^{/53/} é estabelecido que, considerando o mesmo grau de densificação, a energia de ativação é menor em atmosferas oxidantes que em redutoras. Isso se dá pelo equilíbrio entre a pastilha e a atmosfera, o que resultaria na elevação a quantidade de oxigênio na pastilha na condição oxidante.

Conforme ^{/54/}, o íon de menor difusividade, neste caso, o U, controla o processo de sinterização e o de maior difusividade, o O, o equilíbrio com a atmosfera. Isso implica que a condição estequiométrica inicial pouco afetaria a sinterização, por que ela seria alterada durante o processo por influência da atmosfera.

Ainda, os defeitos cristalinos de maior frequência em UO_{2+x} seriam o oxigênio intersticial e lacunas de urânio, enquanto que em UO_{2-x}, seria o inverso, ou seja, urânio intersticial e lacunas de oxigênio. Sendo a difusividade do O superior à do U, conforme já mencionado, e ambas estariam relacionadas a razão O/U, processos dependentes de difusão seriam influenciados pela estequiometria. Assim, o crescimento de grãos seria dependente do desvio estequiométrico ^{/54, 55, e 56/}. Durante a sinterização em atmosfera redutora, a partir de 600°C o UO_{2+x} é completamente reduzido a UO₂, mas a estequiometria é conservada quando a sinterização é conduzida sob fluxo de CO₂. Assim, o efeito da hiperestequiometria na difusividade do U é observado em condições oxidantes, que permitam maior quantidade de íons de oxigênio na estrutura da pastilha ^{/46, 47, 56, 57 e 58/}.

Foi observado em ^{/15/} o crescimento do tamanho de grão com o aumento da pressão de oxigênio no processo de oxidação. Em ^{/59/} o efeito da atmosfera é observado considerando diferentes composições desta. Em atmosferas redutoras, como vácuo, Argônio e Ar-8%H₂, ao final da

sinterização, as pastilhas apresentaram razão O/U igual a 2,0, ao passo que nas atmosferas oxidantes empregadas, a saber N_2 , N_2 com O_2 e CO_2 , as estequiometrias variaram de 2,05 a 2,10. Também foi verificado melhoria da sinterabilidade nas condições oxidantes, o que corrobora com o efeito da estequiometria na difusividade do U.

3.3.4 Influência de aditivos na microestrutura das pastilhas de UO_2

Conforme estabelecido previamente, o controle da microestrutura da pastilha é essencial para que seja possível atender aos requisitos de desempenho necessários à operação do reator. Além disso, a melhoria dos parâmetros de desempenho seria obtida pela manipulação e otimização da microestrutura. Uma das formas de se modificar a microestrutura desenvolvida durante a sinterização é o emprego de aditivos.

A cinética de crescimento de grãos é dependente da difusão do urânio, na rede cristalina do UO_2 , e esta por sua vez é proporcional à abundância de lacunas, uma vez que o movimento de um átomo da rede pode ser descrito pela troca de posição entre este e uma lacuna ^{60/}.

Em sólidos iônicos, defeitos na rede cristalina devem ser compensados a fim de manter o equilíbrio eletrônico do sistema. Assim, a formação de lacunas na sub-rede catiônica pode ser induzida pela introdução de cátions nos interstícios, caracterizando o que é chamado de defeito de Frankel. Dessa forma, a solubilização de cátions promove a formação de lacunas de carga negativa na rede catiônica, conforme ilustrado na Figura 7 ^{61/}.

Figura 7: Defeito de Frankel.

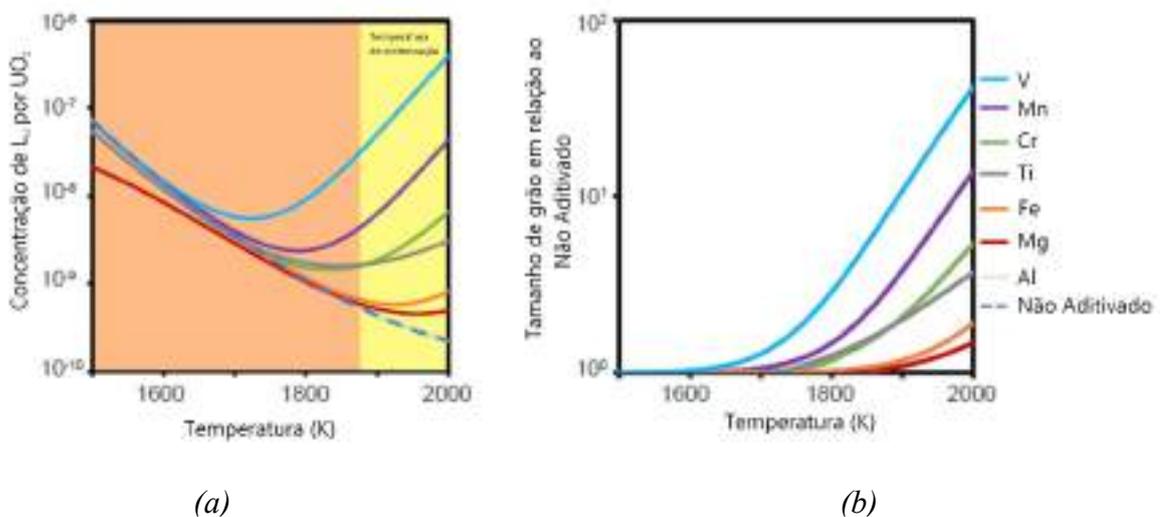


Adaptado de ^{61/}.

Em ^{60/} é relacionado de forma quantitativa, por meio de simulações apoiadas em relações empíricas, a geração de defeitos carregados, incluindo lacunas, com a solubilização de cátions de

elementos como Ti, V, Cr e Mg advindos de dopantes óxidos. O mesmo trabalho ainda apresenta a influência da concentração de lacunas (e consequentemente dos aditivos) no tamanho de grão. A Figura 8 mostra dados obtidos no referido trabalho e permite perceber a elevação do tamanho de grão provocado pelos aditivos em comparação com o combustível não aditivado. Em (a) é mostrada a comparação da concentração de lacunas de carga -4 na sub-rede do urânio em UO_2 aditivado com diferentes elementos ao longo de diferentes temperaturas e considerando sinterização com pressão parcial de O_2 de 10^{-10} atm. Em (b), a elevação do tamanho de grão em relação ao UO_2 sem aditivos assumindo crescimento de grão por difusão como mecanismo preponderante.

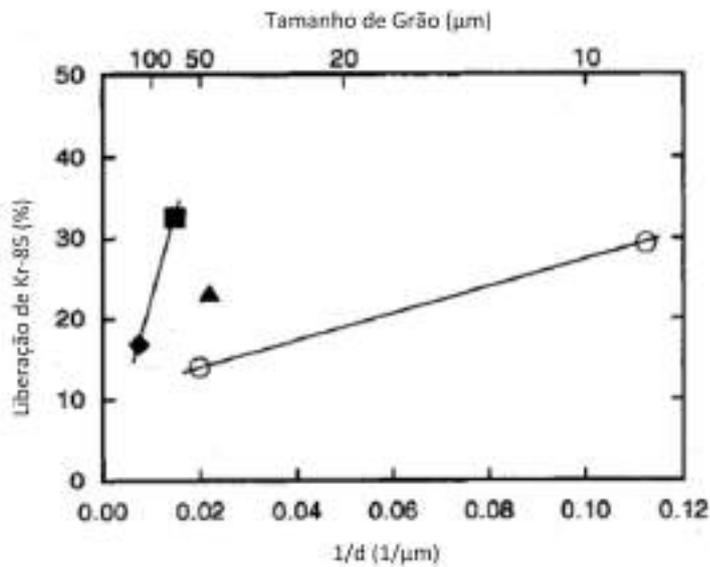
Figura 8: Tamanho de grão e geração de lacunas em função de aditivos.



Adaptado de ^{60/}

Compostos como SiO_2 , TiO_2 , AlOOH , Nb_2O_5 e Al_2O_3 , quando adicionados ao pó de UO_2 antes da compactação da pastilha podem favorecer o crescimento de grão ^{/14-17,41/}. Entretanto, foi observado ^{/17, 40 e 42/} que aditivos podem também favorecer a liberação de gases de fissão, contribuindo para a elevação da pressão interna da vareta. A Figura 9 apresenta resultados de trabalho em que foi estudado experimentalmente o efeito do tamanho de grão e de aditivos na difusividade de gases de fissão em pastilha irradiada. Três aditivos são considerados, a saber, TiO_2 e Al_2SiO_5 , e TiSiO_4 . A emissão de ^{85}Kr medida ao longo do tempo. É possível observar que os aditivos favorecem a liberação dos gases de fissão, em relação à amostra sem aditivos para a mesma faixa de tamanho de grão. Adicionalmente, a Figura 9 exhibe a influência do tamanho de grão evidenciando que em tamanhos de grão maiores, a liberação de gases de fissão é menor.

Figura 9: Liberação de gases de fissão (fractional burst release) em função do tamanho de grão.



○: Sem aditivos

■: Aditivado com titânia

▲: Aditivado com silicato de alumínio

◆: Aditivado com silicato de titânia

Adaptado de ^{/40/}.

Dessa forma, o uso de aditivos como meio para otimização microestrutural e consequente melhoria do desempenho operacional de pastilhas de UO_2 é um tópico controverso, já que seu uso está associado também à liberação de gases de fissão.

3.3.5 Uso de U_3O_8 como ferramenta para otimização microestrutural de pastilhas de UO_2

Uma alternativa ao uso de aditivos é o U_3O_8 . É usual na indústria a utilização de U_3O_8 proveniente do próprio processo. Pastilhas reprovadas no controle de qualidade, pastilhas verdes danificadas e resíduos de UO_2 de outras partes do processo podem ser oxidados e reciclados como U_3O_8 , que é adicionado ao pó de UO_2 antes da compactação para a formação das pastilhas verdes. No Brasil, a calcinação dos refugos de produção é realizada a 380 °C por 20 h ao ar com posterior classificação por peneira de 350 micrômetros de abertura ^{/62/}.

A limitação de seu uso está vinculada à sua baixa sinterabilidade em comparação com o UO_2 ^{/62 e 63/}. A atividade do U_3O_8 neste caso, é significativamente menor que a do UO_2 devido a sua baixa superfície específica, que conforme ^{/62/}, pode ser 6,1 vezes menor que a do UO_2 . Ademais, como consequência da baixa sinterabilidade do U_3O_8 oriundo da reciclagem, pode ser observada deterioração das propriedades da pastilha sinterizada ^{/64/}.

A atividade de sinterização do U_3O_8 pode ser melhorada com tratamentos térmicos. Ciclos de redução a UO_2 e reoxidação a U_3O_8 permitem que a atividade do UO_2 seja incrementada devido ao aumento da superfície específica resultante da redução do tamanho das partículas ^{/65/}.

Foi verificado por ^{/66/} a possibilidade de empregar grandes quantidades de U_3O_8 reciclado na fabricação de pastilhas de UO_2 , sem que a densidade da pastilha sinterizada sofresse perdas consideráveis. No entanto, tal resultado foi atingido com a utilização de aditivos de sinterização, como Nb_2O_5 e TiO_2 , o que foge ao escopo deste trabalho.

É observado que o U_3O_8 atua como um formador de poros e também como ferramenta para ajuste da densidade a verde, permitindo o atingimento do grau de densificação necessário durante a sinterização. A densificação ocorre de forma gradativa, de forma que os poros sejam fechados e as pastilhas atinjam as propriedades especificadas ^{/11/}.

Em pastilhas de UO_2 que contenham U_3O_8 , este é reduzido durante a sinterização em atmosfera de hidrogênio, na faixa de 500 °C a 600 °C, de tal forma que quando do início da densificação, na faixa de 800 °C, a pastilha é constituída inteiramente de UO_2 ^{/66 e 67/}.

O uso do U_3O_8 como meio de otimização da microestrutura foi estudado por ^{/63/}. Neste trabalho, U_3O_8 calcinado entre 1200 e 1500°C foi adicionado em quantidades controladas ao UO_2 , para a compactação de pastilhas. Após sinterização, foi verificado aumento de 8 μm para 14 μm .

A adição do U_3O_8 no pó de UO_2 altera a estequiometria do conjunto. O aumento da razão O/U promove maior difusividade do urânio durante a sinterização, o que significa melhor sinterabilidade e também maior tamanho de grão ^{/63, 68-69/}. Entretanto deve-se observar que tal efeito não é verificado apenas em atmosferas redutoras, uma vez que em elevadas temperaturas o U_3O_8 já está reduzido a UO_2 ^{/58, 63 e 66/} ou seja, dentro da rotina de fabricação tipicamente empregada no Brasil, esse mecanismo não seria verificado, uma vez que as pastilhas são sinterizadas em atmosfera de H_2 .

O mecanismo proposto por ^{/63/}, seria que a sinterização entre U_3O_8 e o UO_2 se iniciaria após já haver algum avanço na sinterização entre partículas de UO_2 . Naquele trabalho, as partículas de U_3O_8 eram maiores que as de UO_2 , de forma que se enquadravam na condição descrita por ^{/70/}, em que grãos pelo menos 1,8 maiores que o tamanho médio crescem expressivamente às expensas dos grãos menores ao seu redor.

Foi verificado por ^{/62/} a obtenção de tamanho de grão na ordem de 30 μm com a utilização de U_3O_8 (12%) em conjunto com nióbia (0,5%), mas o mesmo teor de U_3O_8 quando associado à alumina em teores similares aos da nióbia resultou em tamanho de grão próximo aos usuais da

indústria, ou seja, 10 μm . Conforme discutido anteriormente neste documento, isso está relacionado a maior geração de vacâncias na sub-rede do urânio pelo nióbio que pelo alumínio.

4 MATERIAIS e MÉTODOS

O trabalho foi dividido em duas fases. A primeira concentra-se na definição dos parâmetros ideais para sinterização considerando os meios disponíveis. Nessa fase, pastilhas de UO_2 foram sinterizadas em diferentes condições e tiveram sua microestrutura avaliada.

A partir da definição dos parâmetros ideais, obtidos a partir da análise microestrutural, pode ser iniciada a segunda fase, onde é avaliada a influência da adição de U_3O_8 verde e queimado na evolução da microestrutura de pastilhas sinterizadas. Também é estudado na segunda fase o efeito da estequiometria com a adição de pó de UO_2 com condição estequiométrica diferente da usada na Fase 1.

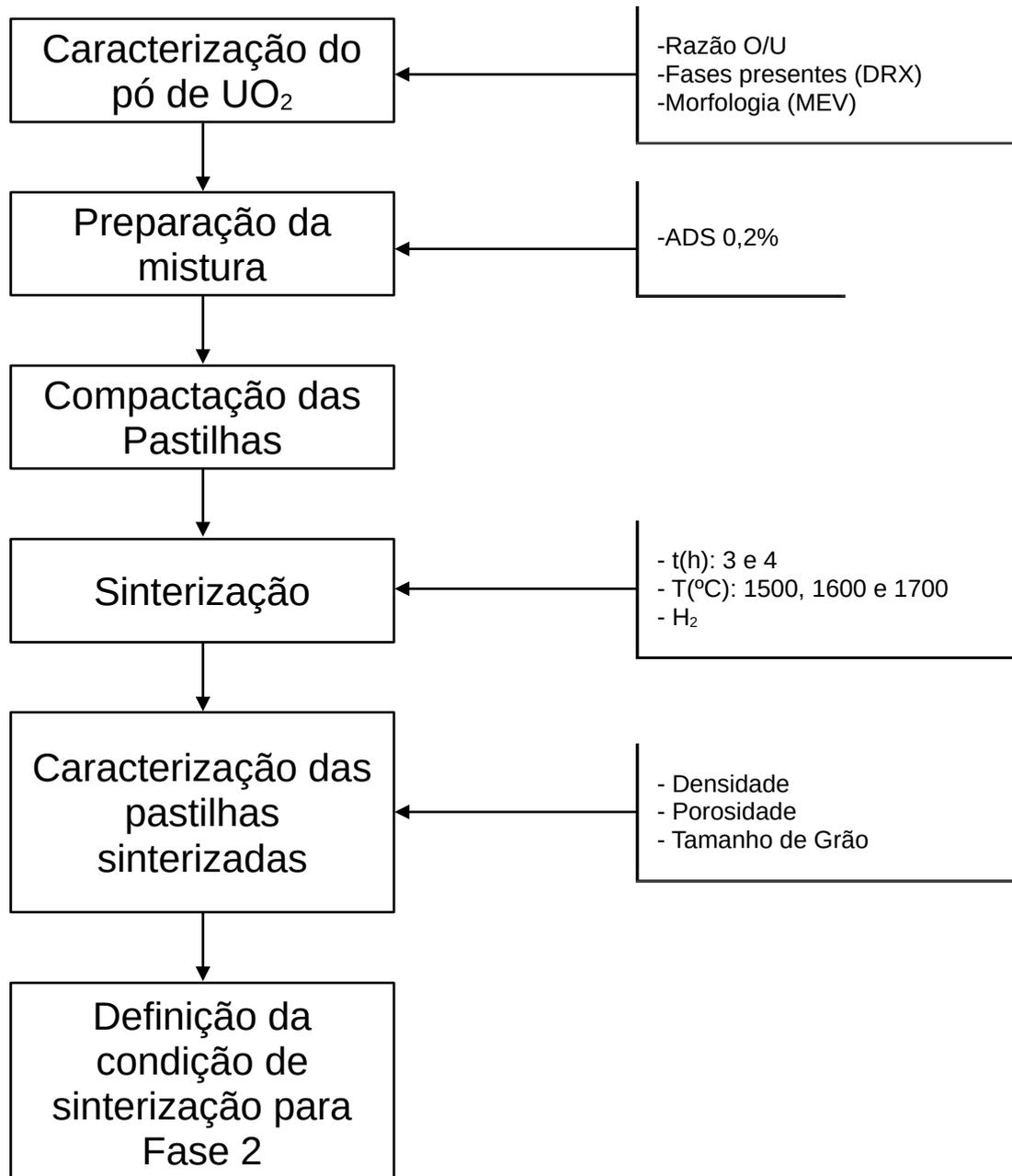
A avaliação das amostras sinterizadas na fase 1 leva em consideração os limites inferior e superior de 10,20 e 10,55 g/cm^3 para a densidade. Para a porosidade, o diâmetro médio de poro deve ser menor que 100 μm , sendo que apenas 10% podem ser maior que 500 μm e nenhum deve superar 1000 μm . O tamanho de grão tem como limite inferior 9 μm e superior 30 μm ^{/12/}.

O fluxograma apresentado na Figura 10 exhibe as etapas de desenvolvimento deste trabalho e suas atividades componentes.

O Anexo 10 deste trabalho é ilustrado o planejamento experimental na forma de uma estrutura analítica contemplando as Fases 1 e 2.

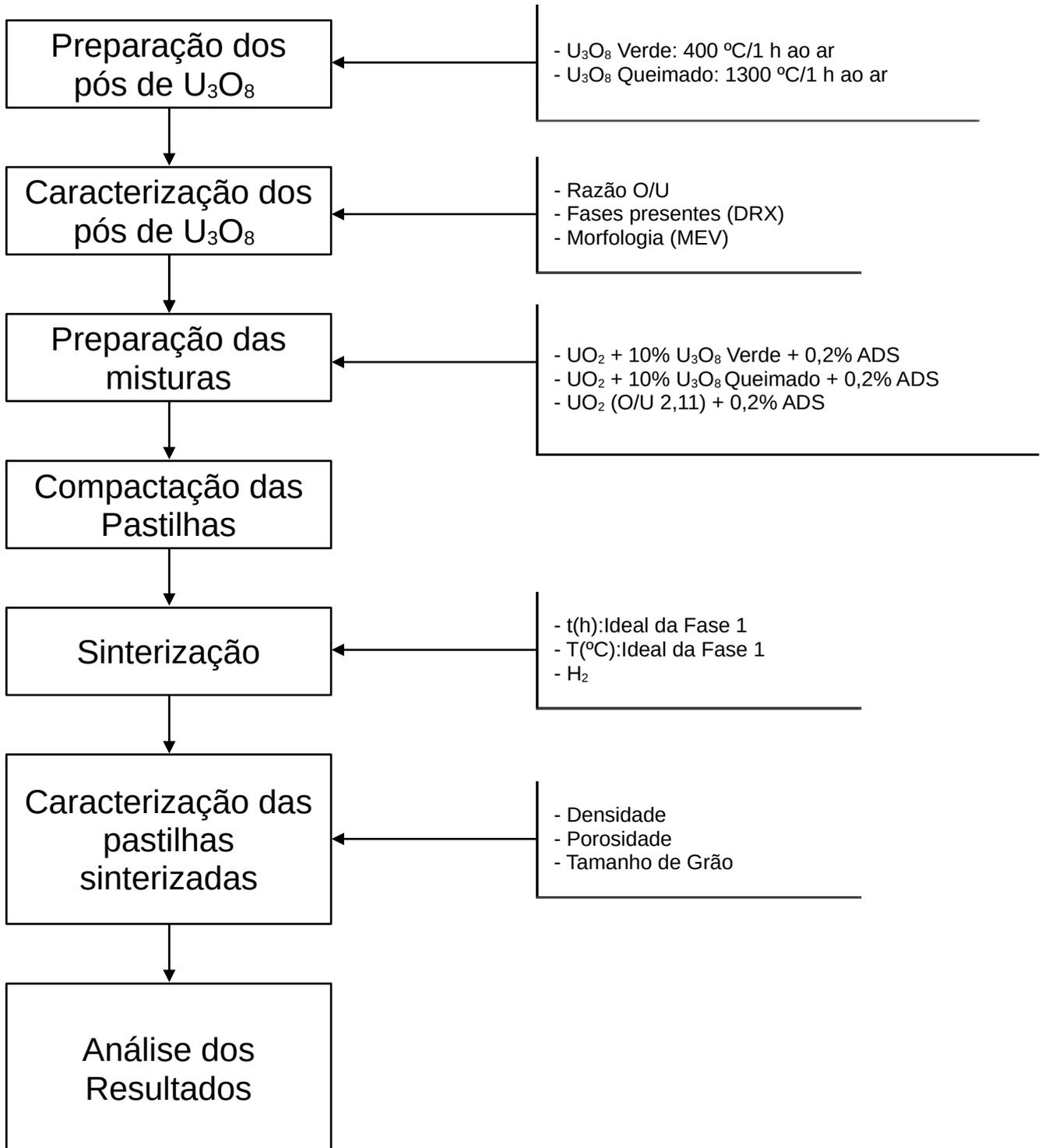
Figura 10: Disposição esquemática das etapas do trabalho. Fase 1 (a) e Fase 2 (b)

FASE 1



(a): Fluxograma de atividades da Fase 1

FASE 2



(b): Fluxograma de atividades da Fase 2

4.1 Materiais utilizados

Os pós utilizados neste trabalho foram produzidos conforme rota comercial por TCAU, apresentada anteriormente, e são oriundos das Indústrias Nucleares do Brasil (INB). O uso de material produzido na INB tem como objetivo permitir a comparação dos resultados com requisitos típicos para os principais parâmetros microestruturais, a saber, porosidade e tamanho de grão.

A estequiometria é um dos parâmetros avaliados neste trabalho, por isso foram utilizados pós com duas razões estequiométricas (O/U) distintas, a saber, 2,26 e 2,15.

4.2 Caracterização do pó

A fim de garantir a repetibilidade e a confiabilidade dos resultados obtidos neste trabalho, é necessário o conhecimento das características iniciais dos pós utilizados. Ainda, conforme estabelecido anteriormente, um dos parâmetros para o controle da microestrutura da pastilha sinterizada é a condição inicial do pó de origem. Com o apoio da infraestrutura do IPEN e da INB foi realizada a caracterização deste material.

O pó de UO_2 foi caracterizado pela INB conforme parâmetros e procedimentos elencados na Tabela 1:

Tabela 1: Caracterização do pó pela INB.

| Parâmetro | Unidade | Requisito | Procedimento / Metodologia |
|--|---------------------|-----------|---|
| Enriquecimento isotópico | %p ²³⁵ U | 4,10-4,15 | Espectrometria gama ^{/71/} |
| Razão O/U | Adimension al | 2,08-2,30 | Termogravimetria ^{/72/} |
| Teor de urânio | %p U | ≥86,8 | Termogravimetria / Potenciometria ^{/72/} |
| Distribuição granulométrica/ Tamanho médio de partícula | µm | <200 | Difração a laser ^{/73/} |
| Escoabilidade | s/50 g | ≤10 | Funil e tempo |
| Densidade aparente | g/cm ³ | 2,0-2,6 | Cilindro graduado, funil e balança ^{/74/} |
| Superfície específica | m ² /g | 2,5-6,0 | Método B.E.T. ^{/75/} |
| Umidade | %p | ≤0,4 | Potenciometria por reagente Karl Fischer ^{/76/} |
| Teor de alumínio | µg Al/g U | ≤250 | ICP - OES ^{/77/} |
| Teor de boro | µg B/g U | ≤0,5 | ICP - OES ^{/77/} |
| Teor de cálcio | Mg Ca/g U | ≤25 | ICP - OES ^{/77/} |
| Teor de ferro | µg Fe/g U | ≤100 | ICP - OES ^{/77/} |
| Teor de gadolínio | µg Gd/g U | ≤1 | ICP - OES ^{/77/} |
| Teor de níquel | Mg Ni/g U | ≤50 | ICP - OES ^{/77/} |
| Teor de silício | µg Si/g U | ≤100 | ICP - OES ^{/77/} |
| Teor de flúor | µg F/g U | ≤100 | Cromatografia Iônica / Eletrodo Seletivo ^{/78/} |

Adaptado de ^{/12/}.

Observa-se que no ensaio de escoabilidade, o pó deve fluir por um funil de vidro padronizado com angulação de 10° em menos de 10 s.

Adicionalmente, foram realizados ensaios com equipamentos do Centro do Combustível Nuclear (CECON) e do Centro Industrial Nuclear de ARAMAR (CINA) que complementam alguns dos parâmetros já testados pela INB. Essas análises foram difração de raios X, cujos dados foram processados pelo método de Rietveld para identificar e quantificar as fases presentes, a verificação da razão O/U, a superfície específica pelo método B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller) e do aspecto superficial do pó por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV). Algumas dessas verificações redundam com os critérios usados pela INB, mas são considerados importantes pois os dados por eles fornecidos influem diretamente no processo de sinterização.

Em seguida é apresentada breve descrição dos procedimentos relativos estes ensaios.

4.2.1 Relação O/U

A razão O/U foi verificada por meio de polarografia. Este método se baseia na dissolução do pó de UO_2 em meio não oxidante. Primeiramente é feita a determinação do urânio hexavalente (UO_2^{+2}). Parte dessa solução inicial é oxidada de forma que todo o urânio seja oxidado, permitindo a oxidação do urânio total ^{/39/}.

O urânio tetravalente é calculado pela diferença entre os teores de urânio total e hexavalente. A razão O/U é então determinada pela fórmula ^{/39/} demonstrada na equação (5).

$$O/U = U(VI)(\%) + \frac{2 U(IV)(\%)}{U_t} \quad (5)$$

Onde: U(IV)=Urânio tetravalente, U(VI)=Urânio hexavalente e U_t =Urânio total

4.2.2 Identificação das fases presentes

As fases presentes no pó foram determinadas por difração de raios X. O difratogramas foram obtidos no difratômetro de geometria Bragg-Brentano, utilizando o tubo de radiação Cu-K α colimado e monocromado, com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. A intensidade espalhada foi medida do ângulo 2θ igual a 20° até 100° e com 45,85 s por passo de $0,02^\circ$. A fim de estabelecer quantitativamente a relação entre as fases presentes foi empregado o método de Rietveld, realizado com o programa HighScore Plus.

4.2.3 Morfologia

A morfologia do pó foi analisada por meio de MEV, modelo Prisma E, marca Thermo Scientific. A amostra foi acoplada a “stub” metálico com fita condutiva dupla face de carbono e revestida com ouro em um dispositivo Quorum Q150R ES *Rotary Pumped Coater*. O revestimento tem como finalidade elevar a condutividade da amostra e permitir melhor visualização no MEV.

4.2.4 Área de superfície específica

A área de superfície específica foi determinada usando a técnica BET. Esta técnica se baseia na determinação do volume de gás adsorvido na superfície da amostra em função da pressão aplicada a temperatura constante. O ensaio foi conduzido em analisador de superfície específica, modelo HM 1208, marca Macsorb. A metodologia empregada seguiu os procedimentos apresentados na norma DIN 66131 ^{175/}.

4.3 Obtenção do U_3O_8

O U_3O_8 foi obtido a partir do pó de origem com O/U = 2,26, apresentado no item 4.1 deste documento. Foram empregados dois procedimentos diferentes. O primeiro foi a calcinação a 400 °C por 1 h ao ar e o segundo, a sinterização a 1300 °C por 1 h, também ao ar. Neste trabalho será empregado o termo U_3O_8 verde para designar o U_3O_8 calcinado a 400 °C e U_3O_8 queimado para o sinterizado a 1300 °C.

A obtenção do U_3O_8 verde em condições de baixa temperatura tem como objetivo preservar o aspecto superficial e por conseguinte, a atividade do UO_2 de origem. Em temperaturas mais elevadas, a ocorrência de processos difusivos, como a sinterização, podem comprometer a atividade do pó resultante.

Assim, o U_3O_8 queimado serve de referência, por representar um pó que sofreu sinterização devido a temperatura de oxidação e tem sua atividade afetada.

Ambos os processos térmicos empregados para a obtenção de pós de U_3O_8 aqui apresentados foram realizados em um forno modelo 0082018 – FT 1700/H/G-CLP, marca Fortelab.

Os pós obtidos foram passados por peneira de tamanho 325 Mesh (abertura de 44 μ m) a fim de separar possíveis aglomerados formados durante o processo térmico.

Cabe observar que antes de peneirar o pó de U_3O_8 obtido a $1300^\circ C$, foi necessário realizar a cominuição manual com emprego de almofariz e pilão cerâmico a fim de quebrar as ligações entre as partículas promovidas pelo processamento térmico.

Ainda, as mesmas análises de caracterização apresentadas em 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4 foram utilizadas nestes pós.

4.4 Obtenção das Misturas

A mistura dos pós é necessária para a garantia da homogeneidade da composição da pastilha. Quando adicionados materiais diferentes do UO_2 , a homogeneidade da mistura releva no que tange os processos difusivos que ocorrem durante a sinterização. Isto resulta em maior homogeneidade ao longo da pastilha e também influencia operacionalmente, durante a interação com o fluxo neutrônico.

Neste trabalho, o processo de homogeneização foi conduzido por via seca por meio de mistura mecânica. Embora tal processo possibilite segregação entre as partículas, sua simplicidade de aplicação o torna o processo mais utilizado ^{/79/} e a possibilidade de aproveitar os meios disponíveis nas instalações do CEON tornaram-no a melhor opção.

A preparação da mistura de UO_2 foi realizada por meio de pesagem dos materiais, a saber UO_2 e diesterato de alumínio (ADS), considerando as proporções normalmente adotadas pela INB, ou seja, 0,2% de ADS ^{/80/}. Foi utilizada balança analítica da marca Shimadzu com precisão de 0,0001g.

A agitação mecânica necessária à homogeneização foi realizada em homogenizador tipo túrbula, marca Wab Turbula, modelo T2F, usando rotação de 48 rpm por 1 h. Visualmente, após a homogeneização, não era possível discernir aglomerados ou qualquer tipo de segregação do ADS.

Os mesmos processos foram empregados nas misturas que consideram a adição do U_3O_8 verde e queimado ao pós de UO_2 .

As misturas utilizadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2: Misturas de UO_2 , ADS e U_3O_8 para fabricação de pastilhas.

| Mistura | UO_2 | ADS | U_3O_8 Verde | U_3O_8 Queimado |
|---------------------------------------|--------|-------|----------------|-------------------|
| UO_2 (O/U 2,26) | 99,80% | 0,20% | - | - |
| UO_2 (O/U 2,15) | 99,80% | 0,20% | - | - |
| UO_2 (O/U 2,26) + U_3O_8 Verde | 89,80% | 0,20% | 10,00% | - |
| UO_2 (O/U 2,26) + U_3O_8 Queimado | 89,80% | 0,20% | - | 10,00% |

4.5 Planejamento experimental

Os diferentes parâmetros de sinterização empregados na Fase 1 objetivam estudar os efeitos da temperatura e do tempo na microestrutura da pastilha sinterizada e estabelecer condição ótima para a Fase 2.

Foram consideradas 6 condições de sinterização. Tais condições se baseiam na combinação de 3 temperaturas e 2 tempos de patamar. A Tabela 3 apresenta tais condições:

Tabela 3: Condições de sinterização da Fase 1.

| Condição (t-T) | Tempo de patamar (h) | Temperatura de patamar (°C) |
|----------------|----------------------|-----------------------------|
| 3-1500 | 3 | 1500 |
| 3-1600 | 3 | 1600 |
| 3-1700 | 3 | 1700 |
| 4-1500 | 4 | 1500 |
| 4-1600 | 4 | 1600 |
| 4-1700 | 4 | 1700 |

As condições aqui apresentadas estabelecem os processos de sinterização que foram aplicados na Fase 1. A seleção da condição aplicada na Fase 2 foi realizada por meio da análise microestrutural dos diferentes condições de sinterização apresentadas na Tabela 3.

A Fase 2 objetiva a verificação dos efeitos da melhor condição de sinterização nas pastilhas aditivadas com U_3O_8 de ambos os tipos, verde e queimado, além da UO_2 de menor estequiometria.

4.6 Obtenção e caracterização das pastilhas verdes

4.6.1 Compactação de pastilhas

A compactação se baseia na aplicação de pressão sobre o pó conformando-o em um sólido com geometria congruente à da matriz de compactação. Esta técnica tem como principal característica a repetibilidade, que se traduz em controle dimensional e de densidade. Observa-se que a densidade estará relacionada à pressão aplicada.

A preparação das pastilhas verdes foi conduzida em matriz flutuante de 10 mm de diâmetro. A matriz é composta de 3 componentes fundamentais, a saber, a matriz propriamente dita, o punção superior e o punção inferior.

Observa-se a necessidade de utilizar matriz flutuante para garantir homogeneidade nos esforços de compressão ao longo da massa de pó durante a compactação, o que influencia na homogeneidade da densidade das pastilhas verdes ^{/81/}. Esta influência se dá pelo atrito entre as partículas e entre essas e a parede da matriz, o que impede a uniformidade do carregamento pela extensão da pastilha. A relação entre altura e diâmetro (H/D) da massa compactada (e posteriormente da pastilha) deve ser pequena em compactação uniaxial ^{/82/}. Assim, neste trabalho foram produzidas pastilhas em que a razão H/D variou entre 0,9 e 1,1.

O ADS misturado ao pó objetiva a redução do atrito supramencionado. Outro insumo empregado com essa finalidade é o estearato de zinco. No entanto, este é utilizado nas paredes internas da matriz e na superfície dos punções.

O equipamento empregado na compactação foi uma prensa hidráulica, marca Ribeiro, modelo P15T. Em todas as pastilhas compactadas, a carga utilizada variou na faixa de 3 e 4 tf/cm². Tal faixa de carga garantiu uma densidade verde geométrica na faixa de 5,4 e 5,7g/cm³, que equivale a aproximadamente 50 % da densidade teórica, a saber, 10,95 g/cm³.

Após a lubrificação, a matriz é montada sobre o punção inferior. Pela abertura superior o pó é alimentado. Em seguida, o punção superior é posicionado e então, iniciado o carregamento com a prensa.

A extração da pastilha é feita pelo furo superior. Após a remoção do punção superior, a matriz é empurrada verticalmente para baixo pela própria prensa com apoio do dispositivo de extração e dispositivo de contrapressão.

O uso do dispositivo de contrapressão se mostrou necessário, uma vez que foi verificado empiricamente que reduzia a ocorrência de trincas durante a extração ^{/81/}.

As dimensões das pastilhas verdes foram medidas com paquímetro com precisão de 0,01 mm. O efeito *spring-back* foi verificado em todas elas, uma vez que o diâmetro da pastilha compactada supera o diâmetro do canal da matriz ^{/82/}.

A Figura 11 ilustra o processo de compactação.

Figura 11: Fotografia de matriz de compactação e pastilha compactada.



(a) Matriz de compactação montada em prensa hidráulica.



(b) Pastilha compactada

4.6.2 Determinação da densidade verde

A densidade verde foi verificada por meio do método geométrico. Para isso, as massas das pastilhas verdes foram medidas em balança de precisão, com quatro casas decimais. A combinação das dimensões e das massas permitem estabelecer a densidade geométrica da pastilha verde.

4.7 Sinterização

O processo de sinterização foi conduzido em dilatômetro da marca Seteram, modelo Setsys. Observa-se que por ser um modelo vertical, o contato da haste com a amostra é mantido pela gravidade.

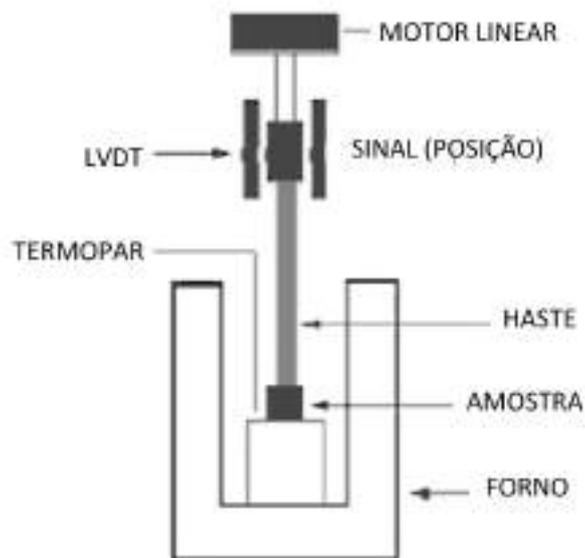
A dilatometria é uma técnica que permite mensurar a variação dimensional de uma amostra enquanto esta é submetida a um ciclo térmico (temperatura e tempo) conhecido. Sua importância é definida pela possibilidade de identificar condições térmicas necessárias para a indução de transformações microestruturais ⁸³.

A variação volumétrica é acompanhada pela variação do comprimento da amostra, que é medida pela mudança de posição de haste do dilatômetro que durante o ensaio mantém contato físico com a pastilha. A mudança de comprimento se relaciona com o comprimento inicial conforme razão $(l_T - l_0)/l_0$, em que l_T representa o comprimento à temperatura T e l_0 é o comprimento inicial, à temperatura ambiente ^{84/}.

O dilatômetro aqui empregado é constituído por um forno, um termopar, uma haste, um sistema de fluxo de gás e o LVDT (*linear variable differential transducer*). Este último componente é um transdutor que permite determinar a posição da haste ao longo do ciclo térmico, convertendo um sinal elétrico em uma medida física. Observa-se que os materiais componentes do dilatômetro precisam ter baixos coeficientes de expansão térmica e elevado ponto de fusão, para que não haja interferência da dilatação dos componentes no resultado e para que as análises possam ser conduzidas em altas temperaturas ^{81/}.

A Figura 12 apresenta esquematicamente a disposição dos componentes de um dilatômetro.

Figura 12: Ilustração Esquemática de um dilatômetro.



Adaptado de ^{81/}.

Adicionalmente, a fim de garantir a estabilidade do posicionamento das amostras deste trabalho durante a execução das análises de dilatométrica, foi utilizada chapa de alumina entre a amostra e a haste.

A variação nas dimensões da amostra provoca o deslocamento da haste, que está em contato com ela. Esse deslocamento é detectado pelo LVDT, que possibilita a detecção de alterações dimensionais da ordem de 0,1 μm .

O dilatômetro é conectado ao sistema de gases da instalação. Tal ligação permite a condução de ensaios em atmosferas controladas. Nos testes realizados neste trabalho, foi utilizada atmosfera de H_2 de alta pureza, ou seja, mínimo de 99,995%, com teores de H_2O inferior a 10 $\mu\text{g/gH}_2$ e de O_2 inferior a 5 $\mu\text{g/gH}_2$, com vazão de 3 L/h.

A taxa de aquecimento foi de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de patamar, onde a amostra permaneceu conforme condições apresentadas na Tabela 3 do planejamento experimental. O resfriamento foi a taxa de 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 300 $^\circ\text{C}$, a partir da qual o equipamento foi desligado e a perda de calor até a temperatura ambiente se deu de modo natural.

4.8 Caracterização das pastilhas sinterizadas

4.8.1 Densidade das Pastilhas Sinterizadas

A sinterização promove distorções no diâmetro da pastilha ao longo de seu comprimento, de maneira que a determinação de suas dimensões altura e diâmetro com vistas a estabelecer a densidade pelo método geométrico é pouco confiável. Assim, o método de Arquimedes, também conhecido como o método de imersão, foi empregado para o cálculo da densidade. As medições foram conduzidas conforme a metodologia apresentada por^{85/}. Este método utiliza a seguinte equação para determinar a densidade:

$$\rho_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_f \quad (6)$$

Onde: ρ_a : densidade do fluido; m_s : massa seca; m_u : massa úmida; m_i : massa imersa; ρ_f : densidade do fluido.

A massa seca corresponde à massa da pastilha ao ar. A massa imersa é o valor registrado pela balança quando a amostra está imersa no fluido sofrendo os efeitos do empuxo. A massa úmida é a massa da pastilha quando retirada do fluido com este tendo penetrado em sua porosidade aberta. O fluido usado foi o xilol por possuir menor densidade e penetrar mais rapidamente na porosidade da pastilha. A medição das massas foi conduzida em balança analítica, marca Mettler Toledo, com precisão de 0,00001 mg. Os cálculos consideraram a densidade do xilol como 0,861 g/cm³.

4.8.2 Porosidade

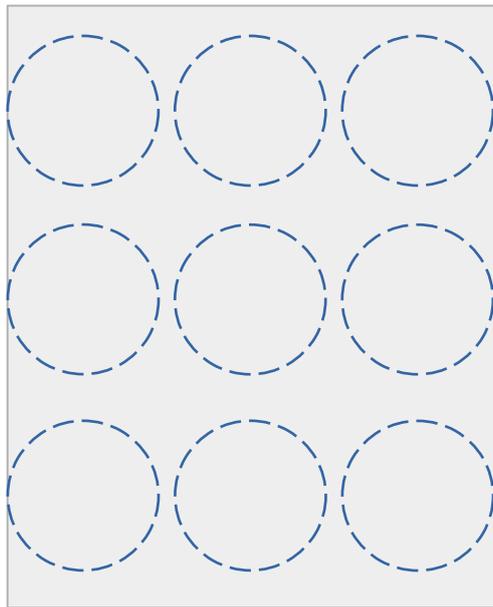
As análises de microscopia ótica foram realizadas para a caracterização dos poros com o objetivo de medir seu tamanho médio e distribuição. As pastilhas sinterizadas foram cortadas longitudinalmente com auxílio do equipamento *Isomet Low Speed Saw*, marca Buehler com disco diamantado.

Após cortadas longitudinalmente, as amostras foram embutidas em resina epóxi para possibilitar o lixamento e polimento duplo.

O lixamento seguiu a sequência de lixas de carbeto de silício de *mesh* 240, 320, 400, 600 e 1200. O polimento foi conduzido com pasta de diamante policristalino de 3 μm e em seguida, de 1 μm .

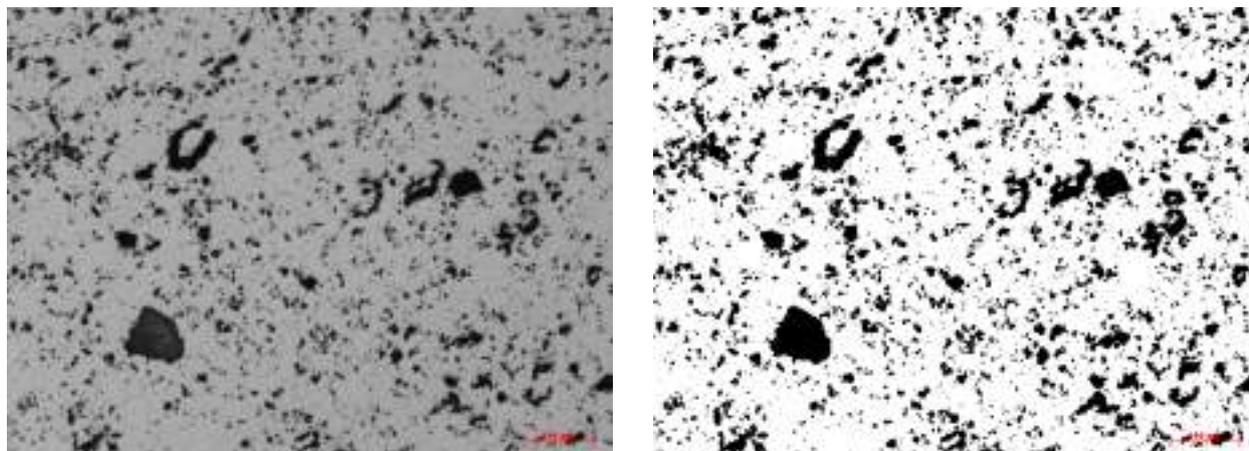
Após polidas, as amostras foram analisadas em microscópio óptico marca Zeiss, modelo Axio, com aumento de 10 vezes, para medição dos tamanhos de poros das pastilhas. Para cada amostra foram feitas 9 micrografias em uma rede 3 x 3 ao longo de toda a superfície conforme Figura 13 a fim de garantir robustez estatística aos resultados.

Figura 13: Representação esquemática das regiões de coleta de micrografias para análise de porosidade.



As imagens obtidas no microscópio foram tratadas por meio do software Quantikov ^{/86/}. As imagens foram segmentadas para permitir a automação da medição da área ocupada por poro. Os diâmetros foram estabelecidos por meio do diâmetro equivalente às áreas medidas. A Figura 14 (a) apresenta a superfície da amostra sinterizada na condição 3-1500 (t-T) sem tratamento de imagem. A Figura 14 (b) mostra a imagem de (a) segmentada com aumento de contraste que permite o tratamento para dimensionamento da porosidade.

Figura 14: Imagem ilustrativa do processo de segmentação.



(a) Imagem original.

(b) Imagem segmentada

A obtenção da distribuição de tamanhos médios de poros, para cada amostra, foi realizada por meio gráfico com a separação da distribuição de frequências em intervalos de 1 em 1 μm . Assim, as faixas foram 0,0 a 1,0 μm ; 1,0 a 2,0 μm , etc. Para possibilitar a comparação entre as diferentes amostras, as curvas de distribuição foram normalizadas pela totalidade de poros contabilizada em cada amostra.

4.8.3 Tamanho de grão

Para a visualização do contorno de grão, foi empregado ataque térmico. As referências apontam diferentes parâmetros para este procedimento, com a temperatura variando de 1200 a 1400 $^{\circ}\text{C}$, o tempo na faixa de 1h a 4 h e a atmosfera de CO_2 ou argônio ^{/11 12 e 21/}.

Releva observar que os efeitos da temperatura do ataque térmico no tamanho de grão são pequenos, conforme verificado por ^{/21/}.

Neste trabalho foram testados diferentes parâmetros até a obtenção daquele que fosse mais adequado. O forno utilizado foi um modelo 0082018 – FT 1700/H/G-CLP, marca Fortelab. Ao longo dos testes, foi mantida pressão de CO_2 na faixa de 1,20 a 1,35 atm.

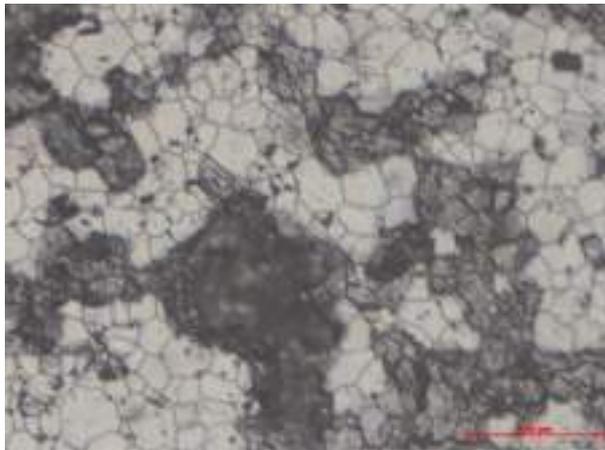
O primeiro teste foi de 1300 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h. Como resultado foram obtidos contornos finos e de baixo contraste, o que impedia as etapas seguintes em que o tamanho de grão seria estudado. O segundo teste foi a 1400 $^{\circ}\text{C}$ por 3 h. Desta vez, o tempo muito elevado acabou aumentando muito a cinética do ataque fazendo com que grandes sulcos fossem feitos na superfície da amostra (Figura 15 (a)), impossibilitando a aplicação de qualquer técnica de avaliação de tamanho de grão. Por último,

os melhores resultados foram encontrados quando atacando a 1400 °C por 2 h (Figura 15 (b)). Por isso, esses parâmetros foram empregados em todas as amostras.

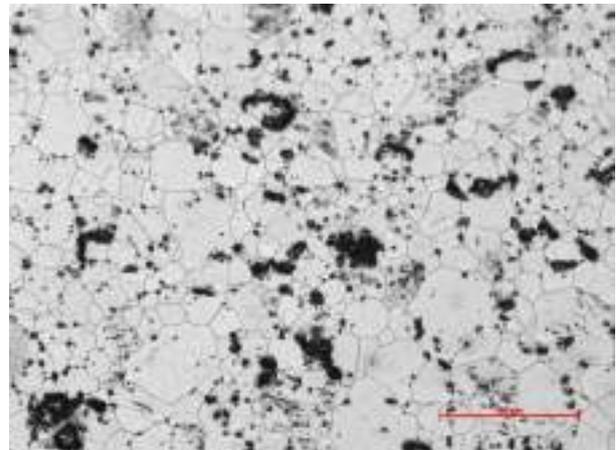
As amostras utilizadas foram as mesmas que antes foram polidas para a avaliação da porosidade.

Observa-se que a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até 600 °C, 5 °C/min até 1200 °C e 3 °C/min até a temperatura final, conforme testes aplicados acima. Essas taxas foram definidas conforme limites operacionais apresentados no manual de operação do equipamento. O resfriamento foi realizado pela perda de calor natural do forno para o ambiente, sem que nenhuma taxa adicional de resfriamento fosse imposta pelo sistema, contudo, a atmosfera de CO₂ foi mantida durante todo o tempo de resfriamento.

Figura 15: Exemplos de aspecto superficial obtidos em ataques térmicos.



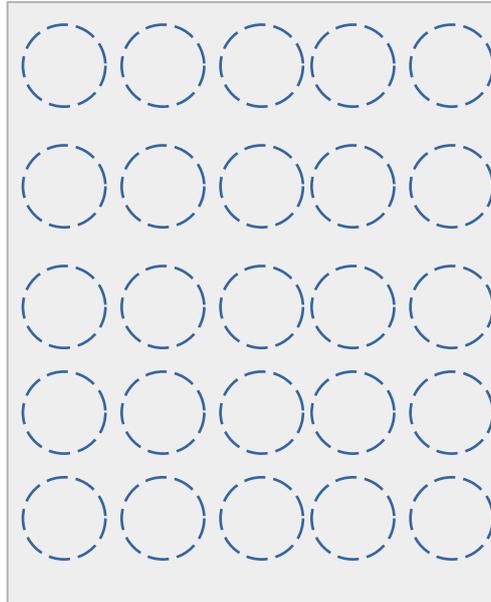
(a) 1400 °C por 3 h.



(b) 1400 °C por 2 h.

O mesmo microscópio óptico usado na análise da porosidade foi usado para avaliar o tamanho de grão. O aumento usado foi de 50 vezes e foram adquiridas 25 imagens de cada amostra, formando uma rede de 5 x 5 distribuída na superfície da seção da pastilha conforme Figura 16. Os tamanhos de grão também foram definidos por meio do software Quantikov pelo método do diâmetro equivalente.

Figura 16: Representação esquemática das regiões de coleta de micrografias para avaliação do tamanho de grão.



De maneira similar à aplicada à porosidade, os tamanhos de grãos foram tratados na forma de distribuição por faixas e as curvas foram normalizadas pelo total de cada amostra. As faixas foram de 3 em 3 μm . Assim, as faixas consideradas foram 0,0 a 3,0 μm ; 3,0 a 6,0 μm ; 6,0 a 9,0 μm ; etc.

Para qualificar o emprego do software e da metodologia, as amostras tiveram seu tamanho de grão calculado também pelo método dos interceptos, que embora seja uma metodologia tradicional e confiável, não permite a avaliação da distribuição de tamanhos. Nesta qualificação, foram empregadas micrografias retiradas do centro das amostras. A variação relativa entre os dois métodos foi da ordem de 7%.

4.8.4 Método de Saltykov

O método de Saltykov permite transpor informações oriundas de imagens bidimensionais e estabelecer uma distribuição de tamanhos que leva em conta aspectos tridimensionais aplicando correções estereométricas. Tal método aproxima os grãos a esferas distribuídas uniformemente e de forma aleatória. Nas micrografias, os grãos (esferas no método de saltykov) são cortados em diferentes alturas gerando círculos de diferentes tamanhos. Esses diferentes tamanhos são classificados em classes de diâmetro conforme uma série geométrica. As probabilidades de aparecimento das seções de corte, ou seja, das classes de tamanho, são calculadas considerando

planos de corte aleatórios em uma esfera de raio unitário. O método de Saltykov utiliza esses valores de probabilidade para o estabelecimento de distribuição de tamanho das microestruturas reais ^{/87/}.

Neste trabalho, foi empregado o software Quantikov ^{/86 e 87/} para a obtenção das classes de Saltykov e posterior estimativa do intercepto médio a partir das frações volumétricas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram organizados dentro das fases do trabalho para que a sua estrutura reflita a ordem cronológica das análises.

5.1 Fase 1

5.1.1 Caracterização do pó de UO_2

O pó foi recebido no CECON tendo sido aprovado no Controle da Qualidade (CQ) da INB. A aprovação pelo CQ implica no atendimento dos requisitos apresentados na Tabela 1. A verificação do atendimento é feito por meio de procedimentos internos da INB.

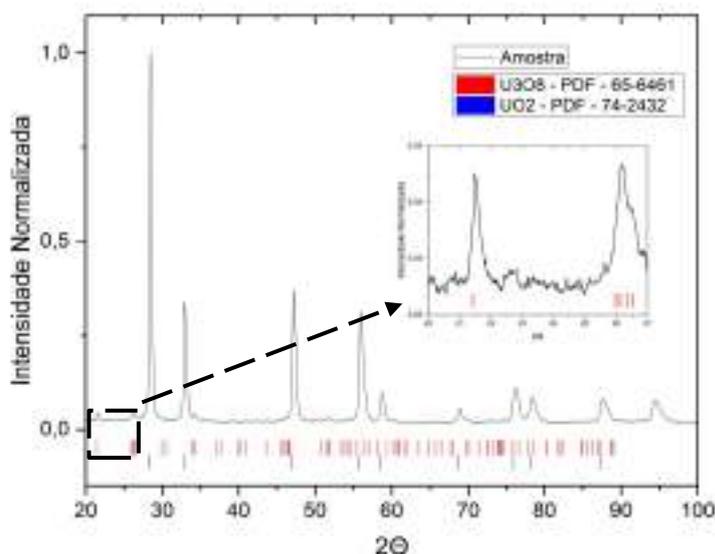
5.1.1.1 Relação O/U

A análise da estequiometria por polarografia indicou a razão O/U de 2,26 para o pó de maior razão estequiométrica. Esse valor, embora dentro da faixa especificada pela INB, está bem próximo ao limite superior de 2,30.

5.1.1.2 Identificação das fases presentes

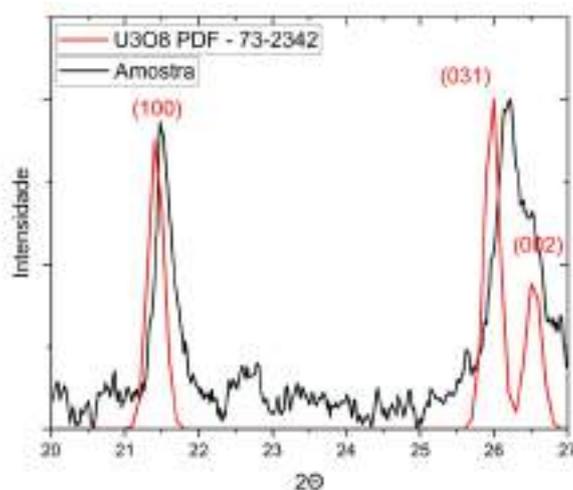
O difratograma do pó de razão O/U 2,26, relativo ao método de Rietveld está disposto na Figura 17. Foram identificados picos de U_3O_8 conforme ficha PDF 65-6461(CIF 16559) no pó de O/U 2,26. Os picos de UO_2 coincidiram com o esperado conforme ficha PDF 74-2432 (CIF 246851). A intensidade dos picos da fase U_3O_8 é inferior à dos picos de UO_2 , o que é esperado. A quantificação das fases pelo referido método apontou o percentual de 4,95% U_3O_8 na amostra.

Figura 17: Difratograma para identificação e quantificação das fases presentes no pó de UO_2 com O/U 2,26.



Ainda, a morfologia do pico indica alguns aspectos importantes sobre a disposição da fase U_3O_8 no material. Conforme observado na Figura 18, o pico de difração correspondente ao plano 100 de U_3O_8 apresenta maior assimetria, além de estar ligeiramente alargado e deslocado para a direita, ou seja, maior 2θ . O deslocamento para maior ângulo de difração indica a presença de microtensões compressivas na rede ^{188/}. Esse tensionamento seria proveniente da formação do U_3O_8 na matriz de UO_2 . Supõem-se que a tensão seja decorrente da diferença entre as estruturas cristalográficas, o que significa volume e densidade diferentes, uma vez que o U_3O_8 é ortorrômbico e o UO_2 tem estrutura do tipo fluorita. Ainda, por ser a uma transformação ocorrida a baixas temperaturas, a cinética de difusão está reduzida, dificultando a segregação entre as duas fases.

Figura 18: Comparação da amostra com a referência de U_3O_8 (PDF – 73-2342).

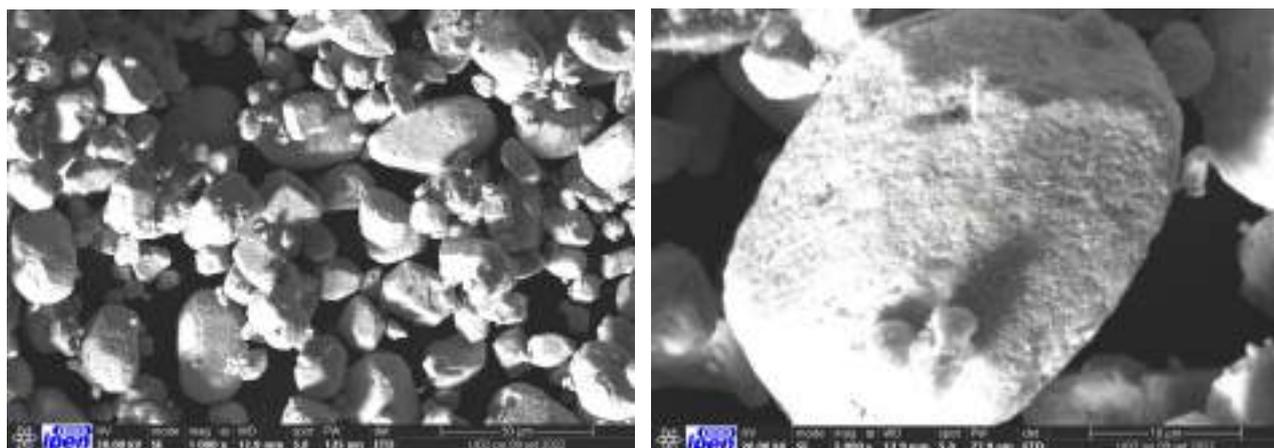


Observa-se que a presença de U_3O_8 é um fator que contribui para a hiperestequiometria.

5.1.1.3 Morfologia

A Figura 19 apresenta o aspecto microestrutural do pó de UO_2 . As partículas do pó são caracterizadas por cantos abaulados e proporções na faixa de 1:1 e 1:3 que são características típicas do pó produzido pela rota do TCAU. Observa-se que tais características morfológicas são também verificadas em outros trabalhos com o mesmo material ^{/81/}.

Figura 19: Aspecto microestrutural do pó de UO_2 analisado por MEV.



5.1.1.4 Área de superfície específica

A verificação da superfície específica pelo método de BET para o pó de O/U 2,26 resultou no valor de 4,46 m²/g, com desvio padrão de 0,16 m²/g. Tal valor se encontra dentro da faixa especificada, que vai de 2,5 m²/g a 6,0 m²/g^{12/}.

5.1.2 Densidade verde

Os valores calculados de densidade verde, além do carregamento empregado para a compactação das pastilhas estão apresentados na Tabela 4. A pastilha é identificada com a condição de sinterização a que será submetida posteriormente.

Tabela 4: densidade geométrica das pastilhas verdes e parâmetros de compactação.

| Pastilha | Altura (mm) | Diâmetro (mm) | Massa (g) | Carga de Compactação (Ton) | Pressão de Compactação (tf/cm²) | Densidade (VERDE) (g/cm³) | % DT (% 10,95) |
|-----------------|------------------------|--------------------------|----------------------|---|---|---|-----------------------|
| 3-1500 | 9,60 | 10,25 | 4,4723 | 3,0 | 3,82 | 5,65 | 51,56 |
| 3-1600 | 10,05 | 10,30 | 4,5607 | 2,8 | 3,57 | 5,45 | 49,74 |
| 3-1700 | 9,20 | 10,25 | 4,3324 | 3,0 | 3,82 | 5,71 | 52,12 |
| 4-1500 | 9,40 | 10,25 | 4,3092 | 2,4 | 3,06 | 5,56 | 50,74 |
| 4-1600 | 9,65 | 10,25 | 4,4937 | 2,8 | 3,57 | 5,64 | 51,54 |
| 4-1700 | 9,85 | 10,35 | 4,5861 | 2,9 | 3,69 | 5,53 | 50,54 |

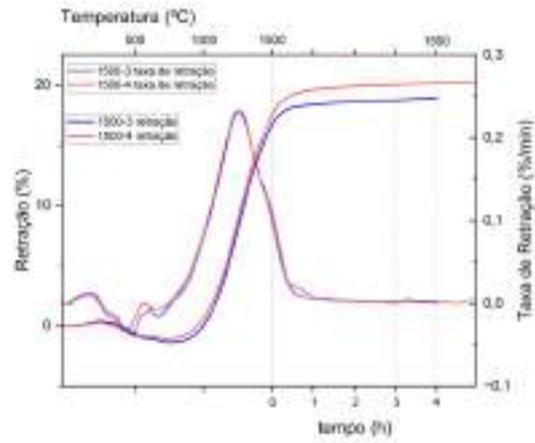
Observa-se que o controle dos parâmetros permitiu obter pastilhas com uma pequena variação de densidade entre si, representado pelo desvio padrão de 0,86% para o percentual da densidade teórica (DT).

5.1.3 Sinterização

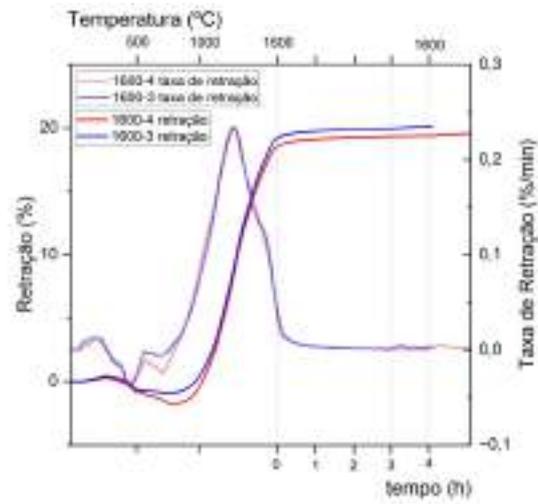
Em decorrência das pastilhas terem sido sinterizadas individualmente em dilatômetro, é possível que as curvas de retração e sua respectiva taxa (derivada primeira no tempo) sejam acompanhadas graficamente de acordo com a Figura 20. No eixo horizontal, foram representados tanto a temperatura quanto o tempo. A temperatura indo até o valor de patamar, 1500 °C, 1600 °C ou

1700 °C a depender da amostra, e o tempo delimitado pelo tempo de patamar, ou seja, 3 h ou 4 h, após o qual se inicia o resfriamento.

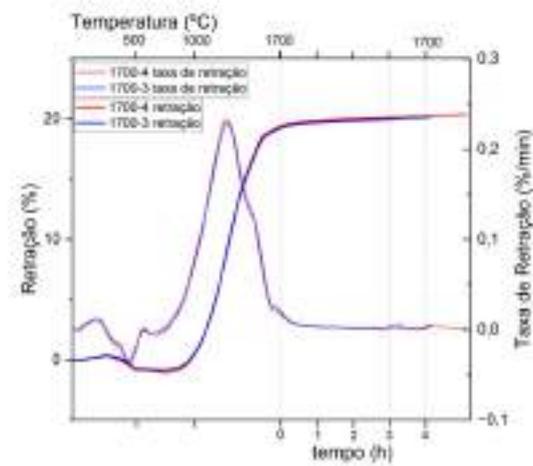
Figura 20: Curvas de dilatométria para Fase 1.



(a) 1500 °C



(b) 1600 °C



(c) 1700 °C

Todas as curvas apresentam uma baixa dilatação inicial. Em ^{/81/} é proposto que esta dilatação esteja associada à elevada razão O/U. O excesso de oxigênio muda o número de oxidação dos íons de urânio, fazendo com que alguns íons U^{4+} se tornem U^{5+} ou U^{6+} , o que reduz o raio iônico e conseqüentemente os parâmetros de rede da célula unitária. Em escala macro, isso representaria uma redução de volume. Com a remoção do oxigênio excedente devido à atmosfera redutora, o parâmetro de rede retorna à condição de estequiometria, ou seja, razão O/U = 2,0, levando a uma expansão do volume.

Outro fenômeno associado a esta faixa de temperatura, ou seja, até 800 °C, é a redução da fase U_3O_8 a UO_2 ^{/67/}. Conforme discutido anteriormente, esta transformação está associada à criação de poros e essa porosidade pode promover o transporte de massa por evaporação-condensação, o que contribui para a sinterização e crescimento de grão.

5.1.4 Densidade das pastilhas sinterizadas

As densidades das pastilhas sinterizadas foram obtidas pelo método de Arquimedes ^{/85/}. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas (Fase 1).

| Pastilha | Temperatura de sinterização (°C) | Tempo de patamar (h) | Massa seca (g) | Massa imersa (xilol) (g) | Massa úmida (g) | Densidade hidrostática (g/cm ³) | %DT (%10,95) |
|----------|----------------------------------|----------------------|----------------|--------------------------|-----------------|---|--------------|
| 3-1500 | 1500 | 3 | 4,37581 | 4,00972 | 4,37822 | 10,22 | 93,37% |
| 3-1600 | 1600 | 3 | 4,45755 | 4,08387 | 4,45808 | 10,26 | 93,66% |
| 3-1700 | 1700 | 3 | 4,11327 | 3,88423 | 4,22886 | 10,28 | 93,85% |
| 4-1500 | 1500 | 4 | 4,21251 | 3,85873 | 4,21648 | 10,14 | 92,59% |
| 4-1600 | 1600 | 4 | 4,39643 | 4,03041 | 4,40857 | 10,01 | 91,41% |
| 4-1700 | 1700 | 4 | 4,47908 | 4,10876 | 4,47934 | 10,42 | 95,04% |

Pela densificação estar associada a processos difusivos e portanto, ser dependente da temperatura, é verificado que em temperaturas mais altas são obtidas densidades mais altas. Entretanto, cabe observar que o comportamento do experimento conduzido a 1600 °C por 4 h contradiz o esperado, uma vez que foi observada uma densificação menor que a condição de menor temperatura no mesmo tempo de patamar.

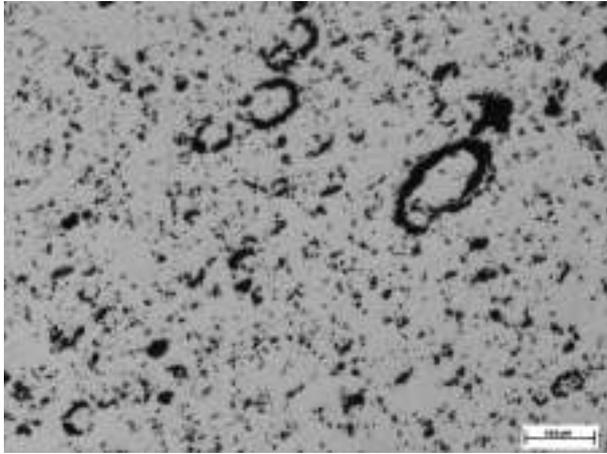
É importante observar que do ponto de vista operacional, apenas as amostras processadas a 1500 e 1600 °C por 4 h não obtiveram densidades compatíveis com o que é especificado para a indústria, que seria acima de 10,20 g/cm^{3/12/}. Ainda, destaca-se que é utilizado como limite superior para este parâmetro 10,55 g/cm³. Os resultados contrariam o esperado, uma vez que para uma mesma temperatura, no maior tempo, tem-se uma menor densidade, como ocorre para 1500 e 1600 °C. É dedutível que tal variação esteja associada a variação estatística e que um resultado mais preciso demandaria uma medição que levasse em conta um maior número de amostras em cada condição.

Ainda assim, a densidade mais elevada, dentro dos limites de trabalho para o emprego em reatores seria a processada a 1700 °C por 4h.

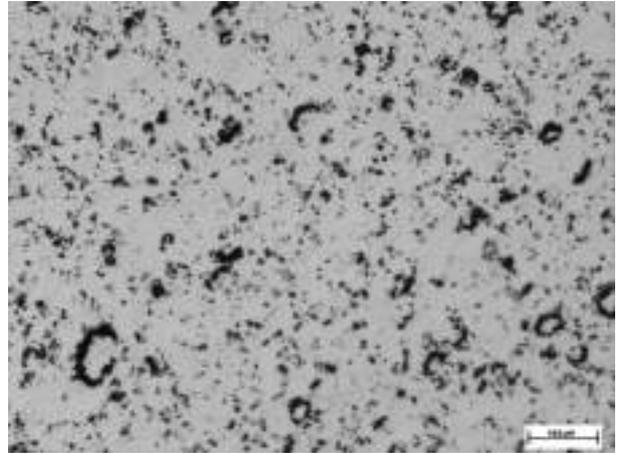
5.1.5 Porosidade

A Figura 21 ilustra o aspecto geral da porosidade nas pastilhas sinterizadas.

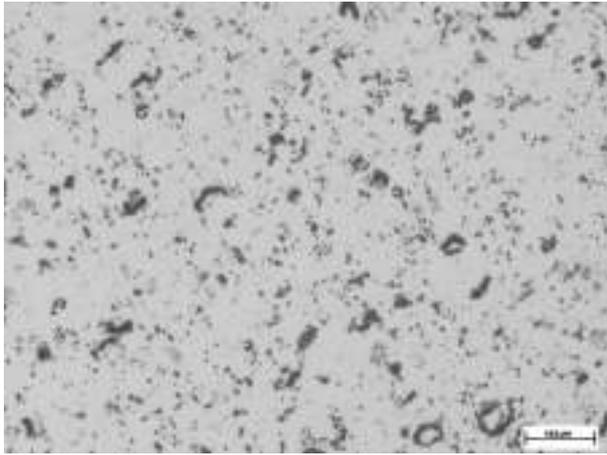
Figura 21: Micrografias ilustrando aspecto típico da morfologia de poros ao longo dos diferentes parâmetros de sinterização.



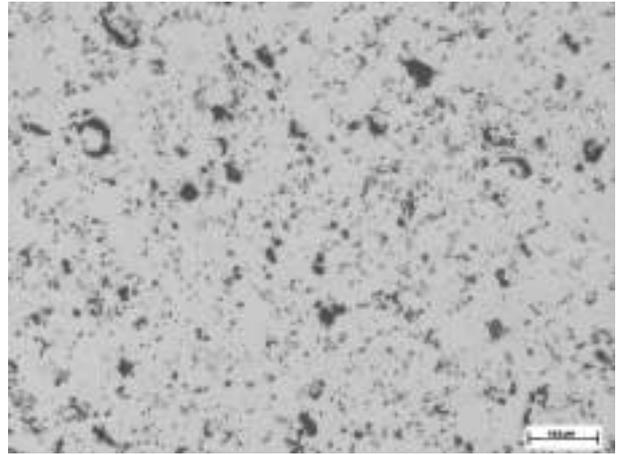
(a) 3 h-1500 °C



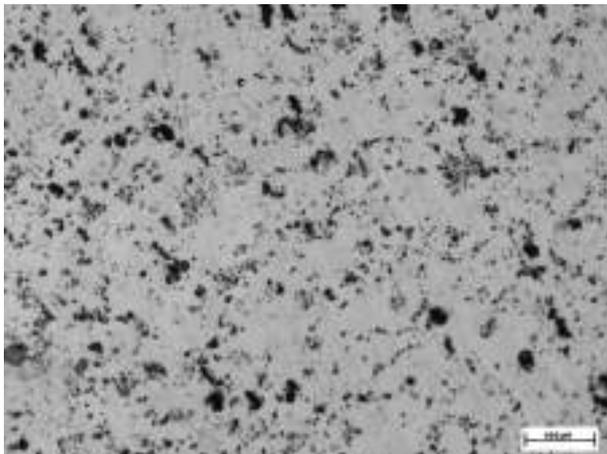
(b) 4 h-1500 °C



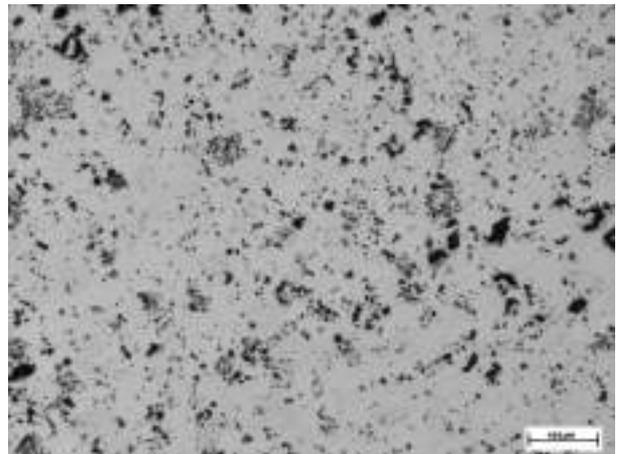
(c) 3 h-1600 °C



(d) 4 h-1600 °C



(e) 3 h-1700 °C



(f) 4 h-1700 °C

Visualmente é possível verificar que a porosidade oriunda da sinterização em menores temperatura e tempo (Figura 21 (a)) tem aspecto mais aberto, com poros maiores e de menor esfericidade. Na condição de maior temperatura e tempo (Figura 21 (f)), os poros estão menores, o que demonstra mais efetividade na sinterização e maior densificação. Tal comportamento reflete a condição de menor mobilidade inerente a menor temperatura.

Ainda é possível observar aglomerados porosos em forma de “C”. Entende-se que tais aglomerações sejam maiores e mais frequentes em amostras processadas a temperaturas mais baixas devido também à menor mobilidade da estrutura, o que dificulta a migração de poros, tornando esse tipo de estrutura estável.

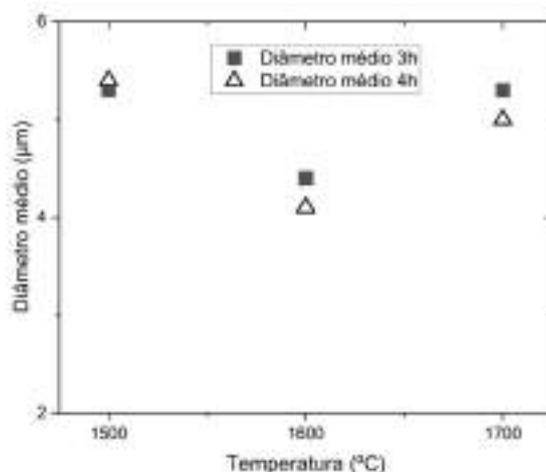
A porosidade foi caracterizada pela distribuição de tamanho dos poros. Os tamanhos, conforme mencionado previamente, foram definidos pelo diâmetro equivalente. A Tabela 6 apresenta dados relativos a porosidade. Esses dados são repetidos no gráfico da Figura 22.

Tabela 6: Porosidade conforme parâmetros de sinterização (Fase 1).

| Parâmetros de sinterização (h-°C) | Diâmetro médio (μm) | Menor diâmetro (μm) | Maior diâmetro (μm) | Desvio padrão (μm) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 3-1500 | 5,3 | 1,4 | 165,4 | 5,9 |
| 3-1600 | 4,4 | 1,4 | 65,6 | 4,2 |
| 3-1700 | 5,3 | 1,4 | 84,6 | 5,4 |
| 4-1500 | 5,4 | 1,4 | 111,4 | 5,5 |
| 4-1600 | 4,1 | 1,4 | 63,0 | 3,9 |
| 4-1700 | 5,0 | 1,4 | 71,3 | 5,0 |

A INB especifica como requisito o tamanho médio de poros inferior a 100 μm . Ainda assim, existem critérios quanto ao tamanho máximo na distribuição. Pastilhas em que até 10% dos poros sejam superiores a 100 μm são aceitas. Contudo, não podem haver poros maiores que 1000 μm ^{12/}.

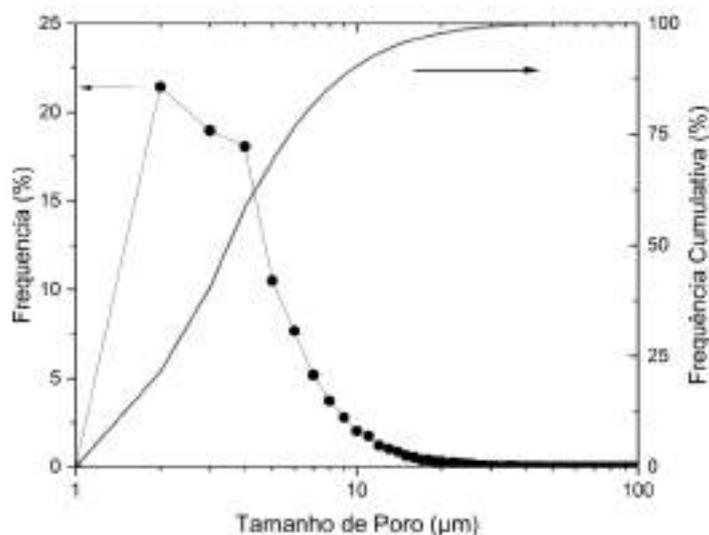
Figura 22: Porosidade. Diâmetro médio em função do tempo e temperatura de Sinterização.



Graficamente, verifica-se que o tamanho médio dos poros não sofreu variações significativas com o tempo ou a temperatura, ou seja, os resultados se mantiveram entre 4,1 e 5,4 μm . Dessa forma, não foi observada resposta aos incrementos de temperatura e de tempo. Considerando a amplitude dos desvios-padrões apresentados na Tabela 6, os resultados são similares.

A Figura 23 ilustra a distribuição da porosidade na amostra sinterizada a 1700 $^{\circ}\text{C}$ por 4 h. As demais distribuições estão registradas nas fichas de amostra anexas a este documento.

Figura 23: Distribuição de tamanho de poros de pastilha sinterizada a 1700 $^{\circ}\text{C}$ por 4 horas.



5.1.6 Tamanho de grão

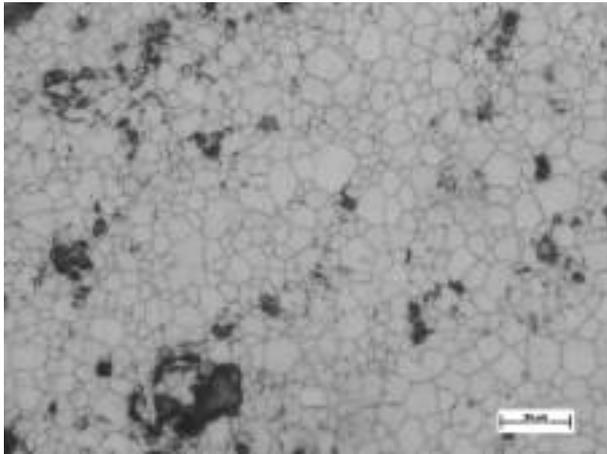
Na Tabela 7 estão representados os tamanhos de grão obtidos em cada condição de processamento.

Tabela 7: Relação tamanho de Grão e condições de sinterização (Fase I).

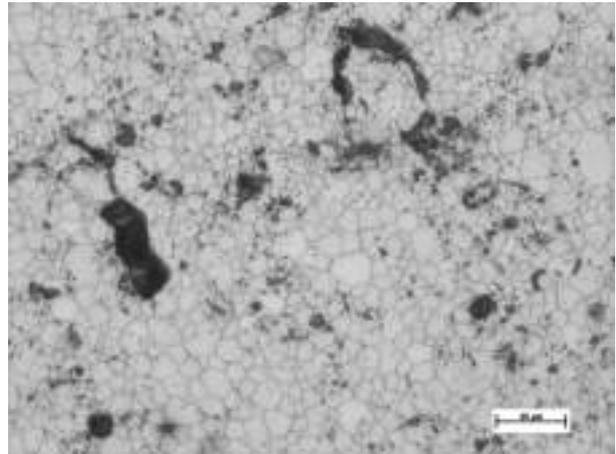
| Condição (t(h)- T(°C)) | Tamanho de grão médio (μm) | Tamanho de grão mínimo (μm) | Tamanho de grão máximo (μm) | Desvio padrão (μm) |
|---------------------------|--|---|--|------------------------------------|
| 3-1500 | 2,2 | 0,3 | 3,3 | 0,7 |
| 3-1600 | 5,8 | 0,4 | 30,4 | 3,9 |
| 3-1700 | 10,7 | 0,3 | 50,9 | 6,2 |
| 4-1500 | 2,8 | 0,2 | 14,5 | 1,6 |
| 4-1600 | 9,6 | 0,3 | 50,9 | 5,5 |
| 4-1700 | 12,4 | 0,3 | 66,6 | 8,1 |

Notadamente, as diferenças são bem significativas entre uma condição e outra. A seguir são ilustradas micrografias das amostras atacadas em cada condição de sinterização.

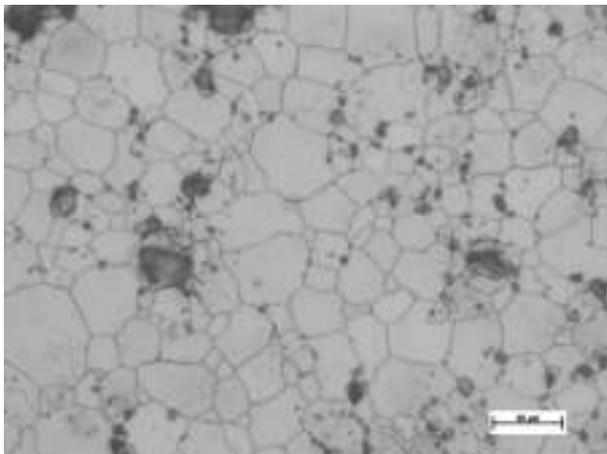
Figura 24: Micrografia das amostras atacadas termicamente na Fase 1.



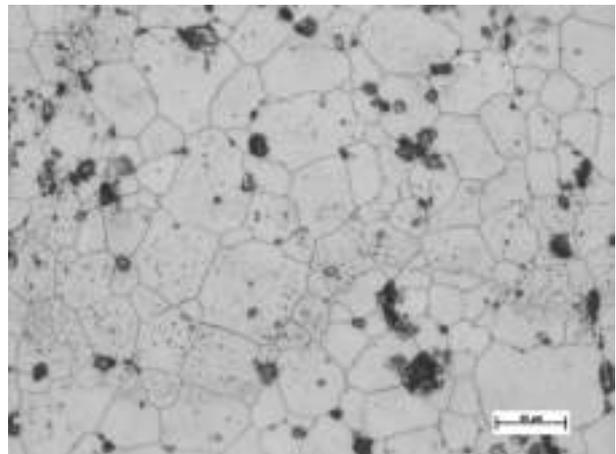
(a) 3 h-1500 °C



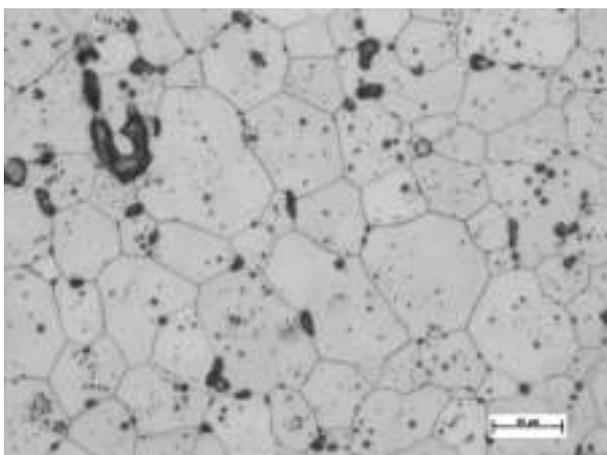
(b) 4 h-1500 °C



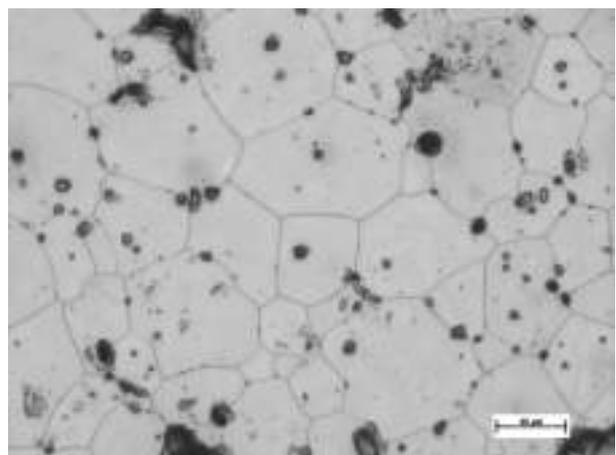
(c) 3 h-1600 °C



(d) 4 h-1600 °C



(e) 3 h-1700 °C



(f) 4 h-1700 °C

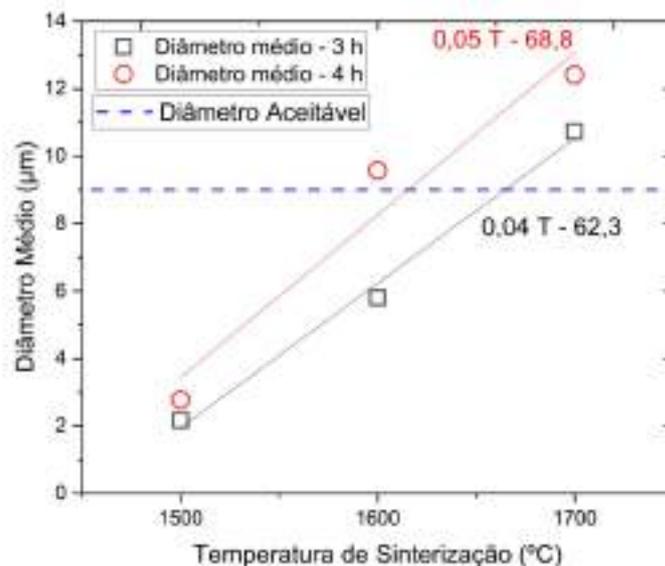
Observa-se que embora sejam verificados poros esféricos maiores na Figura 24 (f) do que em (a), e tenham sido percebido menor tamanho de poros nessa condição no item anterior, nestas micrografias, as amostras sofreram ataque térmico. Tal processo, além de atacar os contornos, também interage com outros aspectos da microestrutura, como os poros.

É possível perceber visualmente o efeito do incremento de cinética no tamanho de grão nos ataques de maiores temperatura e tempo. Ainda, acima de 1500 °C, os poros tendem a se concentrar nos contornos de grão. Essa disposição é favorável a retenção de gases de fissão, pois nessa posição, os poros retêm os gases que estejam se deslocando pelos contornos para o exterior da pastilha.

Os dados da Tabela 7 foram representados na Figura 25. Nela fica clara a influência da temperatura na aceleração da cinética de crescimento de grão, devido à intensificação de processos difusivos resultante da elevação deste parâmetro. Ainda é possível notar o significativo efeito do tempo pelo coeficiente de inclinação das curvas ajustadas às duas condições, 3 h e 4 h. Em 4 h, a inclinação, 0,05, é superior à inclinação observada em 3 h, a saber, 0,3.

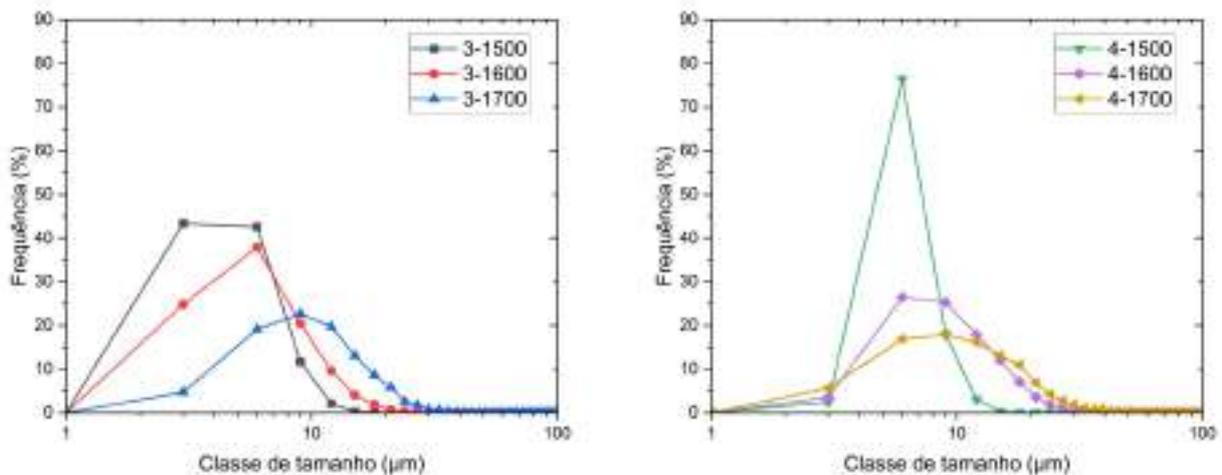
Na Figura 25, também foi retratado o tamanho de grão aceitável para operação em reatores, conforme especificações adotadas pela INB ^{/12/}, no valor de 9 µm. Os melhores resultados são justamente aqueles obtidos nas condições de maior temperatura, 1700 °C. Mais uma vez, deve-se observar que dentre as condições empregadas, está é a que mais se assemelha a como é realizada a sinterização em ambiente industrial.

Figura 25: Tamanho de grão médio em função da temperatura e do tempo de sinterização.



A distribuição dos tamanhos de grão foi representada para cada amostra na Figura 26. Por ela, é possível notar que conforme as condições de sinterização são melhoradas, ou seja, aumento de tempo e temperatura, a distribuição tende a se tornar mais dispersa. Nas pastilhas sinterizadas a 1700 °C por 3 e por 4 horas, a curva se torna mais chata e encerra classes de tamanho maiores, diferentemente das condições em menor temperatura e tempo, que se concentram em tamanhos menores. Esse comportamento pode ser averiguado também pelo desvio padrão do tamanho de grão, apresentado na Tabela 7.

Figura 26: Distribuição das classes de tamanho de grão para cada condição de sinterização da Fase 1.



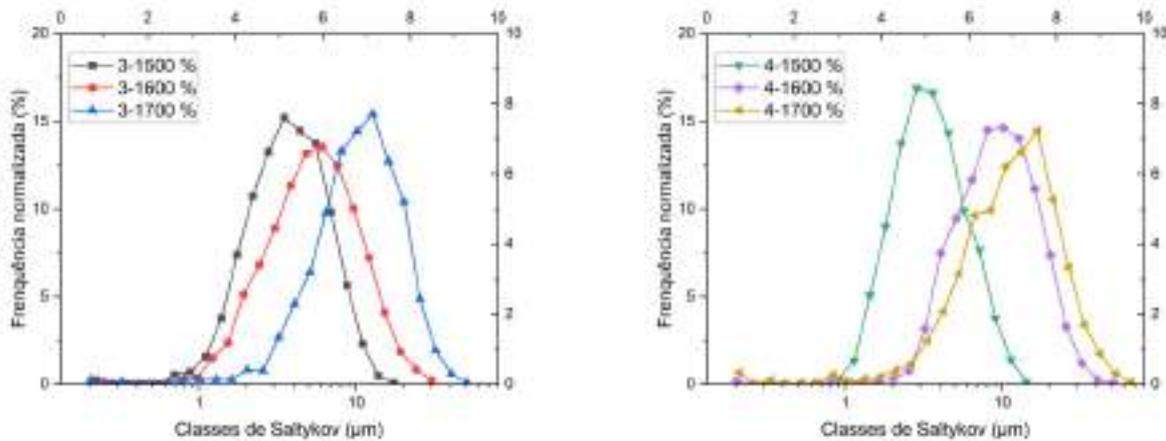
(a) 3 horas a 1500, 1600 e 1700 °C.

(a) 4 horas a 1500, 1600 e 1700 °C.

Na Figura 27 são apresentadas as curvas obtidas a partir das classes de Saltykov com os dados dos tamanhos de grão medidos. É perceptível a atenuação nas frequências mais elevadas, como aquelas da condição de 4-1500 (h-°C). Essa amostra, pelo histograma com faixas de 3 μm (Figura 26) chega a ter classes de tamanho com frequência próxima a 60%, mas com o processamento pelo método de saltykov, tem frequência mais alta na faixa de 17 %.

É importante perceber que o comportamento geral das curvas se mantém constante também após o processamento das curvas pelo método de Saltykov. Assim como mostrado na Figura 26, o aumento da temperatura e do tempo deslocam a curva para direita, aumentando a frequência de grãos maiores e reduzindo a de menores, representando assim uma elevação do tamanho médio.

Figura 27: Frequência das classes de Saltykov para as diferentes condições de processamento da Fase 1.



(a) 3 horas a 1500, 1600 e 1700 °C.

(a) 4 horas a 1500, 1600 e 1700 °C.

Outro dado significativo que pode ser extraído do método de Saltykov é a determinação do intercepto médio. A Tabela 8 apresenta o intercepto médio calculado pelo sistema.

Tabela 8: Intercepto médio calculado com software *Quantikov* (Fase 1).

| Temperatura (°C) | Intercepto médio (µm) | |
|------------------|-----------------------|------|
| | 3 h | 4 h |
| 1500 | 4,5 | 3,9 |
| 1600 | 7,4 | 11,8 |
| 1700 | 13,0 | 15,8 |

Cabe destacar que os valores calculados na Tabela 8 superam aqueles encontrados para o diâmetro médio dos grãos, que consideram a média dos diâmetros de cada elemento medido.

5.1.7 Definição de melhor condição

Dentre as condições estudadas na Fase 1, aquela que obteve melhores resultados em densificação e desenvolvimento da microestrutura, ou seja, tamanho de grão, foi a de 4 h no patamar de 1700 °C. Assim, esta condição foi empregada na Fase 2. Cabe ressaltar que todas as condições obtiveram resultados aceitáveis quanto à porosidade. Tabela 9 apresenta a compilação dos dados da Fase 1. Nesta tabela, os parâmetros reprovados foram riscados e os aprovados foram destacados em negrito.

Tabela 9: Sumário de resultados de caracterização de pastilhas na Fase 1.

| Condição (t(h)-T(°C)) | Densidade (g/cm ³) | diâmetro médio de Poro (µm) | Tamanho de grão médio (µm) |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 3-1500 | 10,22 | 5,3 | 2,2 |
| 3-1600 | 10,26 | 4,4 | 5,8 |
| 3-1700 | 10,28 | 5,3 | 10,7 |
| 4-1500 | 10,14 | 5,4 | 2,8 |
| 4-1600 | 10,01 | 4,1 | 9,6 |
| 4-1700 | 10,42 | 5,0 | 12,4 |
| Requisito | 10,20 < ρ < 10,55 | < 100 µm | > 9 µm |

5.2 Fase 2

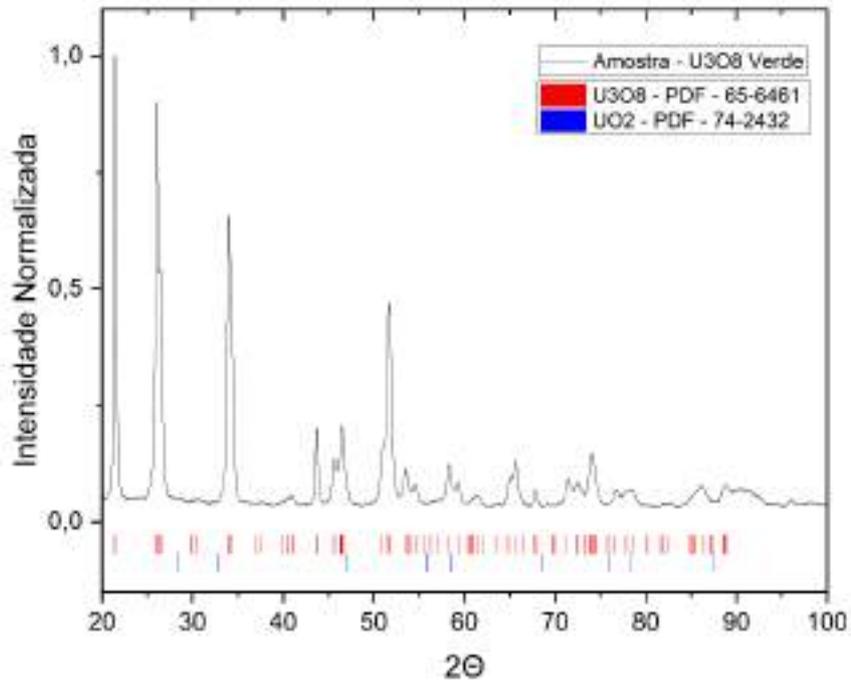
5.2.1 Caracterização dos pós

Os pós de U₃O₈ empregados como aditivos na fase 2 são oriundos da calcinação e sinterização do pó de estequiometria 2,26 trabalhado na fase 1. O pó de baixa estequiometria, com O/U 2,15, foi usado conforme recebido. A caracterização destes seguiu os mesmos processos usados na fase anterior.

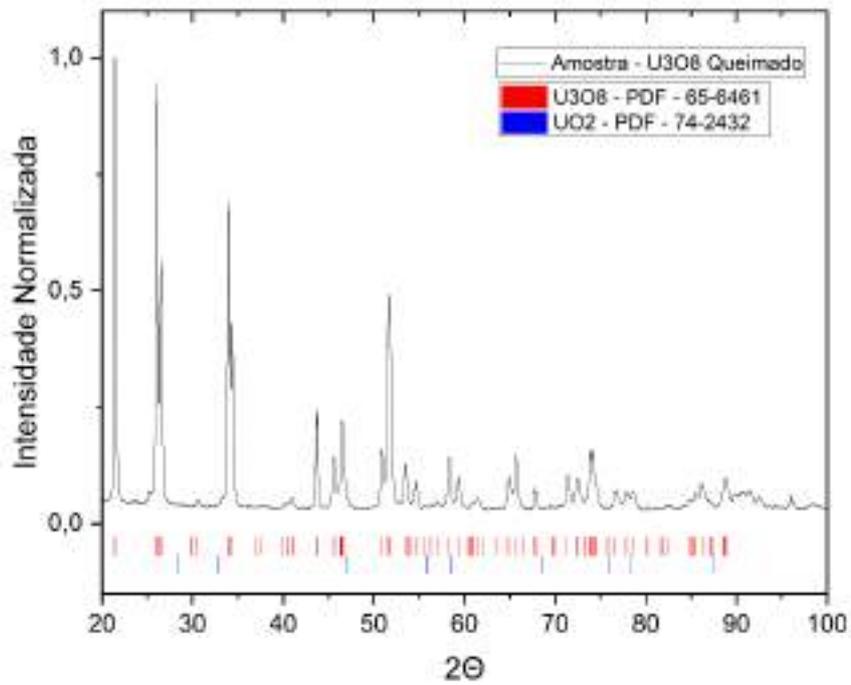
5.2.1.1 Difração de Raios X

A Figura 28 apresenta os difratogramas do pó de U₃O₈ calcinado a 400 °C, U₃O₈ sinterizado a 1300 °C e UO₂ com O/U 2,15. Assim como na fase 1, os picos encontrados coincidem com aqueles das fichas PDF 65-6461 (CIF 16559) para o U₃O₈ e PDF 74-2432 (CIF 246851) para o UO₂. Como é de se esperar, para os pós de U₃O₈, a fase detectada foi U₃O₈ apenas, o que indica que o processo de calcinação foi bem-sucedido.. Para o pó de UO₂, foram observados alguns picos relativos a fases formadas pelo excesso de oxigênio, como U₃O₈.

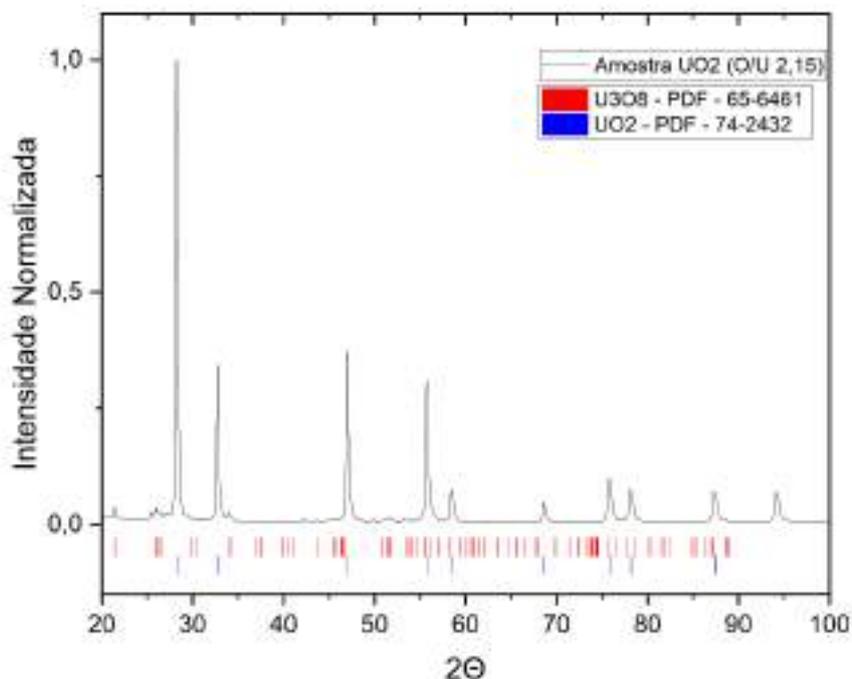
Figura 28: Difratoograma para identificação e quantificação das fases presentes (Fase 2).



(a) U_3O_8 Verde



(b) U_3O_8 Queimado

(c) UO_2 (O/U 2,15)

5.2.1.2 Relação O/U

A análise de estequiometria por polarografia indicou a razão O/U de 2,15 para o pó de UO_2 de baixa estequiometria. Essa razão estequiométrica está abaixo da verificada para o pó empregado na Fase 1, servindo assim ao propósito de avaliar os efeitos da estequiometria na microestrutura.

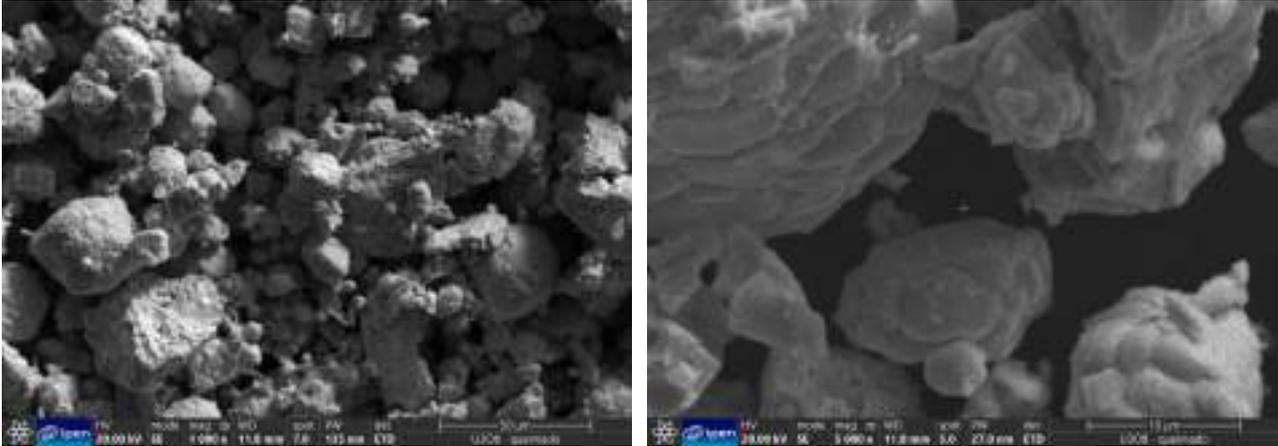
5.2.1.3 Morfologia

A Figura 29 apresenta os aspectos microestruturais dos pós de U_3O_8 . O aspecto superficial de ambos os pós reflete as condições de processamento. O pó processado a 1300 °C, devido à temperatura, sinterizou e formou aglomerados, por isso foi necessário cominuí-lo mecanicamente como observado anteriormente. É possível perceber partículas fraturadas como resultado do processo de cominuição. Importante destacar que este pó é constituído de aglomerados de partículas menores como consequência da sinterização. Assim, é esperado que se tenha menor superfície específica que os outros pós aqui empregados.

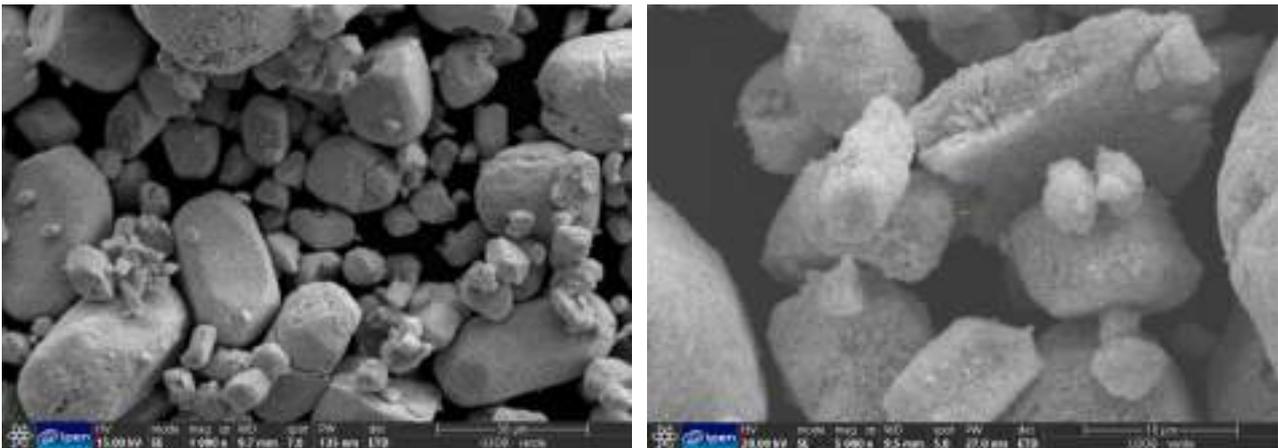
Adicionalmente, a Figura 29 traz micrografia do pó de UO_2 com estequiometria 2,15.

Os aspectos do U_3O_8 processado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ e do UO_2 de baixa estequiometria apresentam significativa similaridade com o pó de UO_2 de O/U 2,26 conforme verificado na Fase 1 pela Figura 29.

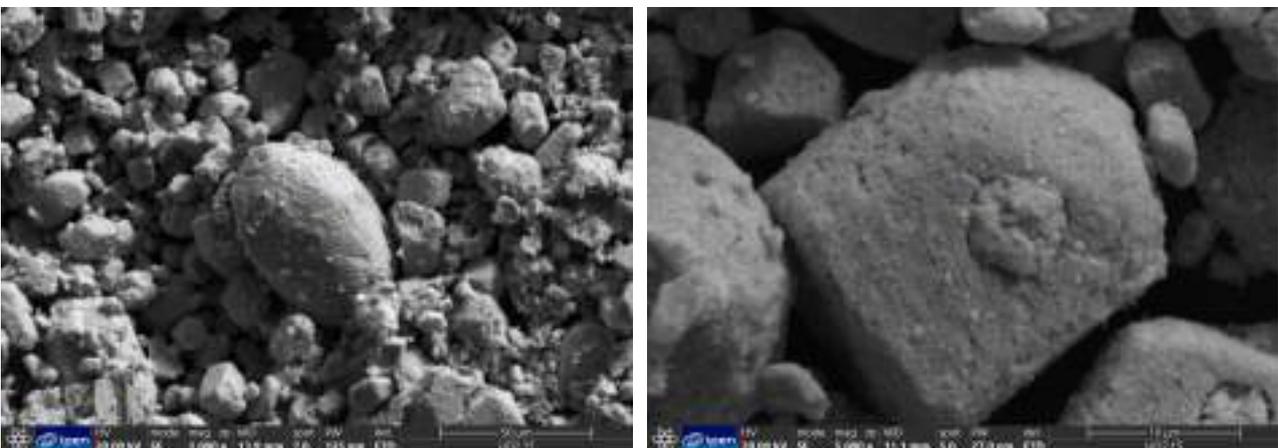
Figura 29: Aspecto microestrutural dos pós de U_3O_8 analisados por MEV.



(a) U_3O_8 queimado



(b) U_3O_8 verde



(c) UO_2 O/U 2,15

5.2.1.4 Área de superfície específica

A verificação da superfície específica pelo método de BET resultou nos valores de 0,08 e 4,61 m²/g para o U₃O₈ queimado e U₃O₈ verde, respectivamente. Os desvios-padrões foram respectivamente, 0,01 e 0,13 m²/g. A diferença entre os dois é muito significativa. Enquanto o U₃O₈ verde está compatível com o UO₂ da fase 1, a saber, 4,46 m²/g, para o U₃O₈ queimado foi verificada uma área de superfície específica aproximadamente 60 vezes menor.

Para o pó de UO₂ com O/U em 2,15 foi medido 4,74 m²/g com desvio padrão de 0,04 m²/g.

5.2.2 Densidade Verde

De maneira similar ao que foi feito para a Fase 1, é apresentado na Tabela 10 os dados empregados no cálculo da densidade verde das pastilhas usadas na fase 2.

Tabela 10: Cálculo da densidade verde das pastilhas da Fase 2.

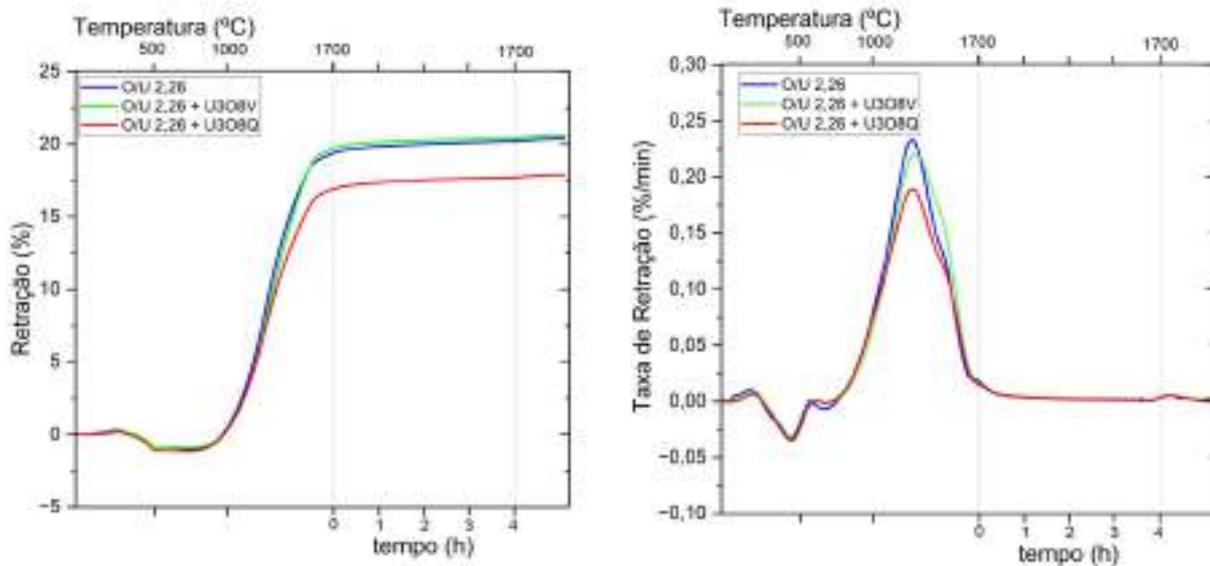
| Condição | Altura (mm) | Diâmetro (mm) | Massa (g) | Carga de Compactação (Ton) | Pressão de Compactação (tf/cm ²) | Densidade (VERDE) (g/cm ³) | % DT(% 10,95) |
|---|----------------|------------------|--------------|----------------------------------|--|--|------------------|
| 4-1700/10%U ₃ O ₈ V | 11,05 | 10,25 | 5,0344 | 2,8 | 3,57 | 5,52 | 51,68% |
| 4-1700/10%U ₃ O ₈ Q | 10,45 | 10,25 | 4,9790 | 3 | 3,82 | 5,77 | 54,04% |
| 4-1700 (O/U 2,15) | 10,95 | 10,25 | 5,0012 | 3 | 3,82 | 5,54 | 50,55% |

Observa-se que o controle dos parâmetros permitiu obter pastilhas com uma pequena variação de densidade entre si, representado pelo desvio-padrão de 1,78% para o percentual da densidade teórica.

5.2.3 Sinterização

A Figura 30 apresenta a retração e a taxa de retração das amostras aditivadas com U₃O₈ processadas na fase 2 em comparação com a amostra de estequiometria 2,26 processada na fase 1.

Figura 30: Curvas de Sinterização para amostras sinterizadas com adição de U_3O_8 comparadas com pastilha não aditivada.



(a) Retração

(b) Taxa de Retração

É possível verificar que o U_3O_8 queimado tem influência negativa na sinterabilidade, uma vez que o nível de retração foi menor que o da amostra não aditivada. Ademais, a pastilha aditivada nessa condição teve menor taxa de retração máxima, conforme verificado na Figura 30 (b).

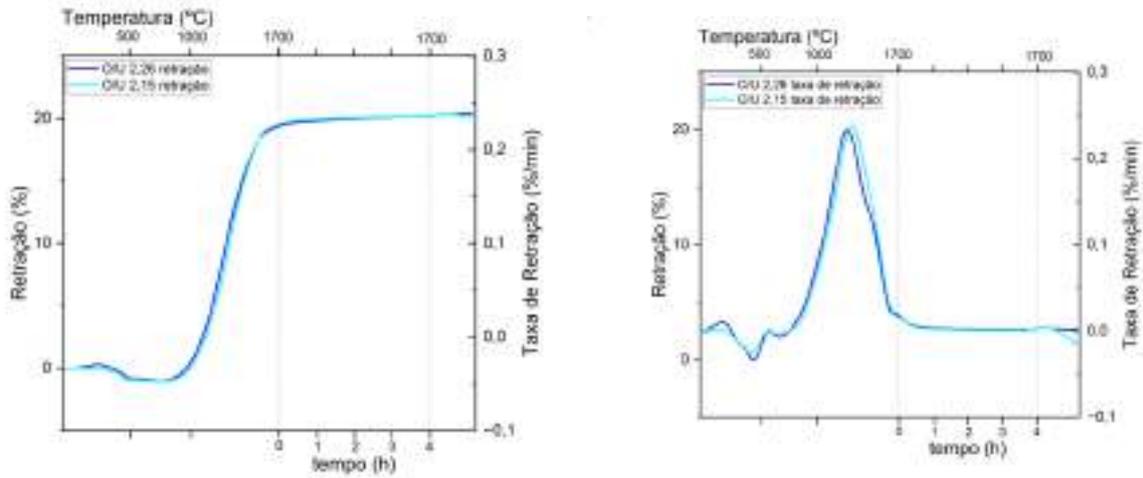
O U_3O_8 verde não afetou significativamente a retração ou a taxa de retração.

Tais observações apontam para uma melhor sinterabilidade do U_3O_8 verde em relação ao U_3O_8 queimado.

Cabe acrescentar que as mesmas observações relativas ao comportamento geral das curvas que foram feitas para a Fase 1 são cabíveis na Fase 2. Assim, a redução da razão O/U pela redução afeta o raio iônico do U e portanto o tamanho da célula unitária.

A Figura 31 apresenta as curvas de sinterização para a amostra com O/U 2,15. Tais curvas foram sobrepostas a da amostra com O/U 2,26 processada na Fase 1 para viabilizar a comparação dos resultados.

Figura 31: Comparação das curvas de sinterização para O/U 2,15 e 2,26.



(a) Retração

(b) Taxa de Retração

Para a estequiometria de 2,15 não é observada a retração inicial, em temperaturas abaixo de 200 °C como é visto para a condição de maior estequiometria e para as amostras com adição de U_3O_8 . Essa contração estaria associada à redução e transformações de fase. Conforme ^[54], em atmosfera redutora a razão O/U iria de 2,22 para 2,18 aproximadamente no aquecimento até 200 °C. Assim, o comportamento das curvas se diferenciam no início, mas tendem a ser comparáveis com o avanço da temperatura.

5.2.4 Densidade das pastilhas sinterizadas

De maneira similar ao realizado na Fase 1, são apresentados na Tabela 11 os dados medidos pelo método de Arquimedes para a densidade sinterizada. Foram adicionados nesta tabela os dados referentes a pastilha de O/U 2,26 processada na Fase 1 nas condições que foram definidas como ótimas.

Tabela 11: Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas na Fase 2.

| Pastilha | Massa Seca (g) | Massa Ímersa (xilol) (g) | Massa Úmida (g) | Densidade Hidrostática (g/cm ³) | % DT (%10,95) |
|---|-------------------|-----------------------------|--------------------|---|---------------|
| O/U 2,26 | 4,47908 | 4,10876 | 4,47934 | 10,42 | 95,04% |
| O/U 2,26 + 10%U ₃ O ₈ V | 4,91770 | 4,50820 | 4,91781 | 10,34 | 94,40% |
| O/U 2,26 + 10%U ₃ O ₈ Q | 4,86504 | 4,45595 | 4,87115 | 10,09 | 92,13% |
| O/U 2,15 | 4,91820 | 4,51789 | 4,92432 | 10,42 | 95,15% |

Refletindo o que foi verificado anteriormente pela dilatometria, a amostra com U₃O₈ queimado teve o menor nível de densificação, o que é evidenciado pela menor densidade hidrostática entre as condições estudadas. Considerando os limites inferior e superior de 10,20 e 10,55 g/cm³, respectivamente ^{/12/}, a única condição reprovada seria a da pastilha com adição de U₃O₈ queimado.

5.2.5 Porosidade

A Figura 32 ilustra o aspecto geral da porosidade das pastilhas sinterizadas na Fase 2.

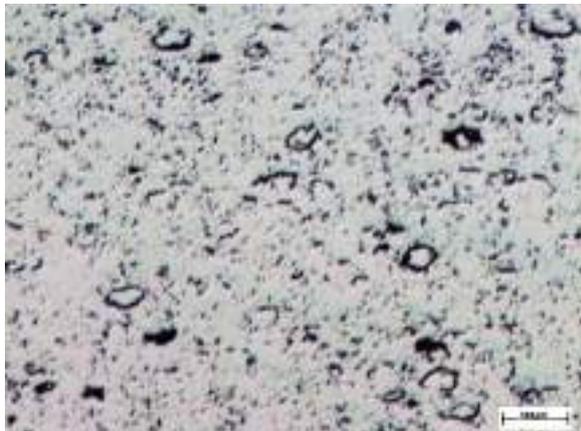
Figura 32: Micrografias ilustrando aspecto típico da morfologia de poros das amostras aditivadas com U_3O_8 . O item (d) mostra a título de comparação a amostra não aditivada de estequiometria 2,26.



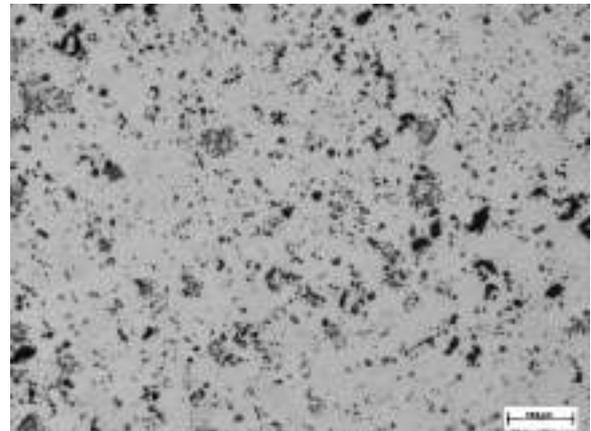
(a) O/U 2,26 + U_3O_8 Verde



(b) O/U 2,26 + U_3O_8 Queimado



(c) O/U 2,15



(d) O/U 2,26

De maneira consonante à dilatometria e à densidade hidrostática, visualmente é sensível a maior porosidade da amostra aditivada com U_3O_8 queimado.

A Tabela 12 apresenta o dimensionamento dos poros.

Tabela 12: Porosidade conforme composição da pastilha (Fase 2).

| Composição | diâmetro médio (μm) | Menor diâmetro (μm) | Maior Diâmetro (μm) | Desvio-Padrão (μm) |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| O/U 2,26 | 5,9 | 1,0 | 71,3 | 4,8 |
| O/U 2,15 | 3,9 | 1,0 | 75,5 | 4,5 |
| O/U 2,26 + 10% U ₃ O ₈ Queimado | 4,1 | 1,0 | 79,0 | 5,6 |
| O/U 2,26 + 10% U ₃ O ₈ Verde | 4,3 | 1,0 | 87,0 | 4,6 |

Observando o especificado pela INB ^{/12/}, assim como nas amostras processadas na Fase 1, todas são consideradas adequadas na Fase 2, a despeito da composição da pastilha.

5.2.6 Tamanho de Grão

Os dados relativos à medida de tamanho de grão da Fase 2 em comparação com a amostra processada na condição ótima na Fase 1 estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13: Tamanho de grão das amostras na Fase 2.

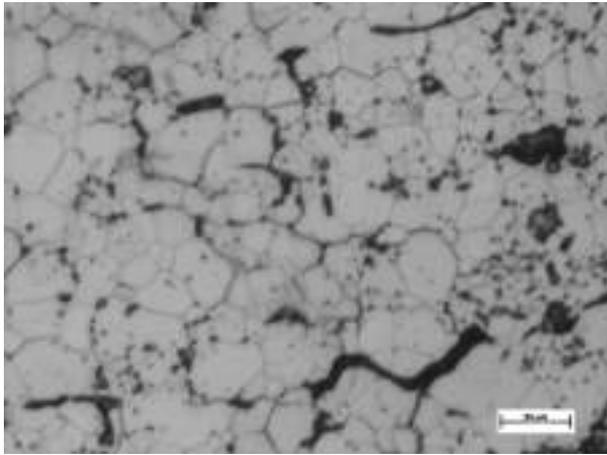
| Composição | Diâmetro médio (μm) | Tamanho de grão mínimo (μm) | Tamanho de grão máximo (μm) | Desvio-Padrão (μm) |
|---|-------------------------------------|---|---|---------------------------------|
| O/U 2,26 | 12,4 | 0,3 | 66,6 | 8,1 |
| O/U 2,15 | 8,0 | 0,4 | 36,1 | 5,0 |
| O/U 2,26+10%U ₃ O ₈ Q | 7,2 | 0,3 | 34,0 | 4,6 |
| O/U 2,26+10%U ₃ O ₈ V | 7,1 | 0,5 | 30,9 | 4,3 |

O tamanho de grão médio obtido nas condições ideais definidas na Fase 1 (composição O/U 2,26) foram impactados negativamente pela adição de U₃O₈, independentemente do tipo de U₃O₈, uma vez que o tamanho de grão médio foi reduzido de 12,4 μm para aproximadamente 7 μm nos dois casos.

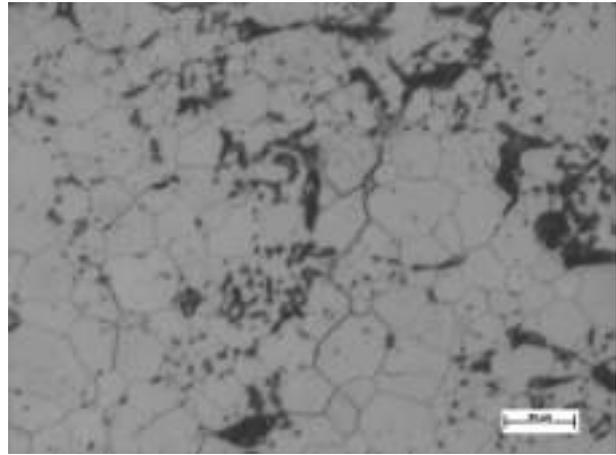
Também é notável a diferença do tamanho de grão se comparadas as diferentes estequiometrias não aditivadas. A pastilha de estequiometria 2,26 obteve maior tamanho de grão médio que a de 2,15.

A Figura 33 ilustra as micrografias obtidas em cada uma das amostras da Fase 2.

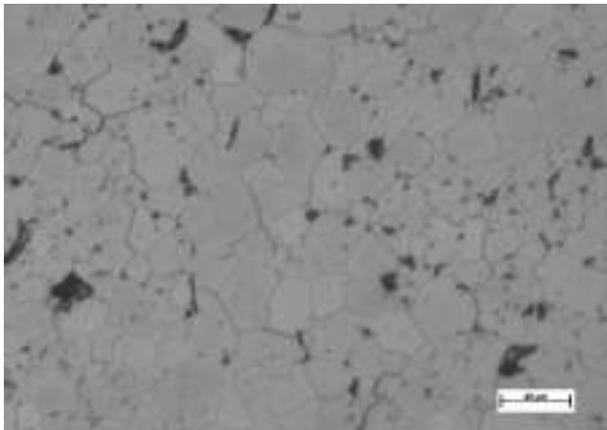
Figura 33: Micrografias ilustrativas da microestrutura das pastilhas na Fase 2.



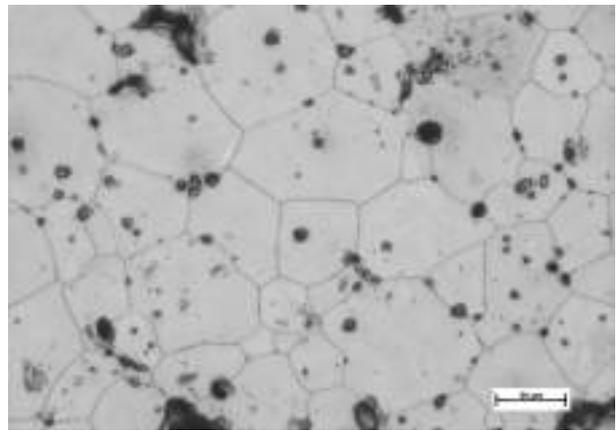
(a) U_3O_8 V



(b) U_3O_8 Q



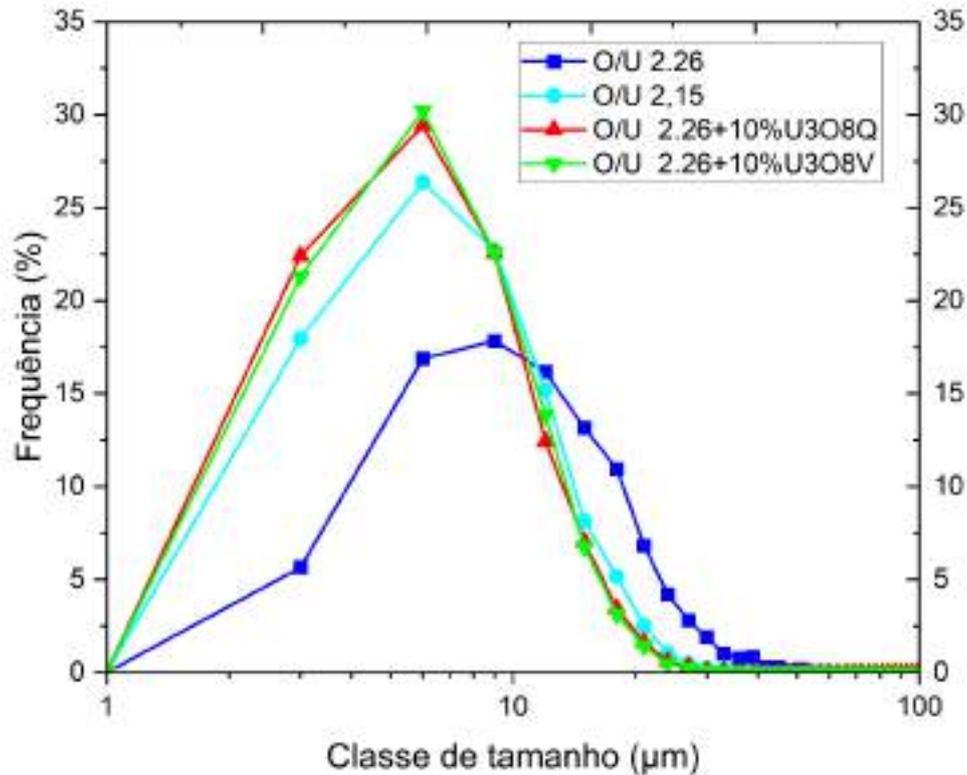
(c) $UO_{2,15}$



(d) $UO_{2,26}$

A Figura 34 apresenta a distribuição de tamanhos de grão para a Fase 2. Ela nos permite avaliar graficamente a similaridade entre o tamanho de grão obtido para a condição de baixa estequiometria (O/U 2,15) e as de alta estequiometria aditivadas com os dois tipos de U₃O₈ estudados. Também fica claro o quanto afastada está a pastilha com alta estequiometria não aditivada do comportamento das outras. A diferença se caracteriza pelo atingimento de valores maiores com maior frequência e pela menor quantidade relativa dos grãos de menor tamanho.

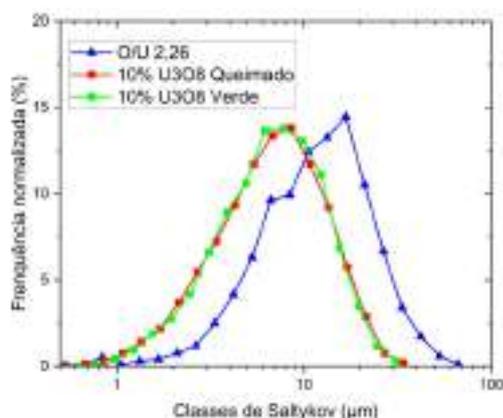
Figura 34: Distribuição de tamanho de grão (Fase 2).



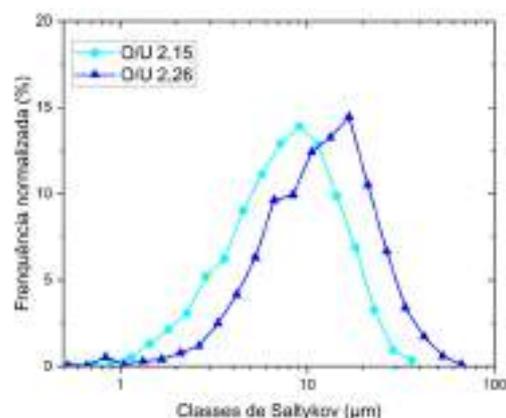
5.2.7 Método de Saltykov

A Figura 35 apresenta as curvas de tamanho de grão definidas pelo método de Saltykov. Nela são comparadas em (a) as amostras aditivadas com U₃O₈ com a amostra de O/U 2,26 e em (b), as amostras de diferente estequiometria inicial. Assim como na Fase 1, a identificação das classes de Saltykov reduz significativamente a frequência para os tamanhos menores, mas, ainda assim, as posições relativas entre as curvas mantêm a similaridade. Dessa forma, a proximidade entre a distribuição das amostras aditivadas é mantida e o maior deslocamento para valores mais elevados pela amostra não aditivada com maior estequiometria (O/U 2,26) permanece. O cálculo da intercepto médio a partir dos dados de Saltykov são apresentados na Tabela 14.

Figura 35: Frequência das classes de Saltykov de tamanho de grão para as diferentes composições (Fase 2).



(a) Comparação com adição de U_3O_8



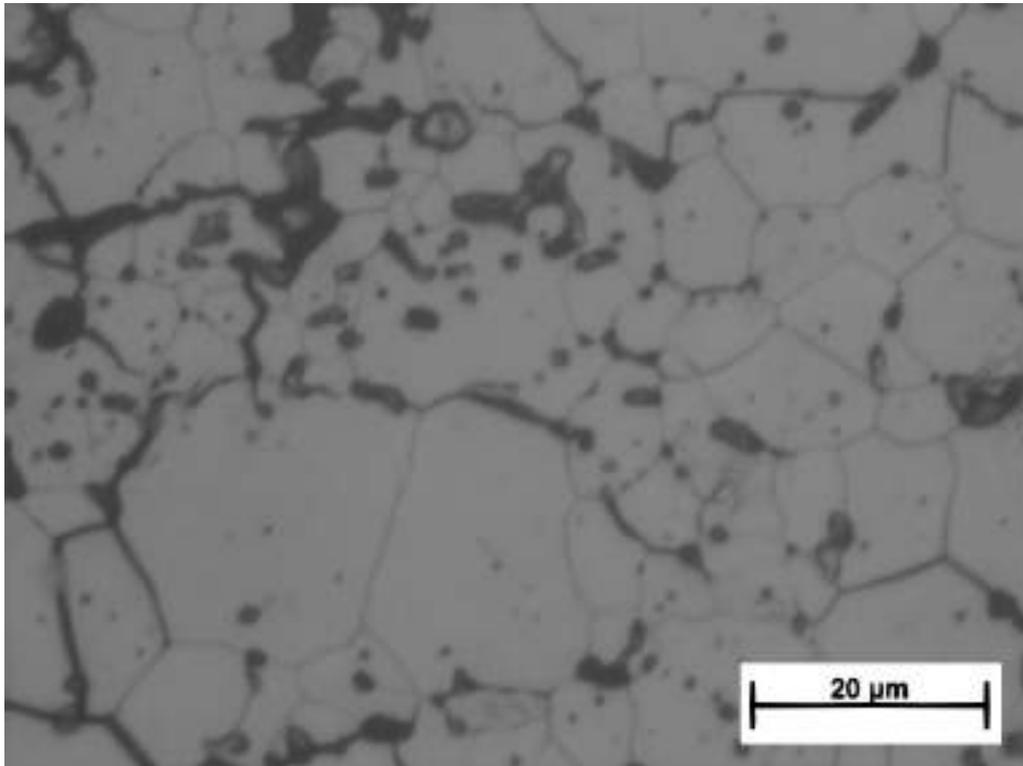
(b) Comparação entre estequiometrias iniciais.

Tabela 14: Intercepto médio calculado com o software *Quantikov* (Fase 2).

| Composição | Intercepto médio (μm) |
|-------------------------|------------------------------------|
| O/U 2,26 | 15,8 |
| O/U 2,15 | 9,9 |
| O/U 2,26+10% U_3O_8 Q | 8,9 |
| O/U 2,26+10% U_3O_8 V | 8,6 |

A significativa redução de tamanho de grão observada pela adição do U_3O_8 , tanto em uma condição quanto na outra, pode estar relacionado à geração de poros que é promovida por essa fase em sua redução. Propõe-se aqui que devido a concentração dessa fase em partículas do pó adicionado, a porosidade seria formada de maneira mais intensa nestas partículas, criando regiões de maior concentração de poros, o que é chamado pela literatura de *pore clusters*¹⁶⁴. Esses aglomerados de poros dificultariam processos difusivos entre os grãos em sua proximidade, o que resultaria em grãos menores por não haver coalescimento nessas regiões. A Figura 36 ilustra uma região da pastilha aditivada com U_3O em que grãos menores estão concentrados em um aglomerado de poros. Também é possível verificar na mesma figura que regiões com menos poros mostram grãos de maiores tamanhos.

Figura 36: Exemplo de influência de aglomerado de poros em crescimento de grão. Amostra aditivada com U_3O_8 queimado.



Deve-se observar que os resultados aqui obtidos se assemelham àqueles verificados em ^{/11/}, onde é obtido por meio de sinterização de UO_2 com percentuais variados de U_3O_8 verde (calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h ao ar), tamanhos de grão entre $8,8\text{ }\mu\text{m}$ e $10,6\text{ }\mu\text{m}$. O mesmo autor, com U_3O_8 termicamente tratado (Calcinado a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h ao ar) adicionado ao UO_2 em diferentes teores obteve tamanhos de grão entre $8,8\text{ }\mu\text{m}$ e $10,3\text{ }\mu\text{m}$.

Outro autor^{/63/}, empregando sementes de U_3O_8 no UO_2 com tamanhos de partículas controlado obteve tamanhos de grão na ordem de $14\text{ }\mu\text{m}$. Nesta referência é sugerido que o tamanho de grão elevado foi promovido pelo coalescimento preferencial de grãos originários do U_3O_8 , que seriam maiores inicialmente.

Ainda, como resultado colateral, cabe dissertar sobre a significativa diferença entre os tamanhos observados nas amostras não aditivadas. A pastilha de estequiometria inicial 2,15 obteve $8,0\text{ }\mu\text{m}$, ao passo que na de estequiometria 2,26, foi medido $12,4\text{ }\mu\text{m}$. Ambas não sofreram os efeitos do ancoramento de contornos de grão pelo excesso de porosidade gerado pela adição do U_3O_8 .

Adicionalmente, os resultados sugerem que a estequiometria esteja influenciando a difusividade e sinterabilidade mesmo em atmosfera redutora. A hiperestequiometria promoveria maior interdifusão do íon urânio devido a maior concentração de valências e menor raio iônico, o que elevaria a sinterabilidade nas faixas de temperatura em que o material não está completamente reduzido.

Outro fator que pode estar influenciando o desenvolvimento da microestrutura é a fase U_3O_8 identificada pelas análises de raios X do pó de O/U 2,26. Neste material, o entendimento é que o U_3O_8 esteja disposto na superfície do pó de UO_2 , como resultado da oxidação a temperatura ambiente. Tal disposição permite sugerir que o mecanismo associado ao crescimento estaria na geração uniforme de poros ao redor das partículas de UO_2 durante a redução do U_3O_8 . Essa distribuição uniforme de poros, durante a sinterização, promoveria o transporte de massa por meio do processo de evaporação-condensação elevando assim a sinterabilidade.

Depreende-se dos resultados obtidos que não foi observado mudanças significativas no tamanho de poro médio em virtude das variações de temperatura e no tempo de sinterização, conforme observado na Fase 1. Na Fase2, o tamanho de grão não foi incrementado com a adição de U_3O_8 independente da rota usada para produzi-lo. Efetivamente a presença do U_3O_8 influenciou negativamente o tamanho de grão, com a formação de regiões com elevada concentração de poros, que atuaram de forma a ancorar o crescimento. O melhor resultado obtido no âmbito do tamanho de grão aponta para a influência da estequiometria no desenvolvimento da microestrutura, uma vez que ele foi observado em amostra de estequiometria elevada.

6 CONCLUSÕES

Foram avaliados os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização no desenvolvimento da microestrutura de pastilhas de UO_2 . O efeito do incremento de temperatura na sinterização se mostra na distribuição dos tamanhos de grão. Pastilhas sinterizadas a 1700 °C tendem a ter crescimento de forma desigual, onde alguns grãos crescem às expensas de seus vizinhos.

A porosidade é pouco afetada por incremento de temperatura ou de tempo dentro dos parâmetros que foram estudados aqui. Qualquer combinação empregada neste estudo permitiu o desenvolvimento de estrutura de poros que atendessem ao especificado.

Considerando a forma de adição do U_3O_8 utilizada neste trabalho, ou seja, a mistura do pó passante em peneira de 325 mesh no pó de UO_2 na proporção de 10%, não foi possível obter

incrementos no tamanho de grão. Tal observação se aplica tanto ao U_3O_8 verde quanto ao queimado. A expressiva diferença de superfície específica entre os dois pós não se refletiu no tamanho de grão final, uma vez que para ambas as misturas, o tamanho de grão médio e a distribuição de tamanhos de grão obtidos foram compatíveis.

Os aglomerados de poros localizados gerados pela redução do U_3O_8 durante a sinterização funcionaram como ancoradores aos contornos de grão, limitando o crescimento de grão e reduzindo o tamanho médio.

Os resultados sugerem que a estequiometria está atuando no desenvolvimento da microestrutura promovendo o crescimento de grão, mesmo em atmosfera redutora, uma vez que a amostra com O/U 2,26, obteve tamanho médio de grão 12,4 μm , enquanto que uma pastilha com O/U 2,15, atingiu um tamanho médio de 8,0 μm .

Assim, sinterização de UO_2 com O/U 2,26, possivelmente devido à disposição homogênea do U_3O_8 em sua estrutura e pela hiperstequiometria, obteve o melhor resultado experimental aqui trabalhado. O tamanho de grão foi superior ao mínimo aceitável industrialmente em pastilhas de UO_2 puro sem que sejam empregados aditivos de sinterização.

Como sugestão de trabalhos futuros, propõe-se a expansão da matriz experimental aqui abordada, com a introdução de mais concentrações dos dois tipos de U_3O_8 e condições estequiométricas para o pó de UO_2 . Essa adição de condições expandiria as duas principais variáveis aqui estudadas e permitiriam robustecer as sugestões de mecanismos de desenvolvimento da microestrutura propostos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NEWMAN, J. Physics of the life sciences. Springer Science & Business Media, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77259-2>
2. BOHR, N.; WHEELER, J. A. The mechanism of nuclear fission. Physical Review, v. 56, n. 5, p. 426, 1939. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.426>
3. BAI, X. M. et al. Multiscale modeling of thermal conductivity of high burnup structures in UO₂ fuels. Journal of Nuclear Materials, v. 470, p. 208-215, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.028>
4. The World Nuclear Industry Status Report 2022 . disponível em :<<https://www.worldnuclearreport.org/IMG/pdf/wnizr2022-v3-lr.pdf>> acessado em 24/02/2023
5. CORCORAN, E. C. et al. Uma visão geral da modelagem termoquímica do combustível CANDU e aplicações para a indústria nuclear CALPHAD , 55 (2016) , pp. 52 – 62
6. LEWIS, B. J.; THOMPSON, W. T.; IGLESIAS, F. C. 2.20-fission product chemistry in oxide fuels. Comprehensive Nuclear Materials, v. 2, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00042-2>
7. TERREMOTO, L. A. A. Apostila da disciplina Fundamentos de Tecnologia Nuclear–Reatores (TNR5764). 2004.
8. YEO, S. et al., Enhanced thermal conductivity of uranium dioxide–silicon carbide composite fuel pellets prepared by Spark Plasma Sintering (SPS). Journal of Nuclear Materials, v. 433, n. 1-3, p. 66-73, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.09.015>
9. HIRAI, M. et al., Grain size effects on fission gas release and bubble swelling at high burnup. In: International topical meeting on light water reactor performance. 2000.
10. ASSIS, G. “Crescimento de Grãos em Pastilhas de UO₂ para Uso Como Combustível Nuclear de Elevado Desempenho”, Tese de Doutorado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas – SP, 2007.

11. MENDONÇA, P. L.C. Os Procedimentos Para Otimização Microestrutural De Pastilhas De Uo₂ Por Meio De Adição De Diferentes Tipos E Porcentagens De U₃O₈ . Mestrado Profissional em Materiais. 2016. Centro Universitário de Volta Redonda.
12. COSTA, D.R. Produção de Pastilhas Cerâmicas Combustíveis de UO₂ Dopadas para Aplicação Nuclear, Rio de Janeiro, 2018, Dissertação (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE UFRJ
13. STEHLE, H.; ASSMANN, H.; MAIER, G., Review of UO₂, Powder and Pellet Fabrication Under the Aspects of In-Reactor Fuel Behavior. In: IAEA/CNEA International Seminar on Heavy Water Reactor Fuel Technology, San Carlos de Bariloche, Argentina, June. 1983.
14. BOURGEOIS, L. et al. Factors governing microstructure development of Cr₂O₃-doped UO₂ during sintering. Journal of nuclear materials, v. 297, n. 3, p. 313-326, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00626-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00626-2)
15. HARADA, Y. Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO₂ pellet. Journal of nuclear materials, v. 238, n. 2-3, p. 237-243, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00443-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00443-6)
16. DOOIES, B. J. Enhancement of uranium dioxide thermal and mechanical properties by oxide dopants. 2008. Tese de Doutorado. University of Florida.
17. UNE, K.; TANABE, I.; OGUMA, M. Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO₂ fuel. Journal of nuclear materials, v. 150, n. 1, p. 93-99, 1987. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90097-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90097-3)
18. RADFORD, K. C.; POPE, J. M. UO₂ fuel pellet microstructure modification through impurity additions. Journal of nuclear materials, v. 116, n. 2-3, p. 305-313, 1983. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(83\)90116-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(83)90116-2)
19. Nuclear Energy: Benefits for all Americans. USCEA, ago., 1996: <http://nuke.westlab.com/NEI/Brochures/NE-Benefits.html>.

20. STEHLE, H.; ASSMANN, H.; WUNDERLICH, F. Uranium dioxide properties for LWR fuel rods. *Nuclear engineering and design*, v. 33, n. 2, p. 230-260, 1975. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(75\)90024-2](https://doi.org/10.1016/0029-5493(75)90024-2)
21. SONG, K. W.; SOHN, D. S.; CHOO, W. K. Effects of sintering processes on the duplex grain structure of UO₂. *Journal of nuclear materials*, v. 200, n. 1, p. 41-49, 1993. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90007-L](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90007-L)
22. STEINAR, A. A. S. Mechanical interaction between fuel and cladding. *Nuclear Engineering and Design*, v. 21, n. 2, p. 237-253, 1972. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(72\)90075-1](https://doi.org/10.1016/0029-5493(72)90075-1)
23. WANG, J. N.; NIEH, T. G. A new interpretation of the mechanisms in Newtonian creep of uranium dioxides. *Journal of nuclear materials*, v. 228, n. 1, p. 141-147, 1996. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00200-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00200-6)
24. DHERBEY, F. et al. Elevated temperature creep of polycrystalline uranium dioxide: from microscopic mechanisms to macroscopic behaviour. *Acta Materialia*, v. 50, n. 6, p. 1495-1505, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00007-1)
25. GAO, J. et al. Low-temperature sintering mechanism on uranium dioxide. *Journal of materials science*, v. 42, p. 5936-5940, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1774-8>
26. MICHEL, B. et al. Modeling of pellet cladding interaction. 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00074-4>
27. YUST, C. S.; ROBERTS, J. T. A. On the observation of lattice and grain boundary dislocations in UO₂ deformed at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, v. 48, n. 3, p. 317-329, 1973. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(73\)90028-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(73)90028-7)
28. KNORR, D. B.; CANNON, R. M.; COBLE, R. L. Overview no. 84: An analysis of diffusion and diffusional creep in stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide. *Acta metallurgica*, v. 37, n. 8, p. 2103-2123, 1989. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90136-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90136-3)

29. BURTON, B.; REYNOLDS, G. L.; BARNES, J. P. The influence of grain size on the creep of uranium dioxide. *Journal of Materials Science*, v. 8, p. 1690-1694, 1973. <https://doi.org/10.1007/BF00552177>
30. GUÉRIN, Y. Etude par compression a hautes temperatures de la deformation plastique du bioxyde et du monocarbure d'uranium. 1974.
31. ARMSTRONG, W. M.; IRVINE, W. R.; MARTINSON, R. H. Creep deformation of stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, v. 7, n. 2, p. 133-141, 1962. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(62\)90158-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(62)90158-7)
32. SELTZER, M. S. et al. REVIEW OF CREEP BEHAVIOR OF CERAMIC NUCLEAR FUELS. Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio, 1971. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:03018528
33. PHILIBERT, J. Creep and diffusion. *Solid State Ionics*, v. 12, p. 321-336, 1984. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90161-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90161-9)
34. HOUGH, A. Compressive creep in nuclear oxides. 1988.
35. OLDENBERG, O.; HOLLADAY, W. G. Introdução à física atômica e nuclear. E. Blucher, 1971.
36. DURAZZO, M. Estudo de Mecanismo de Bloqueio da Sinterização do sistema UO₂-Gd₂O₃. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP, 2001.
37. OLANDER, D. R. Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements, California Univ. Berkeley (USA). Dept. of Nuclear Engineering, 1976.
38. FERRARI, K. R. Variação da Razão Estequiométrica O/U durante a Estocagem do Combustível Nuclear UO₂. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP, 1995.

39. MOURA, S. C. Determinação da Razão Estequiométrica em Amostras de UO₂, Dissertação (Mestrado em ciências da Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). IPEN, São Paulo, 1999.
40. YUDA, R. et al. Effects of pellet microstructure on irradiation behavior of UO₂ fuel. *Journal of nuclear materials*, v. 248, p. 262-267, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00122-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00122-0)
41. TURNBULL, J. A. The effect of grain size on the swelling and gas release properties of UO₂ during irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, v. 50, n. 1, p. 62-68, 1974. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(74\)90061-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(74)90061-0)
42. GERMAN, R. Sintering: from empirical observations to scientific principles. Butterworth-Heinemann, 2014.
43. CHIAVERINI, V. Tecnologia Mecânica – Processos de Produção e Tratamento, Volume II, 2ª Edição. Mc Graw Hill- 1986, pag 142
44. PALMEIRA, A. A. Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃. 2012. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, USP/EEL.
45. CALLISTER Jr, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução – LTC, 2002
46. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. 2Nd, New York: John Wiley & Sons, 1975, 1032 p.
47. RANDALL, M. G. Sintering theory and practice. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996, 550 p.
48. SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of models. I. densification. *Powder Metallurgy International*, v.21, n.3, p. 16-21, 1989.

49. SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of models. II. grain growth. *Powder Metallurgy International*, v.21, n.5, p. 31-33, 1989.
50. 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.
51. BOURGEOIS et al. Pore migration in UO_2 and grain growth kinetics. *Journal of Nuclear Materials*, v 295, p. 73-82, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00502-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00502-5)
52. BELLE, J. Uranium dioxide: properties and nuclear applications. Washington: United States Atomic Energy Commission, 1961, 726p.
53. AMATO, I.; COLOMBO, R. L.; PROTTI, A. M. Sintering of UO_1 in carbon dioxide atmosphere. *Nuclear Science and Engineering*, v. 16, n.1, p.137-140, 1963
54. LAY, K. W.; CARTER, R. E. Role of the O/U ratio on the sintering of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v.30, p. 74-87, 1969. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(69\)90170-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(69)90170-6)
55. LIDIARD, A. B. Self diffusion of uranium in UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v.19, p. 106-108, 1966. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(66\)90138-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(66)90138-3)
56. MATZKE, H. Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides UO_{2+x} and $(U,Pu)O_{2+x}$. *Journal of Nuclear Materials*, v. 114. p. 121-135, 1983.
57. ASSMANN, H.; DÖRR, W.; PEEHS M. Oxide fuels with controlled microstructure. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, n.9, p.631-636, set 1984. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19608.x>
58. ASSMANN, H.; DÖRR, W.; PEEHS, M. Control of UO_2 microstructure by oxidative sintering. *Journal of nuclear materials*, v. 140, n. 1, p. 1-6, 1986. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(86\)90189-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90189-3)
59. KUTTY, T. R. G. et al. Densification behavior of UO_2 in six different atmospheres. *Journal of Nuclear Materials*, v.305, p.159-168,2002. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00934-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00934-0)

60. COOPER, M. W. D.; STANEK, C. R.; ANDERSSON, D. A. The role of dopant charge state on defect chemistry and grain growth of doped UO₂. *Acta Materialia*, v. 150, p. 403-413, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.02.020>
61. PLIETH, W. *Electrochemistry for materials science*. Elsevier, 2008.
62. COSTA D. R.; EZEQUIEL, F. J.; CARNAVAL, J. P. R.; BARBOSA, R. A. Effects of U₃O₈ Addition on Microstructure of UO₂-Doped and Undoped Ceramic Fuel Pellets, 21^o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiaba, MT, Brazil, November 09-13, 2014. <http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/114-002.pdf>.
63. SONG, K. W. et al. Grain size control of UO₂ pellets by adding heat-treated U₃O₈ particles to UO₂ powder. *Journal of Nuclear materials*, v. 317, n. 2-3, p. 204-211, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00080-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00080-1)
64. YANG, J. H. et al. Recycling process for sinter-active U₃O₈ powders. *Journal of nuclear science and technology*, v. 47, n. 6, p. 538-541, 2010. DOI: 10.1080/18811248.2010.9711976 <https://doi.org/10.1080/18811248.2010.9711976>
65. HOYT, R. C. et al. AIROX dry reprocessing of uranium oxide fuels. ESGDOE-13276, 1979.
66. SONG, K. W.; KIM, K. S.; KANG, K. W.; JUNG, Y. H., "Sintering of Mixed UO₂ and U₃O₈ Powder Compacts", *J. Nuclear Materials*, 277, 2000, p. 123 – 129. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00212-3)
67. LE PAGE, A. H.; FANE, A. G. The kinetics of hydrogen reduction of UO₃ and U₃O₈ derived from ammonium diuranate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 36, n. 1, p. 87-92, 1974. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80663-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80663-9)
68. SORENSEN, O. Toft (Ed.). *Nonstoichiometric oxides*. Elsevier, 2012.
69. CHEVREL, H. et al. Influence of surface phenomena during sintering of overstoichiometric uranium dioxide UO_{2+x}. *Journal of nuclear materials*, v. 189, n. 2, p. 175-182, 1992. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90530-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90530-X)

70. HILLERT, M. J. A. M. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta metallurgica*, v. 13, n. 3, p. 227-238, 1965. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(65\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90200-2)
71. ASTM C1380-04. Standard Test Method for Determination of Uranium Content and Isotopic Composition by Isotope Dilution Mass Spectrometry. 2011.
72. ASTM C696-72. Standard methods for chemical, mass spectrometric, and spectrochemical analysis of nuclear-grade uranium dioxide powders and pellets.
73. MALVERN, instruments. Mastersizer 2000. N°: MAN0384-1.0. 2007.
74. ISO 9161:2004. Uranium dioxide Powder – Determination of apparent density and tap density. 2004.
75. DIN 66131. determination of specific surface area of solids by gas adsorption using the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET). 1993.
76. BRUTTEL, P., SCHLINK, R. Water Determination by Karl Fischer Titration. Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau, Switzerland 8.026.5003 – 2003-09
77. BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. PerkinElmer Life and Analytical Sciences, 3rd edition, 2004.
78. HARRIS, D. C. Quantitative Chemical Analysis, 5th edition. Published by W. H. Freeman & Company, New York, NY, 1998.
79. SERAFIM, A. C. Estudo de Densificação do Combustível Urânio – 7% Gadolínio (Gd₂O₃) nãoestruturado. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares 0 IPEN-CNEN/SP. Dissertação de mestrado IPEN/USP.2016.
80. COSTA, D. R., EZEQUIEL, F. J., GONZAGA, R., BERNADELLI, S. H. Individual influence of Al₂O₃ and Nb₂O₅ on grain growth of UO₂ sintered pellets manufactured on INB. International Nuclear Atlantic Conference, Associação Brasileira de Energia Nuclear – CNEN. Brasil. 2013.

81. FREITAS, A. C. Estudo do processo de densificação de combustíveis urânio-érbio para reatores do tipo água leve. Orientador: Elita Fontenele Urano de Carvalho. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo. <https://doi.org/10.11606/D.85.2018.tde-29012018-124158>
82. IERVOLINO, F.; BULLA, L. A Metalurgia do Pó – Alternativa Econômica com Menor Impacto Ambiental. Cap 7: Compactação. Metallum Eventos Técnicos. Brasil, SP, 2009.
83. Hunkel, M. et al. Chapter 3 – Dilatometry, Editor(s): Sergey Vyazovkin, Nobuyoshi Koga, Christoph Schick, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Elsevier Science B.V., Volume 6, 2018, Pages 103-129, ISSN 1573-4374, ISBN 9780444640628 <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00019-X>.
84. SILVA, S. L. Cinética de sinterização do combustível nuclear $UO_2.7\%Gd_2O_3$: Cálculo da curva mestre de sinterização. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho – UNESTP – Sorocaba. 2010.
85. FAÊDA, K. C. M.; LAMEIRAS, F. S.; SOUZA, A. L. Caracterização do Combustível Nuclear Utilizando o Método de Penetração e Imersão (MPI) in: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu.
86. Medições em imagens digitais - Quantikov Image Analyzer. Disponível em: <https://quantikov.webnode.page/> acessado em 10/07/2023
87. PINTO, L. Quantikov um analisador microestrutural para o ambiente Windows (TM). 1996.
88. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. (2014). Elements of X-ray diffraction 3rd ed. 2014. Pearson, Edinburgh Gate, Harlow, Essex, England.
89. IGAMI, M. P. Z. (Org) ; VIEIRA, M. M. F.(Org.) *Guia para a elaboração de teses e dissertações*: programa de Pós-graduação Tecnologia Nuclear – IPEN/USP . 3 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2017. Disponível em: < https://intranet.ipen.br/portal_por/conteudo/biblioteca/arquivos/NOVO_GUIA_TESSES_E_DISSERTACOES.pdf > Acesso em: 15/06/2023

ANEXOS

Lista de Anexos:

ANEXO 1 -Ficha de Amostra 3-1500

ANEXO 2 -Ficha de Amostra 3-1600

ANEXO 3 -Ficha de Amostra 3-1700

ANEXO 4 -Ficha de Amostra 4-1500

ANEXO 5 -Ficha de Amostra 4-1600

ANEXO 6 -Ficha de Amostra 4-1700

ANEXO 7 -Ficha de Amostra 4-1700 – O/U 2,15

ANEXO 8 -Ficha de Amostra 4-1700 – 10% U3O8 Verde

ANEXO 9 -Ficha de Amostra 4-1700 – 10% U3O8 Queimado

ANEXO 10 – Estrutura Analítica do Planejamento Experimental

ANEXO 1

Ficha de Amostra

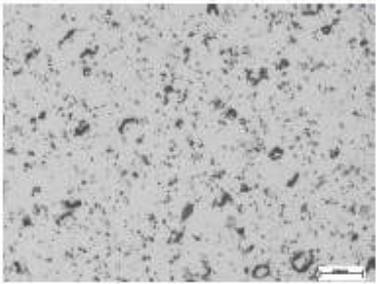
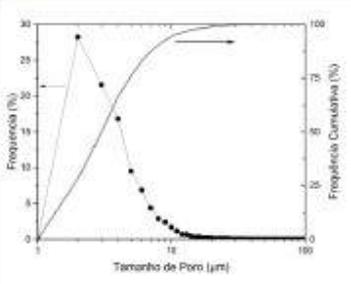
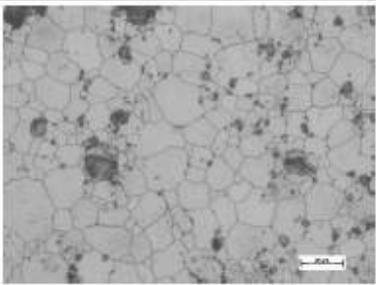
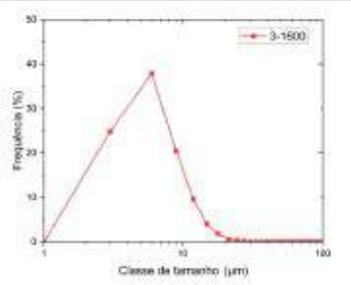
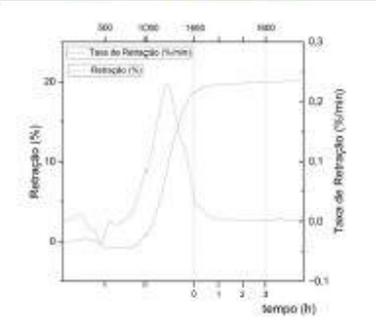
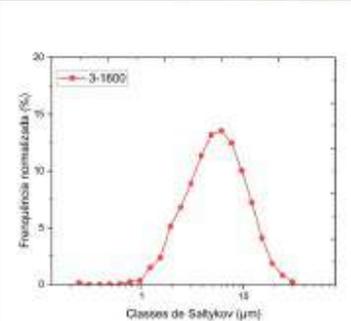


| Amostra: | 3-1500 | Composição | UO ₂ (2,26) (%) | UO ₂ (2,15) (%) | U ₂ O ₅ Verde * (%) | U ₂ O ₅ Queimado ** (%) | ADS*** (%) |
|---|--------|--------------|-------------------------------|---------------------------------|--|--|----------------|
| Densidade Verde (% 10,95): | 51,56 | | 99,8 | - | - | - | 0,2 |
| Densidade Sinterizada (% 10,95): | 93,37 | Sinterização | | t (h) | T (°C) | Aquecimento (°C/min) | Atmosfera |
| | | | | 3 | 1500 | 5 | H ₂ |
| * Calcimado a 400 °C por 1 h ao ar. ** Sinterizado a 1300 °C por 1 h ao ar. *** Diesterato de Alumínio. | | | | | | | |
| Porosidade | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | Tamanho médio (µm) | 5,3 | | |
| | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 1,4 | | |
| | | | | Tamanho máximo (µm) | 165,4 | | |
| | | | | σ ² (µm) | 5,9 | | |
| Tamanho de Grão | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | Tamanho médio (µm) | 2,2 | | |
| | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 0,3 | | |
| | | | | Tamanho máximo (µm) | 3,3 | | |
| | | | | σ ² (µm) | 0,7 | | |
| Dilatometria / Sinterização | | | | Saltykov - Tamanho de Grão **** | | | |
| | | | | Intercepto médio (µm) | | | |
| | | | | | | | |
| **** calculado com o Software Quantikov | | | | | | | |

ANEXO 2

Ficha de Amostra



| Amostra: | 3-1600 | Composição | UO ₂ (2,26) | UO ₂ (2,15) | U ₂ O ₃ Verde * | U ₂ O ₃ Queimado ** | ADS*** | | |
|--|--------|--------------|------------------------|--|---------------------------------------|---|----------------|-----------------------|------|
| | | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | | |
| Densidade Verde (% 10,95): | 49,74 | | 99,8 | - | - | - | 0,2 | | |
| Densidade Sinterizada (% 10,95): | 93,66 | | | t (h) | T (°C) | Aquecimento (°C/min) | Atmosfera | | |
| | | Sinterização | | 3 | 1600 | 5 | H ₂ | | |
| * Calcinado a 400 °C por 1 h ao ar. ** Sinterizado a 1300 °C por 1 h ao ar. *** Dióxido de Alumínio. | | | | | | | | | |
| Porosidade | | | | Diâmetro Equivalente | | | | | |
|  | | | |  | | | | Tamanho médio (µm) | 4,4 |
| | | | | | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 1,4 |
| | | | | | | | | Tamanho máximo (µm) | 65,6 |
| | | | | | | | | σ (µm) | 4,2 |
| Tamanho de Grão | | | | Diâmetro Equivalente | | | | | |
|  | | | |  | | | | Tamanho médio (µm) | 5,8 |
| | | | | | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 0,4 |
| | | | | | | | | Tamanho máximo (µm) | 30,4 |
| | | | | | | | | σ (µm) | 3,9 |
| Dilatometria / Sinterização | | | | Saltykov - Tamanho de Grão **** | | | | | |
|  | | | |  | | | | Intercepto médio (µm) | |
| | | | | | | | | | 7,4 |
| **** calculado com o Software Quantikov | | | | | | | | | |

ANEXO 3

Ficha de Amostra



| Amostra: | 3-1700 | Composição | UO ₂ (2,26) | UO ₂ (2,15) | U ₂ O ₇ Verde * | U ₂ O ₇ Queimado ** | ADS*** |
|--|--------|---------------------|--|-----------------------------|---------------------------------------|---|----------------|
| | | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| Densidade Verde (% 10,95): | 52,12 | | 99,8 | - | - | - | 0,2 |
| Densidade Sinterizada (% 10,95): | 93,85 | | | t (h) | T (°C) | Aquecimento (°C/min) | Atmosfera |
| | | Sinterização | | 3 | 1700 | 5 | H ₂ |
| * Calcinado a 400 °C por 1 h ao ar. ** Sinterizado a 1300 °C por 1 h ao ar. *** Dióxido de Alumínio. | | | | | | | |
| Porosidade | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | Tamanho médio (µm) | 5,3 | | |
| | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 1,4 | | |
| | | | | Tamanho máximo (µm) | 84,6 | | |
| | | | | σ ² (µm) | 5,4 | | |
| Tamanho de Grão | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | Tamanho médio (µm) | 10,7 | | |
| | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 0,3 | | |
| | | | | Tamanho máximo (µm) | 50,9 | | |
| | | | | σ ² (µm) | 6,2 | | |
| Dilatometria / Sinterização | | | Salytkov - Tamanho de Grão **** | | | | |
| | | | | | Intercepto médio (µm) | | |
| | | | | | 13,0 | | |
| **** calculado com o Software Quantikov | | | | | | | |

ANEXO 4

Ficha de Amostra



| Amostra: | 4-1500 | Composição | UO ₂ (2,26) | UO ₂ (2,15) | U ₂ O ₃ Verde * | U ₂ O ₃ Queimado ** | ADS*** | |
|---|--------|------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------------|---|----------------------|----------------|
| | | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | |
| | | | 99,8 | - | - | - | 0,2 | |
| Densidade Verde (% 10,95): | 52,12 | | Sinterização | | t (h) | T (°C) | Aquecimento (°C/min) | Atmosfera |
| Densidade Sinterizada (% 10,95): | 93,85 | | | | 4 | 1500 | 5 | H ₂ |
| * Calcinado a 400 °C por 1 h ao ar ** Sinterizado a 1300 °C por 1 h ao ar. *** Dióxido de Alumínio. | | | | | | | | |
| Porosidade | | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | | Tamanho médio (µm) | 5,4 | | |
| | | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 1,4 | | |
| | | | | | Tamanho máximo (µm) | 111,4 | | |
| | | | | | σ ² (µm) | 5,5 | | |
| Tamanho de Grão | | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | | Tamanho médio (µm) | 2,8 | | |
| | | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 0,2 | | |
| | | | | | Tamanho máximo (µm) | 14,5 | | |
| | | | | | σ ² (µm) | 1,6 | | |
| Dilatometria / Sinterização | | | Saltykov - Tamanho de Grão **** | | | | | |
| | | | | | Intercepto médio (µm) | | | |
| | | | | | | | | |
| **** calculado com o Software Quantikov | | | | | | | | |

ANEXO 5

Ficha de Amostra



| Amostra: | 4-1600 | Composição | UO ₂ (2,26) | UO ₂ (2,15) | U ₂ O ₇ Verde * | U ₂ O ₇ Queimado ** | ADS*** |
|--|--------|--------------|------------------------|--|---------------------------------------|---|--------|
| | | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| Densidade Verde (% 10,95): | 51,54 | | 99,8 | - | - | - | 0,2 |
| Densidade Sinterizada (% 10,95): | 91,41 | Sinterização | t (h) | T (°C) | Aquecimento (°C/min) | Atmosfera | |
| | | | 4 | 1600 | 5 | H ₂ | |
| * Calcinado a 400 °C por 1 h ao ar ** Sinterizado a 1300 °C por 1 h ao ar *** Diesterato de Alumínio | | | | | | | |
| Porosidade | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | Tamanho médio (µm) | 4,1 | | |
| | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 1,4 | | |
| | | | | Tamanho máximo (µm) | 63 | | |
| | | | | σ (µm) | 3,9 | | |
| Tamanho de Grão | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | Tamanho médio (µm) | 9,6 | | |
| | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 0,3 | | |
| | | | | Tamanho máximo (µm) | 50,9 | | |
| | | | | σ (µm) | 5,5 | | |
| Dilatometria / Sinterização | | | | Saltykov - Tamanho de Grão **** | | | |
| | | | | Intercepto médio (µm) | | | |
| | | | | 11,8 | | | |
| **** calculado com o Software Quantikov | | | | | | | |

ANEXO 6

Ficha de Amostra

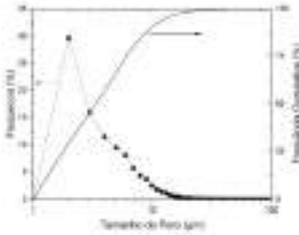
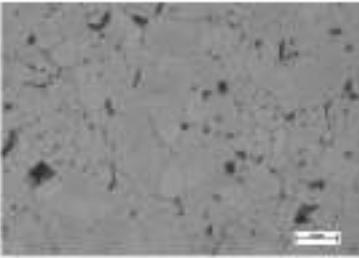
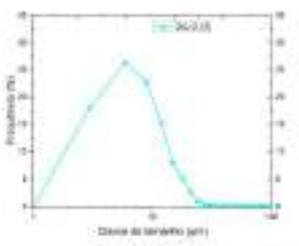
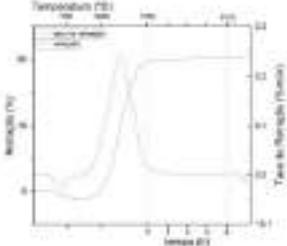
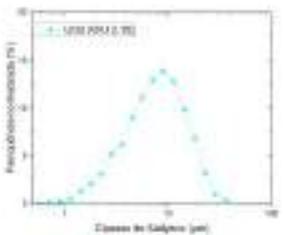


| Amostra: | 4-1700 | Composição | UO ₂ (2,26) (%) | UO ₂ (2,15) (%) | U ₂ O ₃ Verde * (%) | U ₂ O ₃ Queimado ** (%) | ADS*** (%) | |
|--|--------|------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|-------------------------|----------------|
| | | | 99,8 | - | - | - | 0,2 | |
| Densidade Verde (% 10,95): | 50,54 | | Sinterização | | t (h) | T (°C) | Aquecimento (°C/min) | Atmosfera |
| Densidade Sinterizada (% 10,95): | 95,04 | | | | 4 | 1700 | 5 | H ₂ |
| * Calcinado a 400 °C por 1 h ao ar. ** Sinterizado a 1300 °C por 1 h ao ar. *** Dióxido de Alumínio. | | | | | | | | |
| Porosidade | | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | | Tamanho médio (µm) | 5 | | |
| | | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 1,4 | | |
| | | | | | Tamanho máximo (µm) | 71,3 | | |
| | | | | | σ (µm) | 5 | | |
| Tamanho de Grão | | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
| | | | | | Tamanho médio (µm) | 12,4 | | |
| | | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 0,3 | | |
| | | | | | Tamanho máximo (µm) | 66,6 | | |
| | | | | | σ (µm) | 8,1 | | |
| Dilatometria / Sinterização | | | | | Saltykov - Tamanho de Grão **** | | | |
| | | | | | Intercepto médio (µm) 15,8 | | | |
| **** calculado com o Software Quantikov | | | | | | | | |

ANEXO 7

Ficha de Amostra

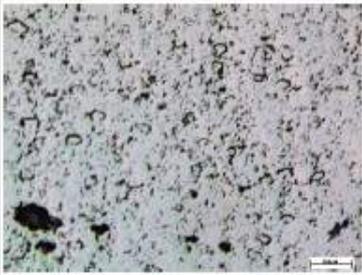
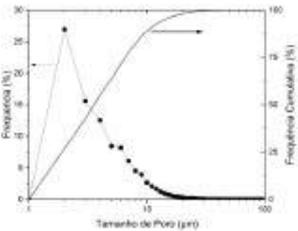
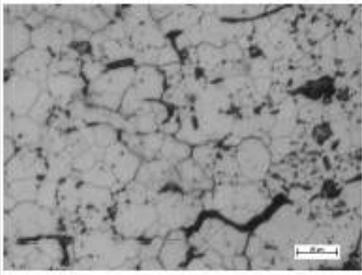
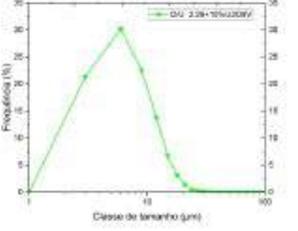
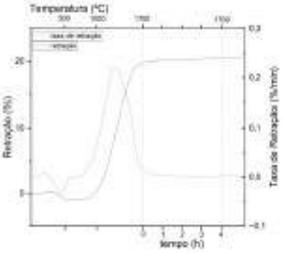
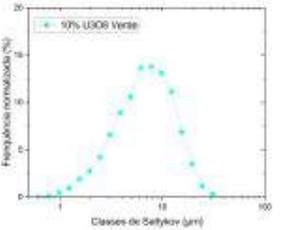


| Amostra: | 4-1700- O/U 2,15 | Composição | UO ₂ (2,26) | UO ₂ (2,15) | U ₂ O ₇ Verde * | U ₂ O ₇ Queimado ** | AD5*** | |
|---|---------------------|------------|--|------------------------|---------------------------------------|---|-------------------------|----------------|
| | | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | |
| | | | - | 99,8 | - | - | 0,2 | |
| Densidade Verde (% 10,95): | 50,53 | | Sinterização | | t (h) | T (°C) | Aquecimento (°C/min) | Atmosfera |
| Densidade Sinterizada (% 10,95): | 95,15 | | | | 4 | 1700 | 5 | H ₂ |
| * Calcinado a 400 °C por 1 h ao ar. ** Sinterizado a 1100 °C por 1 h ao ar. *** Dióxido de Alumina. | | | | | | | | |
| Porosidade | | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
|  | | |  | | Tamanho médio (µm) | 3,9 | | |
| | | | | | Tamanho Médio (µm) | 1,0 | | |
| | | | | | Tamanho máximo (µm) | 75,5 | | |
| | | | | | σ ² (µm) | 4,5 | | |
| Tamanho de Grão | | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
|  | | |  | | Tamanho médio (µm) | 8 | | |
| | | | | | Tamanho Médio (µm) | 0,4 | | |
| | | | | | Tamanho máximo (µm) | 36,1 | | |
| | | | | | σ ² (µm) | 5 | | |
| Dilatometria / Sinterização | | | | | Saltykov - Tamanho de Grão **** | | | |
|  | | |  | | Intercepto médio (µm) 9,9 | | | |
| **** calculado com o Software Quantik | | | | | | | | |

ANEXO 8

Ficha de Amostra

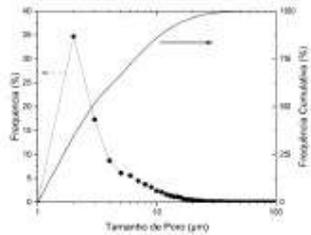
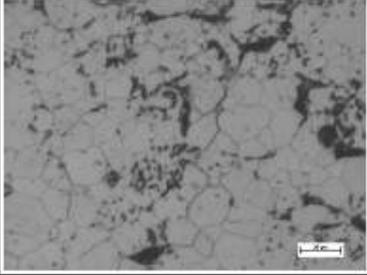
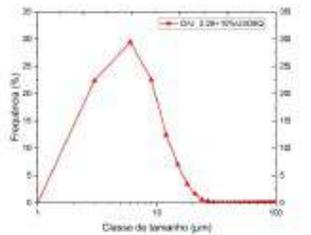
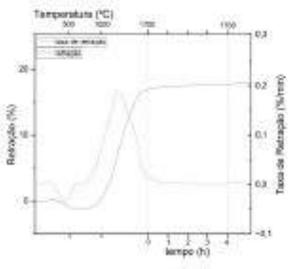
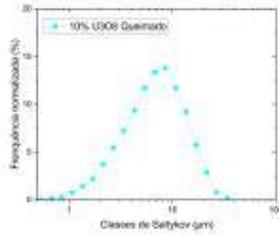


| Amostra: | 4-1700-10% U ₃ O ₈ V | Composição | UO ₂ (2,26) | UO ₂ (2,15) | U ₃ O ₈ Verde * | U ₃ O ₈ Queimado ** | ADS*** | | |
|--|---|------------|------------------------|--|---------------------------------------|---|----------------|-----------------------|------|
| | | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | | |
| | | | 89,8 | - | 10,0 | - | 0,2 | | |
| Densidade Verde (% 10,95): | 51,68 | | Sinterização | t (h) | T (°C) | Aquecimento (°C/min) | Atmosfera | | |
| Densidade Sinterizada (% 10,95): | 94,40 | | | 4 | 1700 | 5 | H ₂ | | |
| * Calcinado a 400 °C por 1 h ao ar ** Sinterizado a 1300 °C por 1 h ao ar *** Diésterato de Alumínio | | | | | | | | | |
| Porosidade | | | | Diâmetro Equivalente | | | | | |
|  | | | |  | | | | Tamanho médio (µm) | 4,3 |
| | | | | | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 1,0 |
| | | | | | | | | Tamanho máximo (µm) | 87,0 |
| | | | | | | | | σ ² (µm) | 4,6 |
| Tamanho de Grão | | | | Diâmetro Equivalente | | | | | |
|  | | | |  | | | | Tamanho médio (µm) | 7,1 |
| | | | | | | | | Tamanho Mínimo (µm) | 0,5 |
| | | | | | | | | Tamanho máximo (µm) | 30,9 |
| | | | | | | | | σ ² (µm) | 4,3 |
| Dilatometria / Sinterização | | | | Saltykov - Tamanho de Grão **** | | | | | |
|  | | | |  | | | | Intercepto médio (µm) | |
| | | | | | | | | 8,6 | |
| **** calculado com o Software Quantikov | | | | | | | | | |

ANEXO 9

Ficha de Amostra



| Amostra: | 4-1700-10% U ₃ O ₈ Q | Composição | UO ₂ (2,26) | UO ₂ (2,15) | U ₃ O ₈ Verde * | U ₃ O ₈ Queimado ** | ADS*** |
|---|--|---|------------------------|------------------------|---------------------------------------|---|--------|
| | | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| Densidade Verde (% 10,95): | 54,04 | Sinterização | 89,80 | - | - | 10,0 | 0,2 |
| Densidade Sinterizada (% 10,95): | 92,13 | | t (h) | T (°C) | Aquecimento (°C/min) | Atmosfera | |
| * Calcinado a 400 °C por 1 h ao ar. ** Sinterizado a 1300 °C por 1 h ao ar. *** Diésterato de Alumínio. | | | | | | | |
| Porosidade | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
|  |  | Tamanho médio (µm) | 4,1 | | | | |
| | | Tamanho Mínimo (µm) | 1,0 | | | | |
| | | Tamanho máximo (µm) | 79,0 | | | | |
| | | σ' (µm) | 5,6 | | | | |
| Tamanho de Grão | | | | Diâmetro Equivalente | | | |
|  |  | Tamanho médio (µm) | 7,2 | | | | |
| | | Tamanho Mínimo (µm) | 0,3 | | | | |
| | | Tamanho máximo (µm) | 34,0 | | | | |
| | | σ' (µm) | 4,6 | | | | |
| Dilatometria / Sinterização | | Saltykov - Tamanho de Grão **** | | | | | |
|  | |  | | | | Intercepto médio (µm) | |
| | | | | | | 8,9 | |
| **** calculado com o Software Quantikov | | | | | | | |

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.