

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E
INFORMÁTICA**

**CRESCIMENTO DE GRÃOS EM PASTILHAS DE UO_2
PARA USO COMO COMBUSTÍVEL NUCLEAR DE
ELEVADO DESEMPENHO**

AUTOR: GINO DE ASSIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. ELIAS BASILE TAMBOURGI

**Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Doutor em
Engenharia Química**

dezembro de 2007

Campinas – São Paulo – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

✓ As76c	Assis, Gino de Crescimento de grãos em pastilhas de UO ₂ para uso como combustível nuclear de elevado desempenho / Gino de Assis.--Campinas, SP: [s.n.], 2007. Orientador: Elias Basile Tambourgi. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 1. Energia nuclear. 2. Combustíveis nucleares. 3. Urânio. I. Tambourgi, Elias Basile. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.
------------	--

Título em Inglês: UO₂ growing for nuclear fuel with high performance

Palavras-chave em Inglês: Nuclear energy, Nuclear fuels, Uranium

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Ana Paula Brescancini Rabelo, Jabra Haber, Maria
Elizabeth Brotto, Sergio Ricardo Lourenço

Data da defesa: 14/12/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de doutorado , defendida em 14 de dezembro de 2007, por Gino de Assis
e aprovada pela banca constituída pelos seguintes doutores:

Ana Paula Brescancini Rabelo

Ana Paula Brescancini Rabelo

Jabra Haber

Jabra Haber

Maria Elizabeth Brotto

Maria Elizabeth Brotto

Sergio Ricardo Lourenço

Sergio Ricardo Lourenço

Elias Basile Tambourgi

Elias Basile Tambourgi

Esta versão corresponde á final da Tese de Doutorado defendida por Gino de Assis



Prof dr Elias Basile Tambourgi-orientador

Este trabalho é dedicado:

- **à minha esposa “Du” (Maria do Rosário Batista Alvarenga Assis),**
- **à minha filha “Tate” (Tatiane Batista Alvarenga Assis),**
- **ao meu filho Igor (Igor Batista Alvarenga Assis),**
- **à minha filha “La” (Larissa Batista Alvarenga Assis), e**
- **ao meu pai e aos meus irmãos.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi (FEQ/UNICAMP) que abriu as portas da UNICAMP para que esta tese se tornasse realidade;

Ao Dr. Wilmar Barbosa Ferraz que assumiu a minha co-orientação num momento crítico do trabalho;

À Dra. Ana Maria Matildes dos Santos que me introduziu e orientou na aplicação das técnicas de ceramografia quantitativa;

Ao Dr. Vanderley de Vasconcelos pela contribuição de forma decisiva no melhoramento da apresentação da mesma;

Aos colegas do CDTN, Moacir Moreira Pio, Sérgio Carneiro dos Reis, Ivan Dionízio Braga, Sebastião Luiz Machado, Eduardo Antônio de Carvalho, Walter de Brito, Daniel Andrada Maria do CDTN, e ao Dr. Luís Rodrigues Armoa Garcia (Laboratório de Microanálises da UFMG) pela essencial ajuda na produção e caracterização de pós, sementes e pastilhas;

Ao Dr. Fernando Soares Lameiras e à Dra. Adriana Silva de Albuquerque pelo total apoio enquanto colegas e chefes do EC1;

Ao Dr. Armindo Santos que encorajou e orientou os meus primeiros passos nesta jornada;

Ao Dr. Lúcio Carlos Martins Pinto pelo suporte e orientação no uso do Quantykov;

Às colegas da biblioteca, Lenira Lúcia Santos Passos Ferreira, Nívia de Almeida Lima e Virgínia Lúcia Rodrigues pelo apoio na prospecção bibliográfica;

Aos Drs. Donizete Anderson de Alencar e Wagner Reis da Costa Campos pelas diversas orientações na utilização dos recursos de computação e captura de imagens no sistema de microscopia ótica; e

À Dra. Adelina Pinheiro dos Santos, à Dra. Clascídia Aparecida Furtado e ao Dr. Francisco Junqueira Muniz pelas tantas consultas e conselhos.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvi
NOMENCLATURA	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 O Combustível Nuclear para Reatores PWR	5
3.2 As Principais Rotas de Obtenção das Pastilhas Combustíveis de UO_2	7
3.3 O Combustível de Alto Desempenho	10
3.4 Os Processos e Fenômenos Envolvidos na Obtenção das Pastilhas Combustíveis de UO_2	14
3.5 O Desenvolvimento das Microestruturas de Grãos e Poros nas Pastilhas de UO_2	21
3.6 O Crescimento de Grãos em Condições Isotérmicas ..	33
3.7 A Influência das Impurezas sobre o Crescimento de Grãos em Pastilhas de UO_2	35
3.8 A Influência da Taxa de Aquecimento sobre o Crescimento de Grãos em Pastilhas de UO_2	46
3.9 A influência do Potencial de Oxigênio sobre o Crescimento de Grãos em Pastilhas de UO_2	48
3.10 A Influência do Semeamento Isoestrutural sobre o Crescimento de Grãos em Pastilhas de UO_2	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 A Obtenção do Pó de UO_2	55
4.2 A Obtenção das Sementes de UO_2	56
4.3 As Pastilhas de UO_2	57

4.3.1	Os Testes de Sinterização	57
4.3.2	A Obtenção das Pastilhas Semeadas de UO ₂ a Partir do Pó Fresco	57
4.3.3	A Obtenção das Pastilhas Semeadas de UO ₂ a Partir do Pó Estocado	59
4.3.4	A Obtenção das Pastilhas de UO ₂ a Partir do Pó Estocado com Adição de Alumina e Sílica	60
5.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	62
5.1	O Pó de UO ₂	62
5.2	As Sementes de UO ₂	65
5.3	As Pastilhas de UO ₂	66
5.3.1	Os Testes de Prensagem	66
5.3.2	As Pastilhas Obtidas dos Pós Fresco e Estocado Puros e Semeados	68
5.3.2.1	As Pastilhas Obtidas do Pó Fresco Puro e Semeado	68
5.3.2.2	As Pastilhas Obtidas do Pó Estocado Puro e Semeado	79
5.3.3	As Pastilhas com Adição de Alumina e Sílica	83
6.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	88
7.	CONCLUSÕES	104
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
	APÊNDICE	119
	ANEXOS	120

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo de crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 , em sinterizações a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, por intermédio do crescimento das partículas do pó de UO_2 , do semeamento isoestrutural e da adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. O crescimento das partículas do pó resultou em pastilhas com estruturas de grãos e poros grandes no centro e pequenos na borda, que foram atribuídas a diferentes pressões de oxigênio nestas duas regiões das pastilhas. A $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ o tamanho médio de grãos foi de $8,73 \mu\text{m}$, que aumentou para $34,16 \mu\text{m}$ após ser novamente sinterizada a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$. Após estocagem do pó por um ano, novas pastilhas obtidas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ apresentaram tamanho médio de grãos de $3,51$ e $20,50 \mu\text{m}$. O menor crescimento de grãos nas pastilhas obtidas do pó estocado foi atribuído à maior energia de superfície deste pó devido a oxidação superficial das suas partículas durante o período de estocagem. Na aplicação da técnica do semeamento isoestrutural foram testadas sementes obtidas de pó de UO_2 sinterizado, nos teores 1, 3 e 5% em peso, e tamanhos 0-5, 5-10, 10-20 e 20-38 μm . O tamanho da semente exerceu muito pouca influência sobre a densificação e o crescimento de grãos. Após sinterização a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ o tamanho médio de grãos aumentou com a adição de 1% de sementes enquanto a densidade permaneceu constante; no entanto, tanto a densidade quanto o tamanho de grãos diminuíram com adições acima de 1% em peso. Após sinterização a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, a densidade aumentou para todos os teores de sementes, no entanto, o tamanho médio de grãos aumentou com a adição de 1% de sementes e caiu para os demais teores. A adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi experimentada com 0,1 e 0,2% em peso. Em todos os experimentos foram obtidas microestruturas de grãos homogêneas, o que sugere ter havido mudança das interfaces do sistema de sólido-gás para líquido-gás, anulando a influência da pressão de oxigênio sobre o crescimento de grãos, ou seja, houve sinterização em presença de fase líquida. Em ambas as condições de sinterização o teor de 0,1% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aumentou a capacidade de densificação das pastilhas, a qual diminuiu com a adição de 0,2% em peso. A $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ houve aumento do tamanho médio de grãos com o aumento do teor desses aditivos. A $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ o tamanho médio

de grãos foi praticamente o mesmo na pastilha sem aditivos e na pastilha com adição de 0,2% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, porém, o tamanho médio de grãos diminuiu com a adição de 0,1% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Os resultados obtidos permitiram analisar os mecanismos envolvidos na densificação e evolução das microestruturas de grãos e poros, nas diferentes condições de processamento testadas. Além de mostrar caminhos possíveis de crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 , estes resultados poderão ser utilizados no desenvolvimento de pastilhas combustíveis com microestruturas adequadas para obtenção de combustível de alto desempenho para reatores nucleares de potência.

ABSTRACT

In this work, a study on UO_2 pellets grain growth is presented, by sintering at $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ and $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, by coarsening the UO_2 powder particles, by isostructural seeding and by $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ additions. The coarsening of the powder particles resulted in pellets with large grains and pores in the center and small ones close to the rim, which were attributed to different oxygen pressures in these two zones of the pellets. After sintering at $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$, the pellet average grain size attained $8.73\ \mu\text{m}$, which increased to $34.16\ \mu\text{m}$ after another sintering at $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$. After being stored the powder for one year, new pellets were obtained at $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ and at $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, and their average grain size attained 3.51 and $20.50\ \mu\text{m}$, respectively. The minor grain growth in the pellets obtained from stored powder was attributed to the major surface energy of this powder, due to their particles surface oxidation during the storage period. Using the isostructural seeding technical, seeds obtained from UO_2 powder sintering were used, on 1, 3 and 5 wt%, and within the band sizes 0-5, 5-10, 10-20 and 20-38 μm . The seed size caused too little influence on densification and grain growth. After sintering at $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$, the average grain size increased with 1 wt% seed addition, while the density remained constant; therefore, both density and average grain size decreased when the seed addition was over 1 wt%. After sintering at $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, the density increased due to all seed grades, therefore, the average grain size increased due to 1 wt% seed addition but dropped to the other major grades. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ additions were tested on 0.1 and 0.2 wt%. Homogeneous grain microstructures were obtained in all experiments, suggesting the change from the solid-gas interface to liquid-gas interface, avoiding the oxygen pressure influence on grain growth, i.e., there was sintering in liquid phase. The pellets densification ability was increased in both sintering conditions, when 0.1 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ was added; however, this ability decreased when 0.2 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ was added. At $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$, the average grain size increased in both $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ grades used. At $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, the average grain size was approximately the same value in the

pellet without additions and in the pellet with 0.2 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, but it decreased in the pellet with 0.1 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

These results allowed to analyse the mechanisms involved on densification and, grains and pores microstructure evolution, on the different sintering conditions tested. They showed grain growth possibilities in UO_2 pellets, which may be used in fuel pellets technology development with suitable microstructure, for obtaining of high performance fuel for nuclear power reactors.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Espectros de DRX do precursor TCAU e dos seus produtos de decomposição após calcinação, redução e estocagem. pg. 62
- Figura 2 Aspectos morfológicos das partículas do pó de UO_2 . (a) Após calcinação seguida de redução (4000X), (b) Após calcinação seguida de redução e estocagem por um ano (5000X), (c) Após redução direta (4000X), (d) Após calcinação seguida de redução e estocagem por um ano (10000X) – MEV. pg. 64
- Figura 3 Espectro de DRX das sementes de UO_2 . Pg. 66
- Figura 4 Aspectos Morfológicos das Sementes de UO_2 (a) Tipo A – 1700X e (b) Tipo B – 2300X – MEV. pg. 66
- Figura 5 Variação da densidade a verde e sinterizada das pastilhas com a pressão de compactação. pg. 67
- Figura 6 Microestrutura da pastilha obtida a 600 MPa e $1700^\circ C/2h/H_2$ – Testes de prensagem – (a) centro e (b) borda – Microscopia Ótica – 1000X. pg. 68
- Figura 7 Variação da densidade das pastilhas sinterizadas a $1700^\circ C/2h/H_2$ (primeiro ciclo) e a $1750^\circ C/4h/H_2$ (segundo ciclo) com o teor e o tamanho das sementes. pg. 69
- Figura 8 Variação do tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas a $1700^\circ C/2h/H_2$ (primeiro ciclo) e a $1750^\circ C/4h/H_2$ (segundo ciclo) com o teor e o tamanho das sementes. pg. 70
- Figura 9 Estruturas de grãos típicas nas regiões (a) central – (200X), (b) intermediária – (200X) e (c) borda – (1000X) das pastilhas sinterizadas a $1700^\circ C/2h/H_2$ – Pastilha 2792 com 1% de sementes 10 – 20 μm . pg. 71
- Figura 10 Variação das frações volumétricas dos grãos das pastilhas sinterizadas a $1700^\circ C/2h/H_2$ com o teor e o tamanho da semente. pg. 72
- Figura 11 Variação das frações volumétricas dos grãos das pastilhas sinterizadas a $1700^\circ C/2h/H_2$ (primeiro ciclo) e a $1750^\circ C/4h/H_2$ (segundo ciclo) com o teor e o tamanho da semente. pg. 73

- Figura 12 Estruturas de grãos nas regiões (a) central, (b) intermediária e (c) borda das pastilhas com diferentes teores de sementes de tamanho 20 – 38 μm e sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ + 1750°C/4h/H₂ – Microscopia Ótica – 100X. pg. 75
- Figura 13 Variação das frações volumétricas dos poros das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ com o teor e o tamanho da semente. pg. 76
- Figura 14 Estrutura de poros da pastilha 2782 (sem sementes) sinterizada a 1700°C/2h/H₂ no centro (a) e na borda – MEV – 1000X. pg. 77
- Figura 15 Estrutura de poros da pastilha 2819 (5% de sementes de 20 a 38 μm) sinterizada a 1700°C/2h/H₂ – (a) centro e (b) borda – MEV – 1000X. pg. 77
- Figura 16 Variação das frações volumétricas dos poros das pastilhas sinterizadas 1700°C/2h/H₂ (primeiro ciclo) e a 1750°C/4h/H₂ (segundo ciclo) com o teor e o tamanho da semente. pg. 78
- Figura 17 Variação da densidade das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ e a 1750°C/4h/H₂ com o teor de sementes com tamanho entre 20 e 38 μm . pg. 80
- Figura 18 Variação do tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ e a 1750°C/4h/H₂ com o teor de sementes com tamanho entre 20 e 38 μm . pg. 80
- Figura 19 Distribuições de tamanho de grãos das pastilhas com adição de 0 a 2% de sementes (20 – 38 μm) e sinterizadas a 1700°C/2h/H₂. pg. 80
- Figura 20 Distribuições de tamanho de grãos das pastilhas com adição de 0 a 2% de sementes (20 – 38 μm) e sinterizadas a 1750°C/4h/H₂. pg. 80
- Figura 21 Estrutura de grãos da pastilha 2950 (sem sementes) sinterizada a 1700°C/2h/H₂ no centro (a) e na borda (b) – microscopia ótica – 1000X. pg. 81
- Figura 22 Estrutura de grãos da pastilha 2954 (0,8% de sementes) sinterizada a 1700°C/2h/H₂ no centro (a) e na borda (b) – microscopia ótica – 1000X. pg. 81
- Figura 23 Estrutura de grãos da pastilha 2951 (sem sementes) sinterizada a 1750°C/4h/H₂ no centro (a) e na borda (b) – microscopia ótica – 200X. pg. 82

Figura 24	Estrutura de grãos da pastilha 2955 (0,8% de sementes) sinterizada a 1750°C/4h/H ₂ no centro (a) e na borda (b) – microscopia ótica – 200X.	pg. 82
Figura 25	Distribuições de tamanho de poros das pastilhas com adição de 0 a 2% de sementes (20 – 38 μm) e sinterizadas a 1700°C/2h/H ₂ .	pg. 83
Figura 26	Distribuições de tamanho de poros das pastilhas com adição de 0 a 2% de sementes (20 – 38 μm) e sinterizadas a 1750°C/4h/H ₂ .	pg. 83
Figura 27	Variação da densidade das pastilhas sinterizadas com o teor de Al ₂ O ₃ –SiO ₂ .	pg. 84
Figura 28	Variação do tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas com o teor de Al ₂ O ₃ –SiO ₂ .	pg. 84
Figura 29	Distribuição de tamanho de grãos das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H ₂ .	pg. 85
Figura 30	Distribuição de tamanho de poros das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H ₂ .	pg. 85
Figura 31	Estruturas de grãos das pastilhas obtidas a partir do pó estocado sinterizada a 1700°C/2h/H ₂ . (a) 0,1% (Al ₂ O ₃ –SiO ₂) (b) 0,2 % (Al ₂ O ₃ –SiO ₂) – 500X microscopia ótica.	pg. 85
Figura 32	Distribuição de tamanho de grãos das pastilhas sinterizadas a 1750°C/4h/H ₂ .	pg. 86
Figura 33	Distribuição de tamanho de poros das pastilhas sinterizadas a 1750°C/4h/H ₂ .	pg. 86
Figura 34	Estruturas de grãos das pastilhas obtidas a partir do pó estocado sinterizada a 1750°C/4h/H ₂ . (a) 0,1% (Al ₂ O ₃ –SiO ₂) (b) 0,2 % (Al ₂ O ₃ –SiO ₂) – 200X microscopia ótica.	pg. 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Níveis típicos de impurezas nos pós e pastilhas de UO_2 obtidos via AUC.	pg. 9
Tabela 2	Soluções tecnológicas para amenizar os fatores decorrentes da extensão de queima.	pg. 12
Tabela 3	Estimativa da proporção de sementes.	Pg. 66
Tabela 4	Resumo das melhorias em termos da distribuição de porosidade.	pg. 87

NOMENCLATURA

Água pesada = D_2O = Água de deutério (deutério = isótopo de hidrogênio cujo número de massa é igual a dois)

AUC = $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ = Ammonium Uranium Carbonate = Carbonato de Amônio e Uranila

BWR = Boiling Water Reactor = Reator a Água Fervente

CERCER = Cerâmica-Cerâmica

CERMET = Cerâmica-Metal

DRX = Difractometria de raios-X

DT = Densidade Teórica

DUA = Diuranato de Amônio = $(NH_4)_2U_2O_7$

IPEN/CNEN = Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear

GWd/tU = Giga Watt ao dia por tonelada de urânio

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

MW = Mega Watt = 10^6 Watts

MWd/kgU = Mega Watt dia por quilograma de urânio

PHWR = Pressurized Heavy Water Reactor = Reator a Água Pesada Pressurizada

Plenum = espaço vazio (sem pastilhas) na parte superior da vareta combustível

PWR = Pressurized Water Reactor = Reator a Água Pressurizada

^{239}Pu = Isótopo de plutônio cujo número de massa é 239

razão O/U – razão oxigênio/urânio

TCAU = Tricarbonato de Amônio e Uranila = $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$

^{235}U = Isótopo de urânio cujo número de massa é igual a 235

Zircaloy = Liga à base de zircônio com propriedade de baixa absorção de neutrons

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de reatores PWR já está bem estabelecida. Entretanto, há uma demanda por maior eficiência, que requer evolução sob vários aspectos, sem abrir mão da segurança. Uma das principais oportunidades de aumento de eficiência destes reatores está focada na extensão de queima do seu combustível.

O custo do combustível, e daí o custo da eletricidade em um reator de potência, é fortemente dependente da sua taxa de queima, isto é, da quantidade de material fissil consumido antes que o elemento combustível seja substituído. Para tanto é necessário que vários aspectos envolvendo a extensão de queima sejam compreendidos e otimizados. Algumas pesquisas já estão sendo realizadas no Brasil com o objetivo de aumentar a taxa de queima desses combustíveis para valores mais altos que os atuais. Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Durazzo (2001) com foco na compreensão do mecanismo de bloqueio da sinterização no sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Embora apenas uma pequena percentagem das varetas combustíveis contenham Gd_2O_3 , é de suma importância que estas tenham as suas propriedades adequadas ao conceito de combustível de alto desempenho, e portanto, compatível com as demais varetas contendo UO_2 puro.

A matriz energética do Brasil, atualmente, conta com a contribuição das centrais nucleares Angra I e II, que são reatores nucleares tipo PWR. Eles são projetados para produzir 657 e 1309 MW, respectivamente, a uma taxa de queima do combustível nuclear da ordem de 33 GWd/tU. A extensão de queima de um combustível depende, dentre outras propriedades, da capacidade de retenção dos produtos de fissão gasosos no interior das pastilhas combustíveis em serviço, que por sua vez, está estreitamente ligada ao tamanho dos seus grãos.

A questão do crescimento de grãos, tanto em combustíveis nucleares, como o UO_2 , quanto em outros materiais cerâmicos, tem se tornado um importante desafio científico e tecnológico, motivo de inúmeras abordagens na busca da sua compreensão. A manipulação do crescimento de grãos em pastilhas obtidas por sinterização pode ser feita tanto através da atuação nas condições de preparação do pó quanto através da atuação nas condições de obtenção das pastilhas. Portanto, muitos estudos têm sido realizados para compreender e

alterar a cinética de crescimento de grãos atuando nos processo de obtenção do pó e principalmente nas condições de sinterização, como a temperatura, a atmosfera e a adição de impurezas, ou ainda, fazendo uma associação dessas várias abordagens. Além dos tipos de manipulação acima citadas, mais recentemente, a aplicação da técnica do semeamento isoestrutural foi experimentada por alguns pesquisadores, tendo sido vislumbrada como uma opção de grande potencial no desenvolvimento de pastilhas combustíveis com requisitos para alta queima.

Embora já existam vários trabalhos sobre o crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 publicados em todo o mundo, existem divergências ou até mesmo lacunas no que diz respeito a alguns resultados importantes na formação de uma base de dados sólida e voltada para as necessidades tecnológicas nacionais. Este trabalho foi idealizado e desenvolvido na busca da obtenção de pastilhas combustíveis com tamanho de grãos capazes de preencher os requisitos de um combustível de alto desempenho no quesito retenção de gases de fissão. O que se deseja é minimizar o escape dos gases de fissão para o “plenum” da vareta combustível, evitando assim a sua danificação.

Portanto, o presente trabalho tem o objetivo de estudar e compreender os mecanismos envolvidos no crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 fabricadas a partir da prensagem e sinterização de pó de UO_2 obtidas via TCAU, viabilizando o estabelecimento de tecnologias para a fabricação de pastilhas combustíveis de alto desempenho. Para isso foram investigadas modificações tanto na decomposição do TCAU para a obtenção do pó de UO_2 , quanto na sinterização das pastilhas, que foram estudadas em duas diferentes condições de sinterização. Foram investigadas ainda a adição de impurezas capazes de promover a sinterização na presença de fase líquida, além da experimentação da técnica de crescimento de grãos através do semeamento isoestrutural.

Neste contexto, esta tese foi conduzida da seguinte forma:

Inicialmente fez-se uma breve descrição do combustível para reatores PWR e dos processos mais comuns de sua obtenção, seguida da introdução do conceito de combustível de alto desempenho. A seguir o processo de sinterização

das pastilhas combustíveis de UO_2 foi descrito com ênfase nos parâmetros e fenômenos envolvidos na densificação e no crescimento dos seus grãos. Esta parte da revisão de literatura foi focada principalmente na influência de parâmetros de processo, da composição e morfologia do pó e da pastilha (inclusive a presença de impurezas) e da atmosfera de sinterização no crescimento de grãos das pastilhas. Finalmente foram feitos experimentos envolvendo a sinterização de pastilhas de pós com baixa energia de superfície e pós com alta energia de superfície a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, com e sem adição de sementes ou alumina e sílica. Os resultados obtidos foram discutidos à luz da teoria de sinterização com ênfase no crescimento de grãos na presença de impurezas voláteis, na adição de sementes e na presença de fase líquida.

O presente trabalho trata, portanto, da compreensão dos processos e mecanismos envolvidos na promoção ou degradação do crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 em diferentes condições de processamento, com o foco na obtenção de pastilhas com distribuição de tamanho de grãos adequada para uso como combustível de alto desempenho em reatores tipo PWR.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo de investigar as condições de crescimento de grãos em pastilhas combustíveis de UO_2 . Para isto serão avaliadas as condições em que o crescimento de grãos ocorre neste material mediante a aplicação das seguintes técnicas:

- Consumo da energia de superfície através da introdução da etapa de calcinação na obtenção do pó de UO_2 ;
- Adição de sementes (núcleos) de UO_2 ao pó de UO_2 (semeamento isoestrutural) para atuarem como pontos de nucleação; e
- Adição de alumina e sílica para promover a sinterização em presença de fase líquida.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao ler esta revisão bibliográfica podem surgir dúvidas quanto à atualidade do tema, ou mesmo quanto ao zelo do autor em fazer uma prospecção mais atualizada. Na verdade, por envolver o atendimento à demanda por reatores nucleares PWR mais eficientes e competitivos no mercado de geração de energia, o tema é atual. O fato é que após a segunda guerra mundial, devido principalmente à guerra fria, houve um grande fomento voltado para o desenvolvimento desta tecnologia em todo o mundo, o que justifica haver uma grande concentração de relevantes estudos envolvendo o seu desenvolvimento entre as décadas de 50 e 80 do século passado. A consolidação do desenvolvimento desta tecnologia nos países desenvolvidos e as mudanças de cenários políticos no mundo, além de tragédias como o acidente de Chernobyl, arrefeceram o interesse do mundo por este tema. Entretanto, devido à crescente demanda por fontes de energia sem emissão de gases na atmosfera, a geração nuclear voltou a ser uma possibilidade. Porém há restrições do mercado com respeito aos seus altos custos. Neste contexto aparecem os reatores PWR de quarta geração e, portanto, os combustíveis de elevado desempenho.

3.1 O Combustível Nuclear para Reatores PWR

Após a construção do primeiro reator capaz de sustentar uma reação em cadeia, em meados dos anos 50, várias possibilidades de reatores nucleares, combinando combustível, moderador e refrigerante, foram propostas em todo o mundo. Dentre estas combinações, as concepções mais comuns são: Reator a Água Pressurizada, Reator a Água Fervente, Reator Sódio-Grafite, Reator Regenerador Rápido, Reator Homogêneo, Reator Moderado e Refrigerado a Orgânico, Reator Refrigerado a Gás e Reator Refrigerado a Gás a Alta Temperatura (WILLS, 1967). Entretanto, no cenário mundial da geração nucleoeleétrica há predominância do uso dos reatores refrigerados e moderados a água (BAILLY et al, 1999). Estes reatores podem ser a água fervente (BWR-Boiling Water Reactor) ou a água pressurizada (PWR-Pressurized Water Reactor). Os reatores a água pressurizada, por sua vez, podem ser a água leve (PWR-Pressurized Water Reactor) ou a água pesada (PHWR-Pressurized Heavy

Water Reactor) (BAILLY et al, 1999; GLASSTONE & SESONSKE, 1994a). Sendo a linha PWR a opção nuclear feita pelo Brasil, o combustível deste tipo de reator será o objeto dos nossos estudos.

Os reatores tipo PWR e PHWR são reatores de potência, ou seja, destinados à geração de energia elétrica, que usam pastilhas de UO_2 (dióxido de urânio) como combustível e água como refrigerante. Nos reatores PWR a água atua também como moderador de nêutrons. A água, atuando como moderador de nêutrons, promove a frenagem dos nêutrons rápidos, termalizando-os, viabilizando a fissão dos núcleos de urânio. Por outro lado, atuando como refrigerante do reator, ela retira o calor do combustível, necessário na produção do vapor que movimenta as turbinas, que por sua vez movimentam os geradores de energia elétrica (BAILLY et al, 1999; GLASSTONE & SESONSKE, 1994a; KRAFTWERK UNION, 1974; WILLS, 1967).

Os reatores PWR operam com urânio levemente enriquecido (cerca de 3% de ^{235}U) e água comum desmineralizada, enquanto os reatores a água pesada PHWR podem operar com urânio natural (cerca de 0,7% em átomos de ^{235}U) e água pesada (D_2O). O fato de operar com água comum é um grande atrativo da linha PWR; porém, devido à sua seção de choque de absorção ser relativamente alta, o uso da água comum como moderador e refrigerante requer o enriquecimento do urânio em ^{235}U para compensar a perda de fissões por reações parasíticas (BAILLY et al, 1999; GLASSTONE & SESONSKE, 1994a).

O combustível dos reatores PWR é constituído de pastilhas cilíndricas que são carregadas umas sobre as outras dentro de um tubo de zircaloy (liga à base de zircônio que possui a propriedade de baixa absorção de nêutrons) e seladas sob uma atmosfera de hélio, compondo o que é chamado de vareta combustível. Estas varetas combustíveis são montadas em feixes de 264 varetas numa estrutura de seção quadrada de 17X17 posições (num total de 289 posições) sendo as posições excedentes destinadas a instrumentação e tubos guias para as barras de controle do reator. Esta estrutura é sustentada por grades espaçadoras e dois bocais (inferior e superior) de inconel (liga à base de cromo e níquel), e é chamada de elemento combustível (BAILLY et al, 1999; GLASSTONE & SESONSKE, 1994b).

Os elementos combustíveis são montados de acordo com uma geometria adequada, determinada pelos cálculos de criticalidade, dentro de uma contenção de aço (vaso de pressão do reator), formando assim o núcleo do reator. O conjunto formado pelo vaso de pressão do reator, as bombas de água, os geradores de vapor, o pressurizador e acumuladores de água contendo boro, compõe um único circuito, que é chamado de circuito primário do reator (BAILLY et al, 1999; GLASSTONE & SESONSKE, 1994b; KRAFTWERK UNION, 1974; WILLS, 1967).

A pastilha combustível usada nos reatores tipo PWR tem o formato cilíndrico com altura e diâmetro por volta de 10 mm. A fabricação desta pastilha consiste da obtenção de um pó de UO_2 com propriedades físicas e químicas adequadas para a fabricação de combustível nuclear, prensagem deste pó na forma de pastilhas cilíndricas, sinterização destas pastilhas para ajustar as suas características às exigências para uso nuclear e retificação das pastilhas sinterizadas para acabamento e ajustes superficiais e dimensionais finais.

O combustível nuclear destaca-se diante dos outros componentes do reator, pois é a parte ativa do reator nuclear. Dentro dele ocorrem as reações nucleares de fissão de isótopos físséis como ^{235}U ou ^{239}Pu , liberando energia de cerca de 200 MeV/fissão (BAILLY et al, 1999; GLASSTONE & SESONSKE, 1994a). À ocorrência destas reações dá-se o nome de queima do combustível nuclear. A queima do combustível nuclear é responsável pela geração de energia bem como pela geração de possíveis falhas do combustível, envolvendo assim, fatores como segurança e economia. Nestes fatores reside a importância dos estudos com o objetivo de obter um combustível que permita o aumento do tempo de queima no reator, diminuindo o número de paradas e sem comprometer a segurança, ou seja, um combustível de alto desempenho.

3.2 As Principais Rotas de Obtenção das Pastilhas Combustíveis de UO_2

As pastilhas combustíveis de UO_2 são obtidas via metalurgia do pó. Existem várias linhas de fabricação de pós de UO_2 para a fabricação das pastilhas combustíveis. Dentre estas linhas, destacam-se duas:

- A linha via Diuranato de Amônio–DUA, que resulta em um pó de UO_2 de boa escoabilidade com tamanho de aglomerados de cerca de 40 μm após ser granulado. Este processo, desenvolvido nos Estados Unidos da América, é usado comercialmente desde a metade do século passado e permite a precipitação contínua (ASSMANN & DÖRR, 1983; ARAÚJO, 1971; BELLE, 1961).
- A linha Carbonato de Amônio e Uranila–AUC, citada em várias bibliografias como TCAU, foi desenvolvida na firma RBU na República Federal da Alemanha, e resulta em um pó de UO_2 de muito boa escoabilidade formado de pequenos grânulos de cerca de 20 μm que dispensa a etapa de granulação. Este processo também já é amplamente usado comercialmente, sendo produzido por bateladas (ASSMANN & DÖRR, 1983; BUSCHINELLI, 1975).

Por se tratar da linha de fabricação do pó de UO_2 adotada pelo Brasil, o presente trabalho foi baseado no processo AUC.

Há duas maneiras de produzir o AUC: partindo do UF_6 oriundo das usinas de enriquecimento, ou partindo de soluções nítricas de urânio geradas a partir de dissolução de pastilhas ou pós refugados na linha de produção (ASSMANN & DÖRR, 1983; BUSCHINELLI, 1975; DOS SANTOS, 1989). O processo AUC consiste dos seguintes passos: produzir o precipitado $(NH_4)_4 UO_2 (CO_3)_3$; filtrar, lavar e secar o $(NH_4)_4 UO_2 (CO_3)_3$; realizar a decomposição e pirohidrólise do precipitado (nesta etapa o AUC transforma-se em $U_3 O_8$); reduzir o pó $U_3 O_8$ a UO_2 sob atmosfera redutora de H_2 ; misturar e homogeneizar os vários lotes de pó de UO_2 obtidos; caracterizar o pó de UO_2 homogeneizado; prensar na forma de pastilhas cilíndricas em pressões típicas (200 a 600 MPa); sinterizar as pastilhas de UO_2 sob atmosfera de hidrogênio em temperaturas entre 1700 e 1750°C, por 2 a 4 horas; e caracterizar as pastilhas quanto à: densidade pelo método penetração – imersão, microestrutura (distribuição de tamanho de grãos e poros), dimensões e impurezas químicas.

O pó de UO_2 obtido por este processo possui superfície específica de 4 a 6 m^2/g , densidade solta de 2,10 a 2,28 g/cm^3 , razão O/U de 2,08 a 2,12, com

umidade de cerca de 0,3%. Os níveis típicos de impurezas do pó de UO_2 e das pastilhas obtidas a partir do processo AUC são mostrados na Tabela 1 (BUSCHINELLI, 1975).

Para serem usadas como combustível nuclear, é necessário que as propriedades das pastilhas de UO_2 estejam de acordo com os requisitos exigidos por normas. Dentre estes requisitos destacam-se a pureza química, a densidade e a microestrutura de poros e grãos. A pureza química tem impacto sobre a absorção parasítica de nêutrons e a estabilidade termoquímica do combustível. A densidade e as microestruturas de poros e grãos são importantes na estabilidade mecânica e dimensional da vareta combustível (OLANDER, 1976; ASSMANN & DÖRR, 1983; PINHEIRO et al, 1988). Do ponto de vista da condutividade térmica seria interessante que a vareta combustível fosse composta de pastilhas de UO_2 completamente densas. Porém, devido à necessidade de acomodação dos produtos de fissão durante a permanência no reator, as pastilhas devem conter uma porosidade controlada que totalizam cerca de 5% em volume da pastilha (OLANDER, 1976; ASSMANN & DÖRR, 1983; PINHEIRO et al, 1988). Assim, a densidade de projeto das pastilhas combustíveis para uso em reatores PWR situa-se na faixa 10,35 – 10,44 g/cm^3 , ou seja, 94,4 – 95,3 % DT ($DT = 10,96 g/cm^3 =$ Densidade Teórica).

Tabela 1- Níveis típicos de impurezas nos pós e pastilhas de UO_2 obtidos via AUC.

Elemento	Concentração (ppm)		Elemento	Concentração (ppm)	
	Pó	Pastilha		Pó	Pastilha
Ag	0,1	0,05	Fe	12	12
Al	8	8	Mg	0,5	0,5
B	0,08	0,08	Mn	1,4	1,4
C	103	30	Mo	1	1
Ca	20	20	N	3	3
Cd	0,07	0,07	Ni	2	2
Cl	3	3	Pb	1	1
Cr	3	3	Si	8	8
Cu	0,3	0,5	Sn	5	5
F	60	10	W	2	2

Fonte: BUSCHINELLI (1975).

Com respeito à porosidade, é importante que haja uma distribuição homogênea desta no corpo da pastilha combustível, de modo que os diferentes ciclos de queima do combustível, envolvendo expansão ou contração sejam

compensados pela porosidade. As especificações de projeto recomendam que a maior parte dos poros devem estar entre 1 e 5 μm , e poros acima de 10 μm são considerados úteis na prevenção da interação do combustível com o revestimento, desde que não excedam 20% da porosidade total. É importante que a porosidade aberta seja mínima, pois este tipo de porosidade facilita a fuga dos gases de fissão de dentro das pastilhas (PINHEIRO et al p. 108, 1988).

No que diz respeito ao tamanho de grãos, é importante que eles sejam tão grandes quanto possível para garantir uma melhor retenção dos gases de fissão, porém, sem prejuízo de outras propriedades importantes como as propriedades térmicas e mecânicas da pastilha. A recomendação para os padrões atuais de queima do combustível (33 MWd/kgU) é que o tamanho médio de grãos esteja entre 5 e 25 μm (PINHEIRO et al p. 108, 1988). Segundo Dias et al (1995 p. 10) o diâmetro médio de grãos especificado para as pastilhas de UO_2 é entre 4 e 5 μm em 90% da superfície examinada. Para cumprir este requisito em taxas de queima mais altas é necessário que estes grãos sejam maiores. Em taxas de queima mais altas que as atuais, é imprescindível aumentar o poder de retenção dos gases de fissão dentro da pastilha combustível e, para tanto, é necessário que estas sejam constituídas de grãos maiores que os especificados atualmente, e assim, atender a um dos requisitos de um combustível de alto desempenho.

3.3 O Combustível de Alto Desempenho

A incessante busca por melhora de desempenho é o foco dos mercados em todo o mundo. Com a indústria nuclear isto não é diferente, pois esta vem sofrendo pressões para diminuir os seus custos de produção de energia. Em resposta a esta pressão estão sendo alavancados esforços para viabilizar a entrada de reatores mais eficientes na geração de eletricidade e para melhorar o desempenho dos reatores e sistemas já existentes. O desenvolvimento de novos conceitos de reatores e a sua inserção no mercado gerador de eletricidade ainda está muito longe de se tornar uma realidade. Resta então a evolução dos reatores atuais para gerações de reatores tipo PWR mais eficientes (GÜLDNER, 2003; LAKE, 2002).

Sabe-se que uma parcela representativa (25 a 40%) do custo de geração nuclear está no ciclo do combustível. Embora a fabricação do combustível represente apenas 10% destes custos, a chave para os avanços que resultam em diminuição de custos e aumento da eficiência do ciclo do combustível nuclear reside no desenvolvimento de um combustível tecnologicamente mais avançado (GÜLDNER & BURTAK, 1999).

Os desenvolvimentos atuais com o foco no aumento da taxa de queima do combustível PWR, está buscando a melhora da confiabilidade deste combustível como um todo, aumentando as margens de operação do combustível e aperfeiçoando os métodos para projeto do combustível e análise do núcleo. Isto torna-se necessário, pois, não basta aumentar a taxa de queima do combustível sem que haja um preparo das demais estruturas que fazem parte do núcleo do reator (GÜLDNER & BURTAK, 1999).

Assim, para que os custos do ciclo do combustível sejam abaixados é necessário promover mudanças estruturais no elemento combustível que permitam a sua permanência por mais tempo no reator, ou seja, que haja uma extensão da sua queima. Há uma expectativa de que a extensão de queima nos reatores tipo PWR praticamente dobre com a utilização deste conceito de combustível. Isto significa que a queima do combustível de um reator tipo Angra II poderia passar dos atuais 33 MWd/kgU para cerca de 50-60 MWd/kgU. Porém, a extensão de queima do combustível passa pela transposição de barreiras tecnológicas que são grandes desafios no campo da ciência dos materiais. Um bom exemplo é o investimento na tecnologia de fabricação do revestimento que compõe a vareta combustível, que alia resistência à corrosão, resistência à perda de utilidade por hidratação e baixa absorção parasítica de neutrons. Materiais para revestimento como as ligas zircônio-nióbio vem sendo desenvolvidas pela Siemens e estão sendo utilizadas nas montagens dos elementos combustíveis de vários reatores tipo PWR. Estes avanços atendem ao requisito confiabilidade do combustível permitindo ciclos mais longos com menor risco de falha do combustível por corrosão ou hidratação do revestimento (GÜLDNER & BURTAK, 1999; IAEA-TECDOC-1299, 1999). Um resumo contendo soluções tecnológicas

para amenizar os fatores decorrentes da extensão de queima é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Soluções tecnológicas para amenizar os fatores decorrentes da extensão de queima.

Fatores	Soluções
Aumento da temperatura interna	<ul style="list-style-type: none"> • redução do diâmetro dos elementos • pastilhas com orifício central • pastilhas duplas • discos de grafite entre as pastilhas
Aumento da pressão interna	<ul style="list-style-type: none"> • pastilhas com grãos grandes • porosidade fechada controlada
Interação mecânica pastilha-revestimento	<ul style="list-style-type: none"> • razão comprimento/diâmetro da pastilha • melhoramento da geometria da pastilha
Trincamento por corrosão sob tensão	<ul style="list-style-type: none"> • tubo de Zry-4 coberto com Zr puro
Oxidação e hidretação do revestimento de Zircaloy-4 (Zry-4)	<ul style="list-style-type: none"> • nova microestrutura para o Zry-4 • novas ligas de Zr (ZIRLO – 1%Nb, 1% Sn, 0,1%Fe)

Fonte: OHAI (1999).

Outro caminho é o desenvolvimento de combustíveis com melhor capacidade de retenção dos gases de fissão, como por exemplo, os combustíveis cerâmico-metálico (onde a matriz inerte é um metal como: Zr, Al ou Mo; e os materiais físeis são óxidos, carbetos ou silicetos de ^{235}U ou Pu) ou cerâmico-cerâmico (onde a matriz inerte é cerâmica como: MgO, MgAl_2O_4 , e os materiais físeis são óxidos, carbetos ou silicetos de ^{235}U ou Pu). Esta solução, porém, implica na mudança da concepção do reator, figurando-se dentre aquelas soluções de longo prazo, já citadas.

Dehaut et al (1996) apresentaram programas de pesquisa sobre novos combustíveis de UO_2 em que eles estudaram um compósito tipo CERMET (cerâmico-metálico) e um compósito tipo CERCER (cerâmico-cerâmico); combustíveis com adição de érbio como veneno queimável; combustíveis com adição de alumínio, silício e zircônio para imobilização de cézio; e combustíveis com microestrutura avançada, cujo aumento de tamanho de grão aumenta a distância a ser percorrida pelos gases de fissão para escapar de dentro da pastilha. Estes autores também consideraram futurística a idéia da utilização destes novos combustíveis e ressaltaram a importância das modificações microestruturais dos combustíveis atualmente em uso como um salto de qualidade possível em um futuro mais próximo.

Estudos anteriores, como o realizado por Turnbull (1974), já haviam mostrado o benefício do aumento do tamanho de grão das pastilhas combustíveis de UO_2 , sobre o inchamento e a liberação de gases durante a irradiação de UO_2 em altas temperaturas, resultando em apreciável melhora no seu desempenho. Posteriormente Radford & Pope (1983) fizeram um estudo sobre a modificação microestrutural em pastilhas combustíveis de UO_2 através da adição de impurezas com o objetivo de entender melhor os efeitos desses aditivos sobre as modificações microestruturais da pastilha sinterizada. Neste estudo, eles concluíram que o aumento do tamanho de grãos obtido através de pequenas quantidades de alguns aditivos, leva a um aumento do tamanho da porosidade mais fina, atribuindo um alto grau de estabilidade térmica às pastilhas.

Das soluções apresentadas acima, este trabalho buscará contribuir com soluções que não impliquem em mudanças do projeto original como a melhora da microestrutura da pastilha combustível de modo que haja maior retenção dos gases de fissão dentro da pastilha, permitindo a extensão da queima do combustível no reator. Desta maneira, o foco do presente trabalho está exatamente na viabilização de condições de fabricação de um combustível para os reatores tipo PWR com os requisitos microestruturais de um combustível de alta queima, ou seja, de um combustível de alto desempenho.

Um dos pontos focalizados na obtenção de combustíveis de alto desempenho é a obtenção de uma microestrutura de grãos que permita uma retenção dos gases de fissão (xenônio e kriptônio) no interior do grão, dificultando o seu escape para fora do combustível. Os átomos destes gases possuem um coeficiente de difusão muito baixo no UO_2 . Entretanto, estudos tentam melhorar esta situação através da diminuição do caminho livre de escape destes gases, aumentando o tamanho dos grãos das pastilhas de UO_2 .

O estado da arte indica a necessidade de esforços a serem realizados, visando a melhoria do desempenho dos reatores nucleares. Estes esforços buscam principalmente o aumento da eficiência dos reatores já em operação, uma vez que novas concepções de reatores são promessas para prazos bem mais longos. Portanto a tendência é buscar a melhoria da eficiência dos reatores já

existentes, principalmente os reatores PWR, PHWR e BWR, uma vez que estes reatores são maioria no parque mundial de geração de energia já instalado.

No Brasil, em que foi feita a opção pelos reatores PWR, este cenário não poderia ser diferente. Assim, pesquisas buscando o entendimento dos fenômenos envolvidos nos processos de fabricação de combustíveis avançados que impliquem na melhora da eficiência destes reatores já estão sendo realizadas. Durazzo (2001), por exemplo, estudou o mecanismo de bloqueio da sinterização no sistema $UO_2-Gd_2O_3$, que é um dos tópicos envolvendo o conceito de combustível avançado, onde o gadolínio é utilizado como veneno queimável. Estudos como estes permitem que haja um avanço no domínio da tecnologia envolvida na fabricação de combustíveis de alto desempenho para os reatores PWR. Porém, há muitas lacunas a serem preenchidas envolvendo a obtenção de combustíveis de alto desempenho como é o caso do crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 visando o melhor desempenho do combustível com respeito à retenção dos gases de fissão.

3.4 Os Processos e Fenômenos Envolvidos na Obtenção das Pastilhas Combustíveis de UO_2

A obtenção das pastilhas combustíveis é feita por meio da metalurgia do pó. Os pós exibem um caráter fluido que permite a conformação de peças numa ampla faixa de formas e propriedades. Este é o caso das pastilhas utilizadas na fabricação das varetas combustíveis para reatores tipo PWR, que são fabricadas na forma cilíndrica e permitem os ajustes finais para atender os rígidos requisitos dimensionais.

Como já foi dito anteriormente, há várias rotas para a obtenção dos pós de UO_2 utilizados na fabricação das pastilhas combustíveis, cada uma com diferentes peculiaridades que exercem um papel fundamental na densificação e evolução microestrutural do material. Além disso, pequenos ajustes podem ser feitos nas rotas de obtenção dos pós, tal que permitam a obtenção de pastilhas combustíveis com requisitos dimensionais e microestruturais especificados para a utilização em reatores tipo PWR. Além dos ajustes feitos na etapa de obtenção do pó de UO_2 ,

existe a possibilidade de que outros ajustes sejam feitos nas etapas de prensagem e sinterização das pastilhas, subsequentes à obtenção do pó de UO_2 .

Seja qual for a rota utilizada na obtenção do pó de UO_2 , as etapas subsequentes para a obtenção das pastilhas consistem na prensagem do pó em forma de pastilhas cilíndricas e sinterização dessas pastilhas até alcançar a densidade requerida. As pressões requeridas na obtenção das pastilhas bem como a temperatura e o tempo de sinterização necessários para a densificação delas dependem da natureza do pó utilizado. Independente da rota de obtenção do pó de UO_2 , as etapas de prensagem e sinterização são muito similares tanto do ponto de vista do processo quanto do ponto de vista dos fenômenos que promovem a densificação e a evolução microestrutural do material.

A prensagem consiste em carregar uma quantidade de pó de UO_2 (cerca de 7 gramas) em uma matriz cilíndrica e prensar este pó em pressões típicas (cerca de 400 MPa). Esta etapa do processo de fabricação do combustível tem dupla finalidade: dar à pastilha a forma desejada, e promover o contato íntimo entre as suas partículas.

Quanto mais alta for a pressão de compactação maior é a aproximação das partículas que constituem a pastilha e, conseqüentemente, maior é a facilidade de sinterizar estas partículas. Prensagem em pressões mais elevadas pode diminuir o tamanho da porosidade do compacto melhorando a eficiência do pó na sinterização. Isto ocorre porque além de aproximar as partículas do pó umas das outras a prensagem também promove o rearranjo, a deformação ou até mesmo a fratura das partículas que o compõem. Esta etapa promove, portanto, um aumento apreciável do número de coordenação das partículas e aumenta a sua energia através da introdução de defeitos na sua estrutura cristalina (RANDALL, 1996 p. 24-26; THÜMLER & THOMMA, 1967). Porém, na prática existe um limite tecnológico para a pressão de prensagem dos pós de UO_2 , evitando o desgaste excessivo da matriz da prensa devido ao atrito com o pó. O fato é que, durante a sinterização, a cinética da evolução da densidade e o ajuste da microestrutura da pastilha são altamente dependentes dos mecanismos de transporte de matéria, que por sua vez, têm sua força motriz na energia contida nas interfaces existentes no pó compactado. Estas interfaces são:

- as interfaces sólido-gás (porosidade), cuja eliminação requer um menor dispêndio de energia; e
- as interfaces sólido-sólido (contornos de grãos e discordâncias).

Uma vez obtido o compacto de pó de UO_2 é necessário sinterizá-lo até que ele atinja a densidade desejada. É típico das partículas de um pó sinterizarem quando são aquecidas a temperaturas relativamente altas. A sinterização de cerâmicos cristalinos, como o UO_2 , é usualmente evidente em temperaturas acima de aproximadamente metade da temperatura de fusão (a temperatura de fusão do UO_2 é 2865°C , conforme Glasstone & Sesonske (1994a p. 464)).

Com o objetivo de entender melhor o processo de sinterização, foi proposta a divisão do processo em três estágios: estágio inicial, estágio intermediário e estágio final (RANDALL, 1996 p. 68-72; SHAW, 1989a; THÜMMLER & THOMMA, 1967). Entretanto, antes de descrever a sinterização do ponto de vista dos seus três estágios, é oportuno apresentar a visão do processo a partir da distribuição das partículas que constituem o pó dentro da pastilha verde. Sabe-se que os pós são constituídos de múltiplas gerações de aglomerados de cristalitos (RANDALL, 1996 p. 155-161; ONODA & TONER, 1986). Quando estes pós são prensados, dependendo da fragilidade de ligação entre estas múltiplas gerações de aglomerados, estes cristalitos estabelecem contatos com os cristalitos vizinhos, podendo chegar a um número de coordenação máximo de 7 numa pastilha verde. O próximo passo é sinterizar a pastilha para promover a densificação e a evolução da sua microestrutura. Tanto a densificação quanto a evolução microestrutural da pastilha durante a sinterização têm uma relação muito estreita com a estrutura estabelecida pela prensagem da pastilha a verde.

O primeiro estágio da sinterização ocorre já durante o aquecimento da pastilha. Neste estágio é possível a atuação de vários dos mecanismos de transporte de matéria (que serão descritos à frente); mas, principalmente a difusão em superfície e difusão em contorno de grãos. Estes mecanismos são responsáveis pelo desenvolvimento dos contatos (pescoços) estabelecidos entre as partículas, especialmente no seu início, devido, principalmente, à energia de

superfície do material, traduzida pelos defeitos nela existentes. O gradiente de curvatura entre pontos distintos da superfície do material dirige o fluxo de matéria na direção da superfície do pescoço durante a evolução da sinterização. Portanto, no decorrer do primeiro estágio é promovido o alisamento da superfície e uma discreta densificação (há possibilidade de não haver densificação). À medida que o processo avança, o pescoço entre as partículas engrossa, o gradiente de curvatura cai e, com isto, cai também a energia de superfície, decretando o final do primeiro estágio da sinterização. Randall (1996 p. 96-103) descreve o primeiro estágio de sinterização de forma mais detalhada.

O segundo estágio da sinterização começa quando os pescoços entre as partículas crescem consumindo uma boa parte da energia de superfície. Ao contrário do primeiro estágio, o segundo estágio de sinterização se caracteriza pela simultânea densificação, arredondamento dos poros e crescimento dos grãos. A estrutura sólida no início do segundo estágio é constituída por partículas interligadas pelos pescoços formados entre elas e uma estrutura de poros interconectados circundando esta estrutura sólida. A força motriz neste estágio é a energia remanescente na superfície desta estrutura sólida, que torna-se mais e mais lisa com o decorrer do processo de sinterização. Os poros interconectados têm a forma cada vez mais próxima da forma cilíndrica e ocupam as arestas das partículas (grãos) que têm a forma de um tetracaidecaedro.(14 lados – 6 lados quadrados e 8 lados hexagonais). Como na maioria dos sistemas encontrados em sinterização os ângulos entre os diedros formados pelos contornos de grãos são moderadamente altos. Isto significa que a energia dos contornos de grãos é relativamente alta quando comparada com a energia de superfície. Conseqüentemente, os poros, com forma aproximadamente cilíndrica, permanecem interconectados, numa configuração em que os poros estão juntos aos contornos de grãos e o dispêndio de energia para separá-los é muito alto. Assim, a taxa de eliminação de poros depende da difusão de lacunas, em que os poros e o interior dos grãos são as fontes e os contornos de grãos são os sumidouros de lacunas; sendo possível, neste caso, tanto a difusão em contornos de grãos quanto a difusão em volume. Em ambos os casos a diminuição dos poros é favorecida por grãos pequenos. No final do segundo estágio de

sinterização, além da densificação há um certo crescimento dos grãos. Ambos os processos levam os poros, que são cilindros ocupando as arestas dos grãos (tetraedro), a terem o seu comprimento aumentado e o seu raio diminuído até que estes poros colapsam e passam a ocupar menos área nos contornos de grãos. Com isto os contornos de grãos adquirem maior mobilidade e avançam contra os poros aniquilando-os ou isolando-os no interior do grão. Este ponto caracteriza o final do segundo estágio de sinterização. O segundo estágio de sinterização é descrito de forma mais detalhada por Randall (1996 p. 103-110).

Comparado com os estágios inicial e intermediário de sinterização, o terceiro estágio é um processo lento. Com a densificação promovida durante o segundo estágio há uma diminuição da porosidade e, conseqüentemente, do dispêndio de energia para a separação dos poros dos contornos de grãos. Neste estágio, dependendo do meio de manipulação dos mecanismos pode ser privilegiada ou a densificação ou o crescimento de grãos. Este problema crítico está associado às taxas relativas de densificação, crescimento de grãos e migração de poros. Como em muitos materiais, estes processos, especialmente a densificação e o crescimento de grãos, têm energia de ativação similares, a manipulação destes eventos via ajuste de temperatura torna-se difícil. Se o crescimento de grãos é rápido em comparação com a mobilidade dos poros, estes são isolados no centro dos grãos resultando em uma densificação lenta via difusão em volume através de um caminho longo. Por outro lado, se a mobilidade dos poros é alta, via difusão em superfície ou evaporação-condensação, os poros podem migrar junto com os contornos de grãos e continuarem a contrair. A efetividade do estágio final de sinterização ocorre quando a razão tamanho de poro / tamanho de grão é pequena, dando mais rápida contração dos poros e mais alta mobilidade do poro, permitindo, assim, que os poros permaneçam unidos aos contornos de grãos. Muitos outros detalhes sobre o terceiro estágio de sinterização são apresentados por Randall (1996 p. 110-115), mas é interessante fazer uma pequena abordagem do estágio final alternativo proposto por Coble.

Coble (1961a, 1961b) propôs um estágio final alternativo resultante do crescimento de grãos descontínuo que ocorre antes que toda a porosidade seja removida. Crescimento descontínuo é nomenclatura utilizada para designar o

crescimento exagerado de grãos ou ainda recristalização secundária (KINGERY et al, 1975 p. 461-468). Neste tipo de estrutura a maioria dos poros são fechados e esféricos porque eles não estão interceptados por contornos de grãos. Depois da invasão dos núcleos de crescimento descontínuo, a continuação do aquecimento até a temperatura de sinterização leva à eliminação dos poros nos contornos de grãos. A presença de poros de um lado de um contorno de grão e a ausência de poros do outro lado deste mesmo contorno são atribuídas à migração dos contornos na direção dos seus centros de curvatura. As áreas com ausência de poros são aquelas pelas quais os contornos passaram.

Como foi visto, em resposta à força motriz há transporte de massa (e conseqüente preenchimento dos vazios como os poros e deslocamento de interfaces como os contornos de grãos) promovendo a densificação e o crescimento dos grãos. Este fluxo de massa foi objeto de estudos com o objetivo de determinarem como eles ocorrem. Assim, vários dos mecanismos de transporte de massa, chamados mecanismos de difusão, que detalham os caminhos pelos quais há o transporte de massa, foram propostos. Para a difusão em estado sólido, que é o caso do UO_2 , foram propostos os seguintes mecanismos (KINGERY et al, 1975 p 217-264; PHILIBERT, 1991; RANDALL, 1996 p 78-95; THÜMMLER & THOMMA, 1967): difusão em superfície, difusão em volume, difusão em contorno de grão, evaporação-condensação, fluxo viscoso e fluxo plástico.

Difusão em superfície (movimento de átomos nas superfícies ou próximo das superfícies dos cristalitos e grãos). O fluxo de material ocorre nas superfícies dos pescoços formados entre as partículas ou nos contornos de grãos no terceiro estágio de sinterização. A força motriz deste tipo de transporte de material é a ocorrência de sítios com uma certa população de defeitos superficiais como saliências, reentrâncias, etc. Este processo de transporte de massa é ativado já durante o aquecimento do material, pois, a energia de ativação necessária para que ele ocorra é menor que para os outros mecanismos. Com o decorrer da sinterização a importância da difusão em superfície diminui, embora ela possa desempenhar um papel relativamente importante na mobilidade dos poros durante o crescimento de grãos, promovendo migração de átomos das regiões de alta

curvatura para regiões de baixa curvatura na superfície dos poros, enquanto eles estão sendo puxados pelos contornos de grãos.

Difusão em volume (movimento de átomos através da rede cristalina). Este mecanismo é altamente influenciado pela composição do material, curvatura da superfície, e principalmente pela temperatura de sinterização. É o mecanismo de transporte de matéria que necessita dos mais altos valores de energia de ativação. Há três principais caminhos para a difusão de lacunas. No primeiro, chamado difusão em volume-adesão, as lacunas saem da superfície do pescoço, passam através do interior da partícula e emergem na superfície da partícula junto da região do pescoço. Este mecanismo não resulta em densificação, pois, tanto a fonte quanto o sumidouro de massa são diferentes pontos situados na superfície da partícula. No segundo, chamado difusão em volume-densificação, as lacunas deslocam-se dos contornos de grãos interpartículas para a superfície do pescoço. Este mecanismo produz densificação, pois, um fluxo de átomos faz o caminho contrário, aproximando os centros das partículas. No terceiro, lacunas podem ser emitidas ou eliminadas por discordâncias. Este mecanismo ocorre durante o aquecimento e é especialmente ativo em pós compactados. A densificação ocorre também neste caso, pois, a fonte de lacunas encontra-se dentro das partículas e não na superfície delas.

Difusão em contorno de grão (movimento de átomos através dos contornos de grãos). Neste mecanismo o material é removido dos contornos de grãos, flui ao longo destes contornos e se deposita na superfície do pescoço na região da fronteira entre as partículas. Neste caso, se não houvesse uma integração entre este mecanismo e a difusão em superfície, que promove a redistribuição deste novo material que chega na região onde o contorno de grão encontra com a superfície livre, um acúmulo de material ocorreria ali. Este mecanismo é promotor de densificação, uma vez que os contornos de grãos funcionam como aniquiladores de lacunas. Ele é fortemente dependente da energia de ativação, mas, principalmente do tamanho dos grãos, ou seja, do número de contornos de grãos por unidade de volume. Quando a área da superfície do material é consumida a difusão em superfície declina, então a difusão em contornos de grãos assume um papel importante na sinterização do

material. Os valores de energia de ativação necessária para este mecanismo situam-se num valor intermediário para a difusão em superfície e a difusão em volume.

Evaporação–condensação (movimento de átomos por fase gasosa). A evaporação do material ocorre nas partes convexas da superfície das partículas; em seguida a fase vapor do material desloca-se por dentro do poro, condensando, finalmente, nas partes côncavas da superfície das partículas. O resultado é um alisamento, e portanto, uma redução da área da superfície dos poros, sem promover a aproximação dos centros das partículas, ou seja, sem promover a densificação do compacto. Este mecanismo é um dos responsáveis pelo crescimento do diâmetro dos pescoços entre partículas no primeiro estágio e pelo deslocamento dos poros com os contornos de grãos no estágio final de sinterização.

Fluxo viscoso (movimento de grupos de átomos onde a deformação é proporcional à tensão aplicada). Geralmente observa-se em materiais amorfos, como vidros e polímeros, que exibem um decréscimo na viscosidade com o aumento da temperatura. Sob a ação de uma tensão aplicada um material viscoso flui; então, em altas temperaturas, os pós deste tipo de material densificam em resposta a uma tensão de sinterização. Este mecanismo será desconsiderado no nosso caso.

Fluxo plástico (movimento de grupos de átomos onde a deformação requer uma tensão mínima de escoamento). Caracterizado pelo movimento de discordâncias sob tensão, este é um dos mais controversos mecanismos de transporte de massa. Provavelmente, se o material sofreu deformação plástica durante a prensagem, as discordâncias participam da sinterização durante o aquecimento do material. As discordâncias interagem com as lacunas durante a sinterização para melhorar o transporte de massa. Das evidências disponíveis é concluído que as contribuições do fluxo plástico para a sinterização são transientes e que são favorecidas pelo aquecimento rápido (acima de 10 °C/min), partículas pequenas (menores que 100 µm) ou sinterização assistida por pressão. Como este não é o nosso caso, este mecanismo também não será considerado.

Com exceção dos dois últimos, os mecanismos apresentados têm grande importância na evolução microestrutural das pastilhas de UO_2 . Conseqüentemente, os fatores que atuam sobre estes mecanismos e interferem na densificação e evolução microestrutural do material, ganham grande importância no processamento do combustível nuclear e serão detalhados a seguir.

3.5 O Desenvolvimento das Microestruturas de Grãos e Poros nas Pastilhas de UO_2

Na sinterização de pós cerâmicos compactados, a densificação e o crescimento de grãos acontecem simultaneamente. A força motriz destes dois processos reside na redução do excesso energia de superfície do sistema, que ocorre através dos vários mecanismos de difusão de átomos (já apresentados no subitem anterior) operando simultaneamente, com predominância de um ou vários deles (KINGERY et al, 1975; RANDALL, 1996; SHAW, 1989a, 1989b, 1989c; THÜMMLER & THOMMA, 1967). O resultado deste fluxo de massa pode ser a conversão de muitas partículas pequenas em poucas partículas maiores, resultando no engrossamento da microestrutura (crescimento de partículas ou grãos) da pastilha; ou pode ser a substituição de interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido, resultando na densificação da pastilha.

Vários modelos têm sido propostos para tentar entender os fenômenos envolvidos nestes dois processos; mas devido à complexidade dos mesmos, nem sempre estes modelos atingem os seus objetivos. Algumas revisões destes modelos foram feitas com ênfase na aplicação de processamento cerâmico (RANDALL, 1996; SHAW, 1989a, 1989b, 1989c; THÜMMLER & THOMMA, 1967).

Durante os três estágios de sinterização de um pó compactado, há uma interação complexa entre as suas partículas (grãos), os poros, as impurezas, os contornos de grãos e a atmosfera utilizada no processo. Conhecer como ocorre esta interação é de fundamental importância na fabricação de um corpo sinterizado com propriedades projetadas. No caso da fabricação das pastilhas combustíveis de UO_2 este conhecimento é fundamental para a obtenção de um combustível com os requisitos adequados para o uso em reatores.

No início da linha de fabricação, o precursor já traz características próprias que influenciam profundamente as propriedades das pastilhas obtidas. No caso das duas linhas de fabricação via úmida, DUA e AUC, vários impactos das características do pó sobre as propriedades das pastilhas foram estudados. Com respeito à linha DUA, Cordfunke (1962) investigou a influência das condições de equilíbrio e a possibilidade de hidrólise sobre as propriedades dos precipitados obtidos; Debets & Lopstra (1963) usaram difratometria de raios-X para estabelecer parâmetros mais precisos dos quatro compostos que compõem o diuranato de amônio; Doi & Ito (1964) estudaram e encontraram uma relação entre a concentração de urânio na solução de alimentação e a densificação do pó de UO_2 resultante; Stuart & Whateley (1969) também estudaram a composição do diuranato de amônio, e assim como Cordfunke (1962) e Debets & Lopstra (1963), discutiram a formação dos seus quatro compostos, sem estabelecer ligações entre os diferentes precipitados e as propriedades dos pós de UO_2 obtidos; Janov et al (1972) investigaram o efeito das variáveis de precipitação do DUA sobre a sinterabilidade das pastilhas de UO_2 e concluíram que o pH foi a variável mais importante na obtenção de um pó como boa sinterabilidade; Woolfrey (1976, 1978) estudou o impacto da temperatura de decomposição do DUA sobre a área superficial do pó, e conseqüentemente, sobre a sinterabilidade das pastilhas obtidas; Le Roux & Van Tets (1983) estudaram um dos quatro compostos que integram o DUA (DUA III) sem também estabelecer ligações das propriedades deste composto com as propriedades do pó de UO_2 ; Murty et al (2001) estudaram a influência da temperatura e da velocidade de adição de amônia sobre as características do DUA obtido. Com respeito ao AUC, Buschinelli (1975) descreveu esta linha de processamento conforme foi concebida pelas firmas RBU e KWU na Alemanha, com ênfase na qualidade das pastilhas de UO_2 obtidas; PAN et al (1981) estudaram a variação das propriedades do pó de UO_2 obtido via AUC, e concluíram que o tamanho médio de partícula do pó aumenta com o aumento da temperatura de precipitação e com o decréscimo da concentração de U na solução de alimentação, enfatizando a boa sinterabilidade das pastilhas obtidas por este processo; Hålldahl & Nygren (1986) estudaram a decomposição do AUC em várias atmosferas sem dar ênfase às propriedades do pó de UO_2 obtido do ponto de vista da obtenção de pastilhas combustíveis; Choi et al (1988)

estudaram a influência de diferentes pós de AUC sobre as propriedades das pastilhas obtidas e estabeleceram as condições de obtenção do pó com densidade e superfície específica ótimas para obtenção de pastilhas combustíveis; Santos (1989) estabeleceu um procedimento para obtenção de AUC (TCAU) partindo de UF_6 e procurou correlacionar os parâmetros de precipitação do AUC com as suas características físicas e com as características do UO_2 obtido; Keni et al (1994) estabeleceram o procedimento para AUC com propriedades adequadas para obtenção de pastilhas de UO_2 com altas densidades; Marajofsky et al (1991) encontraram em seus estudos que imperfeições nos cristais de AUC e baixas temperaturas de calcinação levam à obtenção de pós de UO_2 com alta sinterabilidade; Santos (1992) estabeleceu um procedimento para obtenção de AUC (TCAU) partindo de UF_6 ou soluções nítricas e procurou correlacionar os parâmetros de precipitação do AUC com as suas características físicas e com as características do UO_2 obtido; Kim et al (1994) estudaram as características de cristalização do AUC em diversas condições, estabelecendo a melhor condição para obtenção de um pó de UO_2 com boa sinterabilidade.

Os estudos anteriormente citados são de extrema relevância para a compreensão do desenvolvimento das microestruturas de grãos e poros nas pastilhas combustíveis obtidas através das linhas DUA e AUC. No entanto, a grande diferença tecnológica entre as microestruturas obtidas a partir destas duas linhas foi salientada por Assmann & Dörr (1983). Segundo estes autores, o pó de UO_2 obtido através da linha AUC, que consiste de partículas relativamente grandes com finos poros intragranulares, promove a formação de uma porosidade mais grossa que a porosidade formada pelo pó obtido via DUA, que é constituído de partículas menores com uma tênue porosidade intragranular. A falta desta porosidade básica na linha DUA, assim como nos processos industriais de conversão a seco, é compensada pela adição de U_3O_8 ao pó de UO_2 que produz uma porosidade equivalente àquela encontrada no pó obtido via AUC.

Embora a estrutura de poros das pastilhas de UO_2 obtidas via AUC seja extremamente favorável às especificações tecnológicas, pesquisadores buscam melhorias das propriedades microestruturais das pastilhas obtidas através dessa linha de fabricação. A manipulação da granulometria deste pó para diminuir a

porosidade aberta e a presença de poros muito grandes é uma delas (SONG et al, 2000b).

De qualquer forma, seja qual for a linha de obtenção do pó de UO_2 , este será submetido à prensagem que promove a aproximação dos seus cristais, viabilizando a obtenção de uma pastilha de alta densidade após a sua sinterização. Os estágios de sinterização representam a progressão geométrica envolvida na transformação de um pó compactado em um objeto denso, sólido e forte. Dependendo das propriedades do pó e das condições de prensagem, a sinterização da pastilha pode ter seu início com a presença de partículas “mais soltas” que formam contatos com outras mais próximas segundo uma orientação aleatória. A aderência destas partículas ocorre devido a forças fracas, como as forças de van der Waals, por exemplo. Em seguida ocorre a adesão com a formação de uma ligação de sinterização insípiente. Na próxima etapa, dependendo da orientação, e conseqüentemente, da energia na fronteira entre as partículas, elas podem sofrer rotação para promover ligações com outras partículas vizinhas, aumentando a densidade de empacotamento e diminuindo a energia do sistema. Como estes últimos contatos formados começam o processamento mais tarde (enquanto os primeiros já se encontram em estágio avançado de processamento), pode haver superposição dos estágios de sinterização. Com o decorrer do processo o movimento das partículas elimina a porosidade mais fina mas permite o crescimento dos poros maiores. Foi estabelecido que o estágio inicial finda quando o diâmetro do pescoço atinge cerca de 30% do diâmetro da partícula (RANDALL, 1996 p. 95-103).

O estágio inicial de sinterização estende-se apenas até a formação dos pescoços entre as partículas promovendo uma densificação muito pequena. A partir deste ponto começa o estágio intermediário de sinterização. Do ponto de vista da densificação o estágio intermediário é muito mais importante para a determinação das propriedades do objeto. Ele é caracterizado por arredondamento dos poros, densificação e crescimento de grãos, simultaneamente. A força motriz deste estágio é a eliminação da força motriz remanescente do estágio inicial. Neste estágio é assumido que as partículas (grãos) possuem a forma de um tetracaidecaedro cujas faces são os contornos de

grãos e as arestas são os poros. No decorrer do segundo estágio de sinterização os poros vão se tornando cada vez mais próximos da forma cilíndrica. Com o crescimento dos grãos, estes poros cilíndricos tornam-se cada vez mais instáveis à medida que o seu diâmetro diminui e o seu comprimento aumenta, então eles colapsam e os grãos começam a crescer mais rapidamente findando o estágio intermediário de sinterização (RANDALL, 1996 p. 103-110).

O terceiro estágio de sinterização é caracterizado por pouca densificação e rápido crescimento de grãos. A porosidade residual, agora localizada nos contornos de grãos exercem um papel fundamental no crescimento dos grãos; pois, a mobilidade dos contornos de grãos, e conseqüentemente, a cinética de crescimento dos grãos depende da interação dos poros com os contornos (RANDALL, 1996 p. 110-115). Estudos desta etapa da sinterização mostram uma certa complexidade envolvendo as interações entre os contornos de grãos e os poros (KINGERY & FRANÇOIS, 1965; HILLERT, 1965; NICHOLS, 1966; KINGERY et al, 1975 p. 448-468; ANDERSON et al, 1984; SROLOVITZ et al, 1984; SHAW, 1989b, 1989c; VESHUNOV, 2005a, 2005b). Durante todos os estágios de sinterização a variação da densidade é positiva, mas em condições especiais pode ocorrer um retrocesso da densificação. Este fenômeno, que é atribuído ao crescimento de poros intergranulares grandes, foi algumas vezes identificado como “solarização” e tem merecido atenção especial de alguns pesquisadores (AMATO et al, 1963b; AMATO & COLOMBO, 1964; AMATO et al, 1964; ASSMANN et al, 1986; MARAJOFSKY, 1996).

Em condições normais de processamento por sinterização as interações entre os poros e os contornos de grãos podem ocorrer de três formas (RANDALL, 1996 p. 166-170):

Na primeira, os contornos de grãos arrastam os poros consigo ao se deslocarem. Neste caso, a densificação é privilegiada porque os poros nos contornos de grãos contraem muito mais rápido que os poros no interior dos grãos. Ao serem arrastados pelos contornos de grãos, os poros movem-se por difusão em volume, difusão em superfície e/ou evaporação-condensação. Este fluxo de massa através do poro faz com que ele contraia rapidamente, podendo causar a sua eliminação, resultando em densificação.

Na segunda, os poros separam-se dos contornos de grãos ficando isolados no interior do grão. Neste caso, há um aumento de energia associada ao sistema pela criação de uma área interfacial adicional. Então, o crescimento de grãos é privilegiado, porque além de haver maior interface a ser eliminada, a eliminação dos poros isolados no interior do grão requer um alto dispêndio de energia.

Na terceira, os poros com baixa mobilidade retardam o crescimento de grãos de tal forma que, no caso de alta mobilidade dos contornos de grãos com relação aos poros, estes causam arqueamento dos contornos de grãos ao serem puxados no sentido do deslocamento dos mesmos.

Embora estas possibilidades sejam incontestáveis, estudos como o de Bourgeois et al (2001b), concluíram que ancoramento dos contornos de grãos pelos poros controla a cinética de crescimento de grãos mas suscitaram dúvidas sobre o mecanismo preciso da migração dos poros, embora as análises da taxa de migração de poros tenha indicado que o mecanismo de transporte de massa predominante é a difusão em superfície ao invés de evaporação-condensação.

Algumas técnicas são utilizadas para controlar tanto a mobilidade dos poros quanto a mobilidade dos contornos de grãos, dependendo do processo que se quer inibir ou privilegiar, ou seja, densificação ou crescimento de grãos. Assim, além de atuar no aumento ou diminuição da pressão de compactação do pó, da temperatura de sinterização da pastilha ou do tempo de sinterização, é possível atuar em fatores como a atmosfera de sinterização, a estequiometria do pó, o teor de impurezas do pó ou até mesmo fazer uma combinação destas variáveis.

No início da década de 60, uma revisão de alguns estudos levou Belle (1961 p. 324) a concluir que a sinterização do UO_2 é muito sensível à presença de gases oxidantes na atmosfera do forno; e que esta sensibilidade tornava difícil separar os efeitos da atmosfera dos efeitos da composição do material. Ele observou que a sinterização em temperaturas relativamente baixas, em atmosferas oxidantes resultou em pastilhas de UO_2 com densidades relativamente altas. Por outro lado, a introdução de excesso de oxigênio no UO_2 por oxidação controlada antes da sinterização em uma atmosfera inerte, como o argônio,

promoveu a densificação do material em temperaturas tão baixas quanto 1400°C. Ele observou ainda que, além da densidade, a atmosfera influenciava também o crescimento dos grãos das pastilhas de UO₂. Foi estabelecido, por exemplo, que atmosfera de vapor de água favoreceu o crescimento de grãos mais que atmosferas de hidrogênio seco ou com umidade, e que o uso de argônio a 1200°C favoreceu o crescimento de grãos das pastilhas de UO₂ mais que a atmosfera de hidrogênio, desde que fosse usado um pó com alta superfície específica (BELLE, 1961 p. 324).

Randall (1996 p. 421-449) também fez uma revisão sobre o assunto e deixou clara a importância da atmosfera de sinterização com respeito a vários aspectos, onde a influência da atmosfera sobre o aumento da concentração de lacunas iônicas é de vital importância tanto para a densificação quanto para o crescimento de grãos.

Outro fator importante no jogo entre a densificação e o crescimento de grãos é a presença de aditivos e inclusões (impurezas adicionadas intencionalmente ou não). Assim, a técnica da adição de impurezas tornou-se comum na sinterização de diversos materiais. Estas impurezas, dependendo do tipo, podem atuar tanto no aumento quanto na diminuição da mobilidade do contorno de grão, promovendo ou inibindo o crescimento dos grãos. Em alguns casos, impurezas podem atribuir uma mobilidade excessivamente alta a alguns contornos de grãos, promovendo um crescimento anormal destes grãos. Um dos exemplos clássicos do uso deste tipo de técnica é a adição de 0,1% em peso de MgO a Al₂O₃, em que a magnésia é muito efetiva na mudança da relação entre a densificação e o crescimento de grão no estágio final de sinterização. Neste caso, o MgO reage com o CaO presente na alumina como impureza e abaixa a mobilidade dos contornos de grãos. Assim os poros mantêm-se em movimento juntos aos contornos de grãos. Ao contrário, a adição de FeO à alumina tem o efeito oposto, permitindo o rápido crescimento de grão na alumina (RANDALL, 1996 p. 168). No caso do UO₂, além dos aditivos citados, vários outros, como TiO₂, Nb₂O₃, Al₂O₃, etc., podem ser usados para manipular a densificação ou o crescimento de grãos, desde que sejam observados os impactos sobre outras propriedades, inclusive sobre as propriedades que envolvem questões

neutrônicas, como a absorção parasítica de nêutrons. Além disso, é possível haver interação entre a atmosfera e as impurezas. Neste caso a atmosfera pode ser um veículo de remoção de impurezas, como as impurezas orgânicas adicionadas na síntese do pó, evitando reações indesejadas na pastilha sinterizada (RANDALL, 1996 p. 421).

Em compostos como o UO_2 , a estequiometria é outro fator considerado muito importante no jogo da densificação e do crescimento de grãos. Williams et al (1959) consideraram o excesso de oxigênio, por ser fácil de adicionar e de ser removido, o “aditivo” ideal para melhorar a sinterabilidade do UO_{2+x} . Belle (1961 p. 321-342) reportou estudos mostrando que a rede cristalina do UO_2 admite oxigênio em excesso; e que este excesso de oxigênio favorece a criação de uma estrutura de defeitos, ou aumenta a plasticidade do UO_{2+x} , ou ambos. Segundo este autor o aumento da mobilidade dos íons urânio foi creditado a defeitos criados pelo excesso de oxigênio na rede do UO_2 , aumentando assim a sinterabilidade deste óxido. Amato et al (1963a) determinaram que a energia de ativação requerida para sinterizar pastilhas de UO_2 a uma determinada densidade é muito menor em atmosferas levemente oxidantes em que se tem UO_{2+x} , que em atmosferas redutoras onde se tem UO_2 . Lay & Carter (1969) argumentaram que em um composto binário, como o UO_2 , a espécie com menor difusividade (U) controla o processo de sinterização, mas a espécie mais rápida (O) determina a taxa de equilíbrio da atmosfera, e com isto descartaram a influência da razão O/U inicial na sinterabilidade das pastilhas. Eles analisaram os seus resultados à luz da variação da autodifusão do U em UO_{2+x} com o quadrado do excesso de oxigênio (x^2), proposta por Lidiard (1966), e consideraram que a melhora na sinterabilidade das pastilhas de UO_2 ocorreu devido a defeitos criados na rede do material.

A seguir são apresentados estudos que exploraram caminhos semelhantes aos descritos acima para obter pastilhas de UO_2 com requisitos de densidade e microestrutura próprias para uso em reatores PWR.

Matzke (1983) mediu a difusão de U em UO_2 utilizando a técnica de traçadores radioativos, na qual foram usados monocristais de UO_2 e ^{233}U como traçador, em atmosfera de argônio purificado, vácuo, hidrogênio seco, hidrogênio úmido e misturas CO/CO_2 . Os resultados obtidos confirmaram o modelo proposto

por Lidiard e as tendências observadas por Lay e Carter (1969). Segundo ele os defeitos dominantes no UO_{2+x} são oxigênio intersticial e lacunas de urânio, enquanto em UO_{2-x} , predominam as lacunas de oxigênio e urânio intersticial. Como a difusividade do oxigênio é muito maior que a difusividade do urânio, e ambas dependem fortemente da razão O/U, ou seja, da pressão parcial de oxigênio da atmosfera de sinterização, ou ainda, do desvio da estequiometria (x) no UO_{2+x} , processos tais como o crescimento de grãos, fluência e evaporação tornam-se fortemente dependentes deste desvio.

Assmann et al (1984) mostraram que o controle da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização é uma solução para promover crescimento de grãos. Eles apresentaram dois caminhos de sinterização, por diferentes rotas no diagrama de fase O/U, usando a sinterização em baixas temperaturas e atmosfera oxidante, para obter pastilhas com grãos maiores que os obtidos pelo processo de sinterização convencional. Mais tarde, em outro trabalho, Assmann et al (1986) mostraram que na sinterização convencional as pastilhas de UO_{2+x} sofrem redução a UO_2 a partir de 600°C , devido à atmosfera de hidrogênio. Ao contrário, na sinterização oxidativa sob fluxo de CO_2 , a razão O/U das pastilhas permanece a mesma durante todo o processo de sinterização. Desta forma, a cinética de densificação, que é governada pela difusão em rede (difusão em volume), e cresce proporcionalmente com o quadrado do excesso de oxigênio (x^2), torna-se muito maior. Esta condição, em que ficou estabelecida a maior difusividade do U em UO_{2+x} do que em UO_2 , já foi apresentada e discutida por Matzke (1983) e Kingery et al (1975 p 239-248).

Estudos reportados por Randall (1996 p. 90) confirmam que compostos fora da estequiometria contêm excesso de lacunas, sendo que, neste caso, a difusão em volume possui uma componente devido a lacunas térmicas e outra devido a lacunas criadas pelo excesso de oxigênio.

Song et al (1993) estudaram os efeitos da atmosfera de sinterização, da razão O/U e tipo de pó de UO_2 (via DUA ou AUC) sobre a estrutura de grãos “duplex”. Eles utilizaram pós de UO_2 obtidos via DUA (razão O/U = 2,32) e AUC (razão O/U = 2,22) e três condições diferentes de sinterização. Eles concluíram que a estrutura de grãos “duplex” está associada principalmente à atmosfera de

CO₂ e o pó de UO₂ obtido via AUC, e não à diferença de difusividade das fases UO_{2+x} e U₄O_{9-y}, conforme foi concluído por Assmann et al (1986). Eles argumentaram que esta estrutura “duplex” de grãos parece estar associada à falta de homogeneidade da microestrutura das pastilhas verde obtidas do pó de UO₂ fabricados via AUC, e relacionaram o surgimento da estrutura de grãos grandes às partículas do pó de UO₂ que não sofreram deformação e/ou fragmentação durante a prensagem e a estrutura de grãos pequenos às partículas de UO₂ que sofreram deformação e/ou fragmentaram durante a prensagem.

Em outro trabalho Song & Choo (1993) reportaram estudos envolvendo a evolução da estrutura de grãos duplex do UO₂ com distribuição bimodal de grãos. Eles sinterizaram pastilhas de pó de UO₂ obtido via AUC sob fluxo de CO₂ em diferentes tempos e temperaturas. O exame das microestruturas de grãos das pastilhas revelou o desenvolvimento de uma estrutura duplex de grãos consistindo de grãos grandes e irregulares (~30 μm), e agrupamentos de grãos finos e regulares (~3 μm) no início da sinterização. No decorrer da sinterização esta estrutura de grãos grandes permaneceu praticamente intacta enquanto houve crescimento de grãos no grupo de grãos finos, até que apenas um grão substituiu o agrupamento de grãos finos e o tamanho dos grãos grandes permaneceu praticamente o mesmo. Quando a sinterização se completou somente grãos grandes e regulares (~30 μm) existiam na pastilha; além disso, eles observaram ter havido crescimento de poros que levou a pastilha a um decréscimo na densidade. Eles concluíram que isto ocorreu devido à mais alta energia interfacial dentro dos aglomerados de grãos finos. Eles observaram ainda que o crescimento de grãos ocorreu preferencialmente dentro dos aglomerados de grãos finos, embora a curvatura dos contornos entre os grãos grandes e os grãos finos na periferia dos aglomerados fosse maior que a curvatura dos contornos da população de grãos finos no interior dos aglomerados, fato que levaria ao consumo dos grãos finos nas bordas dos aglomerados pela migração dos contornos de grãos na direção destes grãos finos. Eles atribuíram a transição de grãos irregulares para grãos regulares a migrações locais dirigidas pela variação das curvaturas ao longo de um contorno.

Harada (1997) estudou a sinterização de pastilhas de UO_2 em três diferentes composições de atmosferas com potencial de oxigênio controlado, e encontrou que a densificação e o crescimento de grãos das pastilhas sinterizadas aumentam com o aumento da pressão parcial de oxigênio, desde que o valor máximo de $p\text{O}_2$ mantenha o material na região monofásica UO_{2+x} . Ele verificou que o tamanho de grão cresce com o aumento da pressão parcial de oxigênio, e que a dependência do crescimento de grão com o valor de x diminui com o aumento da temperatura. Em sua análise, ele verificou que os resultados obtidos por ele estão de acordo com os mecanismos de defeitos propostos por Matzke (1983), e concluiu que o processo de sinterização oxidativa é um processo de sinterização promissor na obtenção de pastilhas de UO_2 com grãos grandes; pois, a densificação e o crescimento de grãos do UO_{2+x} são melhorados pelo aumento da pressão parcial de oxigênio. Segundo ele o tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas em três estágios a $1500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{CO}_2$ foi três vezes maior que o tamanho médio de grão obtido no processo convencional ($1700\text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}/\text{H}_2$).

Kutty et al (2002) estudaram o comportamento de densificação do UO_2 em vácuo menor que 1 Pa, argônio puro, $\text{Ar}-8\%\text{H}_2$, CO_2 , N_2 comercial (400 – 500 ppm de O_2) e N_2 com 1000 ppm de O_2 , e observaram que as pastilhas sinterizadas em Ar , $\text{Ar} - 8\%\text{H}_2$ e vácuo apresentaram valores de razão O/U igual a 2,00, significando baixa concentração de defeitos, e conseqüentemente, baixa sinterabilidade. Ao contrário, as pastilhas sinterizadas em N_2 comercial, $\text{N}_2 + 1000$ ppm de O_2 e CO_2 apresentaram razão O/U igual 2,05, 2,07 e 2,10, respectivamente. Nestes três casos, as concentrações de defeitos foram maiores, e conseqüentemente, a sinterabilidade foi maior e proporcional ao excesso de oxigênio x , além disso, a distribuição de tamanho de grãos destas pastilhas foi bimodal com o tamanho médio em torno de $8\text{ }\mu\text{m}$ e agrupamentos de grãos finos de 2 a $3\text{ }\mu\text{m}$. Eles verificaram ainda que o início da sinterização em atmosfera oxidante ocorre cerca de 300 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo da sinterização em atmosferas redutoras e inertes.

Como pode ser visto, além da complexidade inerente aos processos envolvidos na sinterização de materiais particulados, existem algumas particularidades inerentes a cada material. No caso do UO_2 , a hiperestequiometria

e o polimorfismo são duas propriedades a serem exploradas na manipulação do jogo entre a densificação e o crescimento de grãos. Esta característica do UO_2 , embora atribua uma maior complexidade no entendimento dos processos que governam este sistema, permite uma rica margem de manipulação do processo de sinterização. Esta possibilidade é baseada principalmente na possibilidade da alteração da concentração de defeitos que podem aumentar ou diminuir a difusividade catiônica, e conseqüentemente a cinética de densificação e crescimento de grãos das pastilhas combustíveis.

3.6 O Crescimento de Grãos em Condições Isotérmicas

É sabido que os processos termicamente ativados normalmente evoluem exponencialmente com a temperatura e linearmente com o tempo. Desta forma ocorre também com os principais processos envolvidos na sinterização de cerâmicos como as pastilhas combustíveis de UO_2 , quais sejam densificação e o crescimento de grãos. Portanto, do ponto de vista tecnológico, fixadas as demais variáveis, a tendência é controlar os processos e, conseqüentemente, as propriedades dos materiais através da temperatura. Isto ocorre devido ao seu maior impacto sobre as propriedades dos materiais, que quase sempre resulta em uma maior cinética de processamento, e portanto, em economia.

Do ponto de vista da pesquisa científica, no entanto, o controle dos processos através do tempo de processamento pode vir a ser muito importante para a observação e entendimento de determinados fenômenos cuja cinética não permitiria a revelação de detalhes relevantes para o seu entendimento. Além disso, na prática os experimentos não envolvem apenas as variáveis tempo e temperatura; principalmente no caso da evolução microestrutural de cerâmicos porosos, em que há uma interação complexa entre os contornos de grãos e fases gasosas como a porosidade e/ou com inclusões.

Este assunto já foi estudado por vários autores e foi revisado por Kingery & François (1965). Baseado nesta revisão foi proposto o crescimento de grãos como uma função cúbica e não uma função quadrática do tempo. Logo depois, Nichols (1966) propôs que expoentes maiores que 3 (3, 4 ou 5) poderiam ser esperados, dependendo do mecanismo de transporte de material operante.

Alguns pesquisadores como Ainscough et al (1973/74) estudaram a cinética de crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 puro fabricadas a partir de doze tipos diferentes de pós, com densidades iniciais entre 94 a 99%DT, em condições isotérmicas a 1000, 1200 1300, 1400 e 1500°C/ H_2 , por períodos de 24 meses nas duas temperaturas mais baixas, de até 24 semanas nas duas temperaturas intermediárias e até 12 semanas para a temperatura de 1500°C. Além dos testes citados acima eles realizaram testes a 1000 e 1200°C por tempos mais longos (24 meses). Na análise dos resultados eles verificaram que não houve crescimento de grãos nos materiais que foram sinterizados em baixas temperaturas (1000 e 1200°C). Os testes mostraram que há um tamanho de grão limite, e que este tamanho de grão limite cresce com a temperatura.

Singh (1977) investigou as cinéticas de crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 sinterizadas a 1750°C/3h/ H_2 , resultando em pastilhas com 97% DT e um tamanho médio de grão de cerca de 5,3 μm . O crescimento de grãos foi estudado pelo recozimento isotérmico das pastilhas em fluxo de hidrogênio nas temperaturas de 1800, 1900, 2000 e 2100°C por períodos de até 21 horas, e conseguiu tamanhos de grãos de cerca de 13, 18, 29 e 51 μm , respectivamente. Ele estabeleceu que as cinéticas de crescimento de grãos em altas temperaturas são controladas pela mobilidade dos poros nos contornos de grãos, e esta é controlada pelo mecanismo de transporte em vapor em amostras de UO_2 estequiométrico. Segundo as suas observações, parece existir uma íntima relação entre o estágio final de sinterização e o crescimento de grão, pelo mecanismo de transporte em vapor, em amostras de UO_2 estequiométrico.

Como pode ser visto, a dependência linear do crescimento de grãos com o tempo de recozimento requer muito tempo de processamento para a obtenção de resultados tecnologicamente satisfatórios, com respeito à fabricação das pastilhas de UO_2 . Este procedimento é útil, e vem sendo amplamente utilizado em estudos do comportamento do combustível no reator. Isto se deve ao fato de que estas são as condições mais próximas do comportamento real do combustível em serviço, sem a interferência de aditivos ou desvios da estequiometria, que possam promover diferenças no seu comportamento normal em serviço, já que ele utiliza apenas o jogo entre temperatura e tempo de recozimento. Portanto, este

procedimento não será alvo dos nossos estudos de crescimento de grãos em pastilhas combustíveis de UO_2 .

3.7 A Influência das Impurezas sobre o Crescimento de Grãos em Pastilhas de UO_2

O processo de sinterização envolve transporte de átomos para e através dos contatos entre as partículas (grãos). Este transporte de massa ocorre tipicamente através dos mecanismos de difusão em superfície, difusão em volume e difusão em contorno de grão. Há algumas maneiras de alterar estes mecanismos, uma delas é a adição de uma segunda fase (aditivos químicos).

O aditivo químico, que geralmente é um cátion divalente ou trivalente, atua como um ativador da taxa de sinterização provendo um rápido transporte difusional nos contatos entre as partículas do pó. Segundo Kingery et al (1975 p. 234-238) a difusão de íons em cerâmicos é fortemente afetada principalmente pela temperatura e pelas impurezas presentes. Num material puro em altas temperaturas são formadas lacunas térmicas (defeitos de Schottky) que aumentam a mobilidade iônica na rede do material. Neste caso a difusão de átomos no cristal tem um caráter exclusivamente intrínseco. No entanto, estão presentes nos materiais reais uma pequena quantidade de impurezas, que fixam a concentração de lacunas em temperaturas inferiores àquelas em que são geradas as lacunas térmicas. Neste caso a difusão no cristal tem um caráter extrínseco. Como o aumento da difusividade, devido à presença de impurezas, em temperatura mais baixas, o uso da adição destas tornou-se uma prática comum para ativar o processo de sinterização.

Algumas camadas atômicas de aditivo são suficientes para melhorar a cinética de sinterização. Porém, nem todos os aditivos promovem a sinteribilidade dos materiais. Estudos, como o realizado por Randall & Rabin (1985), reportam os critérios estabelecidos para a escolha de aditivos que mudam a sinterabilidade dos materiais. De forma resumida os aditivos que melhoram a sinterabilidade devem: ter uma alta solubilidade no material base, formar fases com pontos de fusão relativamente baixos, e exibir linhas “liquidus” e “solidus” decrescentes com a formação da liga.

Segundo Matsuda et al (1996) os aditivos promovem o crescimento de grãos principalmente através da modificação da matriz, tal como o efeito produzido pelo TiO_2 e pelo Nb_2O_3 que melhoram a difusão em rede, e através da modificação das características dos contornos de grãos, como o efeito produzido pelos silicatos que formam uma fase vítrea nos contornos de grãos e promovem a sinterização e o crescimento de grãos. O crescimento de grãos no combustível nuclear dificulta o escape dos gases de fissão através do aumento da distância média entre o interior do grão e o contorno de grão.

Dehaut et al (1996) foram mais além, e defenderam mudanças microestruturais fundamentais para alcançar não só a retenção dos gases de fissão através do aumento do tamanho de grãos; mas também a presença de precipitados nanométricos intragranulares que promovam a nucleação de bolhas aprisionando átomos de gases no grão. Eles afirmam que, dentre os produtos de fissão voláteis, o céσιο talvez seja o elemento mais altamente contaminante para o meio ambiente no caso de acidente. Para dificultar o seu escape microestruturas especiais devem ser desenvolvidas para melhorar a retenção deste elemento dentro do combustível. O objetivo neste caso é aprisionar quimicamente os átomos de céσιο nos contornos de grãos em fases secundárias à base de sílica, alumina e zircônia. Segundo estes autores, estes aditivos formam compostos relativamente estáveis, como $\text{Cs}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ (no caso de adição de $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$) ou $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ e $\text{CsAlSi}_6\text{O}_{15}$ (no caso de adição de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$), com este produto de fissão durante a irradiação.

No entanto, é preciso ter cuidado no uso de aditivos, pois, a obtenção da propriedade desejada através deles também pode resultar em um revés, dependendo da aplicação. No caso do crescimento de grãos em combustível nuclear, por exemplo, em que o objetivo é dificultar a difusão e escape dos produtos de dentro da pastilha combustível, Une et al (1987) mostraram a possibilidade do aumento da difusividade dos produtos de fissão como efeito colateral. Em seus estudos, envolvendo a determinação da difusividade do ^{133}Xe em pastilhas de UO_2 fabricadas com a adição de Nb_2O_3 e TiO_2 , eles mostraram que a difusividade do ^{133}Xe aumentou 50 e 7 vezes, respectivamente, nas pastilhas fabricadas com estes aditivos. Apesar disso, esta é uma técnica ainda

amplamente pesquisada para densificação e crescimento de grãos em pastilhas combustíveis.

Radford & Pope (1983) fizeram um estudo de cunho bastante abrangente sobre as modificações microestruturais em pastilhas combustíveis de UO_2 através da adição de titânio, nióbio, vanádio, cálcio, bário e estrôncio, com o objetivo de entender melhor os efeitos desses aditivos. Algumas adições foram feitas tanto na forma de óxido quanto na forma de nitrato. Eles obtiveram as pastilhas sem o uso de lubrificantes, que foram submetidas a sinterizações isotérmicas por 1 hora a 925, 1025, 1200, 1350, 1550, 1680 e 1780°C, em hidrogênio. Em geral, cada um dos aditivos produziu uma supressão inicial na taxa de sinterização abaixo de cerca de 1200°C seguida de um aumento da densidade em temperaturas entre 1200 e 1400°C, e outra vez, houve uma supressão ou melhora da densidade sinterizada em temperaturas mais altas, dependendo do teor de aditivo.

Mediante exame das curvas de sinterabilidade e das microestruturas eles explicaram que, para a sinterização com aditivos em níveis máximos, os cátions entram na solução sólida com o UO_2 . No caso das adições feitas através de óxidos, isto provavelmente não ocorre até que temperaturas de 1200°C ou mais sejam atingidas. Abaixo desta temperatura, a impureza parece bloquear a sinterabilidade do pó e as densidades são suprimidas. Uma vez que a solução do cátion ocorre, a difusividade do íon urânio é altamente aumentada devido à melhora da sinterabilidade mediante a criação de defeitos de Frenkel e Schottky, resultando em maior mobilidade dos cátions U. Segundo eles a estrutura de defeitos existente durante a sinterização não é claramente entendida, devido a fatores como atmosfera e estequiometria, por exemplo; mas, é considerado que os efeitos tais como o tamanho iônico dos dopantes e os seus limites de solubilidade desempenham um importante papel.

Eles concluíram que um considerável aumento no tamanho de grãos das pastilhas combustíveis de UO_2 pode ser obtido pela adição de pequenas quantidades de cátions auxiliares de sinterização tais como Nb, Ti e V. Adições de cerca de 0,5% em mol parecem ótimas para promover um aumento do tamanho da porosidade mais fina conferindo uma maior estabilidade térmica das pastilhas. Estas adições reduzem a densidade sinterizada do combustível através da

introdução de poros grandes. A supressão da densidade através dos inibidores de densidade, por exemplo Ba e Sr, não é recomendada devido aos grandes aumentos na produção de porosidade fina.

A seguir é feita uma breve apresentação de alguns estudos de cunho mais específico, envolvendo a influência de alguns dos aditivos químicos mais comumente usados na obtenção de pastilhas de UO_2 .

Titânia – TiO_2

Quando iniciou-se o uso do UO_2 como combustível nuclear, embora não houvesse uma forte demanda pelos meios de manipulação da densidade e da microestrutura, já eram conhecidos os benefícios de alguns aditivos na densificação e crescimento de grãos do UO_2 . Nesta época, o efeito da adição de TiO_2 sobre a densificação do UO_2 já despertava os cientistas para a possibilidade da obtenção de pastilhas densas em temperaturas de sinterização relativamente baixas. Além de melhorar a densificação das pastilhas de UO_2 , os aditivos mostravam-se eficazes na manipulação da microestrutura. Pastilhas de UO_2 contendo TiO_2 , por exemplo, exibem grãos grandes e bem formados com uma aparente fase segregada nos contornos de grãos. Os grãos são arredondados nas arestas, dando a aparência de grãos em líquido. Embora nenhuma análise tivesse sido feita, foi assumido que esta fase segregada era rica em titânio (BELLE, 1961 p. 325).

Matzke (1966) estudou o efeito da adição de 0,1% em peso de TiO_2 sobre a estrutura de defeitos do UO_2 . Ele observou que pequenas quantidades de TiO_2 são solúveis em UO_2 em elevadas temperaturas, e identificou o aumento da difusividade em volume como o principal responsável pela maior densificação das pastilhas de UO_2 contendo TiO_2 , devido à solução intersticial de titânio no UO_2 .

Amato et al (1966) estudaram o crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 puro e UO_2 com 0,5% em peso de TiO_2 , em atmosferas redutora, neutra e levemente oxidante. Eles concluíram que a taxa de crescimento de grãos em óxidos hiperestequiométricos é maior que em óxidos estequiométricos, se a sinterização for conduzida em atmosferas levemente oxidantes, ou se for

adicionado ao pó de UO_2 um outro óxido com a propriedade de se tornar hipostequiométrico em altas temperaturas.

Ainscough et al (1974) estudaram o efeito da adição de até 0,33% em peso de TiO_2 ao UO_2 . Eles mostraram que em condições típicas de sinterização, ou seja, a $(1700 \pm 50)^\circ\text{C}/2\text{-}4\text{h}/\text{H}_2$, a titânia promove o crescimento de grãos do UO_2 segundo dois regimes diferentes. No primeiro regime, com baixos teores de titânia, a taxa de crescimento de grãos aumenta muito com o teor de TiO_2 adicionado, devido ao aumento da difusividade em volume do cátion urânio. No segundo regime, com teores mais altos de titânia, devido à formação de um eutético que é segregado nos contornos dos grãos, que ganham mais mobilidade, aumentando a taxa de crescimento de grãos.

Ganguly & Basak (1991) estudaram a sinterização, a $1700^\circ\text{C}/8\text{h}/\text{Ar-}8\%\text{H}_2$, de pastilhas de UO_2 , fabricadas a partir de microesferas gel com 0,05 a 0,1% em peso de TiO_2 , e confirmaram o bom desempenho deste aditivo na obtenção pastilhas com altas densidades e grãos grandes. Nestas condições típicas de sinterização, eles obtiveram grãos de 8 a 10 μm e 45 a 55 μm nas pastilhas puras e com adição de TiO_2 , respectivamente, mas não discutiram os mecanismos que levaram a este crescimento de grãos diferenciado.

Sengupta et al (2004) estudaram o efeito da adição de até 0,15% em peso de titânia sobre a dureza à quente das pastilhas de UO_2 sinterizadas a $1650^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{Ar-}8\%\text{H}_2$. Eles obtiveram uma estrutura de grãos equiaxiais, que cresceram com o teor de TiO_2 , e estabeleceram relações entre o crescimento de grãos e a dureza das pastilhas de UO_2 . A evolução da estrutura de grãos com o teor de titânia seguiu um padrão bimodal e o tamanho de grão aumentou de 9 para 94 μm com a adição de titânia de até 0,15% em peso. Eles não discutiram os possíveis mecanismos envolvidos no crescimento de grãos das pastilhas.

Nióbia – Nb_2O_5

Assmam et al (1981) fizeram uma avaliação dos reais benefícios da produção de pastilhas combustíveis de UO_2 com adição de níobio à luz do conceito de elementos combustíveis para alto desempenho. Eles produziram pastilhas a partir da prensagem de misturas homogêneas de pó UO_2 (obtido

via AUC) com pó de Nb_2O_3 , e sinterizaram a $1750\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e a $1100\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{CO}_2$. As pastilhas de UO_2 puro atingiram densidades entre 10,10 e 10,60 g/cm^3 em ambas as atmosferas de sinterização, H_2 e CO_2 , porém, os tamanhos médios de grãos situaram-se entre 5–10 e 2–25 μm , respectivamente, para estas duas atmosferas. As pastilhas de UO_2 com 0,5 % de nióbia e sinterizadas em hidrogênio tiveram um pequeno aumento na densidade final, com relação às pastilhas sinterizadas sem nióbia; porém, o tamanho de grãos passou de 5–10 para 40–50 μm . No caso das pastilhas com adição de 0,5 % de nióbia e sinterizadas em CO_2 houve uma queda de densidade de 10,10–10,60 para 9,90–10,30 g/cm^3 e do tamanho de grão de 2–25 para 2–15 μm , respectivamente. O decréscimo do percentual de adição 0,5 para 0,3 % de nióbia provocou a queda do tamanho de grãos de 40–50 para 30–35 μm após sinterização em hidrogênio. Estes resultados mostram que a nióbia, nas condições de sinterização convencionais, é um dopante efetivo na obtenção de pastilhas combustíveis de UO_2 com grãos grandes.

Sawbridge et al (1981) estudaram a fluência, em temperaturas entre 1150 e $1300\text{ }^\circ\text{C}$, do combustível UO_2 dopado com até 1% em mol de nióbia com o objetivo de dar suporte para o desenvolvimento de pastilhas combustível de UO_2 com alto poder de retenção dos gases de fissão e com melhor plasticidade. Eles concluíram que a adição de Nb_2O_5 aumenta a taxa de fluência do UO_2 , o que foi atribuído à supressão da concentração do íon U^{5+} e modificação da estrutura de defeitos propostas por Lidiard (1966) pela adição de íons Nb^{5+} . Embora, provavelmente devido às baixas temperaturas empregadas neste trabalho, não tenha ocorrido crescimento de grãos, esta estrutura de defeitos é reconhecidamente responsável pelo aumento de difusividade no urânio na urânia que promove a densificação e crescimento de grãos.

Harada (1996) estudou o comportamento de sinterização de pastilhas de UO_2 dopadas com nióbia com a proposta de descrever a dependência do efeito de aditivos tais como Nb_2O_3 e NbO_2 e da pressão parcial de oxigênio sobre o comportamento de sinterização de pastilhas de UO_{2+x} sinterizadas em temperaturas entre 1200 e $1750\text{ }^\circ\text{C}$, por períodos de 1 a 20 horas, em atmosfera com pressão de oxigênio controlada. Pastilhas de UO_2 sem nióbia e com adição

de 0,1 e 0,3 % em peso de nióbia sinterizadas a 1700 °C/2h/H₂ tiveram tamanhos médios de grãos de 5, 6 e 28 μm, respectivamente. Sinterização de pastilhas de UO₂ dopadas com 0,3% em peso de Nb₂O₅ a 1400°C/5h em atmosferas com pressão parcial de oxigênio variando de 10^{-12,5} a 10^{-6,5} atmosferas resultou em pastilhas com tamanho médio de grão variando de 15 até 50 μm com a pressão parcial de oxigênio. Ele concluiu que a estrutura de defeitos existente durante a sinterização de UO_{2+x} dopada com Nb₂O₃ não foi claramente identificada, mas declarou que os seus resultados estavam em concordância com aqueles obtidos por Radford e Pope (1983). Neste trabalho Harada (1996) concluiu que:

- o limite da solução sólida dos óxidos de nióbio em UO₂ são de 0,5% em peso de Nb₂O₅ ou NbO₂ a 1700 °C, quando medido pela variação do parâmetro de rede,
- a densificação das pastilhas de UO₂ dopadas com 0,3% em peso de Nb₂O₅ ou NbO₂ foi maior que as não dopadas quando a pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização estava acima da pressão de equilíbrio do íon Nb⁴⁺, e
- o crescimento de grãos da pastilha de UO₂ dopada com NbO₂ próximo da estequiometria foi maior quando a pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização foi acima do valor de equilíbrio para Nb⁵⁺.

Marsh et al (1996) descreveram uma experiência recente em qualificação e fabricação deste tipo de combustível para um reator PWR, argumentando que testes de irradiação recentes confirmaram que combustíveis com grãos grandes dopados com nióbia têm uma melhora apenas discreta na capacidade de retenção dos gases de fissão.

Song et al (2000a) estudaram o efeito da nióbia sobre a densificação e crescimento de grãos das pastilhas obtidas de misturas dos pós de UO₂ e U₃O₈ e sinterizadas a 1680°C/4h/H₂. Eles consideraram que a dissolução do dióxido de nióbio no dióxido de urânio resultou em intersticiais de Nb⁴⁺, que por sua vez provocou o aparecimento de lacunas de urânio aumentando a difusividade do urânio na urânia. Eles concluíram que a densidade da pastilha de UO₂ cresce com a adição de nióbia mas sofre uma queda com a adição de U₃O₈, enquanto, o

tamanho de grãos das pastilhas de UO_2 aumenta com o teor de nióbia mas não é influenciado pelo teor de U_3O_8 . Foi encontrado que a adição de nióbia tem um melhor efeito sobre a densificação das pastilhas mistas de $\text{UO}_2 - \text{U}_3\text{O}_8$ principalmente na faixa de temperatura entre 1200 e 1300°C. O Nb_2O_5 adicionado é reduzido a NbO_2 e então dissolvido em UO_2 durante a sinterização. Foi proposto que os íons Nb^{4+} entram intersticialmente na rede do UO_2 para formar lacunas de urânio. A melhora na densificação e crescimento de grãos nas pastilhas de $\text{UO}_2 - \text{U}_3\text{O}_8$ pode ser atribuída ao aumento na concentração das lacunas de urânio.

Magnésia – MgO

Sawbridge et al (1980) estudaram o desempenho do UO_2 dopado com 5% em mol de magnésia com respeito à retenção de produtos de fissão durante a irradiação através de análise química e microestrutural de varetas combustíveis irradiadas. Eles obtiveram varetas combustíveis contendo pastilhas de UO_2 dopadas com MgO com grãos grandes (sem revelar o tamanho dos grãos) que irradiadas em taxas de queima entre 24500 e 28500 MWd/tU (24,5 a 28,5 MWd/kgU), diminuiu a liberação de gases de fissão nas varetas por um fator maior que 2,5 comparado com UO_2 puro irradiado em condições idênticas. Houve ainda uma retenção consideravelmente maior de ^{137}Cs em UO_2 dopado com MgO irradiado em condições idênticas. A diferença de capacidade de retenção dos gases nas pastilhas foi amplamente atribuída à diferença no tamanho dos seus grãos.

Ítria – Y_2O_3

Christie & Williams (1962) prepararam corpos de prova para estudar o efeito de pequenas adições de ítria (0,5 e 1% em peso de ítria) sobre a plasticidade dos óxidos de urânio a 940°C. Os corpos de prova foram sinterizados a 1400°C em hidrogênio e em argônio. Eles constataram o aumento da plasticidade do UO_{2+x} devido à presença do oxigênio em excesso na rede tipo fluorita, admitiram a possibilidade da criação de defeitos na rede aniônica mediante a introdução de Y^{+3} nos sítios ocupados por U^{+4} . Através de exames metalográficos eles verificaram que as amostras contendo ítria apresentavam tamanho de grãos 5 a 10 vezes maiores que as amostras de UO_2 puro.

Boemita – AlOOH

Yoo et al (2000) estudaram os efeitos do AlOOH sobre a microestrutura das pastilhas de UO_2 sinterizadas em hidrogênio a $1700^\circ C/12h$, $1730^\circ C/8h$, $1730^\circ C/5h$ e $1750^\circ C/5h$. Eles reportaram queda da densidade final das pastilhas de UO_2 com o aumento do teor de AlOOH, em todas as temperaturas de sinterização utilizadas, e aumento do tamanho de grãos com o teor de AlOOH até o teor 0,06% em peso de AlOOH, em todas as condições de sinterização. Acima deste teor o crescimento de grão das pastilhas de UO_2 não mostrou dependência com o teor de AlOOH. Eles argumentaram que os átomos de oxigênio formados a partir da dissociação do AlOOH podem mover-se para sítios intersticiais na matriz UO_2 , e que seriam responsáveis pelo aumento da razão O/U em algumas áreas da pastilha. Este aumento do conteúdo de oxigênio levou a um aumento da concentração de lacunas de urânio através do equilíbrio de Schottky, e este aumento no número de lacunas de urânio fez com que os átomos de urânio difundissem mais rapidamente e melhorando o crescimento de grão. Eles argumentaram que o alto conteúdo de AlOOH retardou o movimento dos átomos de urânio, inibindo o crescimento de grãos em teores acima de 0,6 % em peso de AlOOH, mas não explicaram porque isto acontece. Por fim eles concluíram que a adição de AlOOH ao pó de UO_2 reduziu a porosidade aberta e engrossou a estrutura de grãos das pastilhas de UO_2 .

Enxofre – S

Zawidzki et al (1984) estudaram o crescimento descontínuo de grãos em pastilhas de UO_2 devido à presença de enxofre em teores acima de 20 ppm. Eles sinterizaram pastilhas de UO_2 com vários teores de enxofre a $1625-1650^\circ C/2h/H_2$, usando taxas de aquecimento de 250 ou $450^\circ C/h$. Nos experimentos cuja taxa de aquecimento foi mais lenta o fluxo de H_2 foi duas vezes maior. Eles obtiveram pastilhas com grãos muito grandes no centro e muito pequenos na borda e atribuíram este tipo de microestrutura à eliminação diferenciada do enxofre no centro e na borda da pastilha. Segundo estes autores, a região central da pastilha sinterizou sob uma certa pressão parcial de oxigênio, embora pequena, acima daquela pressão parcial de oxigênio na região mais externa da pastilha. Devido a

este efeito a pastilha sinterizada apresentou uma microestrutura com grãos muito grandes ($> 700 \mu\text{m}$) no centro e grãos muito pequenos nas bordas. Eles verificaram que esta sinterização diferenciada não ocorreu nas pastilhas cuja taxa de aquecimento foi mais lenta e o fluxo de H_2 foi mais alto.

Crômio – Cr_2O_3

Bourgeois et al (2001a) estudaram os fatores que governam o desenvolvimento da microestrutura do UO_2 dopado com Cr_2O_3 durante a sinterização a 1525, 1625 e 1700°C/4h/ H_2 . Eles examinaram vários aspectos essenciais como a densidade verde, o potencial de oxigênio da atmosfera de sinterização e a concentração do agente dopante. Através de análises de microestruturas eles consideraram que houve crescimento anormal de grãos devido ao fato de que os poros não ancoraram os contornos de grãos. Eles fizeram uma análise da solubilidade do Cr_2O_3 em UO_2 e das suas implicações sobre o crescimento de grãos neste sistema à luz de estudos anteriores, e encontraram o valor de 0,075% em peso de Cr_2O_3 para toda a faixa de temperatura estudada 1500-1700°C. Pelo fato de haver um eutético no sistema Cr– Cr_2O_3 , eles colocaram que em hidrogênio com 1% em volume de água, acima de 1550°C, um segundo mecanismo de ativação de crescimento de grãos ocorre além de 0,1% em peso de Cr_2O_3 , isto é, além do limite de solubilidade proposto. Rastreando esta possibilidade na literatura eles concluíram que um eutético pode então ser formado nas temperaturas e faixas de potencial de oxigênio em que eles trabalharam. Através de análise do diagrama de equilíbrio termodinâmico entre o crômio metálico e os óxidos de crômio eles concluíram que a 1515°C, o tamanho de grão é limitado primeiramente pelo número de precipitados de Cr_2O_3 . A 1700°C, a ocorrência de uma fase líquida permite que o sistema contendo o mais alto teor de Cr_2O_3 alcance tamanhos de grãos maiores.

Alumina e Sílica – Al_2O_3 e SiO_2

Matsuda et al (1996) realizaram estudos sobre densificação e crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 dopadas com Al_2O_3 e SiO_2 com o objetivo de conhecer melhor o sistema U-Al-Si-O do ponto de vista da fabricação de pastilhas de UO_2 para alta queima. Para entender o efeito desses aditivos no

comportamento de sinterização, crescimento de grãos e características das pastilhas de UO_2 obtidas eles pesquisaram a sinterização de pastilhas de UO_2 com até 0,5% em peso de Al_2O_3 e SiO_2 , descrevendo e discutindo o comportamento de crescentes teores destes aditivos sobre as microestruturas destas pastilhas. Eles produziram pastilhas sem aditivos, pastilhas apenas com Al, pastilhas apenas com Si e pastilhas com Al e Si, e realizaram testes de sinterização em dilatômetros e em fornos comuns de sinterização.

Os testes dilatométricos mostraram que as pastilhas sem aditivos contraem mais que as pastilhas com aditivos até 1300°C . Com o aumento da temperatura as pastilhas dopadas com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ densificaram rapidamente em torno de 1400°C , atingindo maior contração em temperaturas entre 1400°C e 1700°C , indicando que os aditivos inibem a densificação da pastilha de UO_2 durante o primeiro estágio de sinterização e alguns aditivos como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ atuam como promotor de sinterização próximo de 1400°C .

Através de análise de imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura eles identificaram a presença de fase vítrea nos contornos de grãos das pastilhas sinterizadas entre 1400 e 1500°C , a partir da análise dos ângulos diedrais formados entre os seus contornos de grãos e do fato de que o SiO_2 forma fase vítrea quando coexiste com outros óxidos metálicos.

Através de análise termogravimétrica das pastilhas com as quatro composições eles constataram que aquelas dopadas com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e SiO_2 perdem peso gradualmente acima de 1400°C , sugerindo que houve volatilização desses aditivos acima desta temperatura. A 1600°C a taxa de perda de peso da pastilha dopada com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é aparentemente mais alta que da pastilha dopada com SiO_2 , que eles interpretaram ser mais volátil que SiO_2 nesta temperatura. A rápida perda de peso corrobora a existência de uma fase líquida durante a sinterização nestas condições.

Os testes de sinterização a 1600 e $1750^\circ\text{C}/4\text{h}$ mostraram que a densidade das pastilhas cai com o aumento do teor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ devido à volatilização dos aditivos. Eles verificaram também que houve crescimento de grãos com o aumento do teor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ até 0,2% em peso nessas duas temperaturas, a

partir daí o tamanho de grão caiu com o aumento do teor do aditivo. O tamanho médio de grão atingiu cerca de 12,5 e 32 μm , respectivamente, nestas temperaturas, para um teor de 0,2% em peso de aditivos.

Eles concluíram que a microestrutura com um baixo ângulo diedral na interseção dos contornos de grãos foi observada depois de sinterização acima de 1500°C, e que a fase intergranular volatiliza rapidamente acima de 1600°C. Dos resultados dos testes de sinterização foi confirmado que somente uma pequena quantidade de aditivos (~0,04% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) foi necessário para cobrir os contornos de grãos do UO_2 , sendo que um excesso destes aditivos não promove posterior crescimento de grãos, mas leva à supressão da densificação da pastilha pela volatilização dos aditivos.

Dehaut et al (1996) também reportaram alguns aspectos sobre seus trabalhos envolvendo a adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, em que uma fase fundida intergranular é formada a partir desses óxidos durante a sinterização das pastilhas de UO_2 sob atmosfera de hidrogênio, permitindo o crescimento de grãos, sem apresentar maiores detalhes da sua pesquisa. Segundo eles, além de promover o crescimento de grãos das pastilhas, estes aditivos formam compostos que são capazes de imobilizar o céσιο nos contornos de grãos das pastilhas.

Como pôde ser visto neste subitem, do ponto de vista da utilização das impurezas ativadoras da densificação e crescimento de grãos, existem vários estudos que comprovam a sua grande eficácia. Porém, dúvidas são suscitadas com respeito à sua eficácia na retenção dos gases de fissão em serviço. No entanto, alguns aditivos, como a alumina e sílica por exemplo, são considerados exceção.

3.8 A Influência da Taxa de Aquecimento sobre o Crescimento de grãos em Pastilhas de UO_2

Geralmente, em sinterização no estado sólido, para uma densificação da pastilha de até cerca de 80% da densidade teórica, o crescimento de grão é praticamente inexistente. Porém, ao atingir temperaturas e densidades mais altas a taxa de densificação cai e a taxa de crescimento de grãos aumenta. Assim sendo, a taxa de aquecimento pode ser utilizada na manipulação da densificação

e do crescimento de grãos; ou seja, a velocidade de aquecimento da pastilha pode privilegiar um determinado mecanismo de difusão. Sabe-se, por exemplo, que no início do processo de sinterização (em baixas temperaturas) o mecanismo de difusão em superfície é predominante. Taxas de aquecimento lentas resultam no consumo da energia de superfície sem densificação. Ao contrário, taxas de aquecimento muito rápidas podem levar a temperatura da pastilha a regiões onde os mecanismos de difusão em contorno de grãos e difusão em volume tornam-se predominantes antes que toda a energia de superfície seja consumida, promovendo densificação da pastilha. Estes dois diferentes regimes de aquecimento podem resultar em microestruturas e densidades final totalmente diferentes. No primeiro caso é privilegiado o engrossamento da microestrutura sem densificar, no segundo é privilegiada a densificação em detrimento do engrossamento da microestrutura. Dependendo do objetivo tecnológico é apropriado aumentar o número de coordenação sem densificação ou densificar sem engrossamento (RANDALL, 1996 p.171).

Balakrishna et al (2001) investigaram o efeito da taxa de aquecimento sobre o comportamento de densificação das pastilhas de UO_2 . Eles obtiveram pastilhas de UO_2 sinterizadas a $1300^\circ C/3h/Ar$, usando taxas de aquecimento de 100, 300 e $600^\circ C/h$, com repetição dos experimentos a 300 e $600^\circ C/h$, porém com um período de 3 horas de patamar a 900, 1000 e $1100^\circ C$, antes da sinterização a $1300^\circ C/3h/Ar$. Os resultados obtidos por eles mostraram que pastilhas de UO_2 puro sinterizadas a $1300^\circ C/3h/Ar$, em altas taxas de aquecimento ($600^\circ C/h$) densificaram mais que as obtidas em taxas de aquecimento mas baixas. Eles confrontaram as densidades das pastilhas de UO_2 puro com patamares em diferentes temperaturas (900, 1000 e $1100^\circ C$) e sem patamar, e constataram que aquela cujo patamar foi $1100^\circ C/3h/Ar$ atingiu maior densidade ($10,13 g/cm^3$). Eles repetiram este último experimento com pastilhas de UO_2 com adição de nióbia sinterizadas a $1300^\circ C/3h/Ar$ e obtiveram a mesma tendência das pastilhas de UO_2 puro, atingindo densidades ainda mais altas, $10,53 g/cm^3$ (96,08% DT).

Eles argumentaram que quando duas partículas estão em contato uma com a outra, elas podem sofrer engrossamento por difusão em superfície ou densificação por difusão em volume, sendo que o coeficiente de difusão em

superfície é muito maior que o coeficiente de difusão em volume. O transporte de matéria em superfície, causando o crescimento de alguns cristaltos às custas de outros (amadurecimento de Ostwald), predomina em baixas temperaturas. Ao contrário, o transporte de material em contorno de grão resulta em densificação e predomina em temperaturas mais altas. Isto explica a maior densificação das pastilhas submetidas a altas taxas de aquecimento, que atingiram rapidamente as temperaturas onde predominam os mecanismos de difusão em contorno de grão e difusão em volume, privilegiando a densificação.

Então, uma vez definida temperatura de transição engrossamento–densificação, a permanência da pastilha abaixo desta temperatura resulta em mais baixa densidade sinterizada, e quanto mais rápido a pastilha for aquecida acima desta temperatura, mais alta será a sua densidade sinterizada. A taxa de aquecimento do forno pode então ser escolhida para minimizar o tempo de permanência em baixas temperaturas (regime de engrossamento). Desta forma, a força motriz da sinterização, ou seja, a redução da energia de superfície, é conservada para utilização em densificação em temperatura mais alta, na parte posterior da sinterização.

O efeito benéfico ou adverso da baixa taxa de aquecimento da pastilha sobre a sua densificação pode ter que ser levado em conta no que diz respeito a pré tratamentos com o objetivo de refinamento microestrutural. Taxas de aquecimento rápidas que resultam em gradientes de temperatura, parecem favorecer a densificação, mas podem também, algumas vezes, levar a nucleação e inchamentos indesejáveis. Os resultados reportados mostram a importância da taxa de aquecimento tanto na manipulação das propriedades atribuídas à pastilha sinterizada como na prevenção de eventuais danos que possam ser causados nela.

3.9 A influência do Potencial de Oxigênio sobre o Crescimento de Grãos em Pastilhas de UO_2

Conforme reportado por Randall (1996 p. 421-428), a atmosfera de sinterização influencia a consolidação estrutural e a composição do corpo sinterizado, portanto ela também é uma importante chave para fixar as suas

propriedades. Quaisquer gases oxidantes, redutores ou inertes, ou mesmo vácuo, podem ser usados como atmosfera, de acordo com a conveniência. Em cada caso, a atmosfera desempenhará um papel diferente sobre a amostra.

Durante o aquecimento a primeira tarefa da atmosfera de sinterização é ajudar na remoção e processamento dos contaminantes orgânicos. Um dos primeiros contaminantes a serem removidos dos compactos obtidos com o uso de lubrificantes é o próprio lubrificante. Seja qual for a atmosfera utilizada no processo de sinterização, a remoção do lubrificante geralmente ocorre na faixa 350 a 450°C.

Em temperaturas relativamente baixas, além de remover contaminantes, a atmosfera de sinterização é responsável pela distribuição do calor no compacto. Nesta tarefa destacam-se o hidrogênio e o hélio que possuem condutividade térmica 6 a 7 vezes maior que o ar, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, o oxigênio, o nitrogênio entre outras.

As reações termoquímicas entre a pastilha e a atmosfera utilizada no processo são muito importantes para o sucesso da sinterização. Os elementos chave, além da própria atmosfera, são aqueles que formam espécies voláteis, ou por volatilização direta ou por reação com a atmosfera. Numa pastilha com alto conteúdo de oxigênio e carbono, por exemplo, pode haver uma reação direta para formar monóxido de carbono independentemente da atmosfera de sinterização. Este tipo de reação pode, inclusive, alterar drasticamente a pressão de oxigênio em algumas regiões da pastilha, provocando um gradiente de densificação ou crescimento de grãos nas mesmas. Este tipo de situação já foi apresentada no subitem 3.7.6 através do trabalho publicado por Zawidzki et al (1984).

Amato et al (1963a), realizaram estudos comparativos entre a sinterização convencional em hidrogênio e a sinterização em atmosferas levemente oxidantes (CO₂), e mostraram as vantagens do uso da atmosfera com maior pressão de oxigênio melhorando a sinterabilidade do UO₂.

Une (1988) realizou estudos envolvendo o efeito da hiperestequiometria e do potencial de oxigênio sobre a cinética de sinterização das pastilhas de UO₂, UO₂ com 5% em peso de Gd₂O₃ e UO₂ com 10% em peso de Gd₂O₃, entre 925 e

1100 °C. Neste estudo, dentre outros resultados, ele constatou que os coeficientes de difusão calculados de sinterizações isotérmicas caíram significativamente com o decréscimo do potencial de oxigênio e com o aumento da concentração de Gd_2O_3 .

Balakrishna et al (2001), investigando o efeito da taxa de aquecimento sobre as propriedades de pastilhas de UO_2 , obtiveram crescimento exagerado de grãos no centro das pastilhas, que foi atribuído à presença de impurezas voláteis que não foram removidas do centro da pastilha, aumentando a difusividade catiônica nesta região da pastilha.

Dehaut et al (2001) realizaram estudos para determinar a energia de ativação da sinterização do UO_2 e do UO_{2+x} em condições não isotérmicas aplicando dois diferentes métodos. Eles determinaram que a energia de ativação requerida para a sinterização de pastilhas com composição entre $UO_{2,01}$ e $UO_{2,17}$ é significativamente mais baixa que a energia de ativação requerida para sinterizar pastilhas de $UO_{2,00}$.

Kutty et al (2002), realizaram experimentos envolvendo seis diferentes atmosferas de sinterização (Ar, Ar+8% H_2 , vácuo, CO_2 , N_2 comercial, N_2 +1000 ppm de O_2). Embora não tenham controlado a pressão parcial de oxigênio nas atmosferas de sinterização, eles mostraram que o processo de sinterização é favorecido pelo aumento da pressão parcial de oxigênio na atmosfera.

O potencial de oxigênio da atmosfera de sinterização dita a concentração de defeitos no UO_{2+x} , que por sua vez aumenta a difusividade do U no UO_{2+x} . Os estudos acima indicam que existe uma tendência de equilíbrio entre a composição da atmosfera e a composição do material sendo sinterizado. Porém, parece que uma das principais dificuldades envolve a cinética de equilíbrio do sistema. Parece claro, no entanto, que mesmo com este fator complicador, este caminho é muito promissor no controle da sinterabilidade e crescimento de grãos do UO_2 . Além disso, ao contrário do que ocorre, por exemplo, com o uso de aditivos, este caminho é mais seguro do ponto de vista da contaminação do material.

3.10 A Influência do Semeamento Isoestrutural sobre o Crescimento de Grãos em Pastilhas de UO₂

Embora tenham significados muito amplos na literatura, os termos recristalização e crescimento de grãos são tratados por Kingery (1975 p. 448-468) como recristalização primária, crescimento de grãos e recristalização secundária. A recristalização primária envolve a nucleação e crescimento de uma nova geração de grãos sem deformação a partir de uma matriz deformada. O crescimento de grãos é um processo em que o tamanho médio de grãos de um material praticamente sem deformação cresce continuamente sem mudança na distribuição de tamanho de grãos. Já a recristalização secundária, também conhecida como crescimento exagerado ou crescimento anormal de grãos, é o processo em que alguns grãos maiores crescem ainda mais às custas da matriz de grãos pequenos. Para o nosso propósito, ou seja, crescer grãos em pastilhas de UO₂, é interessante manter o foco nos mecanismos envolvendo o crescimento de grãos e a recristalização secundária.

Em corpos policristalinos obtidos através da prensagem e sinterização de pós finos, a extensão do crescimento de grãos depende da distribuição do tamanho de partícula do pó. Em pós, as partículas maiores podem atuar como embriões e promoverem a recristalização secundária, pois o crescimento desses embriões procederá a uma taxa proporcional ao inverso do diâmetro das partículas da matriz.

O crescimento de grãos em um material policristalino está associado à diferença de energia livre da fronteira entre os grãos desse material. Considerando a fronteira entre dois desses grãos, tem-se:

$$\Delta G = \gamma \bar{V} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

onde, ΔG é a variação de energia livre com a passagem dos átomos através da superfície curvada (contorno de grão), γ é a energia de superfície, \bar{V} é o volume molar, e r_1 e r_2 são os raios de curvaturas principais da superfície. Esta diferença de energia livre do material nos dois lados da superfície (contorno de grão) é a

força motriz que faz o contorno de grão mover-se na direção do seu centro de curvatura, fazendo com que um grão cresça às custas do outro.

A velocidade com que o contorno de grão se move depende da sua curvatura e da velocidade com que os átomos difundem através dele. Se todos os contornos de grãos fossem energeticamente iguais, eles formariam 120° entre si. Numa microestrutura plana isto equivaleria a um hexágono perfeito; porém, na prática, é observado que os contornos de grãos possuem uma certa curvatura, ou seja, há uma certa energia associada a eles, mesmo naqueles grãos com seis lados. Em grãos com menos de seis lados os seus contornos geralmente são côncavos do ponto de vista do centro desse grão enquanto em grãos com mais de seis lados estes geralmente são convexos. Então, quanto menor é o grão maiores são os raios de curvatura principais dos seus contornos, e portanto, maior será a diminuição da energia livre associada à transposição dos átomos através das suas fronteiras (KINGERY, 1975 p. 452-455).

O exposto acima justifica o crescimento dos grãos maiores às custas dos menores diminuindo a energia de superfície do sistema. Através deste processo um grão muito grande pode crescer muito às custas dos grãos pequenos em torno dele. Este é o princípio pelo qual pode ser aplicado o sementeamento isoestrutural como um meio de crescer grãos em um corpo sinterizado. Neste caso, segundo Kingery (1975 p. 461), inicialmente o crescimento de grãos depende do número de lados do grão. No entanto, após atingir um diâmetro muito maior que os grãos da matriz, o crescimento deste grão passa a ser inversamente proporcional ao raio de curvatura dos demais grãos da matriz. Então, a idéia é adicionar uma pequena percentagem de partículas do mesmo material da matriz, que sejam capazes de atuar como núcleos que crescerão às custas dos grãos da matriz. Deste modo a recristalização secundária via sementeamento isoestrutural pode ser útil na manipulação da sinterização de pós com o objetivo de se obter materiais com grãos grandes. A seguir são apresentados alguns experimentos envolvendo o crescimento de grãos através do sementeamento isoestrutural.

Wood & Perkins (1996) experimentaram, através de sinterização em até dois ciclos a $1730^\circ\text{C}/5\text{h}/\text{H}_2$, crescer grãos em pastilhas de UO_2 semeadas com sementes de UO_2 (monocristais menores que $37\ \mu\text{m}$ e entre 37 e $53\ \mu\text{m}$), obtidas

da moagem de pastilhas sinterizadas de UO_2 , com tamanho de grãos em torno de 15 μm . Eles obtiveram êxito sinterizando, em um único ciclo a $1730^\circ\text{C}/5\text{h}/\text{H}_2$, pastilhas de UO_2 com adição de 2% em peso de sementes com tamanho menor que 37 μm . Eles atribuíram o maior crescimento de grãos nas pastilhas ao aumento na força motriz dos contornos de grãos (curvatura dos contornos) ao invés do aumento da sua difusividade, e como ilustração, exibiram uma microestrutura em que grãos grandes se desenvolveram a partir das sementes e cresceram às custas da matriz de grãos pequenos (pó). Eles não explicaram como obtiveram monocristais com tamanhos de até 37 μm a partir de pastilhas com tamanho de grãos de cerca de 15 μm , mas admitiram que sementes policristalinas (usualmente compostas de dois grãos) recristalizaram e produziram pastilhas sinterizadas com grãos grandes. Eles também não comentaram qualquer impacto do crescimento de grãos sobre a evolução da microestrutura de poros nas pastilhas semeadas.

Kumar et al. (2000) fizeram experimentos similares aos de Wood e Perkins utilizando pós e sementes de $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ (nos mesmos percentuais e tamanhos pesquisados por Wood e Perkins), utilizando um único ciclo de sinterização a 1550°C em atmosfera de $\text{N}_2 + 7\% \text{H}_2$. As sementes foram obtidas através da moagem de pastilhas sinterizadas de $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$, com tamanho de grãos em torno de 10 μm . Eles obtiveram êxito com as pastilhas semeadas com 2% em peso de sementes de $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ em ambos tamanhos ($< 37 \mu\text{m}$ e na faixa de 37 a 53 μm). Eles desconsideraram os resultados obtidos com 5% em peso de sementes porque os valores de densidade destas pastilhas não atingiram a densidade mínima especificada, embora o tamanho de grãos destas tenha sido considerado satisfatório. Os autores não fizeram qualquer consideração sobre os mecanismos envolvidos no crescimento de grãos e nem sobre os seus impactos sobre a estrutura de poros da pastilha.

Song et al. (2003) experimentaram, utilizando um único ciclo de sinterização a $1700^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, crescer grãos em pastilhas de UO_2 com sementes de U_3O_8 (monocristais ou agregados de poucos cristais sinterizados em temperaturas entre 1200 e 1500°C , com tamanhos médios de 3,1; 4,2; 5,2; 7,2; 8,0; 8,2; 11,6;

16,5 e 28 μm), obtidas por oxidação de pastilhas sinterizadas de UO_2 a 400°C , que foram adicionadas às pastilhas nos seguintes teores: 0; 2; 3; 4 e 6% em peso. Eles obtiveram maior tamanho de grãos nas pastilhas de UO_2 com adição de 4% em peso de sementes de 5 μm . Eles atribuíram o maior crescimento de grãos nas pastilhas à maior força motriz dos contornos de grãos das sementes (curvatura dos contornos) ao invés da melhora da sua difusividade. Como ilustração eles exibiram um desenho esquemático em que as sementes crescem anormalmente às custas da matriz (partículas do pó). Vários poros da microestrutura da pastilha onde ocorreu maior crescimento de grãos estão no centro do grão, o que, segundo eles, se deve à alta mobilidade dos contornos que deixaram os poros para trás. Eles usaram um formador de poros em uma pastilha sem sementes e noutra com sementes, e constataram que o formador de poros inibiu, parcialmente, o crescimento de grãos, apenas na pastilha com sementes. Então, eles concluíram que os poros grandes formados devido ao formador de poros impediu o crescimento de grão nas pastilhas semeadas.

Os estudos apresentados neste subitem mostram que os mecanismos responsáveis pelo crescimento anormal de grãos vêm sendo estudados e aplicados com foco na obtenção de pastilhas combustíveis com microestrutura adequada para alta queima em reatores tipo PWR. Neste contexto há vários pontos comuns nos estudos já realizados, como a necessidade de haver um limite do número de núcleos para que os próprios grãos não limitem o crescimento uns dos outros. Outros pontos, como os que dizem respeito à composição, ao tamanho e à descrição dos mecanismos pelos quais as sementes crescem anormalmente e consomem os núcleos que compõem a matriz suscitam dúvidas e demandam mais estudo para a sua compreensão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho consistiu da obtenção e estudo da evolução microestrutural de pastilhas cilíndricas de UO_2 , com ênfase no crescimento de grãos. As pastilhas foram obtidas por meio da prensagem e sinterização de pó de UO_2 fresco puro, de pó de UO_2 estocado puro, de pó de UO_2 fresco com adição de sementes de UO_2 , de pó de UO_2 estocado com adição de sementes de UO_2 e de pó de UO_2 estocado com adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. É importante deixar claro que as características do pó de UO_2 , obtido conforme será descrito à frente no item 4.1, sofreram alterações com o tempo de estocagem; portanto, os pós fresco e estocado possuem diferentes características. Neste capítulo será feita uma breve descrição dos materiais e métodos empregados para a obtenção e caracterização destas pastilhas.

4.1 A Obtenção do Pó de UO_2

Para a obtenção do pó de UO_2 foi utilizada uma batelada de Tricarbonato de Amônio e Uranila - TCAU produzido pelo IPEN/CNEN, cujos teores das principais impurezas metálicas são aqueles teores típicos para este composto (SANTOS, 1989; SANTOS & RIELLA, 1992). A massa de TCAU (900 g) foi carregada em uma bandeja de inonel 600 e levado a um forno tipo mufla onde foi calcinado a $600^\circ\text{C}/20\text{h}/\text{ar}$, produzindo cerca de 500 g pó de U_3O_8 . Durante o processo de calcinação o material foi submetido a vários revolvimentos, com o auxílio de uma haste de aço inoxidável, visando uma calcinação homogênea do material. A massa de pó de U_3O_8 obtido foi dividida em 12 partes iguais, que foram reduzidas individualmente em uma câmara rotativa de inonel a $600^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ e passivada durante o resfriamento de 600°C até a temperatura ambiente sob fluxo de CO_2 comercial.

As doze partes de pó de UO_2 foram misturadas, resultando em um total de 476 g de pó de UO_2 , e foram carregadas em um frasco com capacidade volumétrica três vezes maior que o volume total ocupado pelo pó e homogeneizado por 6 horas em um equipamento rotativo (tipo planetário) próprio para mistura e homogeneização.

O material precursor (TCAU seco) e o material intermediário (pó calcinado) foram caracterizados quanto às fases presentes por difratometria de raios-X. O material final (mistura homogeneizada dos pós reduzidos) foi caracterizado quanto às fases presentes por difratometria de raios-X, quanto aos aspectos morfológicos por microscopia eletrônica de varredura – MEV, quanto à área superficial pelo método BET.

4.2 A Obtenção das Sementes de UO_2

A técnica de semeamento do pó com o objetivo de introduzir modificações microestruturais que favoreçam o crescimento de grãos em pastilhas combustíveis já é alvo de investigações (WOOD & PERKINS, 1996; KUMAR et al, 2000; SONG et al, 2003). Nestes trabalhos as sementes foram produzidas a partir da cominuição de pastilhas sinterizadas e classificação granulométrica das partículas obtidas. No presente trabalho as sementes foram produzidas a partir da síntese, secagem, calcinação, sinterização e classificação granulométrica de um pó de UO_2 obtido conforme o seguinte procedimento:

- Preparação de uma solução de urânio a 200 g/L. Na preparação foram tomadas 672,83 gramas de uma solução nítrica de urânio ($C = 297,25$ g/kg) aos quais foram adicionados 300 mL de água destilada. A solução foi homogeneizada e filtrada com o auxílio de um funil de Büchner, e dois papéis de filtro para filtração lenta. O volume final da solução foi ajustado com água destilada para 1000 mL e esta foi novamente homogeneizada;
- Gotejamento, sob agitação, de 300 mL de hidróxido de amônio concentrado (28-30 % de NH_3 em água) sobre a solução preparada;
- Envelhecimento dos precipitados obtidos à temperatura ambiente por 20 horas no próprio meio amoniacal. Filtragem e lavagem dos precipitados por 5 vezes/20 minutos em solução amoniacal a 5 % em volume de NH_4OH ;
- Secagem dos precipitados a $100^\circ C/20h/ar$ e moagem de toda a batelada em gral de ágata até a obtenção de um pó fino. Calcinação a $700^\circ C/2h/ar$;

- Sinterização a 1700°C/2h/H₂ e, em seguida, em um gral de ágata, moagem suave dos aglomerados para individualizar as sementes (ou agregados de sementes) obtidas;
- Classificação granulométrica em peneiras de 5, 10, 20 e 38 μm, com o auxílio do álcool etílico que atuou como veículo de arraste das sementes através das malhas das peneiras. Após separadas, as sementes já classificadas foram secas a 80°C/48h/ar e armazenadas em frascos plásticos identificados;
- As sementes obtidas foram então caracterizadas quanto às fases presentes através de difratometria de raios-X e quanto aos aspectos morfológicos por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi aplicado ainda um tratamento estatístico (APÊNDICE) para estimar a proporção dos diferentes tipos de sementes que compõem cada população de sementes.

4.3 As Pastilhas de UO₂

4.3.1 Os Testes de Sinterização

Com o objetivo de levantar as condições de prensagem e sinterização do pó de UO₂ obtido neste trabalho foram feitos dois testes. O primeiro teste envolveu o material obtido após a primeira redução (item 4.1) e cujo objetivo foi determinar a viabilidade de se obter, a partir deste pó, pastilhas com densidade especificada (~95% DT) para uso em reatores tipo PWR. O segundo teste envolveu a mistura homogeneizada de todas as bateladas reduzidas e teve o objetivo de confirmar as condições de prensagem e sinterização do pó de UO₂ obtidas no primeiro teste. Em cada um dos testes foram obtidas, em uma prensa automática com matriz flutuante, cinco pastilhas a 200, 300, 400, 500 e 600 MPa, respectivamente, que foram sinterizadas a 1700°C/H₂/2h.

4.3.2 A Obtenção das Pastilhas Semeadas de UO₂ a Partir do Pó Fresco

Após a definição das melhores condições de prensagem e sinterização do pó de UO₂, foram obtidas as misturas de pó de UO₂ recém processado (pó fresco)

com as sementes para a fabricação das pastilhas semeadas. Foram obtidas 12 misturas diferentes de pó com sementes de UO_2 , resultantes da combinação de 3 teores de sementes (1, 3 e 5% em peso) com as quatro faixas de tamanho de sementes ($\phi < 5 \mu\text{m}$, $5 < \phi < 10 \mu\text{m}$, $10 < \phi < 20 \mu\text{m}$ e $20 < \phi < 38 \mu\text{m}$). As misturas do pó de UO_2 fresco com as sementes foram feitas em frascos individuais, ou seja, cada frasco contendo 5,5 gramas de uma mistura de pó+sementes de UO_2 . Com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos experimentos estes foram planejados com três cargas (três pastilhas) de cada composição, totalizando 36 cargas de pó de UO_2 fresco semeado e 3 cargas sem sementes, resultando em um total de 13 variantes, conforme é apresentado no ANEXO I.

Primeiramente foram calculadas as massas de sementes e pós de UO_2 para cada composição. Em seguida as sementes e o pó de UO_2 de cada carga foram pesados separadamente e carregados em frascos individuais. Após a pesagem das 39 cargas foi feita a transferência de uma parte da massa de pó (mais ou menos igual à massa de sementes) dos frascos contendo pó para os frascos contendo sementes, seguida de homogeneização (por 30 minutos) num sistema de mistura automático (tipo planetário). A transferência do pó de UO_2 para os frascos contendo sementes continuou sendo feita paulatinamente em pequenas transferências (sempre massas iguais às anteriormente contidas nos frascos de mistura) seguidas de homogeneização das cargas por trinta minutos. Após completadas as cargas dos frascos, seguiu-se uma homogeneização final por 2 horas.

Em seguida as cargas foram prensadas a 600 MPa em uma prensa hidráulica automática e sinterizadas em um forno tubular com resistência de molibdênio a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ (primeiro ciclo). Após a sinterização e controle de densidade de todas as pastilhas, foi tomada uma pastilha de cada um dos 13 tipos, que foram submetidas a uma nova sinterização a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ (segundo ciclo).

As pastilhas verde foram caracterizadas quanto à densidade pelo método geométrico, enquanto as pastilhas sinterizadas tanto no primeiro quanto no segundo ciclo foram caracterizadas quanto à densidade pelos métodos geométrico e penetração-imersão com xilol (MPI). Os valores de densidade verde, densidade

sinterizada e porosidade aberta das pastilhas sinterizadas em um ciclo (1700°C/2h/H₂) e em dois ciclos (1700°C/2h/H₂ + 1750°C/4h/H₂) são apresentados nos ANEXOS II e III, respectivamente.

Após a determinação das densidades das pastilhas sinterizadas foi tomada uma pastilha de cada variante e submetida a corte longitudinal, lixamento e polimento. As pastilhas polidas foram fotografadas em um microscópio eletrônico de varredura – MEV para revelação e quantificação da estrutura de poros. Em seguida as amostras polidas foram submetidas a ataque térmico a 1325°C/2h/CO₂ para revelar as suas estruturas de grãos. Imagens típicas dos poros e grãos das pastilhas após o primeiro e o segundo ciclo de sinterização são mostradas nos ANEXOS IV, V, VI e VII, respectivamente. Nestes anexos são apresentadas ainda as respectivas distribuições de tamanho poros e grãos (frequência e fração volumétrica). As micrografias com as estruturas de poros e grãos das pastilhas sinterizadas foram preparadas para análise quantitativa com o auxílio do programa QUANTIKOV (PINTO, 1996). Os tamanhos médios de grãos foram determinados pelo método do intercepto médio e as distribuições de tamanho de poros e grãos foram conseguidas através do método de Saltykov (PELISSIER & PURDY, 1972; PINTO, 1996). As classes Saltykov das distribuições de tamanho de grãos e poros destas pastilhas encontram-se nos ANEXOS XV, XVI, XIX e XXI, respectivamente.

4.3.3 A Obtenção das Pastilhas Semeadas de UO₂ a Partir do Pó Estocado

O pó estocado (pó fresco após cerca de um ano de estocagem) foi utilizado para a obtenção de novas pastilhas semeadas, onde foram utilizadas apenas sementes de tamanho 20 – 38 µm. O objetivo destes testes foi explorar melhor o efeito da adição de sementes na faixa de 0 a 2% em peso sobre a evolução microestrutural das pastilhas.

O procedimento de mistura do pó estocado com as sementes foi o mesmo já descrito anteriormente (item 4.3.2). O planejamento das cargas de pó de UO₂ com as quantidades de pó e sementes para a obtenção das pastilhas é apresentado no ANEXO IX. As cargas obtidas foram prensadas individualmente conforme já descrito no item 4.3.2. Foram obtidas duas pastilhas verde em cada

composição, sendo que a primeira pastilha foi sinterizada a 1700°C/2h/H₂ e a segunda foi sinterizada a 1750°C/4h/H₂, em um único ciclo de sinterização cada. Os valores de densidade das pastilhas verde foram determinadas pelo método geométrico e das pastilhas sinterizadas foram determinados pelo método penetração-imersão com xilol, conforme já havia sido feito com as anteriores. Os ANEXOS IX e X apresentam as medidas de densidade verde, densidade sinterizada e porosidade aberta das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ e a 1750°C/4h/H₂, respectivamente. Em seguida as pastilhas foram submetidas aos mesmos procedimentos de preparo ceramográfico e análise microestrutural já descritos anteriormente (item 4.3.2). As imagens das estruturas de poros e grãos das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂, com as suas respectivas distribuições de tamanho (frequência e frações volumétricas), são apresentadas nos ANEXOS XI e XII, respectivamente. As imagens das estruturas de poros e grãos das pastilhas sinterizadas a 1750°C/4h/H₂, com as suas respectivas distribuições de tamanho (frequência e frações volumétricas), são apresentadas nos ANEXOS XIII e XIV, respectivamente. As classes Saltykov das distribuições de tamanho de grãos e poros destas pastilhas encontram-se nos ANEXOS XIX, XX, XXII e XXIII.

4.3.4 A Obtenção das Pastilhas de UO₂ a Partir do Pó Estocado com Adição de Al₂O₃ e SiO₂

A partir do pó estocado foi foram obtidas ainda pastilhas de UO₂ puro (sem sementes e sem Al₂O₃-SiO₂) e pastilhas dopadas com Al₂O₃-SiO₂. Os objetivos destes testes foram explorar o efeito dos dopantes Al₂O₃ e SiO₂ sobre a evolução microestrutural das pastilhas obtidas com este pó.

O procedimento de mistura do pó estocado com os aditivos Al₂O₃ e SiO₂ foi o mesmo já descrito anteriormente (item 4.3.2). O planejamento das cargas de pó de UO₂ com as quantidades de pó e aditivos para a obtenção das pastilhas é também apresentado no ANEXO VIII. As cargas obtidas foram prensadas individualmente conforme já descrito no item 4.3.2. Foram obtidas duas pastilhas verdes em cada composição, sendo que a primeira pastilha obtida de cada condição foi sinterizada a 1700°C/2h/H₂ e a outra foi sinterizada a 1750°C/4h/H₂. Os valores de densidade das pastilhas verde foram determinadas pelo método

geométrico e das pastilhas sinterizadas foram determinados pelo método penetração-imersão com xilol, conforme já havia sido feito com as anteriores. Os ANEXOS IX e X também apresentam as medidas de densidade verde, densidade sinterizada e porosidade aberta das pastilhas com adição de alumina e sílica, sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ e a 1750°C/4h/H₂, respectivamente. Em seguida as pastilhas foram submetidas aos mesmos procedimentos de preparo ceramográfico e análise microestrutural já descritos anteriormente. As imagens das estruturas de poros e grãos das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂, com as suas respectivas distribuições de tamanho (frequência e frações volumétricas), também são apresentadas nos ANEXOS XI e XII, respectivamente. As imagens das estruturas de poros e grãos das pastilhas sinterizadas a 1750°C/4h/H₂, com as suas respectivas distribuições de tamanho (frequência e frações volumétricas), também são apresentadas nos ANEXOS XIII e XIV, respectivamente. As classes Saltykov das distribuições de tamanho de grãos e poros destas pastilhas obtidas em ambas as condições de sinterização encontram-se nos ANEXOS XIX e XXIV, respectivamente.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 O Pó de UO_2

A decomposição de 900 g de TCAU por calcinação a $600^\circ\text{C}/20\text{h}/\text{ar}$ resultou em cerca de 500 g de pó U_3O_8 , que foram convertidos em 476 g de pó de UO_2 por redução a $600^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$. O grau de cristalinidade do precursor (TCAU) e dos óxidos obtidos após calcinação (U_3O_8), redução (pó fresco – UO_2) e estocagem do pó fresco por um ano (pó estocado – UO_2) pode ser avaliado através dos espectros de difratometria de raios-X (Figura 1).

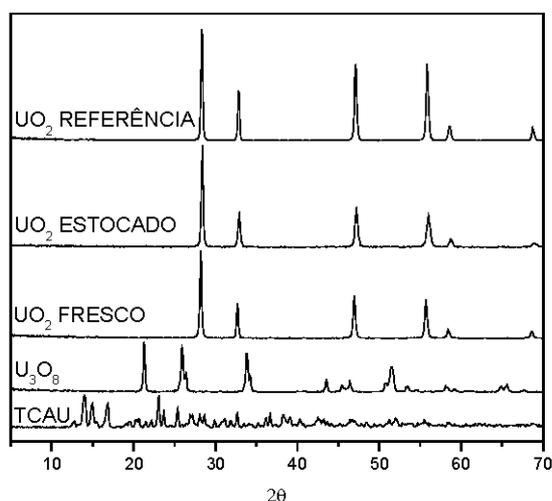


Figura 1 – Espectros de DRX do precursor TCAU e dos seus produtos de decomposição após calcinação, redução e estocagem.

Nota-se que os espectros dos pós fresco e estocado utilizados neste trabalho são similares ao espectro de um pó de UO_2 obtido anteriormente do mesmo TCAU por decomposição a $550^\circ\text{C}/3\text{h}/\text{H}_2$, usado neste trabalho apenas como referência (pó referência – UO_2). É importante ressaltar que o pó referência foi obtido por decomposição direta do TCAU em atmosfera redutora, portanto, sem passar pela etapa de calcinação ao ar. Os espectros mostram que predominam em cada etapa do processamento aquelas fases típicas esperadas, quais sejam: $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (tricarbonato de amônio e uranila – TCAU), U_3O_8 (octóxido de urânio) e UO_2 (dióxido de urânio).

Segundo Bannister (1968) a oxidação das partículas do pó de UO_2 devido à estocagem ocorre apenas nas camadas mais externas. Isto explicaria a ausência de óxidos de urânio mais altos (U_3O_8 , U_4O_9 , U_3O_7 e UO_3) no espectro da difração de raios-X do pó estocado (Figura 1), uma vez que a oxidação superficial pode não ter sido suficiente para produzir teores desses óxidos detectáveis através da difratometria de raios-X.

Os diferentes aspectos morfológicos das partículas do pó de UO_2 fresco (Figura 2a), do pó de UO_2 estocado (Figuras 2b e 2d) e do pó de UO_2 referência (Figura 2c), são indícios da existência de variações importantes das partículas destes pós, podendo influenciar tanto o empacotamento destas partículas na pastilha à verde quanto a sua atividade para sinterizar e, conseqüentemente, a densificação e a evolução microestrutural das pastilhas obtidas a partir deles.

A superfície das partículas do pó referência (Figura 2c) apresenta um aspecto que sugere serem elas constituídas de partículas menores, alongadas (como fibras), e justapostas. A sua área superficial é $4,66 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo o tamanho e o volume médio de seus poros iguais a $14,5 \text{ nm}$ e $16 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Este valor de área superficial do pó de referência está dentro da faixa típica (4 a $6 \text{ m}^2/\text{g}$) reportada na literatura (BUSCHINELLI, 1975; SANTOS, 1989; SANTOS & RIELLA, 1992).

As partículas do pó fresco (Figura 2a), no entanto, não parecem ser constituídas de outras partículas menores justapostas. Devido à calcinação ao ar estas partículas sofreram um processo de coalescência, formando uma massa mais coesa, com poros parecendo fissuras distribuídas no corpo da partícula. A sua área superficial é $2,88 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo o tamanho e o volume médio de seus poros iguais a $11,9 \text{ nm}$ e $8,53 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. O processo de coalescência das partículas ocorreu através da eliminação de uma fração da porosidade aberta (interfaces sólido-gás) das partículas do pó diminuindo a sua área superficial e o seu volume médio de poros (amadurecimento de Ostwald).

A superfície das partículas do pó estocado (Figura 2b) mostra que houve um aumento acentuado do tamanho das fissuras em relação àquelas existentes no pó fresco. Este processo de deterioração do pó fresco durante a estocagem

resultou em arrancamentos, que possivelmente são responsáveis pela presença de uma população de partículas bem menores (Figura 2d). A área superficial deste pó é $3,85 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo o tamanho e o volume médio de seus poros iguais a $13,54 \text{ nm}$ e $13,04 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente.

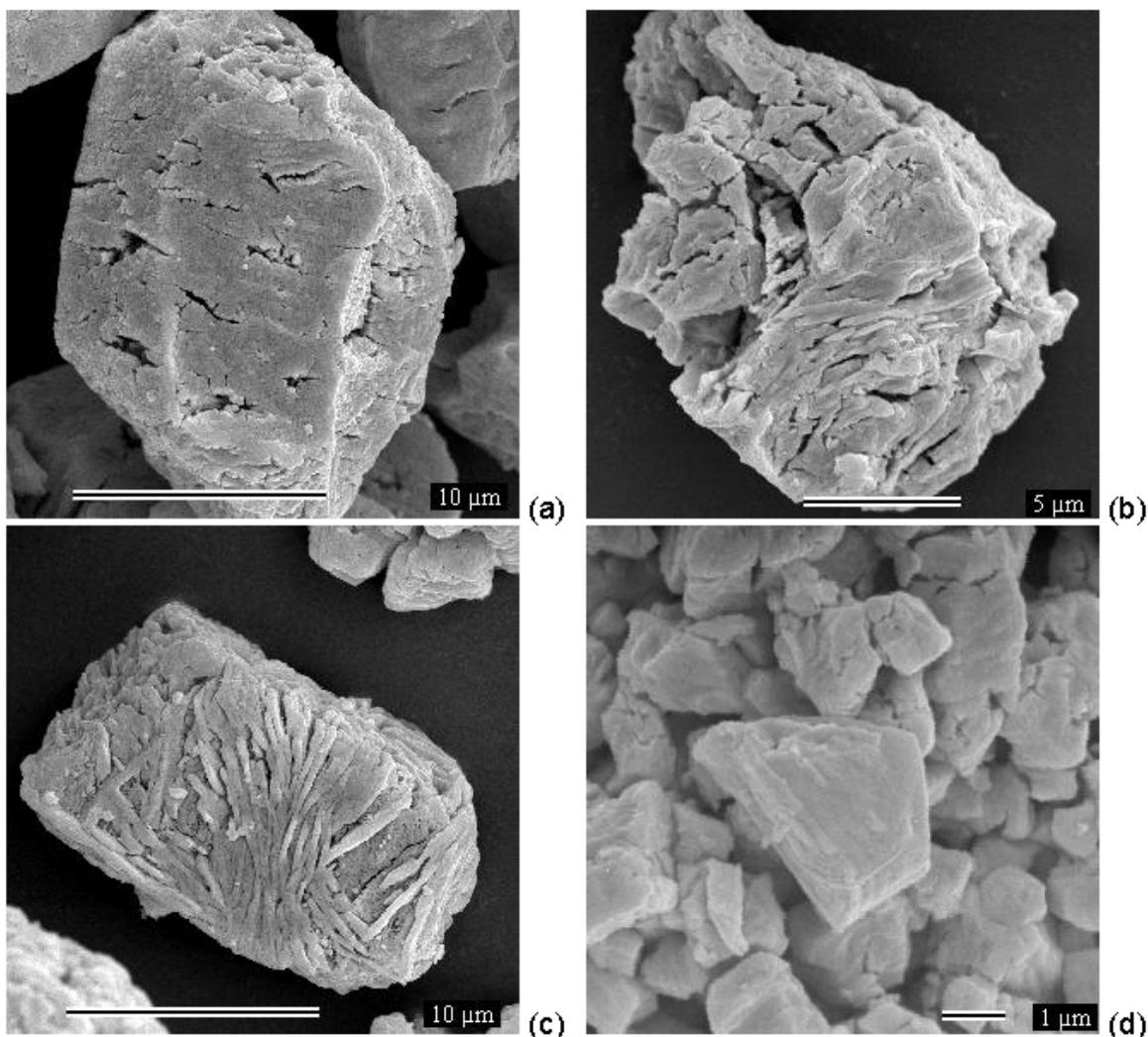


Figura 2 – Aspectos morfológicos das partículas do pó de UO_2 . (a) Após calcinação seguida de redução (4000X), (b) Após calcinação seguida de redução e estocagem por um ano (5000X), (c) Após redução direta (4000X), (d) Após calcinação seguida de redução e estocagem por um ano (10000X) – MEV.

O TCAU, normalmente é decomposto por redução direta a $550\text{-}600^\circ\text{C}$ sob fluxo de hidrogênio com vapor d'água superaquecido (DOS SANTOS & RIELLA, 1992; BUSCHINELLI, 1975 p. 24-27), resultando em um pó de UO_2 com interfaces sólido-gás (porosidade) similares àquelas do pó referência (Figura 2c). Porém, neste trabalho, a calcinação a $600^\circ\text{C}/20\text{h}/\text{ar}$ e redução a $600^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ promoveram

o crescimento das partículas do pó e eliminaram uma fração da porosidade aberta existente (amadurecimento de Ostwald). O crescimento dos seus cristais resultou num pó formado por partículas com mais baixa energia de superfície e, possivelmente, maior resistência mecânica (Figura 2a). Acredita-se que este efeito é devido à pressão de oxigênio mais alta durante o processo de calcinação ao ar. Durante o período de estocagem deste pó, no entanto, as camadas mais externas das suas partículas sofreram um processo de oxidação, gerando trincas e até mesmo quebra das suas partículas (Figura 2b e 2d). Como resultado houve a recuperação de uma fração da sua energia de superfície eliminada devido ao processo de calcinação. Esta análise está fundamentada em estudos abordando o aumento da área superficial do pó devido à oxidação das suas partículas durante a estocagem (BANNISTER, 1968); e do conseqüente aumento da energia de superfície no UO_{2+x} com o valor de x (HALL & MORTIMER, 1985; MATZKE, 1980).

5.2 As Sementes de UO_2

Foram obtidas cerca de 68 gramas de sementes de UO_2 que foram divididas em quatro classes de tamanho através de peneiras de 5, 10, 20 e 38 μm . O espectro de difratometria de raios-X mostra que as sementes são compostas somente da fase UO_2 com boa cristalinidade (Figura 3).

Observações ao MEV revelaram a existência de dois tipos de sementes em cada classe (Figura 4). O primeiro tipo de semente (Tipo A) é uma massa contínua com pequenos poros arredondados e o segundo tipo (Tipo B) parece um agregado de várias outras partículas bem menores.

Embora não tenha sido possível determinar a densidade de cada um destes dois tipos de sementes separadamente, as sementes do tipo A parecem muito mais densas que as sementes do tipo B. Esta suposição pode ser feita com base na forma arredondada e no tamanho dos poros observados nas sementes do tipo A (Figura 4), que parece tratar-se de porosidade fechada, indício de um estágio avançado de sinterização. Ao contrário, as sementes do tipo B parecem um grande aglomerado de pequenos cristais cuja sinterização foi interrompida precocemente, apresentando assim uma porosidade que parece ser interconectada e extremamente grosseira, típica de uma densificação insipiente.

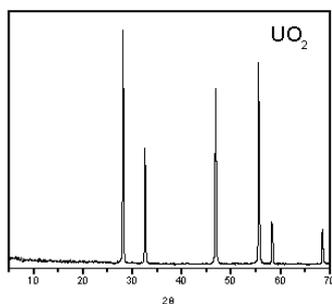


Figura 3 – Espectro de DRX das sementes de UO_2

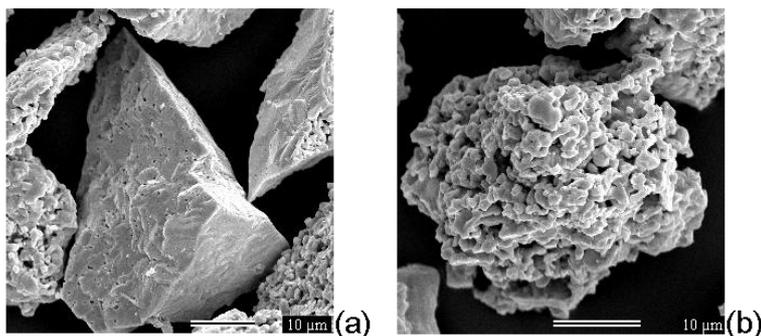


Figura 4 – Aspectos Morfológicos das Sementes de UO_2 (a) Tipo A – 1700X e (b) Tipo B – 2300X – MEV

Para estimar a proporção de cada um destes dois tipos em cada faixa (população) granulométrica de sementes, foi realizado um dimensionamento de amostra para cada uma destas faixas granulométricas, com base na teoria de intervalo de confiança (PINTO, 2005). Após a realização deste tratamento estatístico (APÊNDICE) foi constatado que o tipo A representa cerca de 80% da população de sementes. A Tabela 3 detalha o resultado obtido.

Tabela 3 – Estimativa da proporção de sementes.

SEMENTES			
Tamanho (μm)	Massa (g)	Tipo A (%)	Tipo B (%)
$\phi < 5$	12,5	81	19
$5 < \phi < 10$	21,3	81	19
$10 < \phi < 20$	11,6	83	17
$20 < \phi < 38$	22,3	77	23

5.3 As Pastilhas de UO_2

5.3.1 Os Testes de Prensagem

Conforme já foi dito anteriormente, foram realizados testes de prensagem em várias pressões, com o objetivo de estabelecer a pressão a ser utilizada na produção de pastilhas verde capazes de atingir densidade final dentro da faixa especificada para reatores PWR. A Figura 5 apresenta a variação da densidade verde e sinterizada das pastilhas teste com a pressão de compactação. Pode ser notado que em pressões tão baixas quanto 200 MPa, além das pastilhas não atingirem a faixa de densidade especificada (94,4 a 95,3% DT), há uma flutuação da sua densidade sinterizada. Este problema pode ser explicado pela pequena flutuação da densidade verde entre os compactos obtidos nesta pressão. A falta

de reprodutibilidade da densidade verde na pressão de compactação mais baixa pode ter explicação em flutuações no empacotamento das partículas do pó devido à alta resistência das partículas que os constituem.

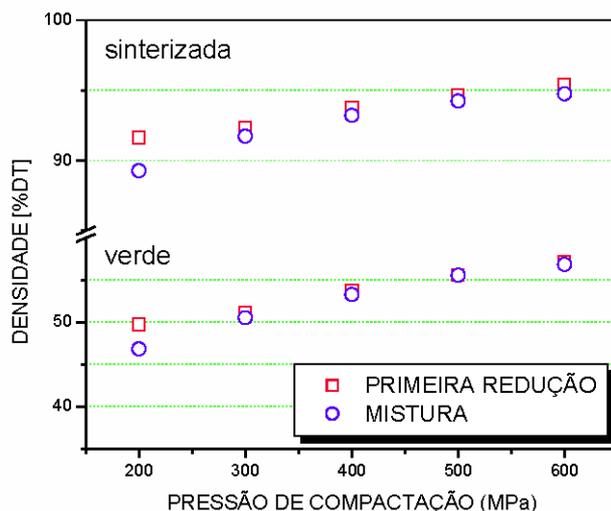


Figura 5 – Variação da densidade verde e sinterizada das pastilhas com a pressão de compactação

Estudos mostram que a sinterabilidade dos compactos tem uma forte dependência com o número de coordenação dos cristais do pó (LANGE, 1984; RANDALL, 1996 p 157-161; TÜMMLER & THOMMA, 1967). Pressões de compactação tão baixas quanto 200 MPa podem não ser suficientes para promover de forma reprodutível o número de coordenação entre os cristais que formam estas partículas coalescidas. De fato, esta flutuação da densidade verde das pastilhas desaparece já a partir da pressão de compactação igual a 300 MPa, com impacto direto na densidade sinterizada das pastilhas. No entanto, a densidade requerida para uso em reatores PWR (94,4 a 95,3 % DT) foi atingida apenas em pressões da ordem de 600 MPa. Esta pressão é um pouco maior que as pressões típicas para fabricação de pastilhas combustíveis (cerca de 400 MPa), onde é usado o pó de UO_2 obtido através da decomposição do TCAU, sem a etapa da calcinação. A microestrutura desta pastilha (Figura 6) é homogênea em todo o seu corpo, com grãos equiaxiais e a porosidade distribuída preferencialmente nos contornos de grãos.

Com base nos resultados acima apresentados, em todos os experimentos propostos para a realização do presente trabalho serão obtidas pastilhas com pressão de compactação a 600 MPa e sinterização em pelo menos 1700°C/2h/H₂.

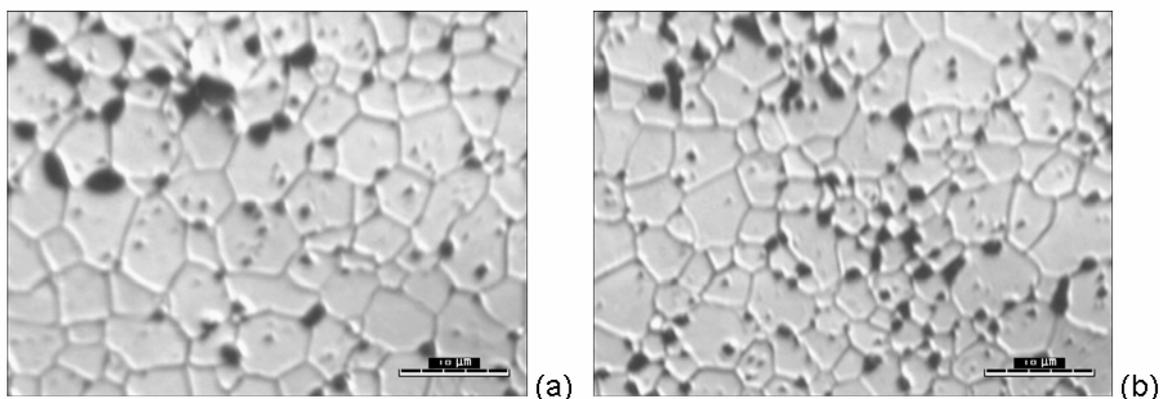


Figura 6 – Microestrutura da pastilha obtida a 600 MPa e 1700°C/2h/H₂ – Testes de prensagem (a) centro e (b) borda – Microscopia Ótica – 1000X

5.3.2 As Pastilhas Obtidas dos Pós Fresco e Estocado Puros e Semeados

5.3.2.1 As Pastilhas Obtidas do Pó Fresco Puro e Semeado

A densificação

A Figura 7 mostra a variação da densidade das pastilhas sinterizadas com o teor e a granulometria das sementes, após serem submetidas ao primeiro ciclo (1700°C/2h/H₂) e ao segundo ciclo (1750°C/4h/H₂) de sinterização. As pastilhas sem adição de sementes submetidas a 1700°C/2h/H₂, confirmaram os resultados obtidos nos dois testes realizados previamente, ao atingirem a faixa de densidade requerida para uso em reatores tipo PWR.

A adição de 1% em peso de sementes provocou um discreto aumento da densidade sinterizada das pastilhas, principalmente no caso das sementes com tamanho na faixa de 5 a 10 μm. Por outro lado, a adição de teores mais elevados de sementes (3 e 5% em peso) resultou em uma queda acentuada da densidade sinterizada das pastilhas. Nas pastilhas com 3% em peso de sementes, apesar das grandes oscilações nos valores determinados, pode-se considerar que houve uma queda da densidade final de cerca de 0,5% DT com relação às pastilhas sem adição de sementes, permanecendo na faixa requerida para uso em reatores

PWR. No entanto, nas pastilhas com adição 5% em peso de sementes esta queda foi de cerca de 1% DT com relação às pastilhas sem sementes, ou seja, abaixo da faixa especificada para uso em reatores tipo PWR. Estes resultados caracterizam uma tendência linear de queda da densidade das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ com teores de sementes de 1 a 5% em peso.

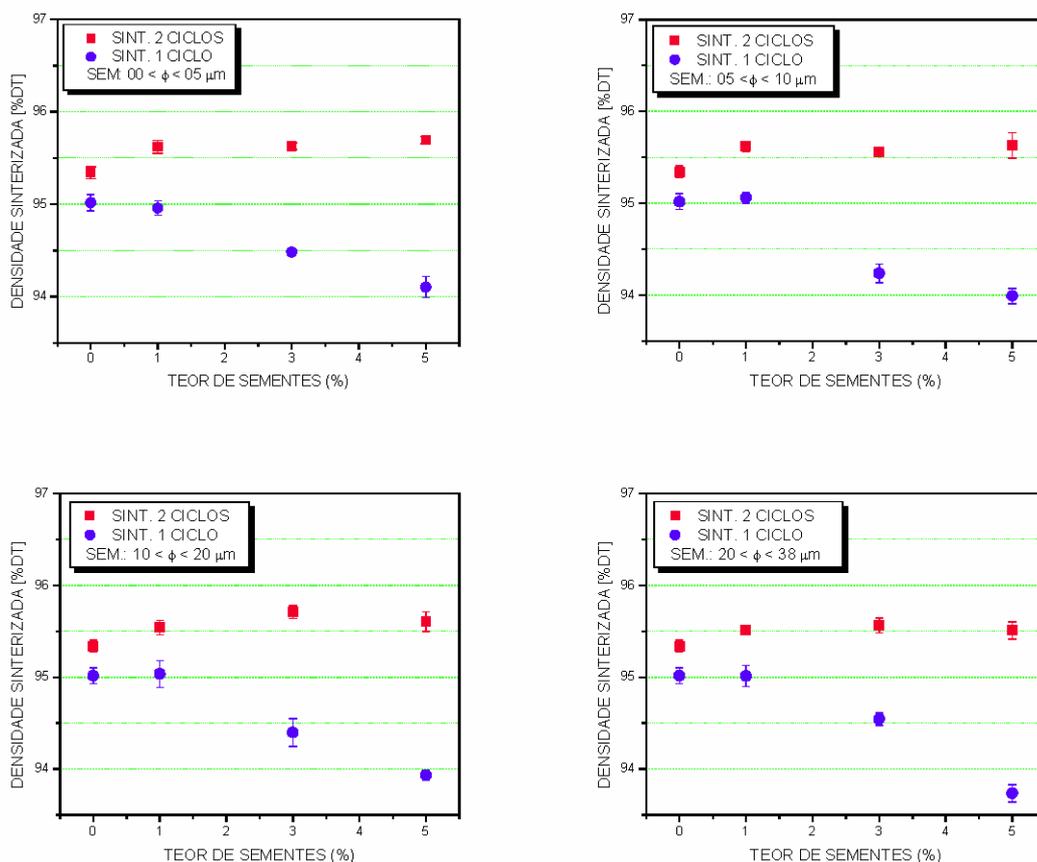


Figura 7 – Variação da densidade das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ (primeiro ciclo) e a 1750°C/4h/H₂ (segundo ciclo) com o teor e o tamanho das sementes.

No segundo ciclo de sinterização (1750°C/4h/H₂) a densidade das pastilhas de UO₂ com a adição de 1% em peso de sementes cresceu de forma notável com relação às pastilhas sem adição de sementes. Além disso, as pastilhas com adição de 3 e 5% em peso de sementes, que após o primeiro ciclo de sinterização apresentaram uma queda linear de densidade a partir da adição de 1% de sementes, apresentaram um aumento da sinterabilidade tal que atingiram densidades nos mesmos patamares atingidos pelas pastilhas com adição de 1% em peso de sementes. Isto significou um aumento de densidade de

cerca de 0,3; 0,5; 1 e 1,5% DT, nas pastilhas com 0; 1; 3 e 5% em peso de sementes, respectivamente.

A microestrutura de grãos

A Figura 8 mostra a variação do tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas com o teor e a granulometria das sementes. A adição de 1% em peso de sementes provocou um aumento de 20 a 30 % do tamanho médio de grãos das pastilhas após o primeiro ciclo de sinterização ($1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$). Por outro lado, a adição de mais sementes resultou em uma queda linear do tamanho médio de grãos das pastilhas. Para os teores de sementes de 3 e 5% em peso esta queda foi de ~10 e ~35%, respectivamente, com relação à pastilha sem sementes.

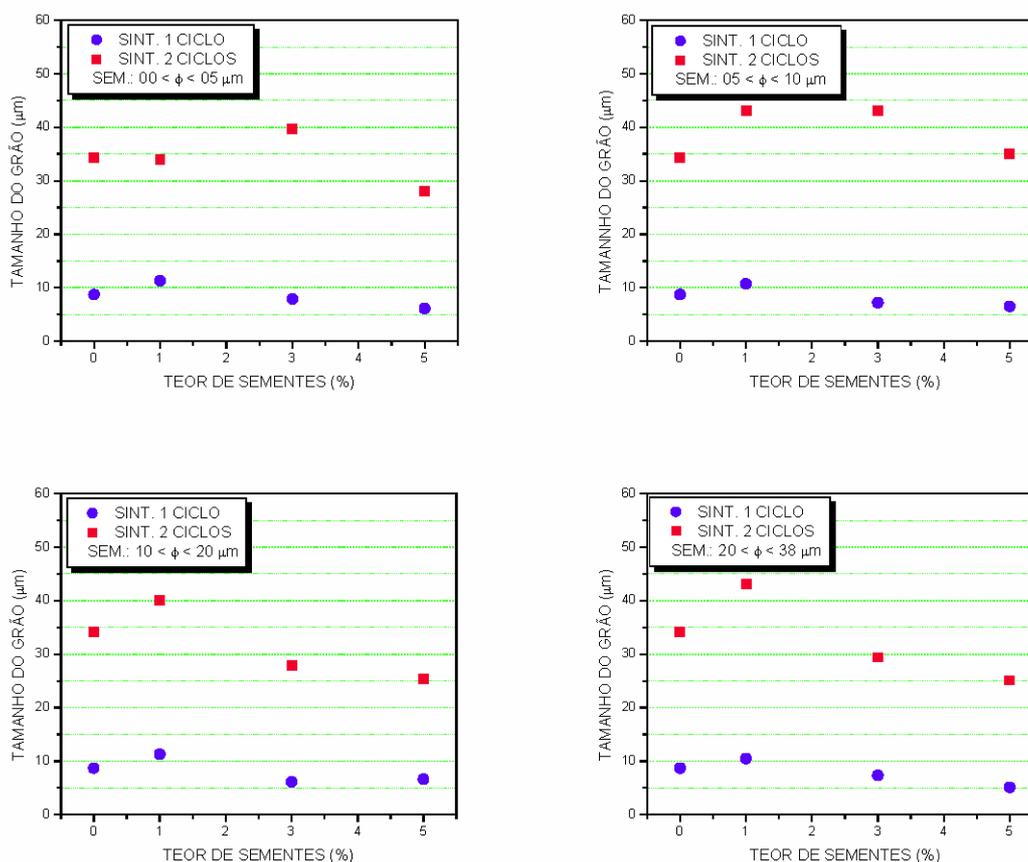


Figura 8 – Variação do tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ (primeiro ciclo) e a $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ (segundo ciclo) com o teor e o tamanho das sementes.

A pastilha obtida do pó fresco sem adição de sementes possui estrutura de grãos heterogênea, com grãos grandes no centro e grãos pequenos na borda

(Figura 9). Note que o crescimento de grãos ocorreu do centro para a borda da pastilha, e que embora os grãos grandes (20 a 40 μm) ocupem a região central da pastilha (cerca de 47% em volume, conforme calculado a partir das classes Saltykov – ANEXO XV), o tamanho médio de grãos é de apenas 8,73 μm devido à grande população de grãos muito pequenos da borda da pastilha. A existência destas regiões com crescimento de grãos muito diferentes resultou numa distribuição de tamanho de grãos ampla que tende a ser bimodal com picos em torno de 13 e 32 μm (Figura 10).

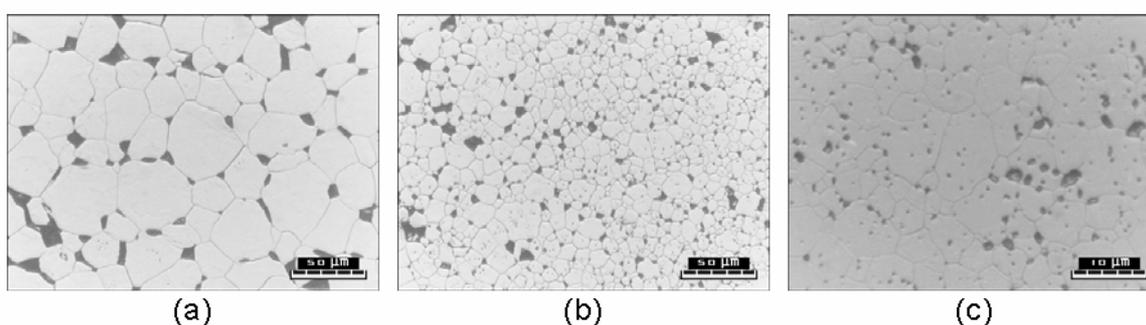


Figura 9 – Estrutura de grãos típicas nas regiões (a) central – (200X), (b) intermediária – (200X) e (c) borda – (1000X) das pastilhas sinterizadas a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ – Pastilha 2792 com 1% de sementes 10 – 20 μm

A adição de 1% de sementes promoveu o aumento da fração volumétrica de grãos grandes na pastilha às custas da diminuição da fração de grãos pequenos, aumentando o caráter bimodal das distribuições de tamanho de grãos, independente do tamanho da semente. Além disso, estas curvas de distribuição de tamanho de grãos projetam-se à direita da curva de distribuição de tamanho de grãos da pastilha sem sementes, significando que houve um aumento efetivo do tamanho dos grãos na região central da pastilha. Ao contrário, com o aumento do teor de sementes para 3 e 5% há uma tendência de retração deste segundo pico significando uma inibição do crescimento de grãos. Esta retração explica a queda do tamanho médio de grãos nas pastilhas semeadas com estes dois teores de sementes (Figura 8). A estrutura heterogênea de grãos (Figura 9) está presente em todas as pastilhas sinterizadas a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$, independente do tamanho e do teor de sementes.

Após o segundo ciclo de sinterização ($1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$) houve um aumento significativo do tamanho médio de grãos das pastilhas independente do teor e

tamanho das sementes (Figura 8). Mantendo a tendência já observada após o primeiro ciclo de sinterização, a adição de 1% em peso de sementes promoveu um aumento de cerca de 17 a 26% no tamanho médio de grãos, com relação às pastilhas sem adição de sementes, exceto para as sementes menores que 5 μm , em que o tamanho médio de grãos permaneceu inalterado.

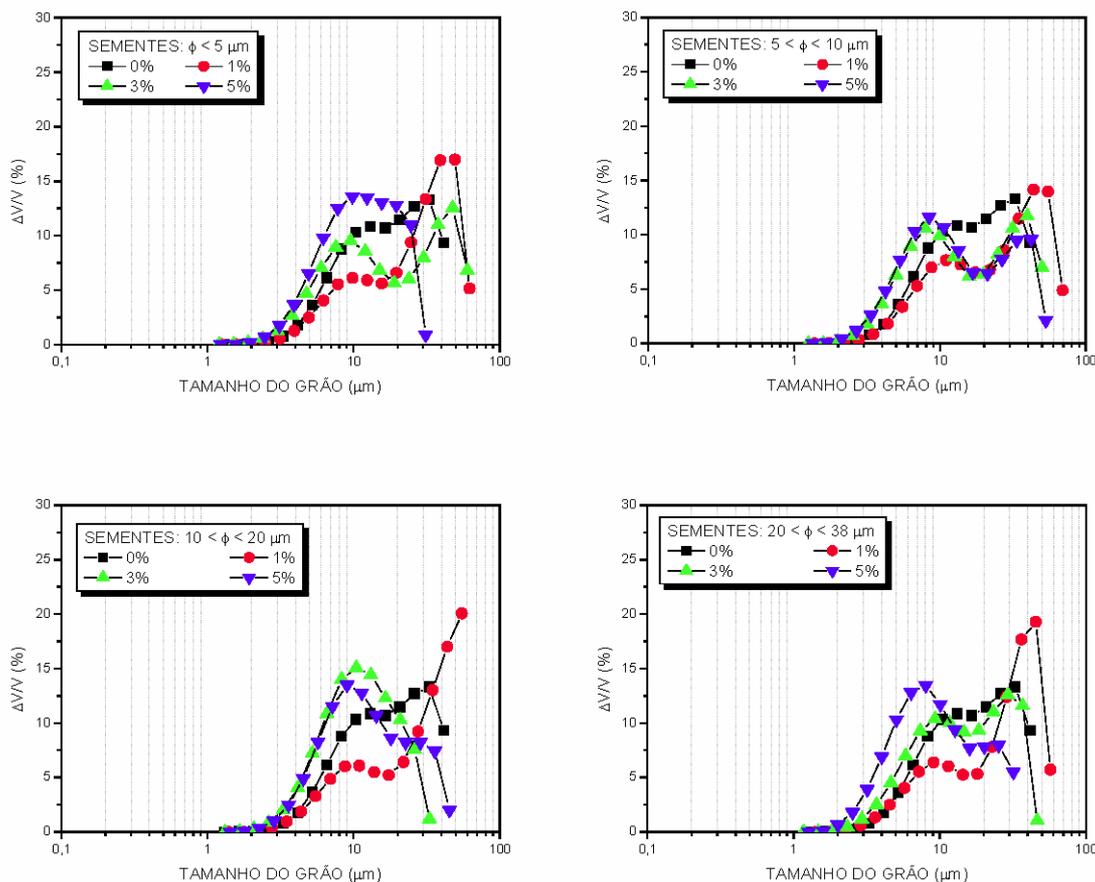


Figura 10 – Variação das frações volumétricas dos grãos das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ com o teor e o tamanho da semente.

Já no caso da adição de 3% de sementes houve uma evolução de cerca de 26% no tamanho de grãos da pastilha com sementes menores que 5 μm , e este percentual se manteve na pastilha com sementes na faixa de 5 a 10 μm , com relação à pastilha sem sementes. Porém, nas pastilhas com os dois maiores tamanhos de sementes houve uma queda de cerca de 14 a 18% no tamanho médio dos seus grãos à pastilha sem sementes. Esta queda provavelmente é devida ao aumento da fração de grãos menores (10 a 40 μm) e conseqüente

queda da fração de grãos maiores (acima de 50 μm), além da queda do tamanho máximo de grão atingido, principalmente nas pastilhas com adição de sementes das duas maiores faixas granulométricas (Figura 11).

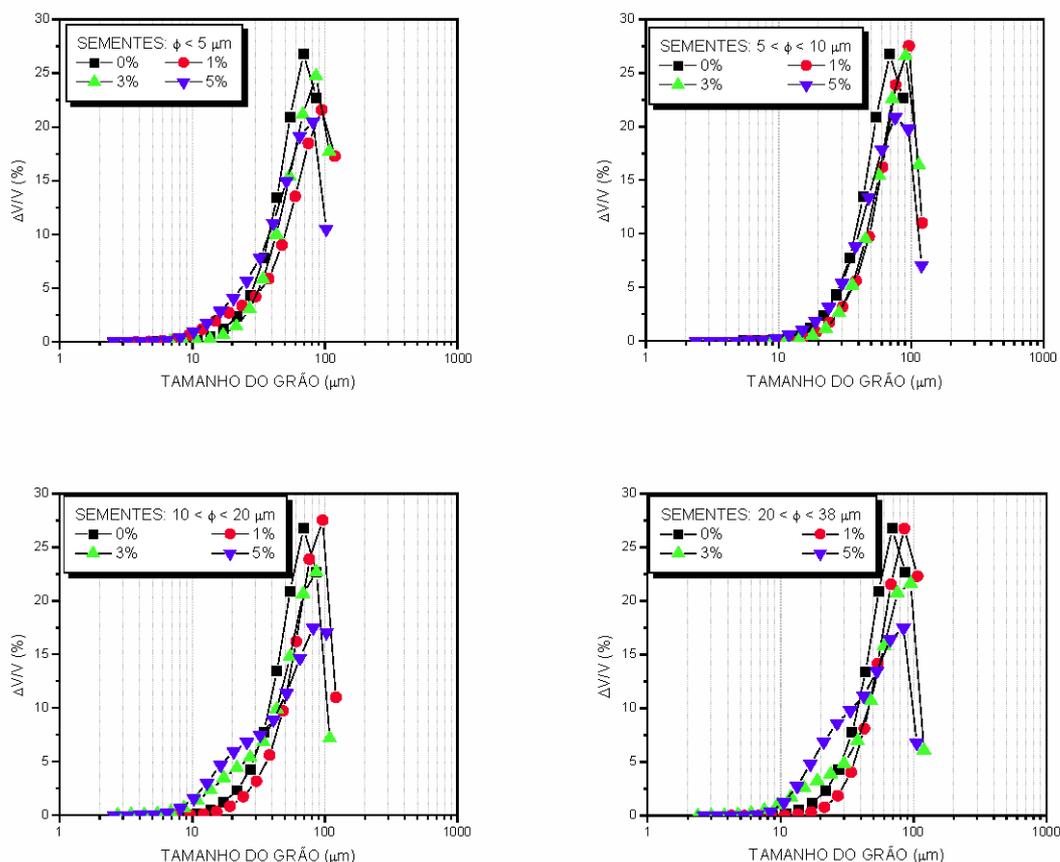


Figura 11 – Variação das frações volumétricas dos grãos das pastilhas sinterizadas 1700°C/2h/H₂ (primeiro ciclo) e a 1750°C/4h/H₂ (segundo ciclo) com o teor e o tamanho da semente.

No caso de adição de 5% em peso de sementes, apenas a pastilha com sementes de tamanho 5 – 10 μm apresentou crescimento de grãos levemente acima da pastilha sem sementes (cerca de 2%). Nas pastilhas com os demais tamanhos de sementes a tendência de queda do tamanho médio de grãos se manteve. Houve queda de cerca de 26% no tamanho médio de grãos das pastilhas com os dois maiores tamanhos de sementes, e de cerca de 18% na pastilha com sementes menores que 5 μm . Mais uma vez, pode ser observado que a queda do tamanho médio de grãos destas pastilhas se deve à progressão do aumento da fração de grãos menores e diminuição da fração de grãos maiores

associada à diminuição do tamanho máximo de grãos atingido nestas pastilhas (Figura 11), ou seja, este teor de sementes parece ter estabelecido uma barreira ao crescimento de grãos, principalmente quando o tamanho das sementes cresce.

Uma inspeção nas microestruturas de grãos das pastilhas revelou que a sinterização a $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ foi capaz de produzir microestruturas de grãos bem mais homogêneas, deslocando a região de grãos pequenos para próximo da borda. Como foi observado na Figura 11, de uma maneira geral o teor de 1% de sementes melhorou um pouco o crescimento de grãos das pastilhas, enquanto os teores de 3 e 5% de sementes prejudicam o crescimento de grãos nas pastilhas. Este efeito pode ser visualizado pela seqüência de estruturas de grãos das pastilhas semeadas a semente de tamanho 20 – 38 μm (Figura 12). Note o contraste existente entre pastilha semeada com 5% de sementes e as demais, principalmente na região da borda das pastilhas. De acordo com Kingery (1975, p. 457-459), inibição de crescimento de grãos pode estar associada à presença de fase sólida ou porosidade, o que parece ser o caso destas pastilhas.

A microestrutura de poros

Tanto as pastilhas obtidas após o primeiro ciclo ($1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$) quanto as pastilhas obtidas após o segundo ciclo de sinterização ($1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$) apresentaram praticamente 100% da porosidade constituída de poros fechados, independente do teor e tamanho das sementes (ANEXOS II e III).

As curvas de distribuição das frações volumétricas dos poros das pastilhas semeadas e não semeadas, obtidas após o primeiro ciclo de sinterização ($1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$), são mostradas na Figura 13. A maior parte da porosidade ($\sim 60\%$) da pastilha sem sementes está localizada na faixa de 1 a 5 μm . Inspeções das superfícies polidas das pastilhas ao microscópio revelaram que a porosidade não está uniformemente distribuída no corpo da pastilha (Figura 14). A porosidade acima de 10 μm , útil na prevenção da interação combustível-revestimento, totaliza cerca de 12% da porosidade total desta pastilha, mas parece estar concentrada principalmente na região central da pastilha. A porosidade mais fina ($< 1 \mu\text{m}$), danosa para o desempenho do combustível, representa quase 13% da porosidade total desta pastilha.

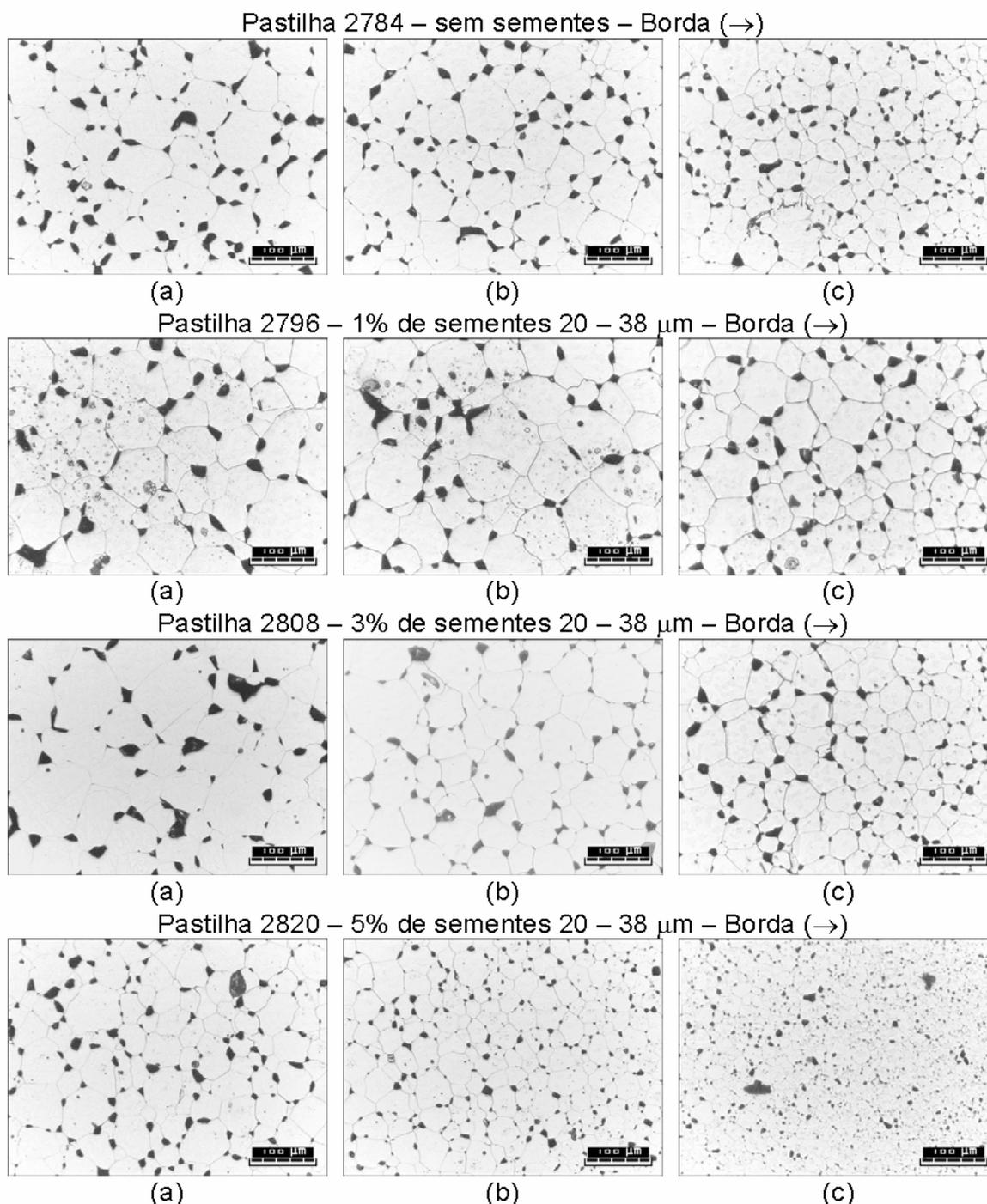


Figura 12 – Estruturas de grãos nas regiões (a) central, (b) intermediária e (c) borda das pastilhas com diferentes teores de sementes de tamanho 20 – 38 μm e sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ + 1750°C/4h/H₂ – Microscopia Ótica – 100X.

As curvas de distribuição das frações volumétricas dos poros das pastilhas com adição de 1 e 3% em peso de sementes estão posicionadas mais à direita da curva correspondente à pastilha sem adição de sementes, caracterizando um aumento da fração volumétrica da porosidade grossa nestas pastilhas. Além disso,

nas pastilhas com sementes menores que $5\ \mu\text{m}$ e na faixa $10 - 20\ \mu\text{m}$ houve um aumento simultâneo da fração da porosidade grossa e fina, diminuindo a fração da porosidade desejável ($1 - 5\ \mu\text{m}$).

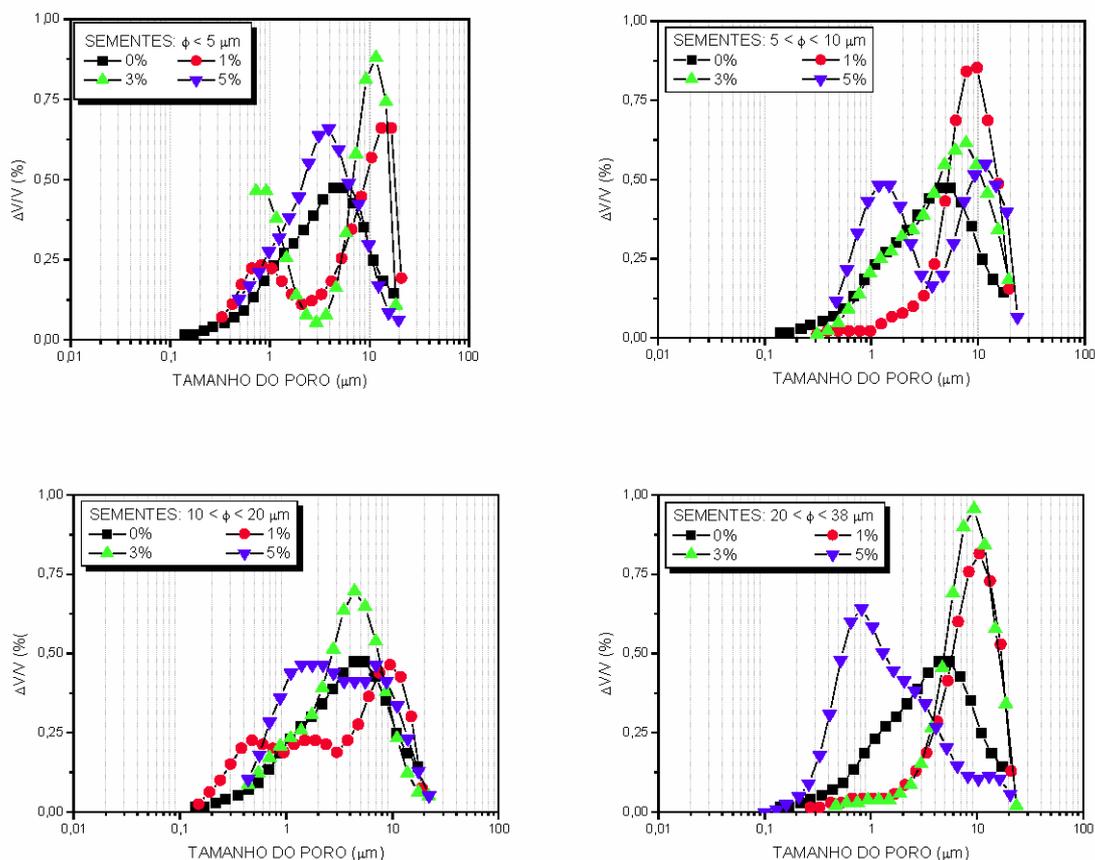


Figura 13 – Variação das frações volumétricas dos poros das pastilhas sinterizadas a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ com o teor e o tamanho da semente.

Ao contrário, no caso das pastilhas com 5% de sementes há um deslocamento da curva de distribuição das frações volumétricas de poros para a esquerda, caracterizando um crescimento tanto da fração de porosidade fina quanto da fração de porosidade desejável (1 a $5\ \mu\text{m}$) em detrimento da fração da porosidade mais grossa que cai abaixo dos 10% . Exceção é a pastilha com sementes de tamanho entre 5 e $10\ \mu\text{m}$ em que esta queda não ocorre, permanecendo em cerca de 25% .

A distribuição tipicamente heterogênea da porosidade apresentada na Figura 13 está presente também nas pastilhas com adição de 1 e 3% sementes,

embora haja pequenas variações na distribuição do tamanho da porosidade com o aumento do teor de sementes. Porém, no caso das pastilhas com adição de 5% de sementes, além de ocorrer uma diminuição mais drástica do tamanho da porosidade, há também uma tendência de eliminação dos poros poligonais resultando numa distribuição de tamanho de poros mais homogênea, conforme pode ser observado na Figura 15.

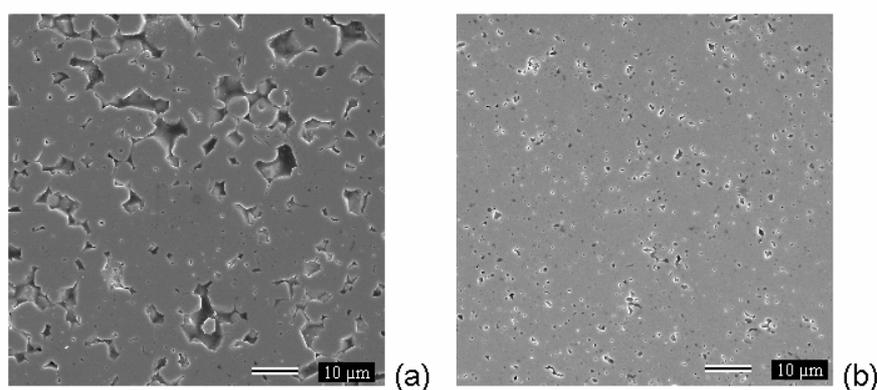


Figura 14 – Estrutura de poros da pastilha 2782 (sem sementes) sinterizada a 1700°C/2h/H₂ no centro (a) e na borda – MEV – 1000X

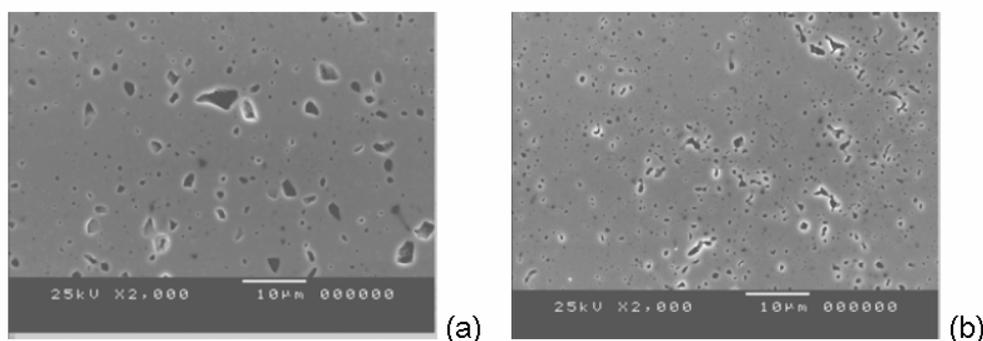


Figura 15 – Estrutura de poros da pastilha 2819 (5% de sementes de 20 a 38 µm) sinterizada a 1700°C/2h/H₂ – (a) centro e (b) borda – MEV – 1000X

As curvas de distribuição das frações volumétricas dos poros das pastilhas semeadas e não semeadas, obtidas após o segundo ciclo de sinterização (1750°C/4h/H₂), são mostradas na Figura 16. A curva de distribuição das frações volumétricas dos poros da pastilha sem sementes, que após o primeiro ciclo (1700°C/2h/H₂) era monomodal com pico em torno de 4 µm (Figura 13), continuou sendo monomodal após o segundo ciclo de sinterização (1750°C/4h/H₂), porém, com pico em torno de 20 µm (Figura 16), indicando um enorme aumento do

tamanho da porosidade. Comparando as curvas de distribuição de poros destas pastilhas pode-se inferir que os poros maiores cresceram às custas dos menores elevando a fração de poros acima de 10 μm de cerca de 12% para mais de 40% do volume da porosidade total. Como consequência a porosidade entre 1 e 5 μm que representava quase 60% da porosidade total da pastilha após o primeiro ciclo de sinterização caiu para cerca de 23% após o segundo ciclo. A porosidade fina (abaixo de 1 μm) representava quase 13% da porosidade total da pastilha e foi praticamente eliminada, caindo para pouco mais de 1% da porosidade total da pastilha.

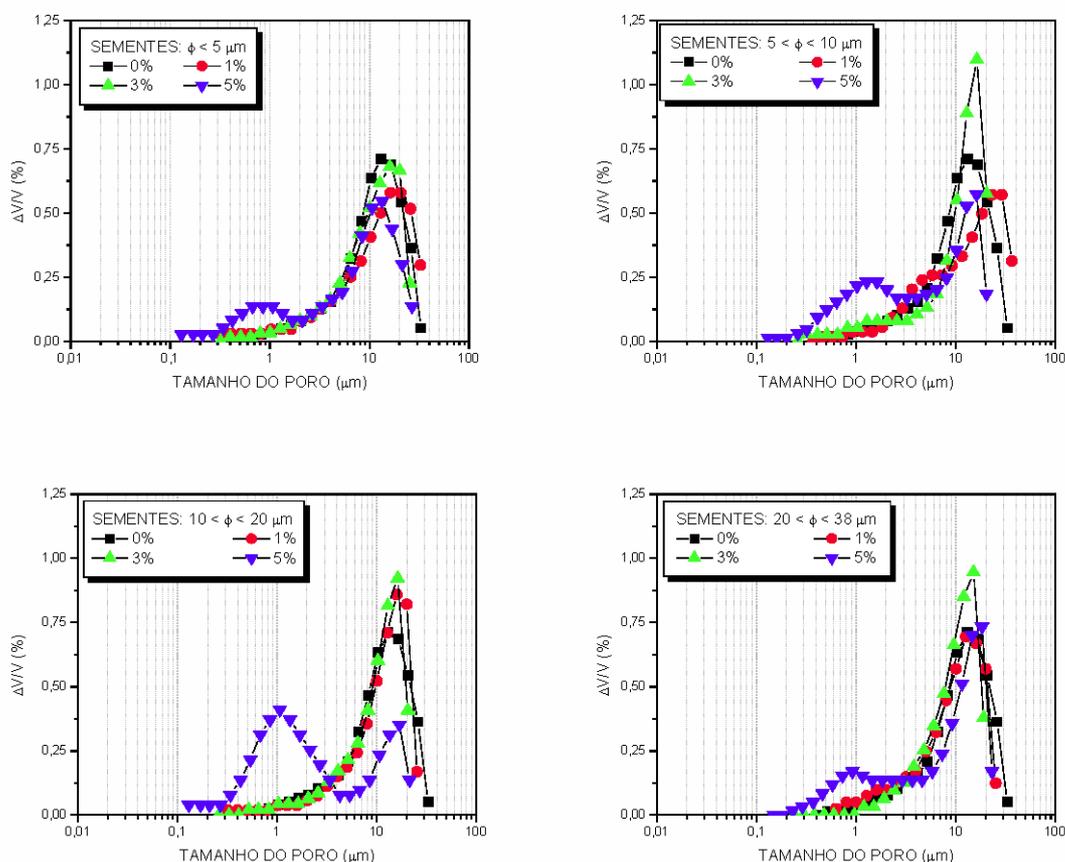


Figura 16 – Variação das frações volumétricas dos poros das pastilhas sinterizadas 1700°C/2h/H₂ (primeiro ciclo) e a 1750°C/4h/H₂ (segundo ciclo) com o teor e o tamanho da semente.

As pastilhas com adição de 1 e 3% de sementes mantiveram a mesma tendência já observada após o primeiro ciclo de sinterização, inclusive eliminando

os picos de porosidade fina observados em algumas pastilhas. Esta evolução resultou em curvas de distribuição da fração volumétrica da porosidade muito similares entre si, que por sua vez, são similares à curva de distribuição das frações volumétricas de poros da pastilha sem sementes.

Ao contrário, nas pastilhas com adição de 5% de sementes o segundo ciclo de sinterização foi capaz de eliminar a porosidade fina apenas parcialmente, resultando em curvas bimodais de distribuição das frações volumétricas dos poros nestas pastilhas.

5.3.2.2 As Pastilhas Obtidas do Pó Estocado Puro e Semeado

A densificação

A Figura 17 mostra a variação da densidade sinterizada das pastilhas obtidas do pó estocado com o teor de sementes com tamanho entre 20 e 38 μm , obtidas nas duas condições de sinterização experimentadas, 1700°C/2h/H₂ e 1750°C/4h/H₂, respectivamente. A pastilha sem adição de sementes, sinterizada a 1700°C/2h/H₂, atingiu densidade de cerca 95% DT e este valor de densidade praticamente permaneceu constante, caindo muito pouco com adições de sementes de até 1% em peso. Porém, com adições de sementes na faixa de 1 a 2% a densidade da pastilha sofreu uma queda mais acentuada (cerca de 0,3 a 0,5% DT), atingindo cerca de 94,7% DT. Este mesmo comportamento foi verificado nas pastilhas sinterizadas a 1750°C/4h/H₂ que atingiram densidades na faixa de 96,07 a 96,27% DT.

A microestrutura de grãos

Assim como ocorreu com a densidade sinterizada, o tamanho médio de grãos das pastilhas obtidas do pó estocado permaneceu praticamente constante independente do teor de sementes (Figura 18). Os valores referentes ao tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ e 1750°C/4h/H₂ estão alinhados dentro das faixas de 3 a 3,5 μm e 19 a 22 μm , respectivamente.

As distribuições das frações volumétricas de grãos das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ (Figura 19) e a 1750°C/4h/H₂ (Figura 20) com teores

de sementes de 0 a 2% sobrepõem-se, abrangendo as faixas 2 a 12 μm e 5 a 96 μm . É notável a diferença de amplitude das faixas de distribuição de tamanho de grãos das duas condições. Esta diferença se deve principalmente ao fato de que, independente do teor de sementes, a microestrutura de grãos das pastilhas sinterizadas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ são homogêneas (Figuras 21 e 22), enquanto a microestrutura de grãos das pastilhas sinterizadas a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ são heterogêneas (Figura 23 e 24).

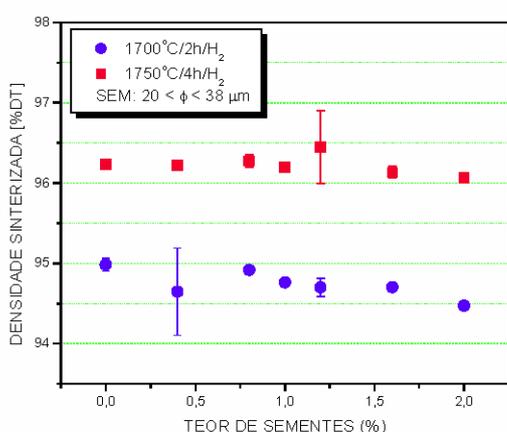


Figura 17 – Variação da densidade das pastilhas sinterizadas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ com o teor de sementes com tamanho entre 20 e 38 μm .

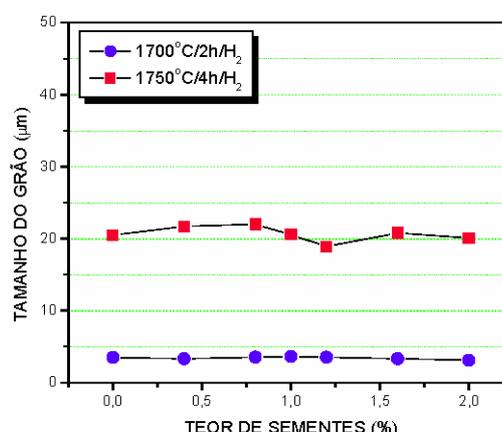


Figura 18 – Variação do tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ com o teor de sementes com tamanho entre 20 e 38 μm .

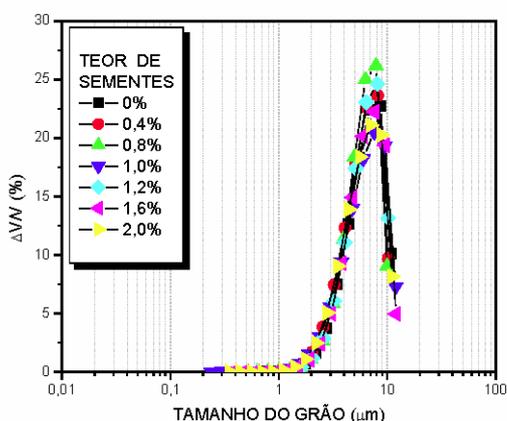


Figura 19 – Distribuições de tamanho de grãos das pastilhas com adição de 0 a 2% de sementes (20 – 38 μm) e sinterizadas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$.

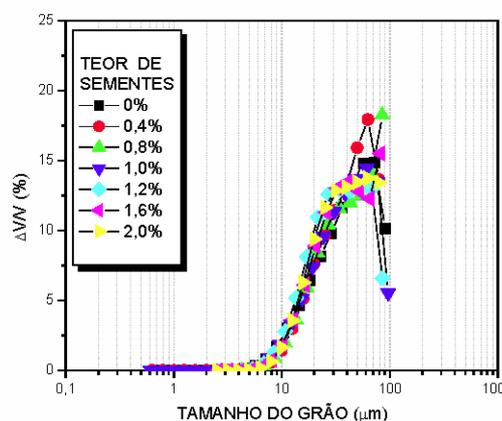
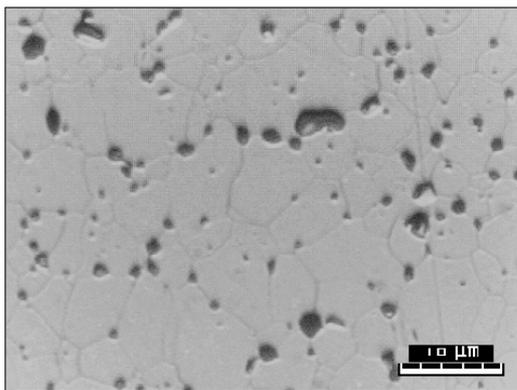


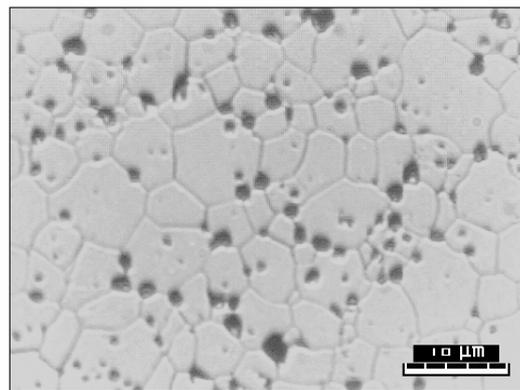
Figura 20 – Distribuições de tamanho de grãos das pastilhas com adição de 0 a 2% de sementes (20 – 38 μm) e sinterizadas a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$.

A microestrutura de poros

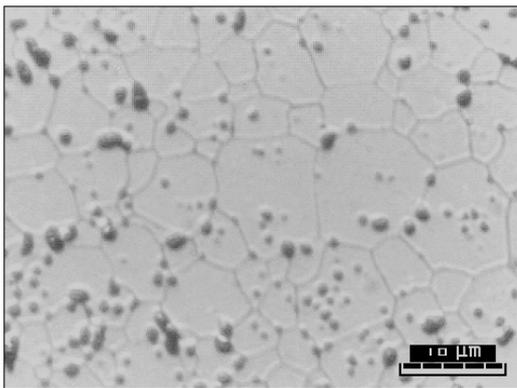
As distribuições das frações volumétricas de poros das pastilhas com teores de sementes de 0 a 2% e sinterizadas a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ são monomodais e estão praticamente sobrepostas, com uma leve tendência de deslocamento das curvas para a esquerda com o aumento do teor de sementes (Figura 25). Nestas pastilhas o tamanho máximo de poros não passa de cerca de $8\ \mu\text{m}$. Na pastilha sem adição de sementes pouco mais de 53% do volume da porosidade é constituído de poros entre 1 e $5\ \mu\text{m}$ praticamente o restante da porosidade ($\sim 46\%$) é composta dos indesejáveis poros abaixo de $1\ \mu\text{m}$. Com a adição de sementes há um aumento significativo da porosidade abaixo de $1\ \mu\text{m}$ em detrimento da porosidade na faixa de 1 a $5\ \mu\text{m}$.



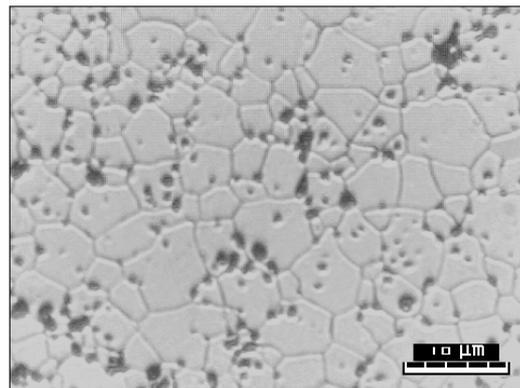
(a)



(a)



(b)



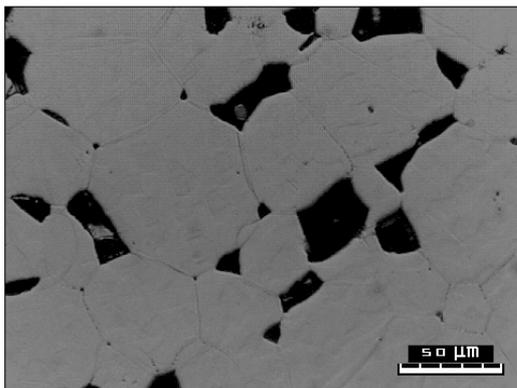
(b)

Figura 21 – Estrutura de grãos da pastilha 2950 (sem sementes) sinterizada a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ no centro (a) e na borda (b) – microscopia ótica – 1000X

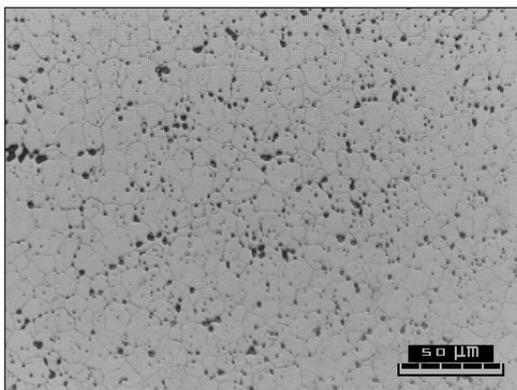
Figura 22 – Estrutura de grãos da pastilha 2954 (0,8% de sementes) sinterizada a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ no centro (a) e na borda (b) – microscopia ótica – 1000X

As distribuições das frações volumétricas de poros das pastilhas sinterizadas a $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ também estão sobrepostas e são bimodais (Figura

26). O primeiro pico da distribuição de poros das pastilhas sem sementes ocorre em torno de $1\ \mu\text{m}$ e o segundo em torno de $16\ \mu\text{m}$. Com a adição de sementes houve um crescimento do pico referente aos poros maiores e o quase desaparecimento do pico referente aos poros menores. A comparação das pastilhas sem adição de sementes nas duas condições de sinterização deixa claro que a sinterização em condições mais drásticas fez com que houvesse uma diminuição correspondentemente drástica da porosidade fina e da porosidade desejável (1 a $5\ \mu\text{m}$), favorecendo o aparecimento da porosidade acima de $10\ \mu\text{m}$. A adição de sementes potencializa este efeito e praticamente decreta a extinção do pico em torno de $1\ \mu\text{m}$ com o conseqüente crescimento do pico em torno de $16\ \mu\text{m}$.

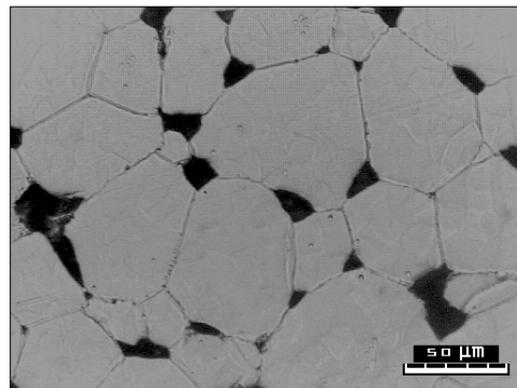


(a)

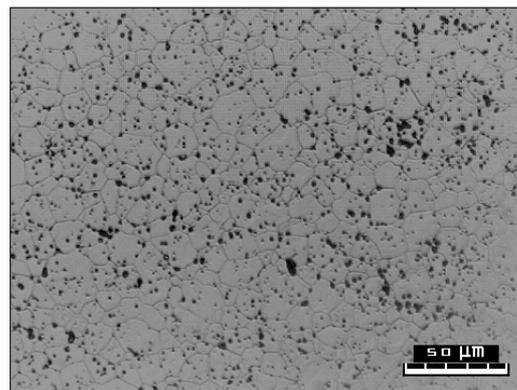


(b)

Figura 23 – Estrutura de grãos da pastilha 2951 (sem sementes) sinterizada a $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ no centro (a) e na borda (b) – microscopia ótica – 200X



(a)



(b)

Figura 24 – Estrutura de grãos da pastilha 2955 (0,8% de sementes) sinterizada a $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ no centro (a) e na borda (b) – microscopia ótica – 200X

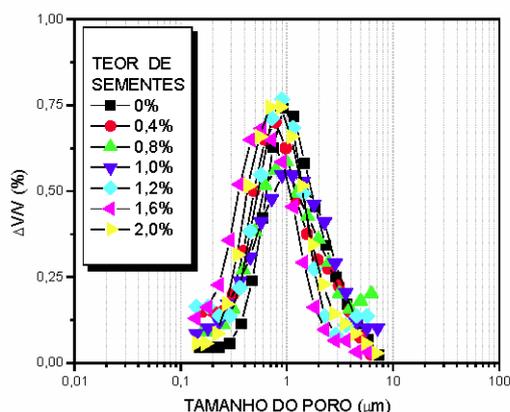


Figura 25 – Distribuições de tamanho de poros das pastilhas com adição de 0 a 2% de sementes (20 – 38 μm) e sinterizadas a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$.

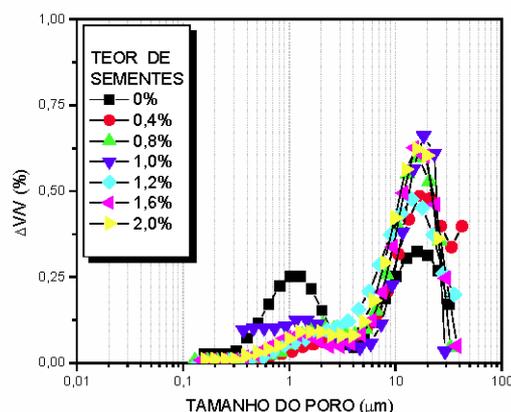


Figura 26 – Distribuições de tamanho de poros das pastilhas com adição de 0 a 2% de sementes (20 – 38 μm) e sinterizadas a $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$.

5.3.3 As Pastilhas com Adição de Alumina e Sílica

As pastilhas sinterizadas a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, obtidas a partir do pó de UO_2 estocado puro, atingiram densidades de 94,98% DT e 96,23% DT, respectivamente. A adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (0,1 e 0,2% em peso) revelou que a evolução da densificação das pastilhas de UO_2 com estes aditivos assumiu diferentes tendências, dependendo do teor destes aditivos e das condições de sinterização (Figura 27). A adição de 0,1% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aumentou a densidade sinterizada da pastilha em ambas as condições de sinterização. Na condição de sinterização $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ a densidade aumentou cerca de 0,8% DT com relação à pastilha sem aditivos, enquanto na condição $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ o aumento foi de 0,35% DT. Já a adição para 0,2% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi menos efetiva na densificação das pastilhas sinterizadas em ambas as condições de sinterização. Na condição de sinterização $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ o aumento de densidade foi de apenas 0,5% DT, enquanto na condição de sinterização $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, a densidade da pastilha ficou cerca de 0,12% DT abaixo da densidade da pastilha sem aditivos.

Com respeito ao crescimento de grãos, na condição de sinterização $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$, houve um aumento aproximadamente linear do tamanho médio de grãos com o teor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figura 28). Estes aumentos foram de cerca de 173% e 230% devido às adições de 0,1 e 0,2% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, respectivamente.

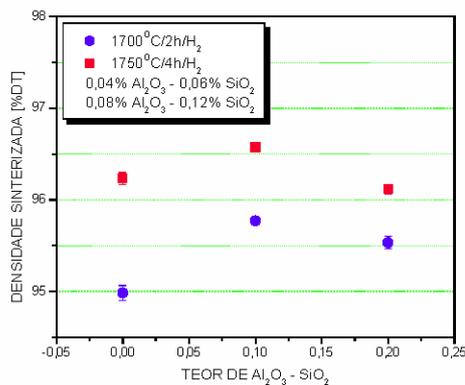


Figura 27 – Variação da densidade das pastilhas sinterizadas com o teor de Al₂O₃-SiO₂

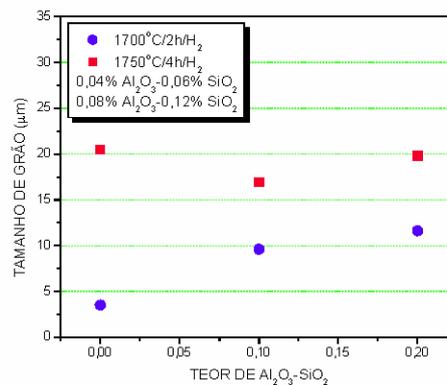


Figura 28 – Variação do tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas com o teor de Al₂O₃-SiO₂

As Figuras 29 e 30 mostram as distribuições de tamanho de grãos e poros, respectivamente, das pastilhas de UO₂ puro e UO₂ com Al₂O₃-SiO₂ sinterizadas a 1700°C/2h/H₂. A pastilha sem aditivos é formada por grãos na faixa de 1 a 11 µm com o pico máximo em 8,76 µm, enquanto as pastilhas com adição de 0,1 e 0,2% de Al₂O₃-SiO₂ são formadas por grãos nas faixas de 4 a 26 µm e 2 a 29 µm com picos em 20 e 22 µm, respectivamente (Figura 29). Naturalmente, devido ao maior crescimento dos seus grãos, as curvas de distribuição de tamanho de grãos das pastilhas com adição de Al₂O₃-SiO₂ apresentam-se mais à direita. As distribuições de tamanho de grãos tanto das pastilhas com adição de Al₂O₃-SiO₂ quanto as pastilhas de UO₂ puro são estreitas, caracterizando estruturas de grãos mais uniformes e homogêneas, com pequena dispersão em torno do tamanho médio de grãos. Devido a esta homogeneidade, as microestruturas de grãos destas pastilhas são muito similares em toda a pastilha, independentemente do teor de Al₂O₃-SiO₂ (Figura 31).

A porosidade da pastilha sinterizada a 1700°C/2h/H₂ sem aditivos é constituída de poros de 0,1 a 7 µm com pico em cerca de 1 µm e a sua distribuição é monomodal. A adição de 0,1 e 0,2% de Al₂O₃-SiO₂ resultou em diminuição da porosidade (aumento da densidade), mas também resultou num discreto aumento do tamanho dos poros destas pastilhas (Figura 30). Precisamente, a porosidade destas pastilhas passou a ser constituída de poros de 0,3 a 25 µm e 0,35 a 27 µm com picos em 1,6 e 1,4 µm, respectivamente. Note que a adição de Al₂O₃-SiO₂ ampliou a faixa de distribuição de tamanho de poros

das pastilhas, caracterizada por um prolongamento das curvas de distribuição de tamanho de poros destas pastilhas para a direita, sugerindo a tendência de aparecimento de poros acima de 10 μm , principalmente na pastilha com 0,2% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

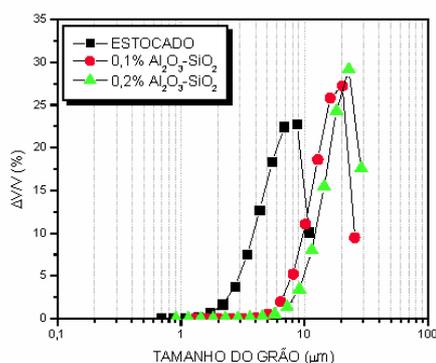


Figura 29 – Distribuição de tamanho de grãos das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂

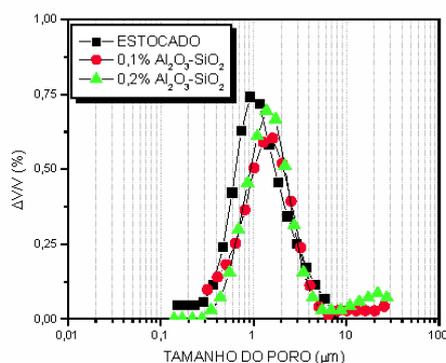


Figura 30 – Distribuição de tamanho de poros das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂

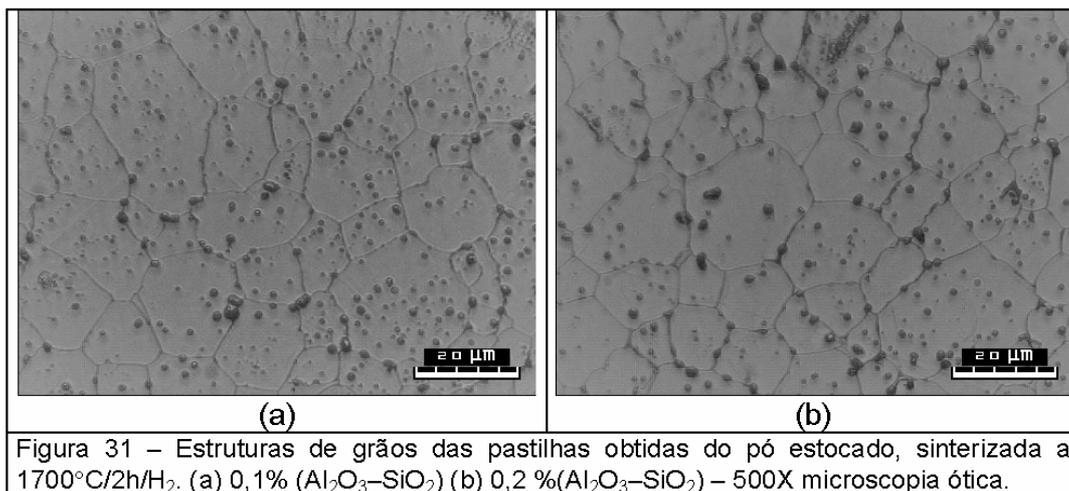


Figura 31 – Estruturas de grãos das pastilhas obtidas do pó estocado, sinterizada a 1700°C/2h/H₂. (a) 0,1% ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) (b) 0,2% ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) – 500X microscopia ótica.

Na condição de sinterização 1750°C/4h/H₂ o tamanho médio de grãos da pastilha sem aditivos atingiu um valor quase seis vezes maior que na pastilha sinterizada a 1700°C/2h/H₂, porém a sua estrutura de grãos é heterogênea, com grãos muito grandes no centro e grãos muito pequenos na borda da pastilha. A adição de 0,1% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ tornou homogênea a microestrutura de grãos da pastilha, mas provocou uma queda de cerca de 18% no seu tamanho médio de grãos. O aumento do teor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ de 0,1 para 0,2% manteve a

homogeneidade da microestrutura de grãos da pastilha e elevou o tamanho médio de grãos praticamente para o mesmo valor obtido na pastilha sem aditivos (Figura 28). As Figuras 32 e 33 mostram as distribuições de tamanho de grãos e poros, respectivamente, das pastilhas sinterizadas a 1750°C/4h/H₂. Nota-se que a pastilha sem aditivos possui uma ampla distribuição de tamanho de grãos, com grãos na faixa de 2 a 91 μm e pico em cerca de 65 μm, enquanto as pastilhas com adição de 0,1 e 0,2% de Al₂O₃-SiO₂ apresentaram distribuições de tamanho de grãos mais estreitas e superpostas, que estendem-se de 3 a 49 μm com picos em torno de 38 μm (Figura 32). Esta diferença de homogeneidade microestrutural pode ser melhor visualizada através da comparação das Figuras 23 e 34.

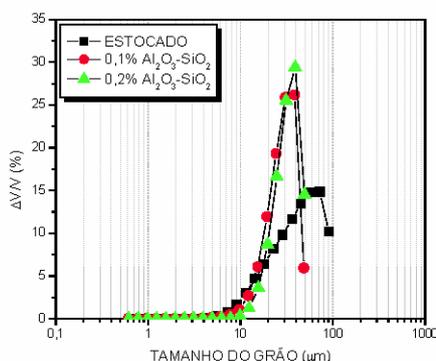


Figura 32 – Distribuição de tamanho de grãos das pastilhas sinterizadas a 1750°C/4h/H₂

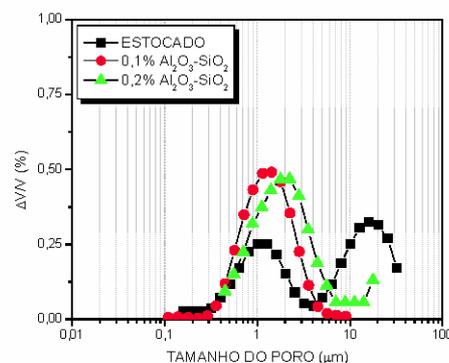
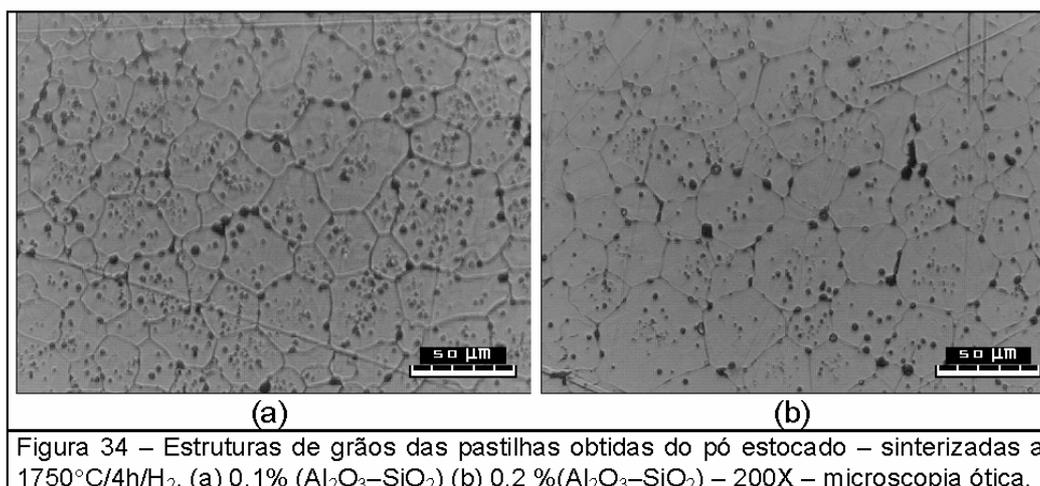


Figura 33 – Distribuição de tamanho de poros das pastilhas sinterizadas a 1750°C/4h/H₂.

A distribuição de tamanho de poros da pastilha sem aditivos sinterizada a 1750°C/4h/H₂ é bimodal, constituída de poros de 0,2 a 32 μm com picos em cerca de 1,1 e 16 μm (Figura 33). A adição de 0,1 e 0,2% de Al₂O₃-SiO₂ provocou uma drástica alteração na distribuição de tamanho dos poros desta pastilha. O pico referente aos poros muito grandes desapareceram e as distribuições de tamanho passaram a ser monomodais, nas faixas de tamanho de 0,11 a 9 μm e 0,45 a 18 μm e picos em 1,4 μm e 2 μm, respectivamente. Note que a distribuição de tamanho de poros da pastilha com 0,2% de Al₂O₃-SiO₂ conserva a tendência de permanecer bimodal, com uma pequena fração de poros acima de 10 μm (Figura 33), confirmando a tendência já observada na pastilha sinterizada a 1700°C/2h/H₂ (Figura 30).



Do ponto de vista das especificações para uso em reatores PWR (ASSIS & SANTOS, 2000; PINHEIRO et al, 1988), a adição de Al₂O₃-SiO₂ melhorou sensivelmente a microestrutura das pastilhas de UO₂ obtidas do pó estocado, viabilizando a obtenção de uma microestrutura de grãos grandes e uniformes e ajustando a distribuição de tamanho dos poros para valores mais próximos dos desejáveis. A Tabela 4 mostra um resumo destas melhorias do ponto de vista da distribuição da porosidade. Nota-se que, de uma forma geral, há uma sensível diminuição da porosidade muito fina (<1 µm), que é danosa para o funcionamento do combustível em serviço; e um aumento da porosidade ideal para a estabilidade do combustível em serviço.

Tabela 4 – Resumo das melhorias em termos da distribuição de porosidade.

PASTILHAS DE UO ₂							
SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H ₂				SINTERIZADAS A 1750°C/4h/H ₂			
Poros	<1 µm ⁽⁴⁾	1 – 5 µm ⁽⁵⁾	>10 µm ⁽⁶⁾	Poros	<1 µm ⁽⁴⁾	1 – 5 µm ⁽⁵⁾	>10 µm ⁽⁶⁾
Pastilha	(%)	(%)	(%)	Pastilha	(%)	(%)	(%)
2950 ⁽¹⁾	~ 46	~ 52	0	2951 ⁽¹⁾	~ 19	~ 30	~ 43
2968 ⁽²⁾	~ 24	~ 71	~ 4	2969 ⁽²⁾	~ 35	~ 63	0
2970 ⁽³⁾	~ 23	~ 68	~ 7	2971 ⁽³⁾	~ 20	~ 68	~ 6

(1) Pó de UO₂ estocado puro – (2) Pó de UO₂ estocado + 0,1% de Al₂O₃-SiO₂ – (3) Pó de UO₂ estocado + 0,2% de Al₂O₃-SiO₂ – (4) Danosa para o funcionamento do combustível, pois é consumida rapidamente. – (5) Ideal para a estabilidade do combustível em serviço. (6) Úteis para a prevenção da interação do revestimento com o combustível (PCI – Pellet-Cladding Interaction), desde que não ultrapasse 20% da porosidade total.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As pastilhas obtidas de pó de UO_2 fresco e estocado

Conforme foi apresentado na seção 5.1, a decomposição do TCAU por calcinação seguida de redução resultou em um pó de UO_2 (pó fresco) com mais baixa energia de superfície e possivelmente com maior resistência mecânica que o pó de UO_2 obtido por redução direta (pó referência). Em seguida, a estocagem do pó fresco resultou em um pó de UO_2 (pó estocado) cujas propriedades foram novamente modificadas devido principalmente à oxidação das suas partículas durante o período de estocagem. Nota-se que, embora tenha havido aumento da área superficial do pó após a estocagem de 2,88 para 3,85 m^2/g , o valor alcançado permanece abaixo daquele valor determinado para o pó referência (4,66 m^2/g). Estas diferenças de área superficial em si podem parecer pequenas, mas os impactos do processo de oxidação destas partículas sobre outras propriedades e as suas conseqüências do ponto de vista da obtenção de pastilhas sinterizadas, podem ter sido potencializadas. O aspecto morfológico das partículas desses pós sugere que esta possibilidade é real (Figuras 2b e 2d). A presença de partículas quebradas no pó estocado (Figura 2d) sugere, por exemplo, que o processo de oxidação durante a estocagem pode ter ocorrido sob tensão. Embora isto não tenha sido determinado, é uma situação plausível devido ao histórico de processamento deste material, e deve ser considerada na análise dos resultados obtidos.

Segundo Onoda & Toner (1986) as partículas dos pós podem ser constituídas de gerações múltiplas de aglomerados ligados entre si por diversos tipos de ligação. Dependendo de como são construídas estas gerações de aglomerados, diferentes propriedades, como a densidade por exemplo, podem ser atribuídas às partículas destes pós nos processamentos subseqüentes. Neste contexto, Assis (1996, p. 84-90) realizou estudos envolvendo microesferas de urânio e mostrou que a calcinação ao ar é um processamento capaz de modificar consideravelmente a densidade, e conseqüentemente, a resistência mecânica de microesferas de UO_2 , com impacto direto sobre as propriedades das pastilhas obtidas a partir dessas microesferas. Nestes estudos foi constatado que a área

superficial das microesferas decresce enquanto a sua densidade cresce com o aumento da temperatura de calcinação. Assim, embora os valores de densidade dos pós envolvidos no presente estudo não tenham sido determinados, pode-se inferir que o pó fresco possui maior densidade que o pó referência. Da mesma forma que um determinado processamento do pó atribui propriedades às suas partículas, o processo de oxidação das partículas desse pó (já discutido anteriormente) pode também modificar as propriedades atribuídas a elas. Então, pode-se inferir que o pó estocado sofreu um processo de perda de densidade com relação ao pó fresco, mas a sua densidade é superior à do pó referência.

Song et al. (2000a) estudaram e discutiram o efeito da presença de partículas moídas de um pó de UO_2 ex-AUC neste mesmo pó e concluíram que a adição das partículas menores ao pó original aumentou o número de coordenação das partículas na pastilha à verde, melhorando a sua sinterabilidade, principalmente pela diminuição da porosidade mais grossa. Este é um outro aspecto a ser considerado em nossos estudos, pois a presença das partículas menores no pó estocado (Figura 2d) pode ter afetado o fator de empacotamento dessas partículas nas pastilhas verde e, conseqüentemente a sua densificação e evolução microestrutural durante o processo de sinterização.

Por fim, é importante lembrar que estes aspectos são importantes não só do ponto de vista do empacotamento das partículas do pó durante a prensagem mas também do ponto de vista das estruturas de defeitos introduzidas na superfície e na rede cristalina dessas partículas, tanto devido aos processos envolvidos na fabricação quanto devido aos processos de degradação ocorridos durante a estocagem.

Com base nas diferenças entre os pós fresco e estocado, e nos argumentos acima pode-se assumir que:

- a) as pastilhas verde do pó fresco possuem, predominantemente, poros grandes e baixa energia de superfície, e
- b) as pastilhas verde do pó estocado permaneceu com uma fração menor, mas ainda predominante, de poros grandes, uma fração de

poros muito pequenos e energia de superfície mais alta que a pastilha de pó fresco.

Durante o ciclo de sinterização $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ a pastilha obtida do pó fresco atingiu ~95% DT apesar de ter partido de um valor de densidade verde mais baixo (56,93% DT), enquanto a pastilha obtida do pó estocado não foi além desta densidade mesmo tendo partido de um valor de densidade verde mais alto (57,62% DT). Isto pode ser explicado pela maior energia de superfície da pastilha obtida do pó estocado, onde é presumido o predomínio do mecanismo de difusão em superfície, que não promove densificação, em uma extensão maior do ciclo de sinterização.

A presença de partículas menores e o predomínio do mecanismo de difusão em superfície podem explicar também o menor tamanho de poros (Figuras 13 e 21) e grãos (Figuras 10 e 19) das pastilhas obtidas do pó estocado com relação às pastilhas obtidas do pó fresco. A presença da fração de partículas muito pequenas no pó estocado (Figura 2d) é capaz de promover o aumento do fator de empacotamento das partículas do pó nas pastilhas verde, diminuindo a sua porosidade, inserindo porém, uma fração volumétrica de poros muito pequenos na pastilha à verde, assim como foi constatado no trabalho realizado por Song et al. (2000a). Outra característica da pastilha à verde obtida deste pó é a maior energia de superfície a ser consumida durante a sinterização. Se por um lado o menor tamanho de partícula do pó estocado promoveu uma queda da porosidade da pastilha obtida, por outro lado houve uma diminuição no tamanho médio dos poros que constituem esta porosidade. Assim, durante a sinterização da pastilha obtida deste pó, deve ter havido contribuição tanto do tamanho inicial dos seus poros quanto da sua maior energia de superfície, favorecendo o predomínio do mecanismo de difusão em superfície em grande parte do ciclo de sinterização, retardando a densificação e crescimento de grãos das pastilhas. O mesmo deve ter ocorrido durante o ciclo de sinterização $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, em que a energia de superfície pode ter promovido um atraso no processo de crescimento dos poros e dos grãos, revelando uma maior fração de poros (Figuras 16 e 22) e grãos (Figuras 11 e 20) mais finos na pastilha obtida do pó estocado.

Na sinterização a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ tanto a pastilha obtida do pó fresco quanto a pastilha obtida do pó estocado atingiram densidade de cerca de 95% DT, porém com tamanho médio de grãos de 8,73 e 3,51 μm , respectivamente. Da mesma forma, na sinterização a $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ o crescimento de grãos na pastilha obtida do pó fresco foi maior que na pastilha obtida do pó estocado (34,16 e 20,50 μm , respectivamente). Neste caso no entanto, a densidade da pastilha obtida do pó fresco foi menor que a densidade da pastilha obtida do pó estocado (95,34% e 96,23% DT, respectivamente). A densificação e o crescimento de grãos ocorrem simultaneamente durante a sinterização e são concorrentes, pois dependem dos mesmos mecanismos de difusão. Balakrishna et al. (2001) estabeleceram uma temperatura de transição entre os regimes de densificação e engrossamento da microestrutura de pastilhas de UO_2 . Eles mostraram que o engrossamento da microestrutura das pastilhas sinterizadas pode ser favorecido pelo tempo de permanência das pastilhas verde em temperaturas baixas, onde a difusão em superfície favorece o engrossamento das partículas, eliminando a energia de superfície das mesmas. Segundo eles a permanência das pastilhas por mais tempo em baixas temperaturas promove o consumo da energia de superfície das pastilhas e favorece o engrossamento da microestrutura em detrimento da densificação dessas pastilhas. Com base nesses resultados, pode-se inferir que a inibição do crescimento de grãos nas pastilhas obtidas do pó estocado ocorreu devido ao predomínio do mecanismo de difusão em superfície em uma grande parte dos ciclos de sinterização. Ao contrário, o crescimento de grãos nas pastilhas obtidas do pó fresco, que possui mais baixa energia de superfície, não é inibido porque o mecanismo de difusão em superfície não é predominante. Note que ao serem submetidas ao segundo ciclo de sinterização a $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ houve um aumento de densidade de apenas 0,32% DT com relação à sinterização a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ nas pastilhas obtidas do pó fresco. Este resultado também está de acordo com os resultados obtidos por Balakrishna et al. (2001). Eles mostraram que, em pastilhas de UO_2 sinterizadas e ressinterizadas nas mesmas condições, uma vez fixado o engrossamento da microestrutura, não há densificação adicional devido à ressinterização. No presente trabalho, a pequena densificação adicional após o segundo ciclo de sinterização ($1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$) da pastilha obtida do pó

fresco pode ser explicada pelo fato de que os valores de temperatura e tempo de sinterização no segundo ciclo foram superiores aos utilizados na sinterização.

A pastilha obtida do pó fresco exibiu uma ampla distribuição de tamanho de poros (Figura 13) após o primeiro ciclo de sinterização ($1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$). Segundo Randall (1996, p. 155-161) as distribuições de tamanho de poros amplas são típicas de pós cujas partículas se aglomeraram devido a um determinado tratamento, como por exemplo, o coalescimento das partículas devido à calcinação. Ele mostrou um modelo muito parecido com aquele proposto por Onoda & Toner (1986) e assumido pelo autor dessa tese, em que as pastilhas verde obtidas deste tipo de pó possuem uma larga faixa de tamanho de poros em função da presença na pastilha à verde de “gerações múltiplas de aglomerados”. Assim, durante a sinterização das pastilhas obtidas deste pó, os poros entre partículas cresceram enquanto os poros dentro das partículas diminuíram ou desapareceram. Na pastilha obtida do pó fresco e sinterizada a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ a porosidade está distribuída entre 0,1 e 20 μm . Após a sinterização $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ a porosidade passou a situar-se entre 0,6 e 25 μm , tendo ocorrido uma pequena densificação adicional; ou seja, houve eliminação da porosidade da pastilha e simultâneo crescimento do tamanho de poros. Estes resultados (Figuras 7, 13 e 16) estão de acordo com a evolução da estrutura de poros descrita por Randall (1996, p. 155-161) em que os poros permanecem preferencialmente juntos aos contornos de grãos e crescem junto com os grãos. Neste caso tanto os grãos quanto os poros maiores crescem às custas dos menores havendo eliminação simultânea de interfaces sólido-gás e sólido-sólido e o conseqüente aumento da densidade e crescimento de grãos e poros.

A pastilha obtida do pó estocado, ao contrário daquela obtida do pó fresco, exibiu uma distribuição de tamanho de poros monomodal e estreita após sinterização a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ com poros entre 0,1 e 7,5 μm (Figura 25). Note que os poros desta pastilha são bem menores que aqueles encontrados na pastilha obtida do pó fresco e sinterizada nestas mesmas condições. No entanto, ao ser sinterizada a $1750^{\circ}\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ a distribuição de tamanho de poros obtida do pó estocado tornou-se bimodal e deslocou-se para a direita, com picos em $\sim 1,2$ e ~ 15 μm (Figura 26). Os poros desta pastilha, embora tenham crescido, são menores

que os encontrados na pastilha obtida do pó fresco sinterizadas nestas mesmas condições. A densificação e o crescimento de grãos e poros também ocorreram simultaneamente na pastilha obtida do pó estocado; porém, conforme já foi discutido anteriormente, a maior energia de superfície das pastilhas obtidas do pó estocado estabeleceu o predomínio do mecanismo de difusão em superfície durante uma grande parte dos ciclos de sinterização destas pastilhas e retardaram a sua densificação e o crescimento de seus grãos e poros.

No presente trabalho os grãos cresceram do centro para a borda da pastilha, ou seja, o crescimento de grãos não foi isotrópico, exceto na pastilha obtida do pó estocado e sinterizada a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ (Figuras 21 e 22), na pastilha obtida no teste de sinterização (Figura 6) e nas pastilhas com adição de alumina e sílica. Crescimento de grãos do centro para a borda de pastilhas de UO_2 foi também reportado nos estudos realizados por Zawidzki et al. (1984). Eles obtiveram pastilhas de UO_2 com microestrutura de grãos similares à microestrutura das pastilhas obtidas no presente trabalho e atribuíram o desenvolvimento dessa microestrutura à presença de enxofre. Balakrishina et al. (2001) reportaram ter encontrado estas mesmas características em algumas pastilhas de UO_2 utilizadas em seus estudos. Segundo eles as prováveis explicações para este comportamento seriam: a presença de impurezas voláteis, gradientes térmicos ou diferentes tamanhos de partículas. Tanto Zawidzki et al. (1984) quanto Balakrishina et al. (2001) atribuíram esta microestrutura à presença de impurezas e relataram que o problema desapareceu com a adoção de uma taxa de aquecimento lenta no processo de sinterização.

No presente trabalho, no entanto, a presença de gradientes térmicos na pastilha não parece fazer sentido, uma vez que o tamanho das amostras, os equipamentos e as condições de processamento utilizadas são aquelas consideradas usuais sem que este tipo de microestrutura fosse obtida, como por exemplo, a microestrutura mostrada na figura 6.

A presença de impurezas voláteis e de partículas de diferentes tamanhos são possibilidades a serem consideradas no caso das pastilhas obtidas no presente trabalho, pois, o processo de calcinação do TCAU foi realizado de uma só vez em uma bandeja de inonel. Embora o pó tenha sido revolvido com o

auxílio de uma haste durante a calcinação, a homogeneização pode não ter sido suficiente, sendo possível tanto o aprisionamento de resíduos de decomposição do carbonato nas partículas do pó quanto no coalescimento extremamente diferenciado de uma fração das suas partículas. Estudos realizados por Assis (1996) mostraram que há uma forte influência do processo de calcinação sobre as propriedades das partículas das microesferas enquanto o processo de redução praticamente não exerce qualquer influência sobre as propriedades das mesmas. Em outro estudo Assis (1986) mostrou que a calcinação de microesferas em bandejas pode promover a estratificação das propriedades (como por exemplo a densidade das partículas, e agregados e aglomerados de partículas do pó) e dos teores residuais de impurezas (como o carbono, por exemplo), com a espessura da camada de microesferas. Infere-se, portanto, que o mesmo pode ter ocorrido com as partículas do pó utilizado no presente trabalho.

A hipótese de que algumas partículas do pó (extremamente coalescidas) tenham funcionado como sementes, e tenham promovido o crescimento de grãos na pastilha durante a sinterização também é pouco provável, pois a homogeneização a qual o pó foi submetida não permitiria que a nucleação ocorresse preferencialmente no centro da pastilha.

Portanto, a hipótese de que o pó de U_3O_8 , obtido após a calcinação, poderia ter resíduos de carbonato aprisionados nas suas partículas, alterando a pressão de oxigênio na região central da pastilha parece ser mais plausível. O ponto fraco desta hipótese reside no fato de que a redução do pó de U_3O_8 a UO_2 foi feita em pequenas bateladas em câmara rotativa que, segundo Keni et al. (1994), é considerado um dos procedimentos efetivos na decomposição e eliminação dos resíduos de decomposição do TCAU. Porém, eles não consideraram a redução de um pó com impurezas já aprisionadas em partículas coalescidas pelo processo de calcinação das partículas do pó.

O crescimento de grãos do centro para a borda das pastilhas de UO_2 puro (sem adição de alumina e sílica) não ocorreu nem na pastilha obtida do pó estocado (Figura 21) nem na pastilha obtida no teste de sinterização (Figura 6), ambas sinterizadas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$. No caso da pastilha obtida do pó estocado parece claro que, devido à alta energia de superfície da pastilha obtida do pó

estocado, houve o predomínio do mecanismo de difusão em superfície durante o ciclo de sinterização $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$, impedindo o crescimento de grãos nesta pastilha. Este resultado está de acordo com os resultados de Balakrishina et al. (2001) que estabeleceu uma temperatura de transição entre os regimes de densificação e crescimento de grãos com base no consumo da energia de superfície do material em baixas temperaturas para privilegiar o engrossamento da microestrutura. No entanto, este não é o caso da pastilha obtida no teste de sinterização que, por ter sido obtida do pó fresco, não possui alta energia de superfície, havendo uma expectativa de que a sua microestrutura fosse como as demais obtidas do pó fresco e sinterizada a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ (Figura 9). Neste caso, a obtenção de uma microestrutura de grãos homogênea também pode estar associada à eficiência do sistema de eliminar as impurezas em baixas temperaturas.

De fato, nos estudos feitos por Balakrishina et al. (2001) e Zawidiski et al. (1986), a presença de impurezas não é a única condição para se obter pastilhas com grãos grandes no centro e grãos pequenos na borda. Parâmetros como a velocidade de aquecimento do forno, o fluxo de gás nas pastilhas, o teor inicial de impurezas e outros são considerados em conjunto. Por exemplo, Balakrishina et al. (2001) constataram que, mantido constante o fluxo de gás, o aumento da quantidade de pastilhas no forno de sinterização pode causar dificuldades na remoção de impurezas e umidade pela atmosfera. Como consequência, sinterização ativada pode ocorrer em temperaturas tão baixas quanto 1200°C . Esta, portanto, parece ser a explicação mais plausível para as diferentes microestruturas de grãos das pastilhas obtidas do pó fresco no teste de sinterização, onde apenas 5 pastilhas foram carregadas, e das pastilhas obtidas do pó fresco na sinterização de pastilhas com e sem sementes, onde foram carregadas 39 pastilhas, tendo as demais condições, inclusive o fluxo de gás, mantidas constantes. No entanto, embora as argumentações acima sejam plausíveis, testes específicos seriam necessários para atribuir este crescimento anisotrópico dos grãos nas pastilhas, de forma incontestável, à presença de impurezas voláteis.

As pastilhas obtidas com adição de sementes

A adição de 1% em peso de sementes à pastilha obtida do pó fresco e sinterizada a 1700°C/2h/H₂ promoveu um pequeno aumento da sua densidade e do seu tamanho de grãos; no entanto, os teores mais altos (3 e 5% em peso) provocaram queda tanto da densidade quanto do tamanho grãos destas pastilhas (Figuras 7 e 8). Após submissão ao segundo ciclo de sinterização, a 1750°C/4h/H₂, os valores de densidade das pastilhas semeadas aumentou com relação à pastilha sem sementes, alinhando-se numa estreita faixa de densidade (~95,5% DT), independente do teor e do tamanho das sementes. Porém, a mesma tendência de evolução do tamanho de grãos com o teor e tamanho das sementes, já verificada nas pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂, foi mantida após a submissão das pastilhas ao segundo ciclo de sinterização; ou seja, aumento do tamanho de grãos nas pastilhas com adição de 1% de sementes e queda nas pastilhas com adição de 3 e 5% de sementes. Nas pastilhas obtidas do pó estocado, que receberam adições de até 2% em peso de sementes, não houve densificação ou crescimento adicional de grãos devido ao semeamento em nenhuma das duas condições de sinterização (1700°C/2h/H₂ e 1750°C/4h/H₂), independente do teor de sementes (Figuras 17 e 18). Estes resultados indicam que as sementes obtidas e utilizadas no presente trabalho não possuem os atributos necessários para atuar como núcleos capazes de promover o crescimento de grãos, mas como partículas muito densas dessa mesma fase, atuando como fases inertes dispersas no pó. Assim sendo, a análise dos resultados do presente trabalho pode ser feita à luz dos parâmetros que governam a sinterização de pós misturados, onde o pó (pó fresco ou pó estocado) é definido como a matriz e as sementes são definidas como fase inerte. Segundo Randall (1996, p. 178-179), nesta situação pode ocorrer sinterização diferenciada entre a fase mais densa (sementes) e a fase menos densa (pó ou matriz), com possível aparecimento de trincas na matriz. Esta, denominada sinterização local (próximo das sementes), retarda a densificação total, principalmente devido ao aparecimento dessas trincas. Assim, os fatores físicos que envolvem a estrutura do pó (tamanho, forma, composição, homogeneidade e densidade das partículas) governam o empacotamento das partículas na pastilha à verde, ou seja, governam

a densidade verde, e os fatores químicos governam os fenômenos envolvidos na sinterização de pós mistos. Ainda segundo Randall (1996, p. 181), a combinação da melhora do empacotamento das partículas (fatores físicos) e a degradação da sinterização resulta em variabilidade da densificação. De fato, a densidade verde das pastilhas obtidas no presente trabalho aumentaram com o teor de sementes (ANEXOS II, IX e X), o que se deve à melhora do empacotamento das partículas. Note que a adição de 1% de sementes aumentou a densidade verde das pastilhas obtidas do pó fresco cerca de 0,91% DT com relação às pastilhas sem sementes (ANEXO II), enquanto as adições de 3 e 5% em peso de sementes aumentaram cerca de 1,05 e 1,38 DT, respectivamente. Esta grande melhora do empacotamento devido à adição de 1% de sementes parece ter sido o fator responsável pelo aumento da densidade das pastilhas sinterizadas a 1700°C/2h/H₂ (primeiro ciclo) e novamente sinterizadas 1750°C/4h/H₂ (segundo ciclo). No entanto, embora o empacotamento das partículas na pastilha à verde tenha aumentado ainda mais com as adições de 3 e 5% de sementes, este aumento do teor de sementes parece ter sido também responsável por degradar a densificação das pastilhas obtidas do pó fresco e sinterizadas a 1700°C/2h/H₂. Segundo Randall (1996, p. 184-192) esta degradação geralmente ocorre em sinterizações cujas temperaturas não foram suficientemente altas ou tempos que não foram suficientemente longos. Como consequência, o crescimento de grãos também foi comprometido nas pastilhas com estes teores de sementes, pois tanto a densificação quanto o crescimento de grãos ocorrem através dos mesmos mecanismos de difusão. Ainda segundo Randall (1996, p. 200) o grau de homogeneização deste sistema varia proporcionalmente à difusividade em volume (D_V). Isto pode explicar porque a densificação é mais homogênea em pastilhas sinterizadas a 1750°C/4h/H₂, em que provavelmente o mecanismo de difusão em volume é predominante. Naturalmente, como a densificação (eliminação de interfaces sólido-gás) e o crescimento de grãos (eliminação de interfaces sólido-sólido) concorrem pelos mesmos mecanismos de difusão, por requerer menor energia de ativação, a densificação ocorre primeiro. Isto também pode explicar porque o aumento da temperatura em 50°C e do tempo em 2 horas foi suficiente para recuperar a degradação da densidade sinterizada das pastilhas, mas não foi

suficiente para igualar as microestruturas de grãos das pastilhas com diferentes teores de sementes. Note que isto é plausível, pois o tamanho médio de grãos das pastilhas decresce com o aumento do teor de sementes, conforme já foi mostrado nas figuras 11 e 12.

A densidade sinterizada e as estruturas de grãos e poros das pastilhas obtidas do pó estocado mantêm-se praticamente constantes com adição de até 2% em peso de sementes. Isto se deve ao fato de que a adição de sementes a este pó praticamente não alterou o empacotamento das partículas nas pastilhas verde (ANEXOS IX e X). A variação máxima da densidade verde devido à adição de sementes foi apenas de 0,46% DT. Por outro lado, a degradação da densificação pela presença das sementes também parece ter sido minimizada. Note que, assim como ocorreu com as pastilhas obtidas do pó fresco, a degradação da densificação das pastilhas obtidas do pó estocado ocorreu mais fortemente nas pastilhas sinterizadas a $1700^{\circ}\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$, embora tenha sido minimizada nas pastilhas obtidas do pó estocado. Embora a atenuação da influência do fator de empacotamento e da degradação da densificação seja uma realidade também para as pastilhas obtidas do pó estocado, a minimização dos efeitos da adição de sementes ao pó estocado pode ter sido influenciada principalmente pela maior energia de superfície deste pó, conforme já foi discutido anteriormente.

Wood e Perkins (1996), Kumar et al. (2000) e Song et al. (2003) utilizaram a técnica do semeamento isoestrutural para crescer grãos em pastilhas combustíveis. Seus resultados convergem para o fato de que as sementes atuam como núcleos que privilegiam o crescimento de grãos em detrimento da densificação, e cuja força propulsora é a curvatura dos contornos de grãos destes núcleos (sementes) adicionados ao pó. Este não parece ser o caso das sementes obtidas e utilizadas no presente trabalho, pois são partículas muito porosas, e provavelmente, constituídas de vários grãos. O aspecto prismático (Figura 9) ou aglomerado de partículas muito pequenas (Figura 10) não estão de acordo com aquelas sementes descritas pelos pesquisadores acima citados, que são capazes de crescer às custas das partículas do pó. Portanto, com base na análise feita nos parágrafos acima e nos resultados obtidos pelos pesquisadores acima citados, as

sementes obtidas no presente trabalho devem ser consideradas como fases sólidas adicionadas ao pó de UO_2 , cujas propriedades não são apropriadas para serem utilizadas como núcleos capazes de crescer às custas das partículas do pó (matriz) durante o processo de sinterização.

As pastilhas obtidas com adição de alumina e sílica

As mudanças morfológicas associadas à oxidação das partículas do pó fresco (Figura 2a) durante a estocagem, resultando no pó estocado (Figuras 2b e 2d), ganharam muita importância devido ao ganho de energia de superfície, caracterizado pelo aumento da área superficial do pó estocado ($3,85 \text{ m}^2/\text{g}$) com relação ao pó fresco ($2,88 \text{ m}^2/\text{g}$). Estas interfaces requerem menor valor de energia de ativação para serem eliminadas e favorecem o predomínio do mecanismo de difusão em superfície nos primeiros estágios de sinterização, que não promovem a densificação e podem influenciar a evolução microestrutural de grãos e poros (RANDALL 1996 p. 86-88; KINGERY et al., 1975 p. 250-257).

Como já foi visto, o ganho de energia de superfície do pó estocado produziu impactos diferentes na densificação e no crescimento de grãos das pastilhas obtidas a partir dele em sinterizações a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$. Ao contrário, as pastilhas com adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ possuem distribuição de tamanho de grãos estreitas, caracterizando estruturas de grãos mais uniformes e homogêneas, com pequena dispersão em torno do tamanho médio de grãos, independentemente do ciclo de sinterização a que foram submetidas.

Com respeito às pastilhas de UO_2 com aditivos, o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ forma um eutético entre mulita e cristobalita em cerca de 1587°C , contendo cerca de 95% em mol de SiO_2 (KINGERY et al., 1975 p. 304-307). Neste trabalho, as pastilhas de UO_2 com adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresentam sinais típicos de que houve sinterização em presença de fase líquida, desde que tanto a densificação quanto o tamanho e a forma dos grãos e poros foram profundamente alterados. No entanto, o sinal mais claro de que houve sinterização em presença de fase líquida é o contraste entre as microestruturas das pastilhas sinterizadas a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ com e sem adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figuras 23 e 34). A microestrutura heterogênea da pastilha de UO_2 puro foi atribuída a diferentes pressões de

oxigênio na atmosfera de sinterização em diferentes regiões da pastilha. Isto ocorre porque o aumento da pressão de oxigênio promove o aumento da concentração de defeitos na rede cristalina do UO_2 (defeitos de Schotky) aumentando a difusividade dos íons na mesma. Nas pastilhas com adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, após a formação da fase líquida, esta molha a superfície dos cristais de UO_2 e a interface sólido-gás passa a ser desconsiderada, em seu lugar aparece a interface líquido-vapor (poros), que passa a ser a força motriz que atua no sistema (KINGERY, 1959).

Até que os aditivos se fundam, a sinterização das pastilhas com aditivos ocorre normalmente como se fosse sinterização de partículas de UO_2 em hidrogênio. Baseado na microestrutura de grãos da pastilha sem aditivos, sinterizada a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ (Figuras 19 e 21), pode-se assumir que a presença da fase líquida ocorreu quando a microestrutura de grãos da pastilha era homogênea e constituída de grãos muito pequenos (bem menores que $3,5\ \mu\text{m}$). A partir deste ponto, ou seja, a partir de uma microestrutura ainda homogênea, os mecanismos de densificação e crescimento de grãos mudaram, prevalecendo os mecanismos típicos da sinterização em presença de fase líquida, quais sejam: rearranjo no estágio inicial, solução-reprecipitação no estágio intermediário e difusão em estado sólido no estágio final de sinterização.

O mecanismo de solução-reprecipitação, responsável pelo crescimento dos grãos da pastilha no segundo estágio, promove um rápido crescimento dos grãos maiores às custas dos menores, até o desaparecimento dos menores (envelhecimento de Ostwald). Este processo, baseado na dissolução das partículas pequenas, difusão dos íons na fase líquida e reprecipitação destes íons na superfície das partículas maiores é um processo mais rápido que os processos de difusão em fase sólida (RANDALL, 1996, p. 226-231; KINGERY, 1959). Portanto, as microestruturas homogêneas de grãos das pastilhas com adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e sinterizadas tanto a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ quanto a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ neste caso só podem ser explicadas pela presença da fase líquida que eliminou as interfaces sólido-gás e as diferentes condições de sinterização provenientes das mesmas, que supostamente são responsáveis pelo aparecimento da microestrutura heterogênea de grãos obtida na pastilha de UO_2 puro sinterizada a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$.

A adição de 0,1% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ promoveu aumento de densidade da pastilha nos dois ciclos de sinterização. No entanto, o aumento da adição de 0,1% para 0,2% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ provocou queda da densidade final das pastilhas independentemente do ciclo de sinterização. Esta menor densificação pode estar associada ao aumento dos poros, devido ao aprisionamento de gases, resultantes da volatilização de uma parte dos aditivos, nos poros destas pastilhas. Segundo Randall (1996 p. 231) este retrocesso no processo de densificação é atribuído a um estágio final de sinterização muito longo. De fato, esta é uma situação possível no caso dessas pastilhas, pois, as distribuições de tamanho de poros das pastilhas sinterizadas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ são quase superpostas (Figura 30). Porém, há uma pequena projeção da curva da pastilha com 0,2% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para a direita, o que caracteriza um pequeno aumento do tamanho da porosidade; além disso, este aumento do tamanho da porosidade ficou mais evidenciado nas pastilhas sinterizadas a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ (Figura 33), que por ser um ciclo mais longo, certamente o terceiro estágio de sinterização foi mais longo. Matsuda et al. (1996) também sinterizaram pastilhas de UO_2 dopadas com até 0,6% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ e registraram quedas crescentes de densidade em pastilhas de UO_2 com aumento do teor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, que eles também atribuíram à volatilização destes aditivos nas condições em que os experimentos foram realizados.

Segundo Randall (1996 p. 231) o processo de solução-reprecipitação é um processo mais rápido que os processos de difusão em fase sólida. Isto explica o posicionamento mais à direita das curvas de distribuição de tamanho de grãos das pastilhas com aditivos sinterizadas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$, com relação à pastilha de UO_2 puro sinterizada nestas mesmas condições (Figura 29). Além disso, a alta energia de superfície da pastilha de UO_2 puro, privilegiando o mecanismo de difusão em superfície, inibiu o crescimento de grãos nestas pastilhas. Estes dois fatos podem ter sido responsáveis pela potencialização da diferença de capacidade de crescer grãos das pastilhas com e sem adição de alumina e sílica.

No caso do ciclo de sinterização $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ ocorre o contrário, pois, a despeito da alta energia de superfície da pastilha de UO_2 puro, a curva de distribuição de tamanho de grãos desta pastilha está posicionada mais à direita

das curvas de distribuição de tamanho de grãos das pastilhas com adição de alumina e sílica. Isto ocorreu, provavelmente, devido à presença de impurezas voláteis na pastilha de UO_2 puro, já discutida anteriormente, e conseqüentemente, à maior pressão de oxigênio na região central desta pastilha. Note que, a rigor, apenas uma pequena parte da curva de distribuição de tamanho de grãos da pastilha de UO_2 puro, a qual representa os grãos muito grandes do centro da pastilha, projeta-se à frente das curvas de distribuição de tamanho de grãos das pastilhas com adição de alumina e sílica (Figura 32). A estreita distribuição de tamanho de grãos das pastilhas com adição de alumina e sílica se deve à substituição da interface sólido-gás pela interface sólido-líquido citada por Kingery (1959), que anula a ação das diferentes pressões de oxigênio no centro e na borda da pastilha. Este fato reforça a hipótese de que a presença de impurezas voláteis pode ter alterado a pressão de oxigênio da atmosfera de sinterização no centro das pastilhas de UO_2 sem adição de alumina e sílica e de que realmente ocorreu a sinterização em presença de fase líquida nas pastilhas com adição de alumina e sílica.

As distribuições de tamanho de grãos das pastilhas com aditivos sinterizadas a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ posicionaram-se bem mais à direita das curvas referentes às pastilhas sinterizadas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e mantiveram-se estreitas, indicando que as características de homogeneidade microestrutural foram mantidas apesar do ciclo mais drástico (Figuras 29 e 32). Em ambos os ciclos de sinterização, as curvas de distribuição de tamanho de grãos das pastilhas com 0,2% de aditivos estão posicionadas apenas ligeiramente à direita das curvas de distribuição tamanho de grãos das pastilhas com 0,1% de aditivos, independente do ciclo de sinterização. Isto significa que o crescimento dos grãos não foi muito diferenciado nos dois teores utilizados. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Matsuda et al. (1996). Eles mostraram que uma pequena quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\sim 0,04\%$ em peso) foi suficiente para crescer grãos nas pastilhas de UO_2 e que teores acima disto levaram à supressão da densidade e apenas a um pequeno crescimento adicional dos grãos. Os nossos resultados mostraram maior densificação com a adição de 0,1% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e menor densificação quando o teor foi aumentado para 0,2% em peso, mas nenhum

experimento envolvendo adições entre 0 e 0,1% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi realizado no presente trabalho. Portanto, estudos posteriores deverão ser realizados para averiguar os resultados obtidos por Matsuda et al. (1996) e para a melhor compreensão dos mecanismos de sinterização das pastilhas de UO_2 com a adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

7. CONCLUSÕES

Estudos envolvendo o crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 sinterizadas a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ e a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, obtidas via processo TCAU, foram realizados através da modificação da atividade do pó de UO_2 , da adição de diferentes teores de sementes, e da adição de diferentes teores de alumina e sílica.

Com respeito à modificação da atividade do pó pode ser concluído que:

1) A introdução da etapa de calcinação a $600^\circ\text{C}/20\text{h}/\text{ar}$ na decomposição do TCAU promoveu uma eliminação das interfaces sólido-gás, e como conseqüência, uma queda do fator de empacotamento das partículas e da atividade de superfície da pastilha à verde obtida do pó fresco. Os principais impactos observados foram:

- sinterizando a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ foi requerida uma pressão de compactação igual a 600 MPa para a obtenção de uma pastilha com a densidade de 95% DT, cujo tamanho médio de grãos foi de $8,5 \mu\text{m}$;
- sinterizando a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, a pastilha já sinterizada a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ teve um acréscimo de apenas 0,32% DT na sua densidade, mas o tamanho médio dos seus grãos praticamente quadruplicou ($34,16 \mu\text{m}$);
- em ambos os casos houve crescimento simultâneo de grãos e poros, com os poros ocupando preferencialmente posições junto aos contornos de grãos.

2) A estocagem do pó de UO_2 por um ano resultou na oxidação das camadas mais externas das suas partículas, o que promoveu a criação de interfaces sólido-gás nas mesmas. Como conseqüência, houve um aumento do fator de empacotamento e da atividade de superfície das partículas na pastilha à verde obtida do pó estocado. Os principais impactos observados foram:

- sinterizando a $1700^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$ foi requerida uma pressão de compactação igual a 600 MPa na obtenção de uma pastilha com a densidade de cerca de 95% DT, cujo tamanho médio de grãos de foi apenas $3,51 \mu\text{m}$;

- sinterizando a 1750°C/4h/H₂ foram obtidas pastilhas com densidade de 96,23% DT e tamanho médio de grãos de 20,50 μm;
- em ambos os casos houve crescimento simultâneo de grãos e poros, com os poros ocupando preferencialmente posições junto aos contornos de grãos.

Portanto, do ponto de vista da modificação da atividade do pó, na sinterização a 1700°C/2h/H₂, a densidade alcançada foi a mesma nas pastilhas obtidas em ambos os pós, porém o crescimento de grãos e poros foi maior na pastilha obtida do pó fresco; na sinterização a 1750°C/4h/H₂ houve maior densificação na pastilha obtida do pó estocado, porém o crescimento de grãos e poros foi maior na pastilha obtida do pó fresco.

O crescimento de grãos do centro para a borda das pastilhas ocorreu, possivelmente, devido à presença de resíduos de decomposição do carbonato, que podem ter aumentado a pressão de oxigênio da atmosfera no centro das pastilhas durante a sinterização.

Com respeito ao crescimento de grãos através da adição de sementes, nas condições ora experimentadas, pode ser concluído que as sementes utilizadas no presente trabalho não possuem os atributos necessários para promover a nucleação e significativo crescimento de grãos em pastilhas de UO₂.

Com respeito ao crescimento de grãos com a adição de alumina e sílica pode ser concluído que:

- Em ambas as condições de sinterização, o uso de 0,1% em peso de Al₂O₃-SiO₂ favoreceu a densificação das pastilhas de UO₂. O aumento deste teor para 0,2% em peso, no entanto, diminuiu a capacidade de densificação das pastilhas, principalmente quando estas foram sinterizadas a 1750°C/4h/H₂.
- Houve crescimento de grãos nas pastilhas de UO₂ tanto com 0,1 quanto com 0,2% em peso de Al₂O₃-SiO₂ (9,6 μm e 11,6 μm, respectivamente) com relação à pastilha sem aditivos (3,51 μm), quando estas foram sinterizadas a 1700°C/2h/H₂. No entanto, quando as pastilhas foram sinterizadas a 1750°C/4h/H₂, o tamanho médio de grãos da pastilha sem aditivos (20,50 μm) e da pastilha com 0,2% de Al₂O₃-SiO₂ (19,8 μm) foram praticamente iguais,

enquanto o tamanho médio de grãos da pastilhas com 0,1% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (16,9 μm) foi bem menor.

- A adição de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ promoveu a densificação e o crescimento de grãos por mecanismos que não são afetados pela diferença de pressão de oxigênio entre o centro e a borda da pastilhas, eliminando possibilidade de uma microestrutura com grãos muito grandes no centro e grãos muito pequenos na borda das pastilha.

Portanto, o fato da pastilha de UO_2 com adição de alumina e sílica, sinterizada a $1750^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$, ter apresentado um tamanho médio de grãos razoavelmente grandes, com grãos e poros homogeneamente distribuídos no seu corpo, torna esta condição mais promissora, dentre as condições testadas, para a obtenção de pastilhas combustíveis de alto desempenho para uso em reatores PWR.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Crescimento das partículas do pó antes da sinterização

Otimização das condições de calcinação do TCAU (tempo e temperatura) e estudo da velocidade e aquecimento das pastilhas durante a sinterização buscando maximizar o crescimento de grãos sem comprometer a densidade e a distribuição de tamanho de poros especificadas para uso em reatores PWR.

Semeamento isoestrutural

Desenvolvimento de sementes de UO_2 monocristalinas capazes de atuar como núcleos promotores de crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 ;

Adição de alumina e sílica

Otimização do teor de alumina e sílica como aditivos para o crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 . Inclusive, devem ser realizados trabalhos envolvendo a adição de alumina e sílica em pós cujas partículas foram submetidas a tratamento de crescimento.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AINSCOUGH, J. B., OLDFIELD, B. W., WARE, J. O. Isothermal grain growth kinetics in sintered UO_2 pellets. *Journal of Nuclear Materials*, v.49, p. 117-128, 1973/74.

AINSCOUGH, J. B., RIGBY, F., OSBORN, S. C. The effect of titania on grain growth and densification of sintered UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v.52, p. 191-203, 1974.

ALLEN, T. *Particle size measurement: surface area and pore size determination*. 5.ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999, 251p, v.2.

AMATO, I., COLOMBO, R. L., PROTTI, A. M. Sintering of UO_2 in carbon dioxide atmosphere. *Nuclear Science and Engineering*, v.16, n.1, p.137-140, 1963a.

AMATO, I., COLOMBO, R. L., PROTTI, A. M. On a case of solarization during steam sintering of UO_2 pellets. *Journal of Nuclear Materials*, v.8, n.2, p.271-272, 1963b.

AMATO, I., COLOMBO. The influence of organic additions on the solarization and grain growth of sintered UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v.11, n.3, p.348-351, 1964.

AMATO, I., COLOMBO, R. L., PROTTI, A. M. Pore growth during solarization of sintered UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v.13, n.2, p.265-267, 1964.

AMATO, I., COLOMBO, R. L., BALZARI, A. P. Grain growth in pure and titania-doped uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, v.18, p.252-260, 1966.

ANDERSON, M. P. et al. Computer simulation of grain growth-I. Kinetics. *Acta Metallurgica*, v.32, n.5, p.783-791, 1984.

ARAUJO, J. A. *Estudo da precipitação contínua de diuranato de amônio para produção de UO_2 cerâmico*. 1971. 113f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1971.

ASSIS, G. *Estudo do grau de heterogeneidade introduzido nas microesferas ex-gel-(Th,U)O₂ durante a calcinação*. Belo Horizonte: NUCLEBRÁS/CDTN, 1986, 21p. (DETS.CN-005/86).

ASSIS, G. *Investigação das condições de controle da sinterabilidade de pastilhas de UO₂ provenientes de microesferas gel*. 1996.105f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte

ASSIS, G.; SANTOS, A. Avaliação da evolução microestrutural de pastilhas de UO₂ obtidas de microesferas contendo fuligem. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DE REATORES, 12 , 2000, Rio de Janeiro, *Anais...*, Rio de Janeiro: ABEN,2000. CD-ROM.

ASSMANN, H. et al. Doping UO₂ with niobia – beneficial or not? *Journal of Nuclear Materials*, v.98, p. 216-220, 1981.

ASSMANN, H., DÖRR, W. Microstructure and density of UO₂ pellets for light water reactors as related to powder properties. In: Vicenzini, P. *Ceramic Powders*. Netherlands: Elsevier, 1983. p. 707-718.

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.

ASSMANN, H., DÖRR, W, PEEHS M. Control of UO₂ microstructure by oxidative sintering. *Journal of Nuclear Materials*, v.140, p. 1-6, 1986.

BAILLY, H., MENESSIER, D., PRUNIER, C. *The nuclear fuel of pressurized water reactors and fast neutron reactors*. Design and behavior. Paris: Lavoisier, 1999, 642 p.

BALAKRISHNA, P. et al. Coarsening-densification transition temperature in sintering of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, v. 297, p. 35-41, 2001.

BANNISTER, M. J. The storage behaviour of uranium dioxide powders – review article. *Journal of Nuclear Materials*, v.26, p. 174-184, 1968.

BELLE, J. *Uranium dioxide: properties and nuclear applications*. Washington: United States Atomic Energy Commission, 1961, 726p.

BOURGEOIS et al. Factors governing microstructure development of Cr₂O₃-doped UO₂ during sintering. *Journal of Nuclear Materials*, v.297, p.313-326, 2001a.

BOURGEOIS et al. Pore migration in UO₂ and grain growth kinetics. *Journal of Nuclear Materials*, v.295, p.73-82, 2001b.

BUSCHINELLI, A. J. A. *Relatório técnico de treinamento na companhias KWU e RBU, República Federal da Alemanha*. Belo Horizonte: Nuclebrás, 1975. (PEC/PFR-018/75).

CHOI, C. S. et al. The influence of AUC powder characteristics on UO₂ pellets. *Journal of Nuclear Materials*, v.153, p.148-155, 1988.

COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models. *Journal of Applied Physics*, v.32, n.5, p.787-792, may 1961a.

COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. II. experimental test of diffusion models in powder compacts. *Journal of Applied Physics*, v.32, n.5, p.793-799, may 1961b.

CORDFUNKE, E. H. P. On the uranates of ammonium-I the ternary system NH₃-UO₃-H₂O. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.24, p.303-307, 1962.

CHRISTIE, G., WILLIAMS, J. The effect of small additions of yttria on the plasticity of uranium oxides at 940°C. *Journal of Nuclear Materials*, v.5, n.1, p.1-4, 1962.

DEBETS, P. C., LOOPSTRA, B. O. On uranates of ammonium-II x ray investigation of the compounds in the system NH₃-UO₃-H₂O. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, v.25, p.945-953, 1963.

DEHAUDT, Ph., BOURGEOIS, L., CHEVREL, H. Activation energy of UO₂ and UO_{2+x} sintering. *Journal of Nuclear Materials*, v.299, p.250-259, 2001.

DEHAUDT, Ph et al. New UO₂ fuel studies. *In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Advances in fuel pellets technology for improved performance at high burnup*. Vienna: IAEA, 1996, p.27-39. (TECDOC-1036).

DIAS et al. *Recycling of nuclear fuel scrap in the fabrication of UO₂ pellets and its influence on irradiation behavior*. Final Report (1993). Belo Horizonte: CNEN, CDTN. (1995). (CDTN-GP-RT-01/93).

DOI, H., ITO, T. Significance of physical state of starting precipitate in growth of uranium dioxide particles. *Journal of Nuclear Materials*, v.11, n.1, p.94-106, 1964.

DURAZZO, M. *Estudo dos mecanismos de bloqueio da sinterização no sistema $UO_2-Gd_2O_3$* . 2001. 180f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

GANGULY, C., BASAK, U. Fabrication of high density UO_2 fuel pellets involving sol-gel microsphere pelletisation and low temperature sintering. *Journal of Nuclear Materials*, v.178, p. 179-183, 1991.

GLASSTONE, S., SESONSKE, A. *Nuclear reactor engineering: reactor design basics*. New York: Chapman & Hall, 1994a, p.1-486, v.1.

GLASSTONE, S., SESONSKE, A. *Nuclear reactor engineering: reactor systems engineering*. New York: Chapman & Hall, 1994b, p.487-852, v.2.

GÜLDNER, R. *Potential of light water reactors for future nuclear power plants*. In WORLD NUCLEAR ASSOCIATION ANNUAL SYMPOSIUM. 2003 London. *Proceedings...* London, 2003.

GÜLDNER, R., BURTAK, F. *Contribution of advanced fuel technologies to improved nuclear power plant operation*. In TWENTY FOURTH ANNUAL INTERNATIONAL SYMPOSIUM 1999. *Proceedings...* London: The Uranium Institute, 1999.

HALL, R. O. A., MORTIMER, M. J. Effect of changes in stoichiometry on the surface energy of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v.137, p.77-80, 1985.

HÄLLDAHL, L., NYGREN, M. Thermal analysis studies of the reactions occurring during the decomposition of ammonium uranyl carbonate in different atmospheres. *Journal of Nuclear Materials*, v.138, p.99-166, 1986.

HARADA, Y. UO_2 sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process. *Journal of Nuclear Materials*, v.245, p.217-223, 1997.

HARADA, Y. Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO_2 pellet. *Journal of Nuclear Materials*, v.238, p.237-243, 1996.

HILLERT, M. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metallurgica*, v.13, p.237-238, 1965.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Technical and economic limits to fuel burnup extension*. Vienna: IAEA, 1999, p.1-4. (TECDOC-1299).

JANOV, J., ALFREDSON, P. G., VILKAITIS, V. K. The influence of precipitations conditions on the properties of ammonium diuranate and uranium dioxide powders. *Journal of Nuclear Materials*, v.44, p.161-164, 1972.

KENI, V. S. et al. *Development of AUC-based process at BARC for production of free-flowing and sinterable UO₂ powder*. Bombay: Bhabha Atomic Research Centre, 1994. (BARC/1994/E/010).

KIM, TAE-JOON et al. Crystallization characteristics of ammonium uranyl carbonate (AUC) in ammonium carbonate solutions. *Journal of Nuclear Materials*, v.209, p.306-314, 1994.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1975, 1032 p.

KINGERY, W. D., FRANÇOIS, B. Grain growth in porous compacts. *Journal of American Ceramic Society*, v.48, n.10, p.546-547, 1965.

KINGERY, W. D. Densification during sintering in the presence of liquid phase. I. Theory. *Journal of Applied Physics*, v.30, n.3, p.301-306, 1959.

KRAFTWERK UNION. *Reatores a água pressurizada para centrais nucleares*. Belo Horizonte: NUCLEBRAS, 1974. 301p. Título original: Druckwasserreaktoren für kernkraftwerke.

KUMAR, A. et al. Higher grain size nuclear fuel pellets. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN POWDER MATERIALS PROCESSING, SPACE, DEFENCE AND INDUSTRIAL SECTORS, 1999, Hynderad, . *Proceedings....* Mumbai: Powder Metallurgy Association of India, 2000. p. 67-69.

KUTTY, T. R. G. et al. Densification behaviour of UO₂ in six different atmospheres. *Journal of Nuclear Materials*, v.305, p.159-168, 2002.

LANGE, F. F. Sinterability of agglomerated powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v.67, n.2, p.83-89, 1984.

LAKE, J. A. The fourth generation of nuclear power. *Progress in Nuclear Energy*, v.40, n.3-4, p.301-307, 2002.

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.

LE ROUX, S. D., VAN TETS, A. The space group determination from a single crystal of a member of the ADU family on a reciprocal lattice explorer. *Journal of Nuclear Materials*, v.119, p.110-115, 1983.

LIDIARD, A. B. Self diffusion of uranium in UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v.19, p.106-108, 1966.

MARAJOFSKY, A., PEREZ, L., CELORA, J. On the dependence of characteristics of powders on the AUC process parameters. *Journal of Nuclear Materials*, v.178, p.143-151, 1991.

MARAJOFSKY, A. On the sintering kinetics in UO_2 . *In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Advances in fuel pellets technology for improved performance at high burnup. Vienna: IAEA, 1996, p.41-48. TECDOC-1036.*

MARSH, G., WOOD, G. A., PERKINS, C. P. Niobia-doped UO_2 fuel manufacturing experience at british nuclear fuels LTD. *In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Advances in fuel pellets technology for improved performance at high burnup. Vienna: IAEA, 1996, p.19-25. (TECDOC-1036).*

MATSUDA, T et al. Characteristics of fuel pellet with additive of Al and Si. *In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Advances in fuel pellets technology for improved performance at high burnup. Vienna: IAEA, 1996, p.9-18. (TECDOC-1036).*

MATZKE, H. On the effect of TiO_2 additions on sintering of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v.20, p.328-331, 1966.

MATZKE, H. Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides UO_{2+x} and $(U,Pu)O_{2\pm x}$. *Journal of Nuclear Materials*, v.114, p.121-135, 1983.

MATZKE, H. J. et al. The surface energy of UO_2 as determined by Hertzian indentation. *Journal of Nuclear Materials*, v. 91, p.205-220, 1980.

MURTY, B. N. et al. Influence of temperature of precipitation on and other powder characteristics of ammonium diuranate. *Nuclear Technology*, v.115, p.167-183, 2001.

NICHOLS, F. A. Theory of grain growth in porous compacts. *Journal of Applied Physics*, v.37, n.13, p.4599-4602, 1966.

OLANDER, D. R. *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*. Department of Nuclear Engineering. Berkeley: University of California, 1976. (TID-26711-P1).

OHAI, D. Technologies for manufacturing UO_2 sintering pellets to fuel burnup extension. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Technical and economic limits to fuel burnup extension. Vienna: IAEA, 1999, p.193-209. (TECDOC-1299).

ONODA, G. Y., TONER, J. Fractal dimensions of model particle packings having multiple generations of agglomerates. *Journal of the American Ceramic Society*, v.69, n.11, p.C-278-C279, 1986.

PAN, Y-M., MA, C-B., HSU, N-N. The conversion of UO_2 via ammonium uranyl carbonate: study of precipitation, chemical variation and powder properties. *Journal of Nuclear Materials*, v.99, p.135-147, 1981.

PELISSIER, G. E., PURDY, S. M., *Stereology and quantitative metallography*. Philadelphia: American Society for testing and materials, 1972, 182p. (ASTM, 504).

PHILIBERT, J. *Atom movements diffusion and mass transport in solids*. Paris: Éditions Les de Physique, 1991. 577p.

PINHEIRO, R. B. et al. *Program of research and development on thorium utilization in pwr's*. Final Report (1979-1988). Belo Horizonte: Nuclebrás, 1988. (CDTN-600/88).

PINTO, L. C. M. *Um analisador microestrutural para o ambiente windows.* , 1996. 160f . Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

PINTO, J. M. A., VICTER, P. A. *Estatística básica.* Belo Horizonte: Universidade FUMEC, 2005.274p. Apostila.

RADFORD, K. C., POPE, J. M. UO₂ fuel pellet microstructure modification through impurity additions. *Journal of Nuclear Materials*, v.116, p.305-313, 1983.

RANDALL, M. G., RABIN, B. H. Enhanced sintering through second additions. *Powder Metallurgy*, v.28, n.1, p.7-12, 1985.

RANDALL, M. G. *Sintering theory and practice.* New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996, 550 p.

SANTOS, L. R. *Unidade piloto de obtenção do tricarbonato de amônio e urânio.* São Paulo.1989, 104f, São Paulo Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

SANTOS, L. R., RIELLA, H. G. Processo para obtenção de tricarbonato de amônio e urânio. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 4, 1992, Rio de Janeiro, *Anais...* Rio de Janeiro: ABEN/FURNAS, 1992. v.1, p.261-263.

SAWBRIDGE, P. T. et al. The irradiation performance of magnesia-doped UO₂ fuel. *Journal of Nuclear Materials*, v.95, p.119-128, 1980.

SAWBRIDGE, P. T., REYNOLDS, G. L., BURTON, B. The creep of UO₂ fuel doped with Nb₂O₃. *Journal of Nuclear Materials*, v.97, p.300-308, 1981.

SENGUPTA et al. Effect of titania addition on hot hardness of UO₂. *Journal of Nuclear Materials*, v.325, p. 141-147, 2004.

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, 1989a.

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, 1989b.

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, 1989c.

SINGH, R. N. Isotermal grain-growth kinetics in sintered pellets. *Journal of Nuclear Materials*, v.64, p.174-178, 1977.

SONG, K. W., CHOO, W. K. Changes in the duplex grain structure of UO_2 with bimodal grain size distribution and irregular grains. *Journal of Nuclear Materials*, v.203, p.122-127, 1993.

SONG, K. W., SOHN, DONG-SEONG, CHOO, W. K. Effects of sintering processes on the duplex grain structure of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v.200, p.41-49, 1993.

SONG, K. W. et al. Sintering of mixed UO_2 and U_3O_8 powder compacts. *Journal of Nuclear Materials*, v.277, p.123-129, 2000a.

SONG, K. W. et al. Reduction of the open porosity of UO_2 through pore structure control. *Journal of Nuclear Materials*, v.279, p.253-258, 2000b.

SONG, K. W. et al. Grain size control of UO_2 pellets by adding heat-treated U_3O_8 particles to UO_2 powder. *Journal of Nuclear Materials*, v.317, p.204-211, 2003.

SROLOVITZ, D. J. et al. Computer simulation of grain growth-II. grain size distribution, topology, and local dynamics. *Acta Metallurgica*, v.32, n.5, p.793-802, 1984.

STUART, W. I., WHATELEY, T. I. Composition and structure of ammonium uranates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.31, p.1639-1647, 1969.

TÜMMLER, F., THOMMA, W. The sintering process. *Metallurgical Reviews*, v.12, n.1, p.69-108, 1967.

TURNBULL, J. A. The effect of grain size on the swelling and gas release properties of UO_2 during irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, v.50, p.62-68, 1974.

UNE, K., TANABE, I., OGUMA, M. Effect of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO_2 fuel. *Journal of Nuclear Materials*, v.150, p.93-99, 1987.

UNE, K. Effect of oxygen potential on the initial sintering of $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ compacts. *Journal of Nuclear Materials*, v.158, p.210-216, 1988.

VESHUNOV, M. S. A new model of growth kinetics in UO_2 fuel pellets. part 1. grain growth kinetics controlled by grain face bubble migration. *Journal of Nuclear Materials*, v. 346, n. 2-3, p. 208-219, nov 2005a.

VESHUNOV, M. S. A new model of growth kinetics in UO_2 fuel pellets. part 2. normal grain growth kinetics controlled by pore bubble migration. *Journal of Nuclear Materials*, v. 346, n. 2-3, p. 220-225, nov 2005b.

WILLS, J. G. *Nuclear power plant technology*. New York: John Wiley: Mobil Oil Corporation, 1967. 323p.

WILLIAMS et al. Sintering of uranium oxides of compositions UO_2 to U_3O_8 in various atmospheres. *Journal of Nuclear Materials*, v.1, p.28-38, 1959.

WOOD, G. A., PERKINS, C. P. Grain size distribution in seeded large grain size UO_2 . In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Advances in fuel pellets technology for improved performance at high burnup. Vienna: IAEA, 1996, p.49-59. (TECDOC-1036).

WOOLFREY, J. L. Surface area changes during the thermal decomposition of ammonium uranate. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, v.38, p.347-348, 1976.

WOOLFREY, J. L. The preparation of UO_2 powder: effect of ammonium uranate properties. *Journal of Nuclear Materials*, v.74, p.123-131, 1978.

YOO, H-S et al. Effect of AlOOH on the microstructure of UO_2 pellets. *Journal of Nuclear Materials*, v.281, p.191-194, 2000.

ZAWIDZKI, T. W., APTE, P. S., HOARE, P.S. Effect of sulfur on grain growth in UO₂ pellets. *Journal of American Ceramic Society*, v.67, n.5, p.361-364, may 1984.

APÊNDICE – ESTIMATIVA DA PROPORÇÃO DOS DOIS DIFERENTES TIPOS QUE COMPÕEM A POPULAÇÃO DE SEMENTES UTILIZADAS NO SEMEAMENTO DO PÓ DE UO₂ COM BASE NA TEORIA DE INTERVALO DE CONFIANÇA.

A população de sementes de UO₂ é composta de duas entidades diferentes. Como é impraticável a determinação das proporções de cada entidade na população, foi feita uma estimativa com base na teoria de intervalo de confiança que consistiu do cálculo da quantidade n de entidades que deveriam ser identificadas (contadas) como tipo A (mais densa) ou tipo B (menos densa) para se obter uma estimativa com 5% de certeza ($\delta = 0,05$). Procedeu-se da seguinte forma:

- $\delta = z_{\alpha/2} \sqrt{\frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n}}$, onde δ é a precisão da estimativa e \hat{p} é a fração suposta de uma das entidades. Para o coeficiente de confiança de 95%, $z_{\alpha/2} = 1,96$.
- Supondo $\hat{p} = 0,40$ e entrando com os demais valores ($z_{\alpha/2} = 1,96$ e $\delta = 0,05$) na equação acima encontramos que $n \geq 369$.
- No caso de execução de 400 contagens temos $\delta = 3,9\%$; ou seja podemos afirmar com 96,1% de confiança que as populações que compõem quatro frações granulométricas de sementes são compostas de cerca 80% das sementes mais densas.

ANEXOS

ANEXO I – PLANEJAMENTO DAS CARGAS DE PÓ + SEMENTES DE UO₂

PASTILHA	FRASCO	PROPORÇÃO (massa de pó/massa de sementes) (g /g)	SEMENTES	
			Teor (^w /o)	Tamanho (µm)
2782	01	5,50/0	0	-
2783	02	5,50/0	0	-
2784	03	5,50/0	0	-
2785	04	5,44/0,06	1	00-05
2786	05	5,44/0,06	1	00-05
2787	06	5,44/0,06	1	00-05
2788	07	5,44/0,06	1	05-10
2789	08	5,44/0,06	1	05-10
2790	09	5,44/0,06	1	05-10
2791	10	5,44/0,06	1	10-20
2792	11	5,44/0,06	1	10-20
2793	12	5,44/0,06	1	10-20
2794	13	5,44/0,06	1	20-38
2795	14	5,44/0,06	1	20-38
2796	15	5,44/0,06	1	20-38
2797	16	5,33/0,17	3	00-05
2798	17	5,33/0,17	3	00-05
2799	18	5,33/0,17	3	00-05
2800	19	5,33/0,17	3	05-10
2801	20	5,33/0,17	3	05-10
2802	21	5,33/0,17	3	05-10
2803	22	5,33/0,17	3	10-20
2804	23	5,33/0,17	3	10-20
2805	24	5,33/0,17	3	10-20
2806	25	5,33/0,17	3	20-38
2807	26	5,33/0,17	3	20-38
2808	27	5,33/0,17	3	20-38
2809	28	5,22/0,28	5	00-05
2810	29	5,22/0,28	5	00-05
2811	30	5,22/0,28	5	00-05
2812	31	5,22/0,28	5	05-10
2813	32	5,22/0,28	5	05-10
2814	33	5,22/0,28	5	05-10
2815	34	5,22/0,28	5	10-20
2816	35	5,22/0,28	5	10-20
2817	36	5,22/0,28	5	10-20
2818	37	5,22/0,28	5	20-38
2819	38	5,22/0,28	5	20-38
2820	39	5,22/0,28	5	20-38

ANEXO II – DENSIDADE À VERDE, DENSIDADE SINTERIZADA E POROSIDADE ABERTA DAS PASTILHAS SINTERIZADAS 1700 °C/H₂/2h (PRIMEIRO CICLO) DETERMINADAS PELOS MÉTODOS GEOMÉTRICO E PENETRAÇÃO – IMERSÃO (M.P.I.)

PASTILHAS SINTERIZADAS						
NÚMERO	SEMENTES		DENSIDADE			
	(^w /o)	(µm)	VERDE [%DT]	SINTERIZADA (M.P.I.) [%DT]		
2782	0	-	56,93	95,10	95,04	95,12
2783	0	-	56,66	94,98	95,06	94,99
2784	0	-	57,66	95,09	94,89	94,89
2785	1	00-05	58,03	95,04	94,92	94,90
2786	1	00-05	57,94	95,01	94,84	94,86
2787	1	00-05	57,94	95,05	95,02	94,97
2788	1	05-10	58,03	95,12	95,07	95,07
2789	1	05-10	57,94	95,08	94,95	95,01
2790	1	05-10	58,03	95,16	95,03	95,05
2791	1	10-20	57,94	95,20	94,92	95,12
2792	1	10-20	57,85	95,16	94,81	95,02
2793	1	10-20	58,03	95,16	94,85	95,08
2794	1	20-38	57,76	95,13	94,85	95,10
2795	1	20-38	58,30	95,13	94,82	95,07
2796	1	20-38	58,03	95,06	94,99	94,96
2797	3	00-05	58,12	94,52	94,46	94,47
2798	3	00-05	58,03	94,50	94,49	94,48
2799	3	00-05	57,94	94,55	94,46	94,41
2800	3	05-10	58,21	94,32	94,17	94,16
2801	3	05-10	58,03	94,37	94,36	94,26
2802	3	05-10	58,03	94,20	94,06	94,23
2803	3	10-20	58,49	94,38	94,39	94,35
2804	3	10-20	58,21	94,65	94,53	94,55
2805	3	10-20	58,30	94,22	94,24	94,26
2806	3	20-38	58,12	94,37	94,53	94,53
2807	3	20-38	57,94	94,60	94,56	94,60
2808	3	20-38	58,12	94,56	94,56	94,58
2809	5	00-05	58,58	94,21	94,04	94,04
2810	5	00-05	58,30	93,87	94,16	94,14
2811	5	00-05	58,30	94,26	94,12	94,08
2812	5	05-10	58,49	94,01	93,96	93,80
2813	5	05-10	58,30	94,08	94,02	93,97
2814	5	05-10	58,58	94,08	94,01	94,00
2815	5	10-20	58,49	94,00	93,93	93,89
2816	5	10-20	58,49	94,03	93,95	93,92
2817	5	10-20	58,49	93,92	93,85	93,89
2818	5	20-38	58,49	93,79	93,70	93,71
2819	5	20-38	58,67	93,84	93,89	93,78
2820	5	20-38	58,39	93,62	93,66	93,63

ANEXO II (CONTINUAÇÃO)

PASTILHAS SINTERIZADAS								
NÚMERO	SEMENTES		POROSIDADE					
	(^w /o)	(μ m)	(%) P			(%) V		
2782	0	-	0,57	0,27	0,02	4,90	4,96	4,88
2783	0	-	0,48	0,11	0,05	5,02	4,94	5,01
2784	0	-	0,22	-	0,07	4,91	-	5,11
2785	1	00-05	0,24	0,18	0,02	4,96	5,08	5,10
2786	1	00-05	-2,07	0,20	0,16	4,99	5,16	5,14
2787	1	00-05	0,11	0,09	0,13	4,95	4,98	5,03
2788	1	05-10	0,04	0,09	0,09	4,88	4,93	4,93
2789	1	05-10	0,13	0,18	0,13	4,92	5,05	4,99
2790	1	05-10	0,04	0,18	0,13	4,84	4,97	4,95
2791	1	10-20	0,07	-0,53	0,13	4,80	5,08	4,88
2792	1	10-20	-0,04	-0,53	0,13	4,84	5,19	4,98
2793	1	10-20	0,07	-0,47	0,16	4,84	5,15	4,92
2794	1	20-38	0,04	-0,46	0,13	4,87	5,15	4,90
2795	1	20-38	0,07	-0,51	0,16	4,87	5,18	4,93
2796	1	20-38	0,04	0,11	0,11	4,94	5,01	5,04
2797	3	00-05	-0,07	0,04	0,13	5,48	5,54	5,53
2798	3	00-05	0,09	0,09	0,15	5,50	5,51	5,52
2799	3	00-05	0,00	0,15	0,20	5,45	5,54	5,59
2800	3	05-10	0,04	0,22	0,24	5,68	5,83	5,84
2801	3	05-10	0,11	0,11	0,18	5,63	5,64	5,74
2802	3	05-10	0,17	0,26	0,15	5,80	5,94	5,77
2803	3	10-20	0,11	0,07	0,15	5,62	5,61	5,65
2804	3	10-20	0,11	0,11	0,15	5,35	5,47	5,45
2805	3	10-20	0,24	0,18	0,09	5,78	5,76	5,74
2806	3	20-38	0,33	0,15	0,09	5,63	5,47	5,47
2807	3	20-38	0,15	0,20	0,09	5,40	5,44	5,40
2808	3	20-38	0,15	0,15	0,04	5,44	5,44	5,42
2809	5	00-05	0,07	0,24	0,09	5,79	5,96	5,96
2810	5	00-05	0,11	0,13	0,15	6,13	5,84	5,86
2811	5	00-05	0,09	0,26	0,22	5,74	5,88	5,92
2812	5	05-10	0,18	0,31	0,33	5,99	6,04	6,20
2813	5	05-10	0,17	0,22	0,22	5,92	5,98	6,03
2814	5	05-10	0,13	0,18	0,13	5,92	5,99	6,00
2815	5	10-20	0,15	0,13	0,15	6,00	6,07	6,11
2816	5	10-20	0,09	0,15	0,17	5,97	6,05	6,08
2817	5	10-20	0,22	0,24	0,17	6,08	6,15	6,11
2818	5	20-38	0,20	0,24	0,13	6,21	6,30	6,29
2819	5	20-38	0,20	0,13	0,15	6,16	6,11	6,22
2820	5	20-38	-	0,24	0,15	-	6,34	6,37

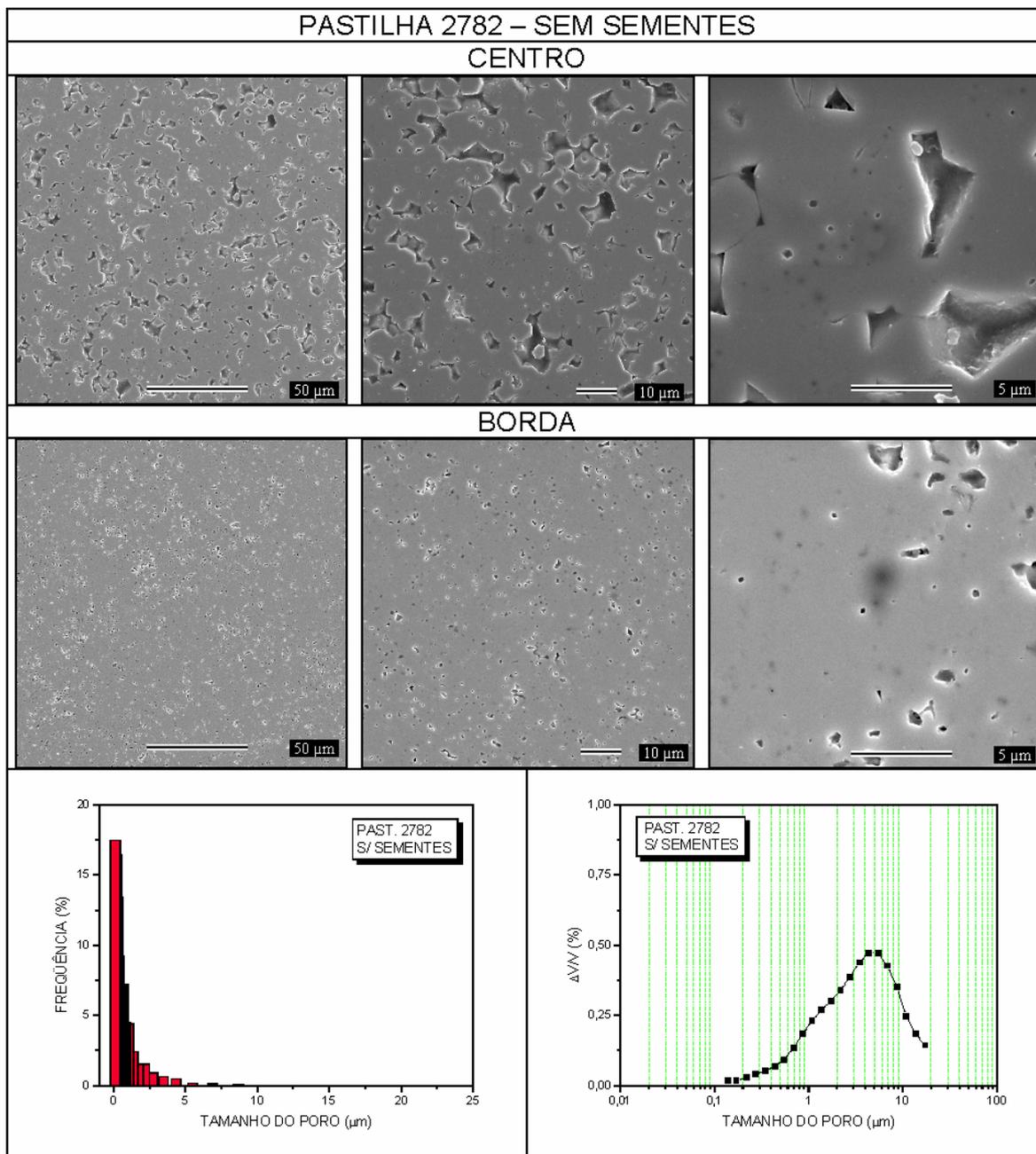
ANEXO III – DENSIDADE À VERDE, DENSIDADE SINTERIZADA E POROSIDADE ABERTA DAS PASTILHAS SINTERIZADAS A 1700°C/H₂/2h (PRIMEIRO CICLO) E 1750°C/H₂/4h (SEGUNDO CICLO) DETERMINADA PELOS MÉTODOS GEOMÉTRICO E PENETRAÇÃO – IMERSÃO (M.P.I.)

PASTILHAS SINTERIZADAS						
NÚMERO	SEMENTES		DENSIDADE			
	(^w /o)	(μ m)	VERDE [%DT]	SINTERIZADA (M.P.I.) [%DT]		
2784	0		57,66	95,28	95,33	95,41
2787	1	00-05	57,94	95,60	95,70	95,56
2790	1	05-10	58,03	95,62	95,56	95,67
2793	1	10-20	58,03	95,45	95,57	95,60
2796	1	20-38	58,03	95,49	95,50	95,56
2799	3	00-05	57,94	95,60	95,61	95,67
2802	3	05-10	58,03	95,53	95,55	95,60
2805	3	10-20	58,30	95,64	95,78	95,71
2808	3	20-38	58,12	95,47	95,61	95,61
2811	5	00-05	58,30	95,65	95,71	95,72
2814	5	05-10	58,58	95,49	95,62	95,77
2817	5	10-20	58,49	95,51	95,59	95,72
2820	5	20-38	58,39	95,41	95,52	95,60

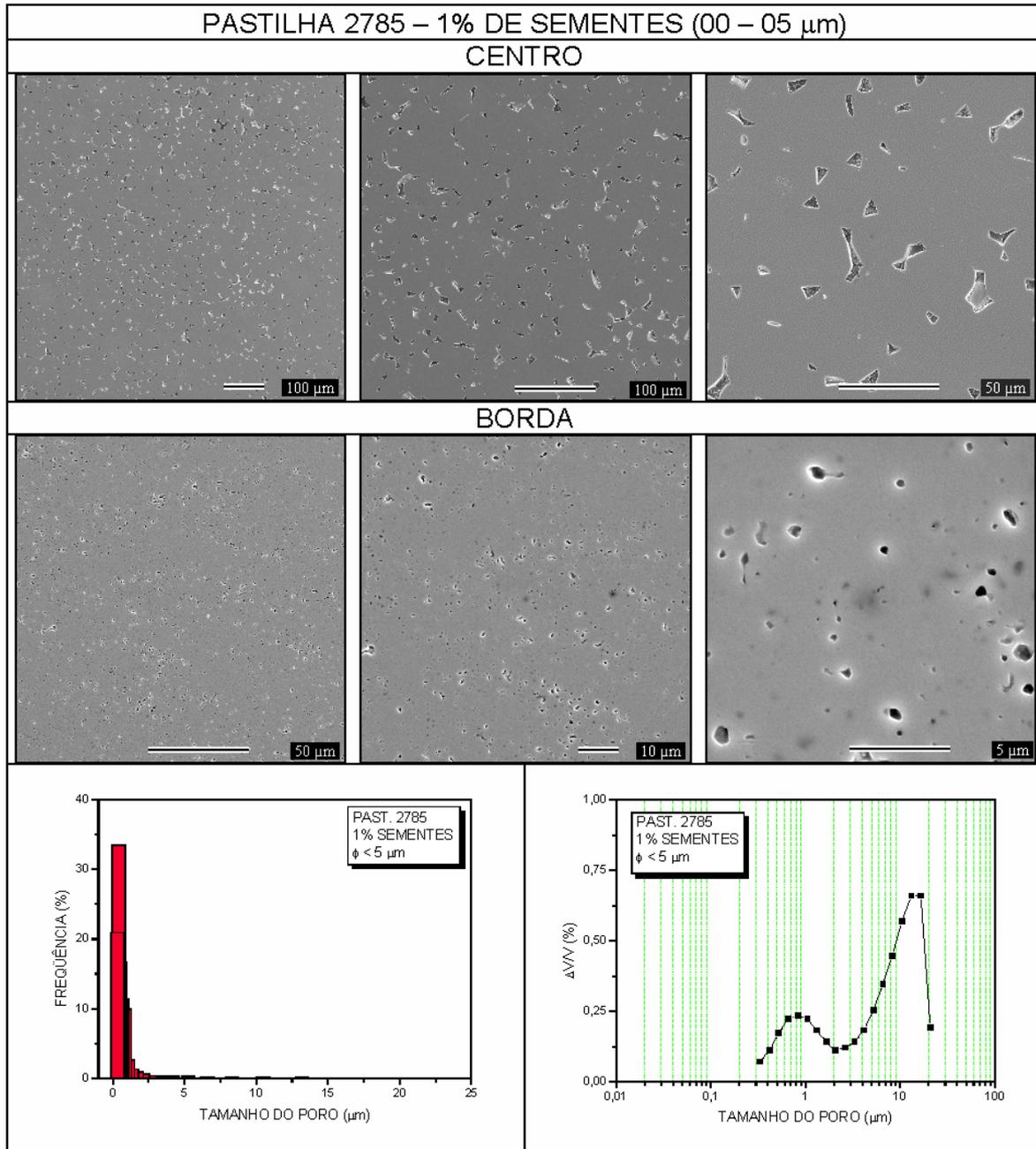
ANEXO III – (CONTINUAÇÃO)

PASTILHAS SINTERIZADAS								
NÚMERO	SEMENTES		POROSIDADE					
	(^w /o)	(μ m)	(% P)			(% V)		
2784	0		0,16	-0,11	0,02	4,72	4,59	4,67
2787	1	00-05	0,09	0,02	-0,09	4,40	4,44	4,30
2790	1	05-10	0,07	-0,13	-0,07	4,38	4,33	4,44
2793	1	10-20	0,18	-0,13	-0,27	4,55	4,40	4,43
2796	1	20-38	0,04	0,04	-0,18	4,51	4,44	4,50
2799	3	00-05	0,11	0,07	0,04	4,40	4,33	4,39
2802	3	05-10	0,22	0,18	0,13	4,47	4,40	4,45
2805	3	10-20	0,09	0,09	-0,02	4,36	4,29	4,22
2808	3	20-38	0,13	0,09	0,00	4,53	4,39	4,39
2811	5	00-05	0,07	0,09	0,00	4,35	4,28	4,29
2814	5	05-10	0,18	0,02	-0,02	4,51	4,23	4,38
2817	5	10-20	0,20	0,02	0,02	4,49	4,28	4,41
2820	5	20-38	0,20	0,07	-0,02	4,59	4,40	4,48

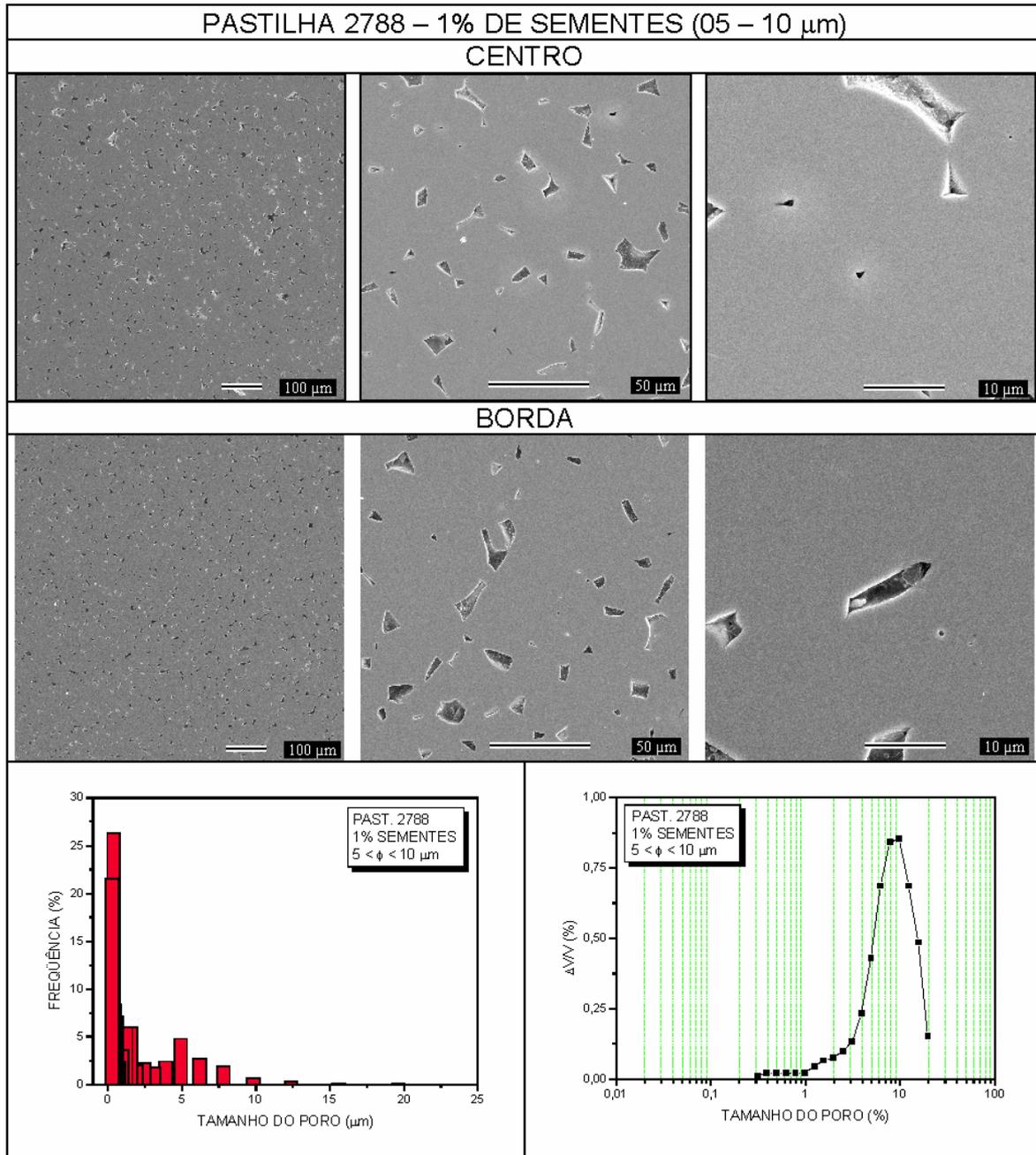
ANEXO IV – IMAGENS (MEV) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS POROS (FREQUÊNCIA E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA) DAS PASTILHAS OBTIDAS A 1700°C/H₂/2h (PRIMEIRO CICLO)



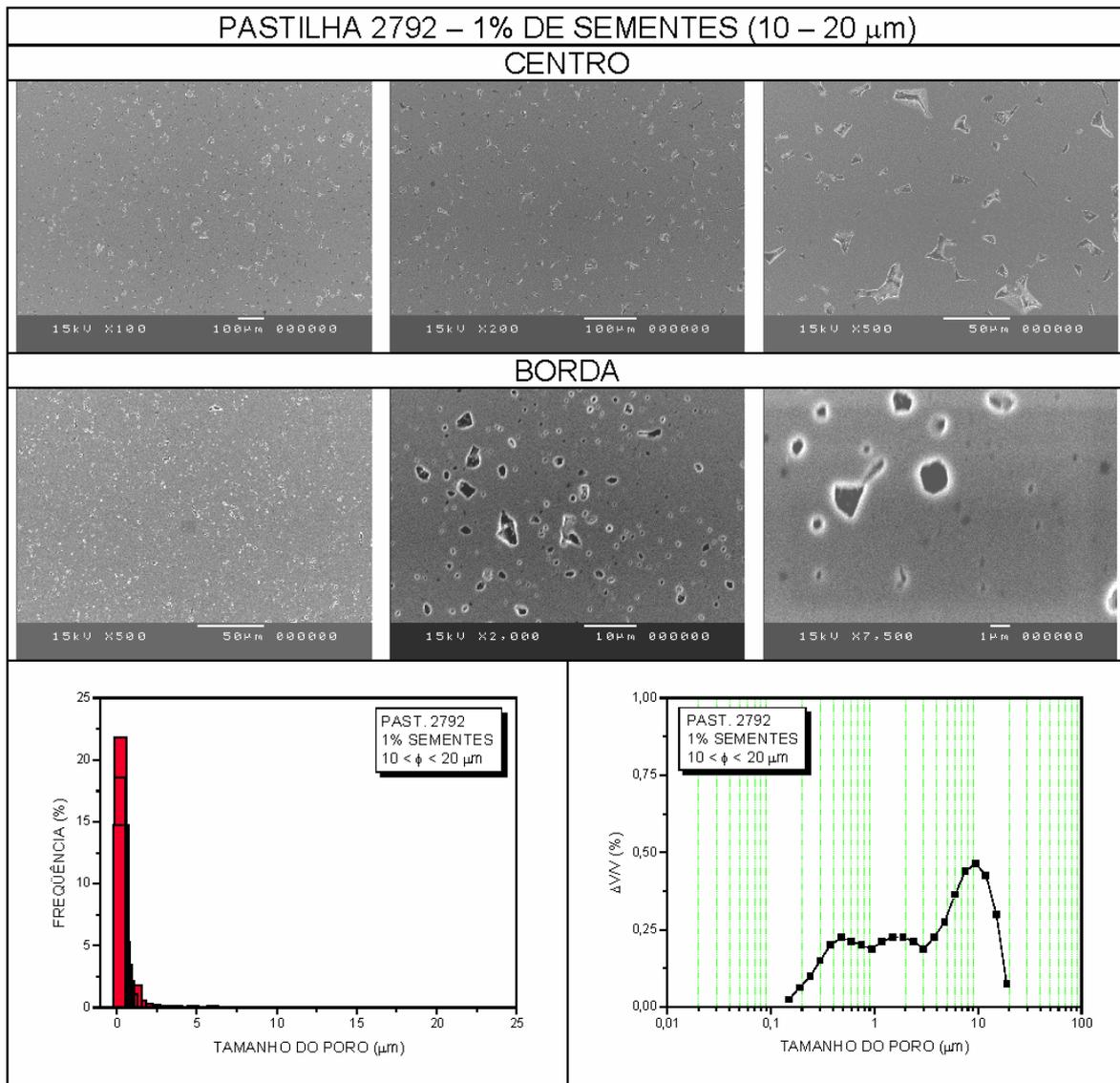
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



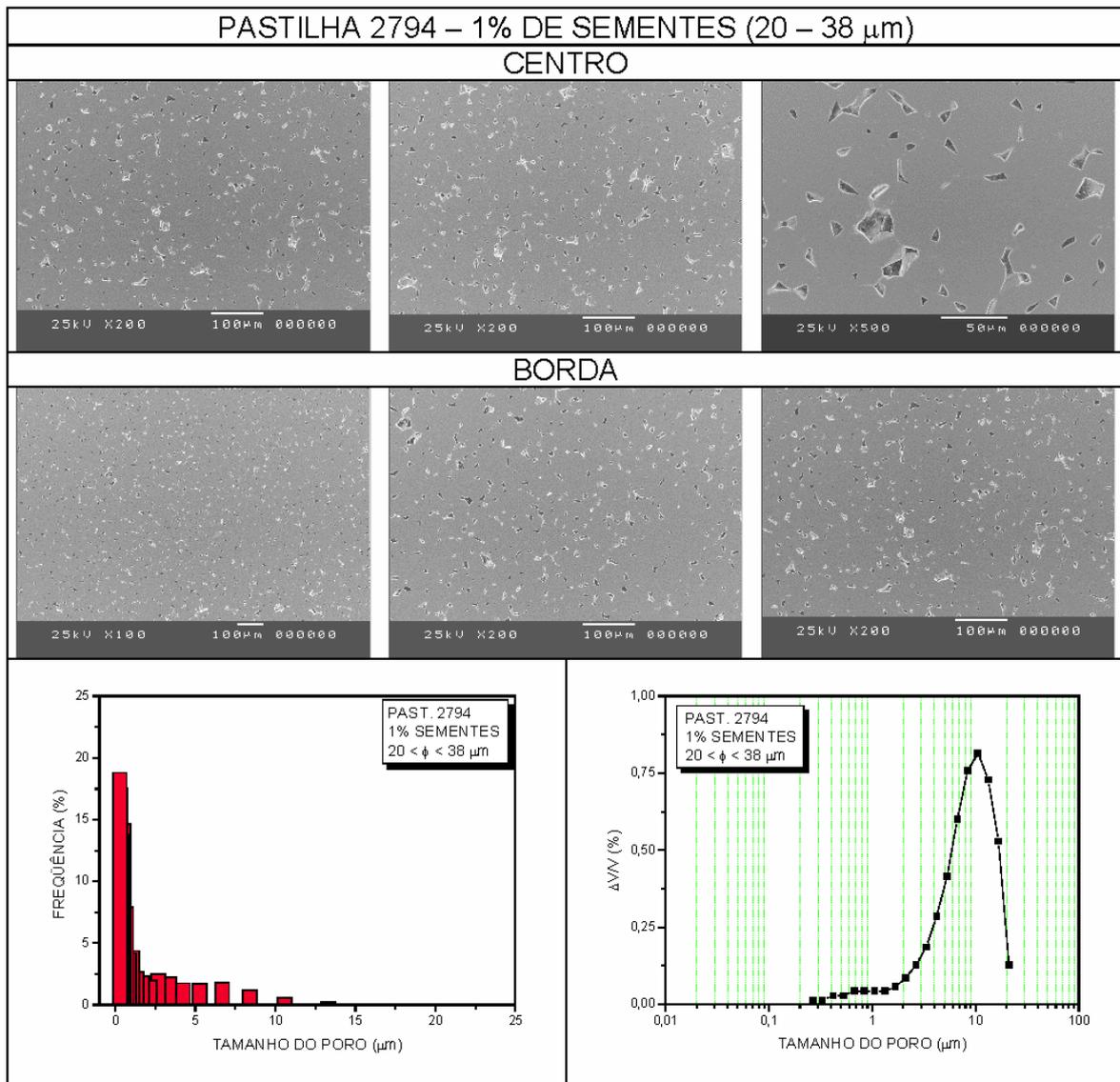
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



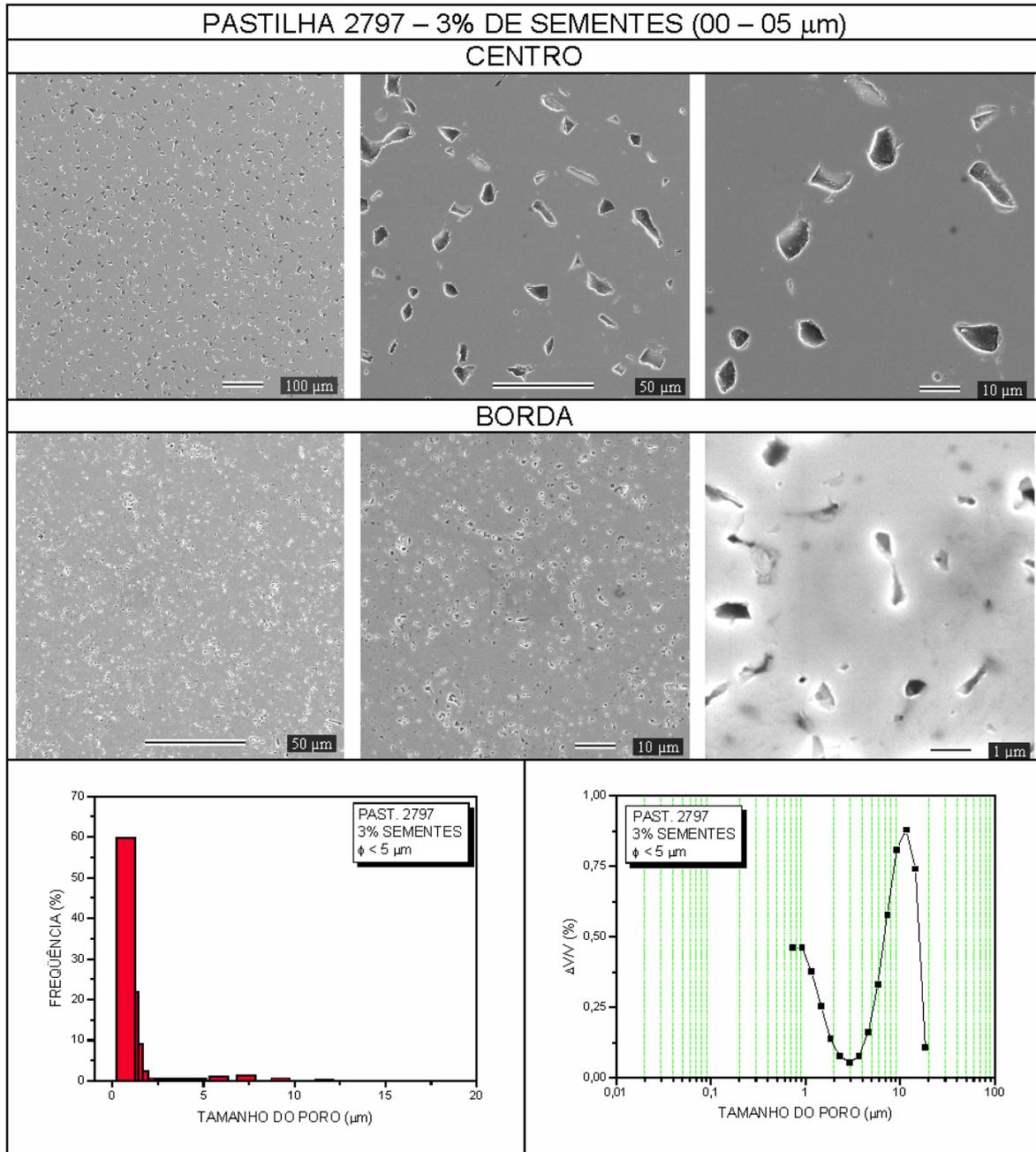
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



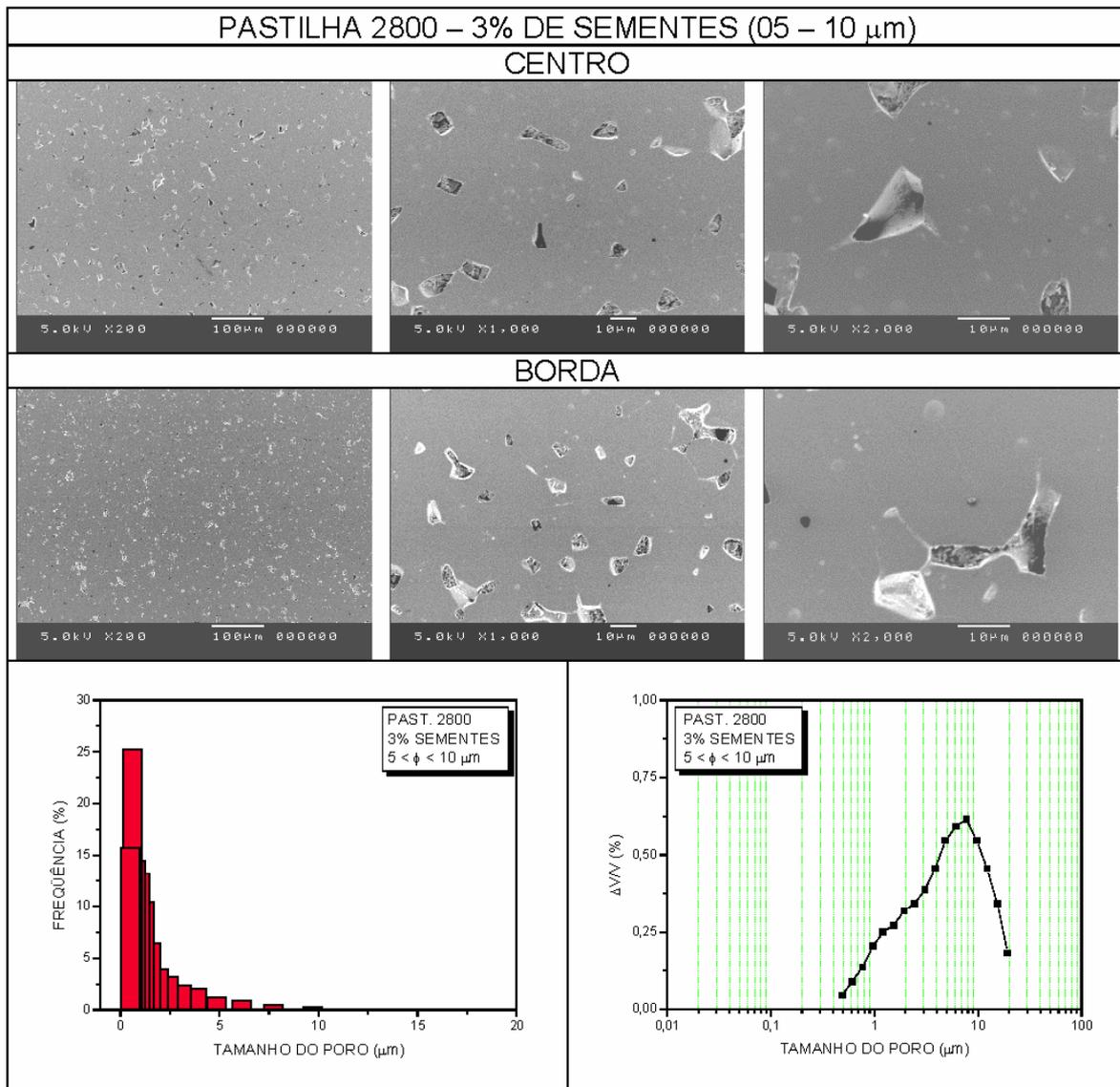
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



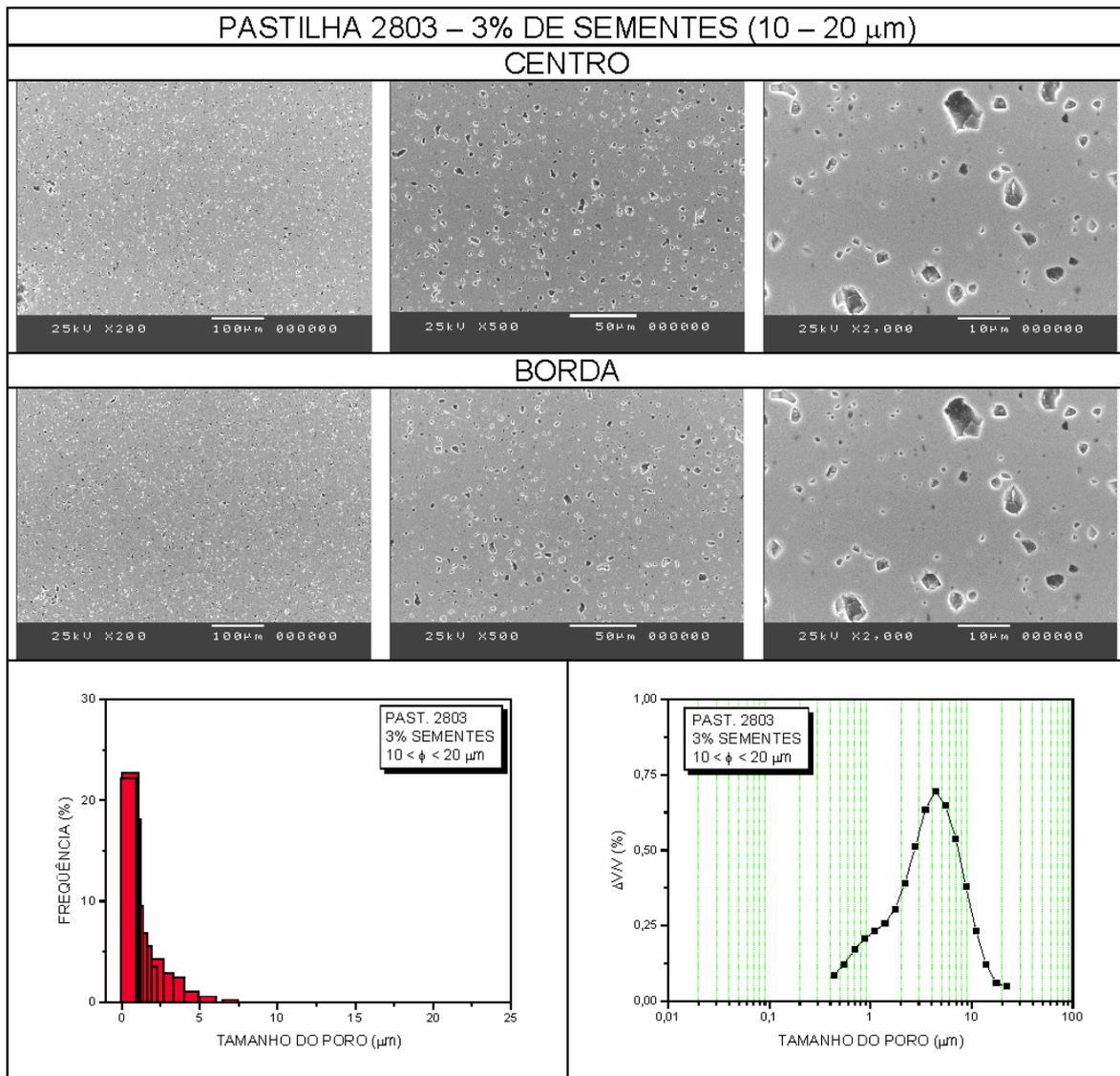
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



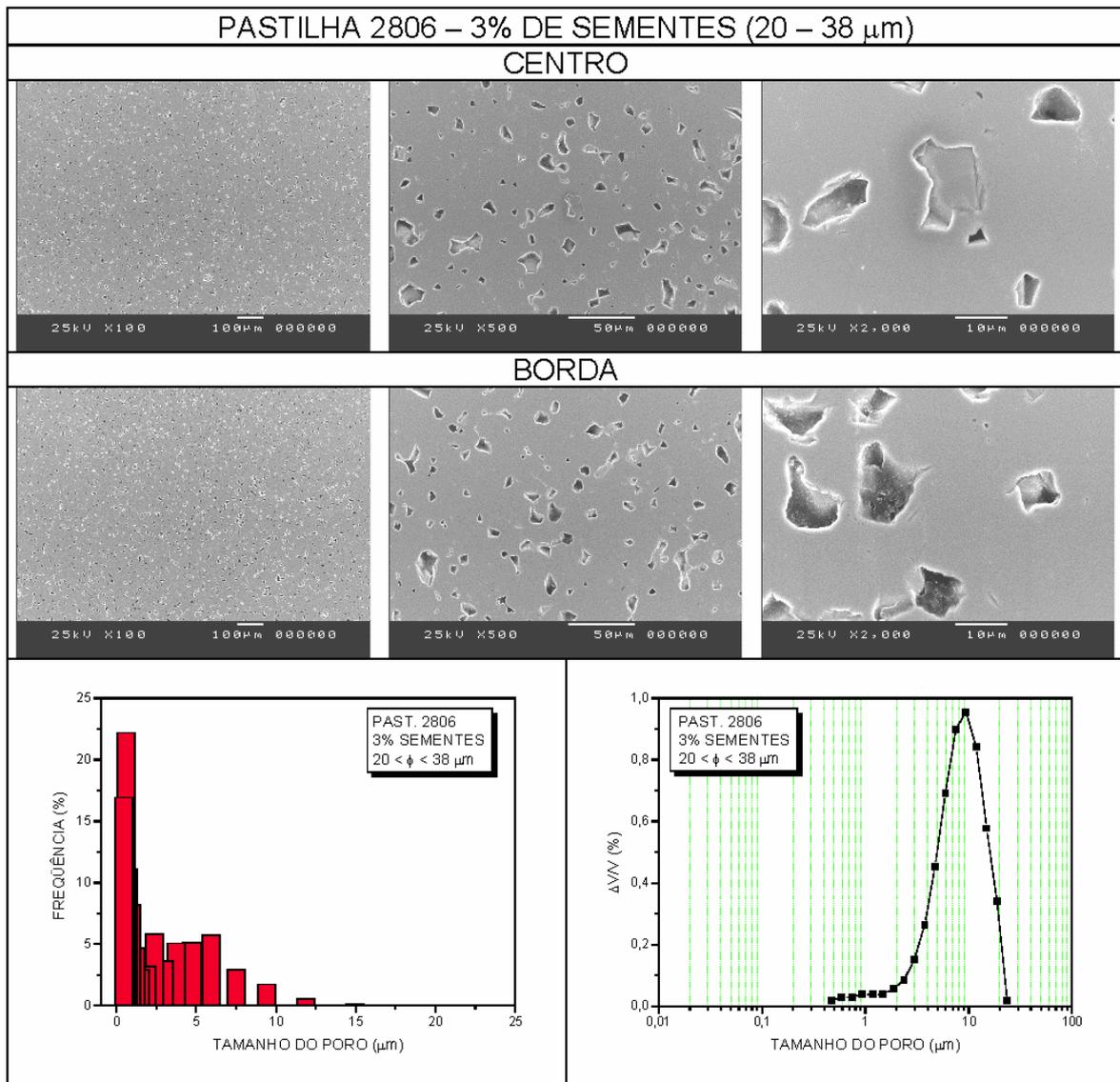
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



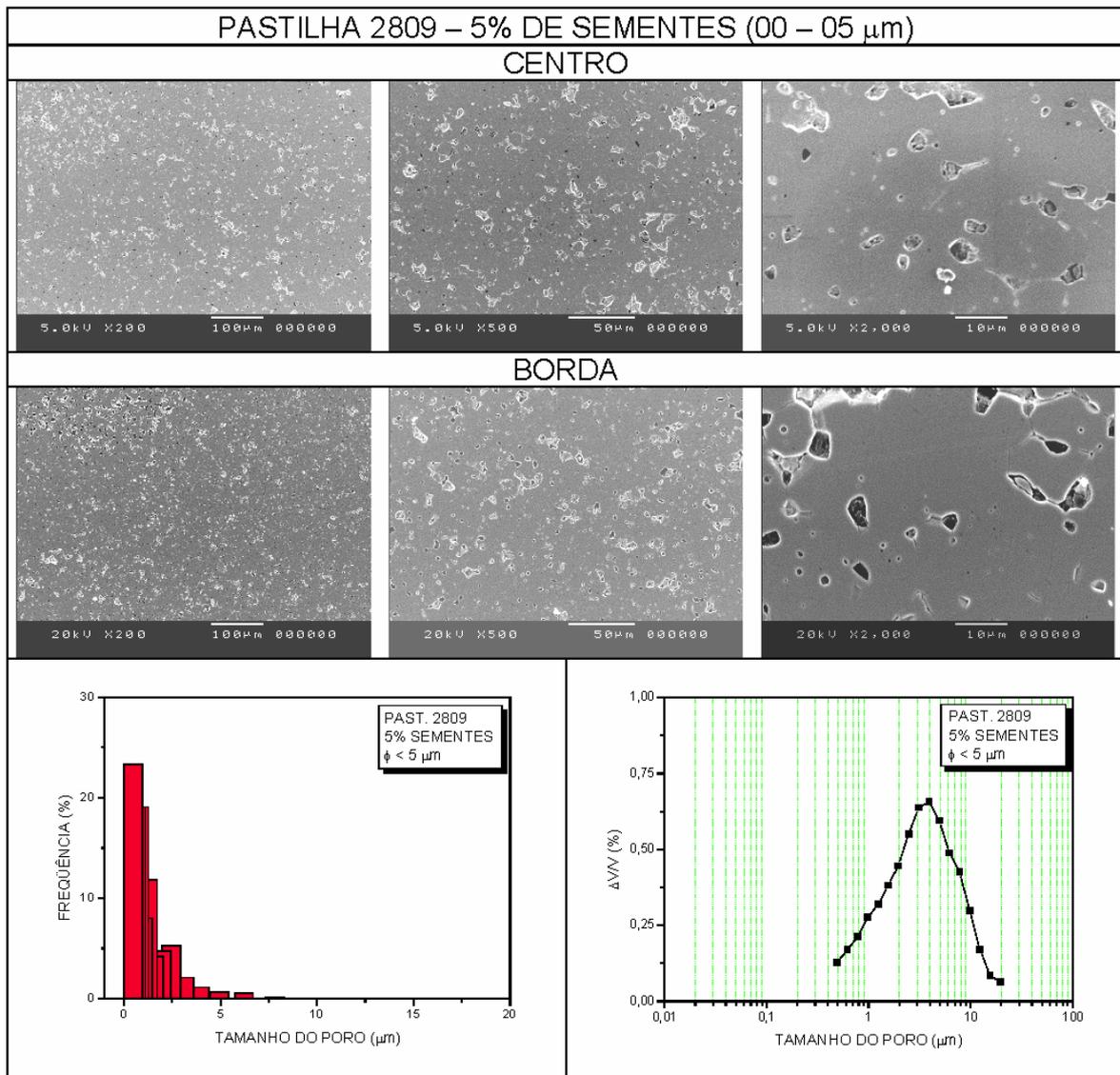
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



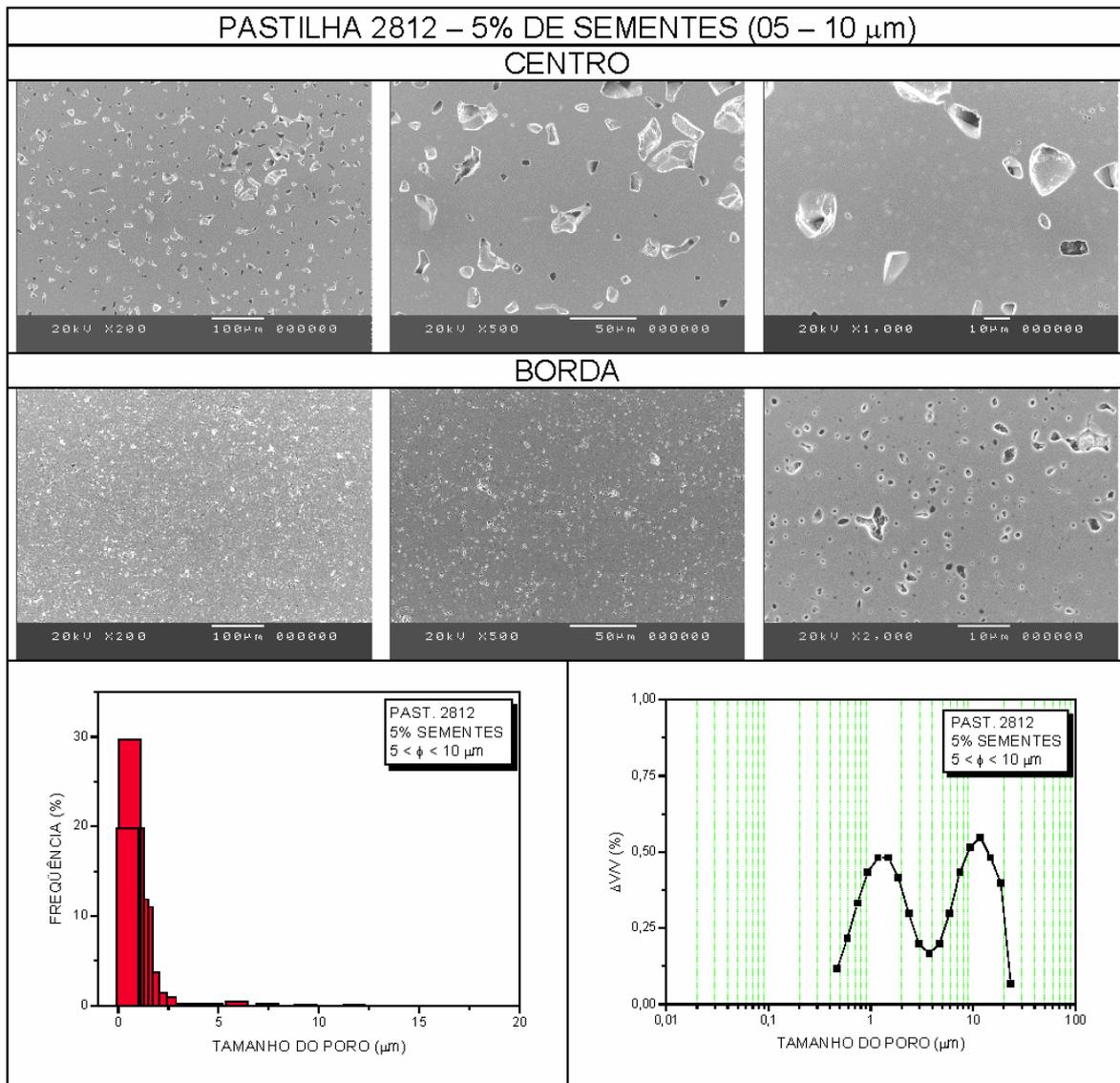
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



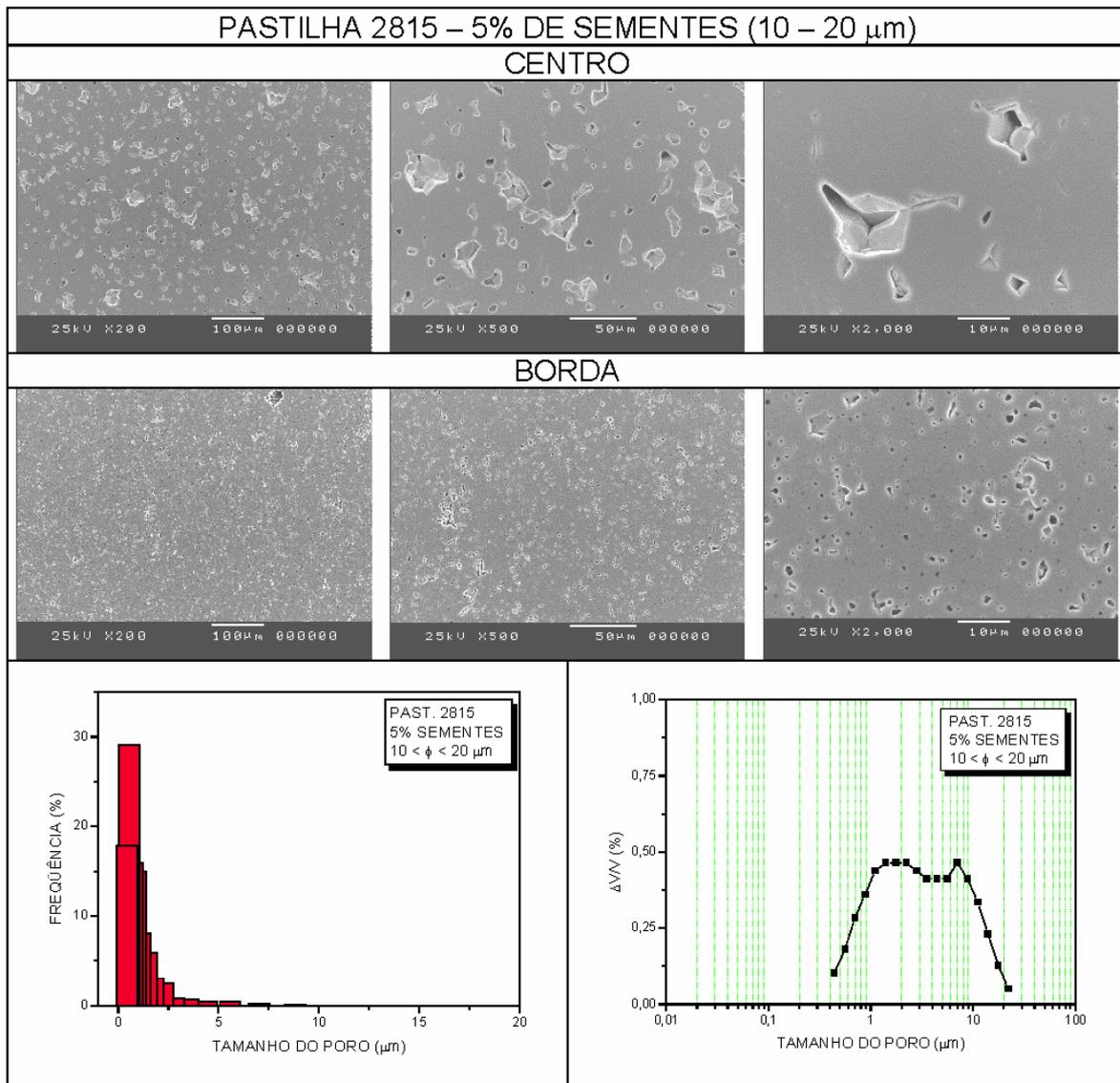
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



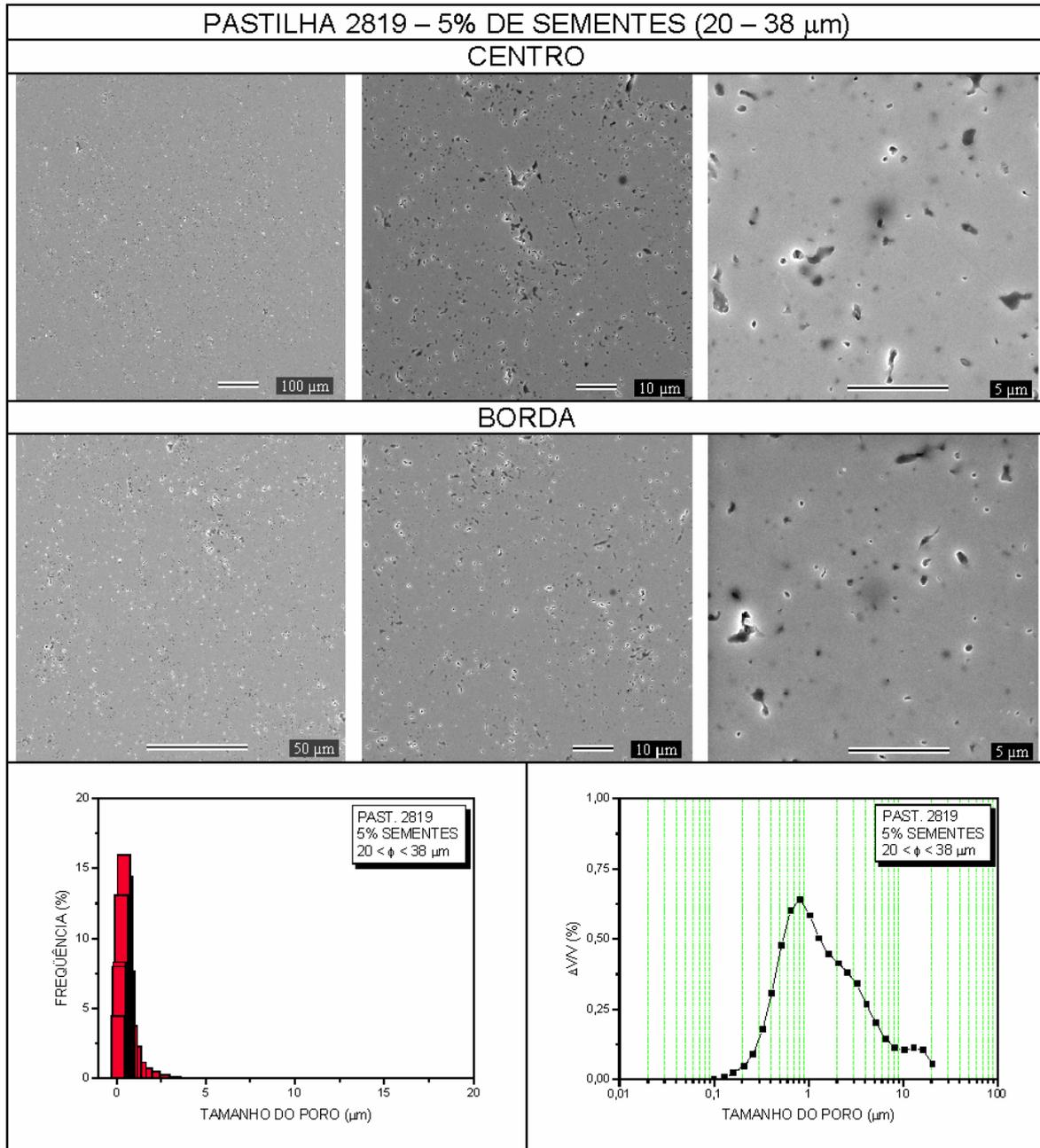
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



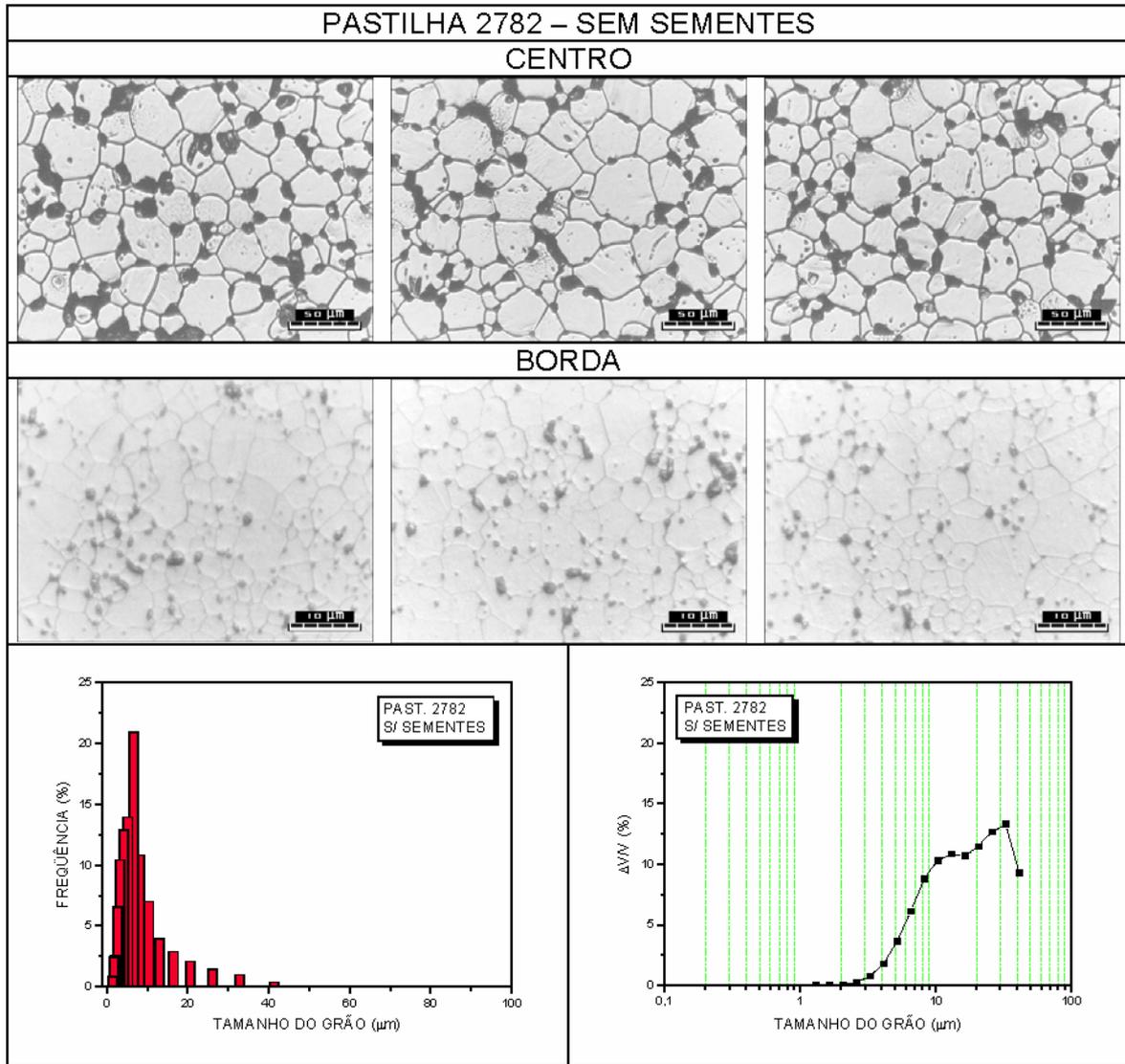
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



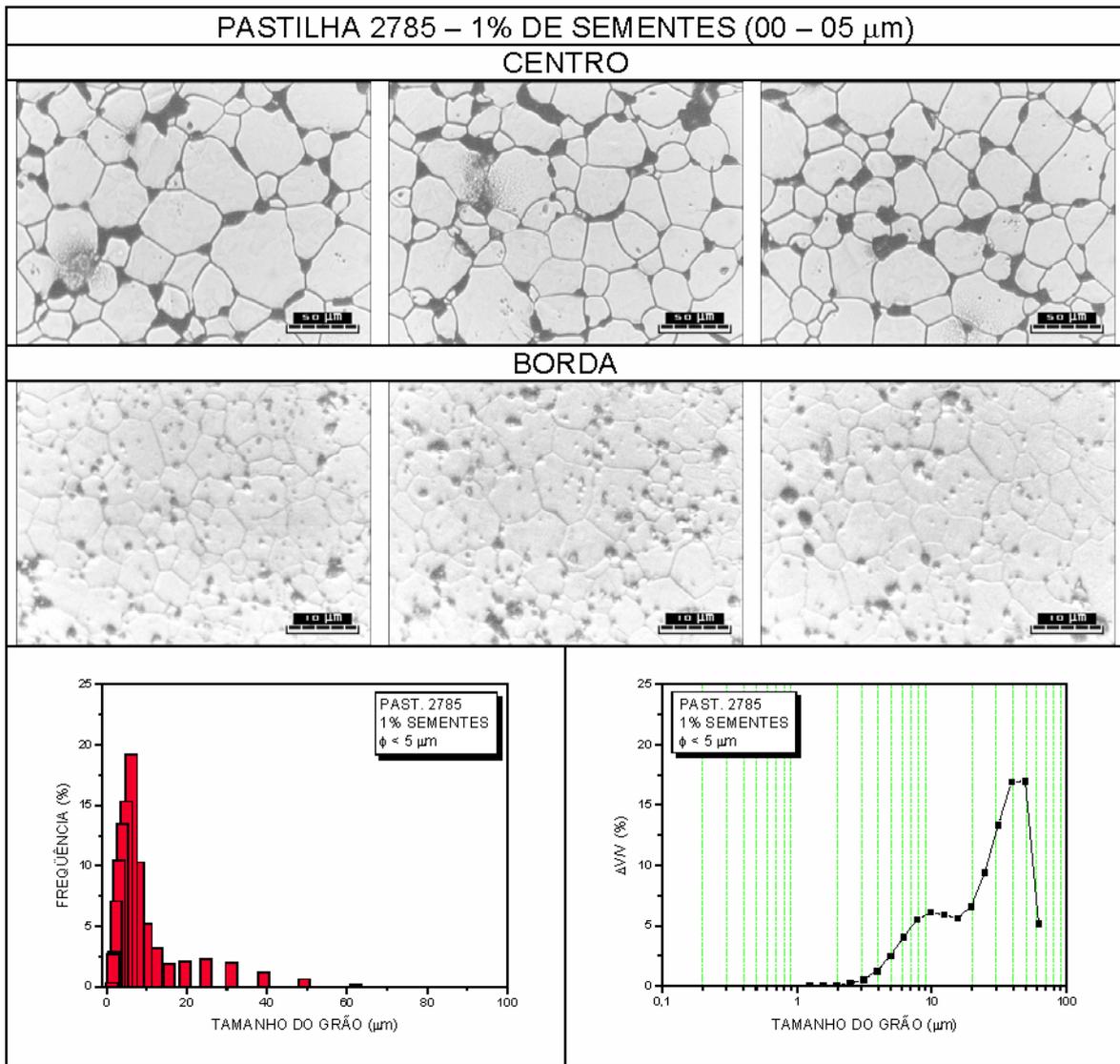
ANEXO IV (CONTINUAÇÃO)



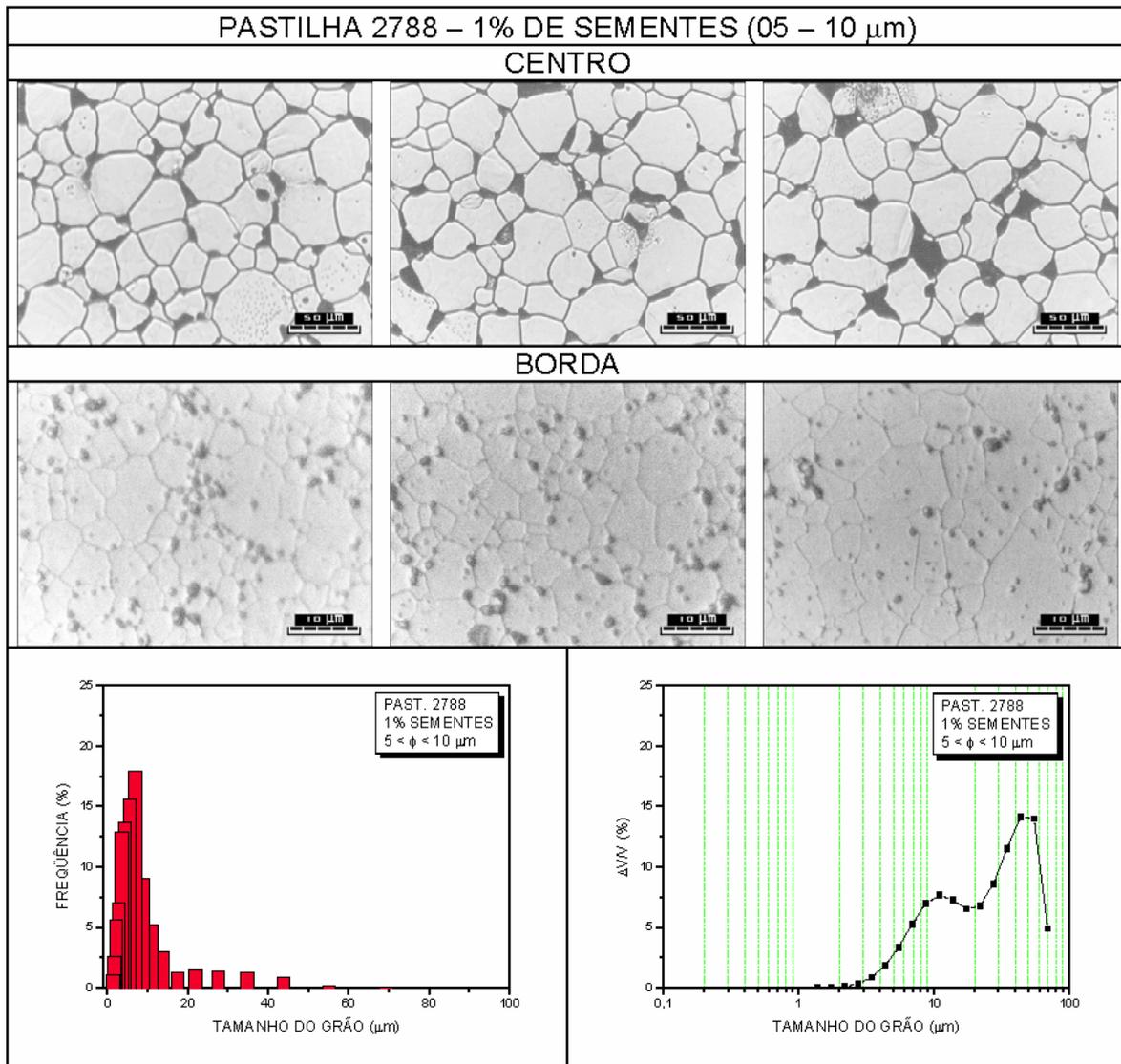
ANEXO V – IMAGENS (MICROSCOPIA ÓTICA) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃOS (FREQUÊNCIA E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA) DAS PASTILHAS OBTIDAS A 1700°C/H₂/2h (PRIMEIRO CICLO)



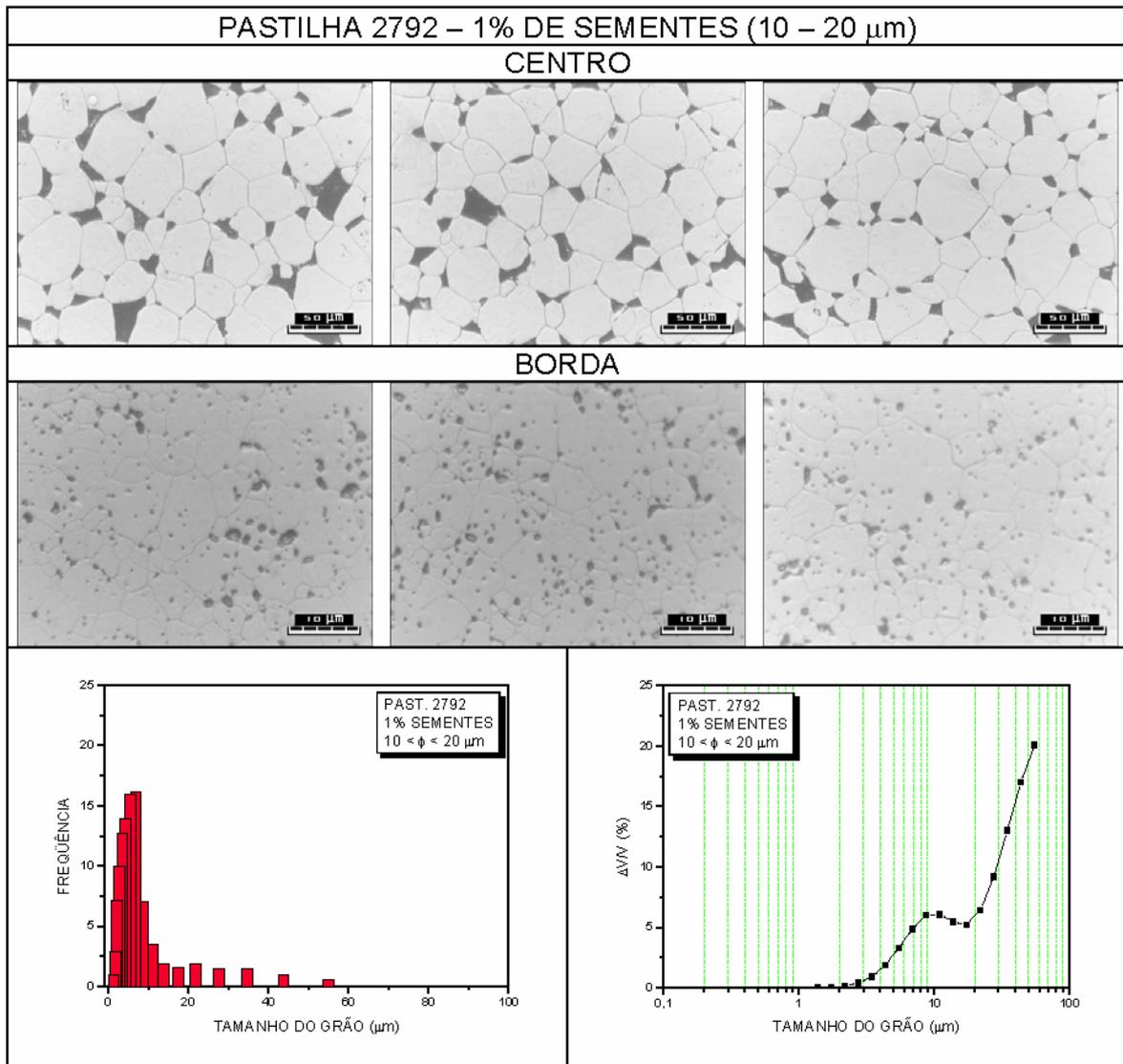
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



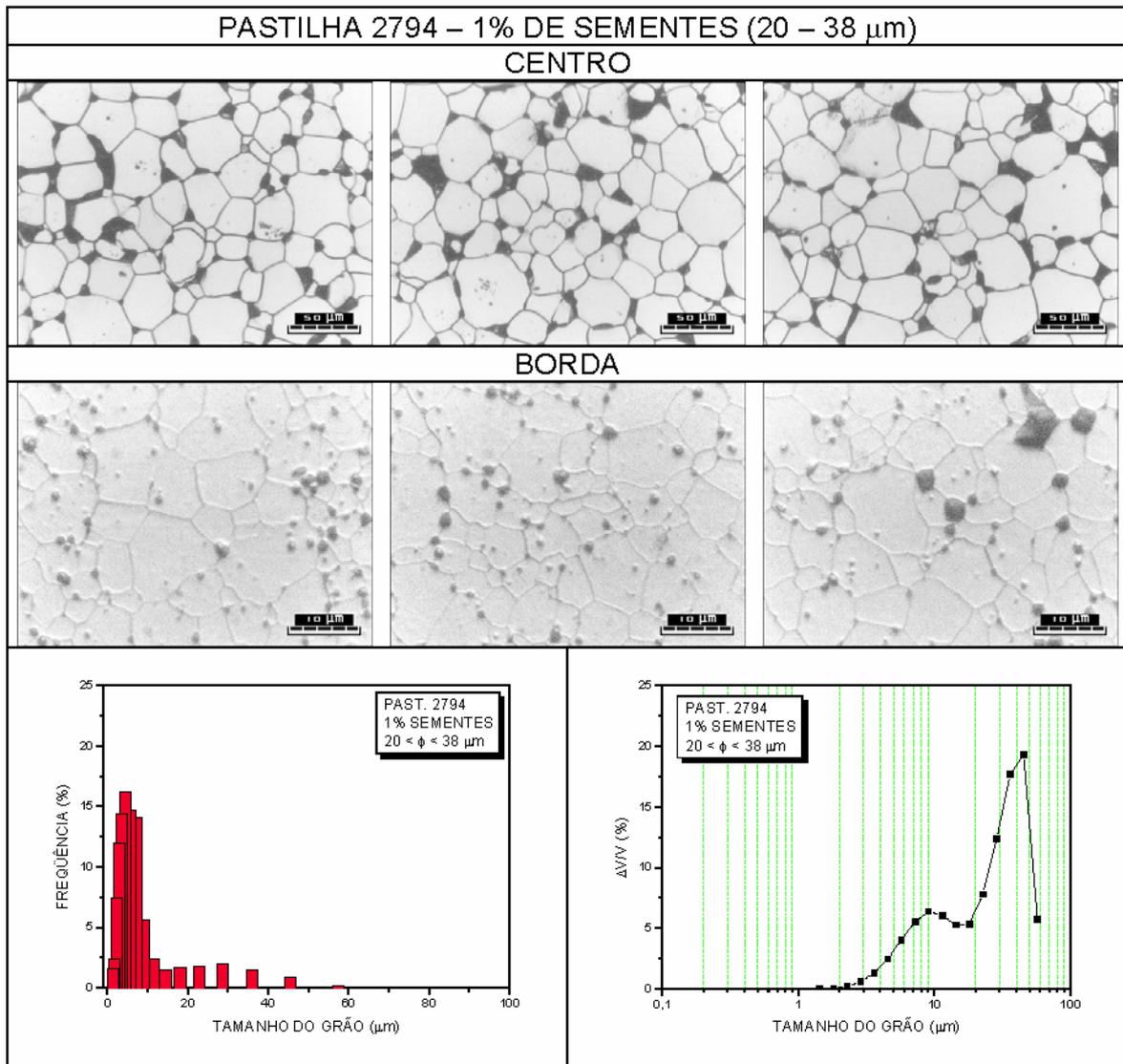
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



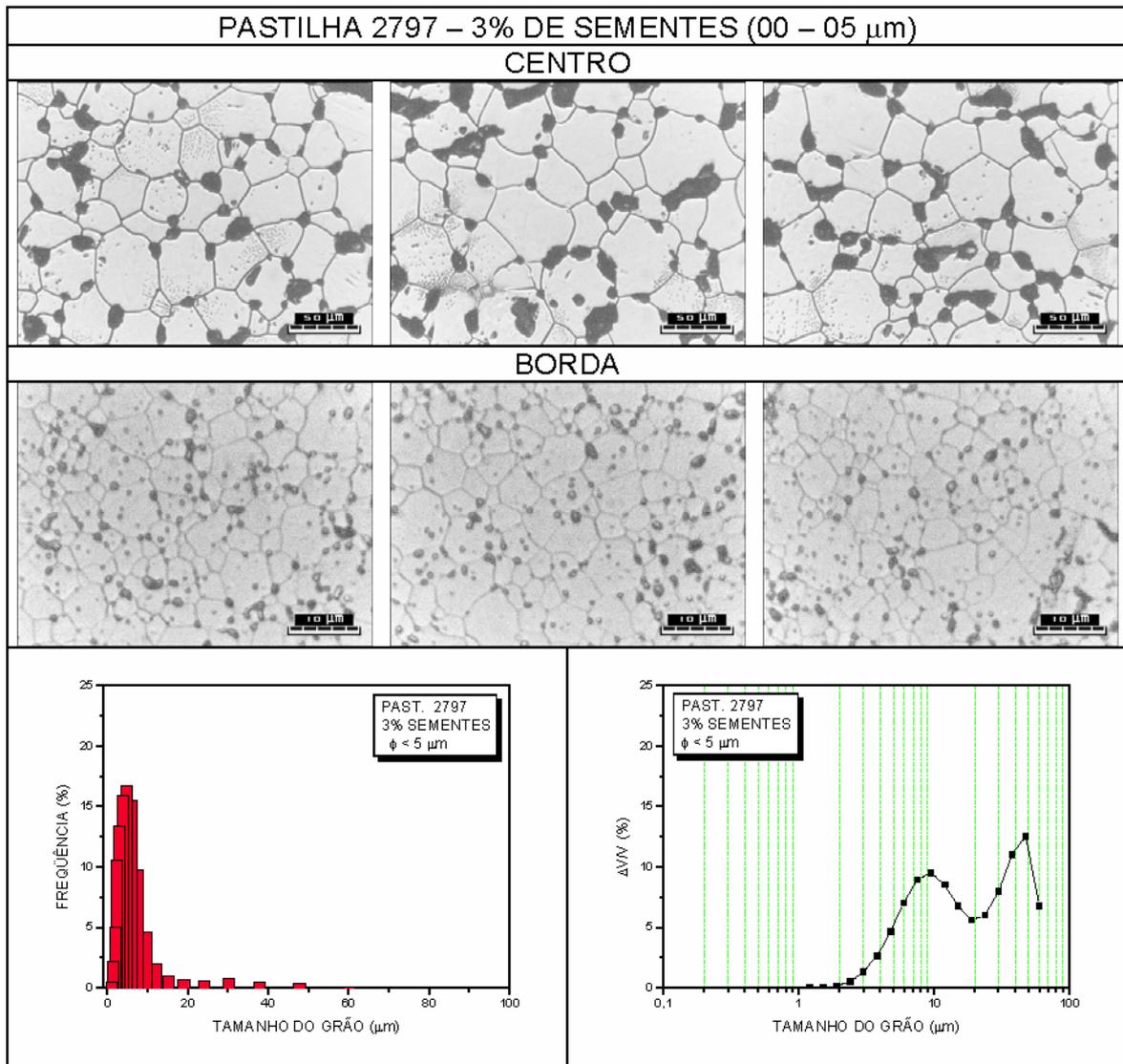
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



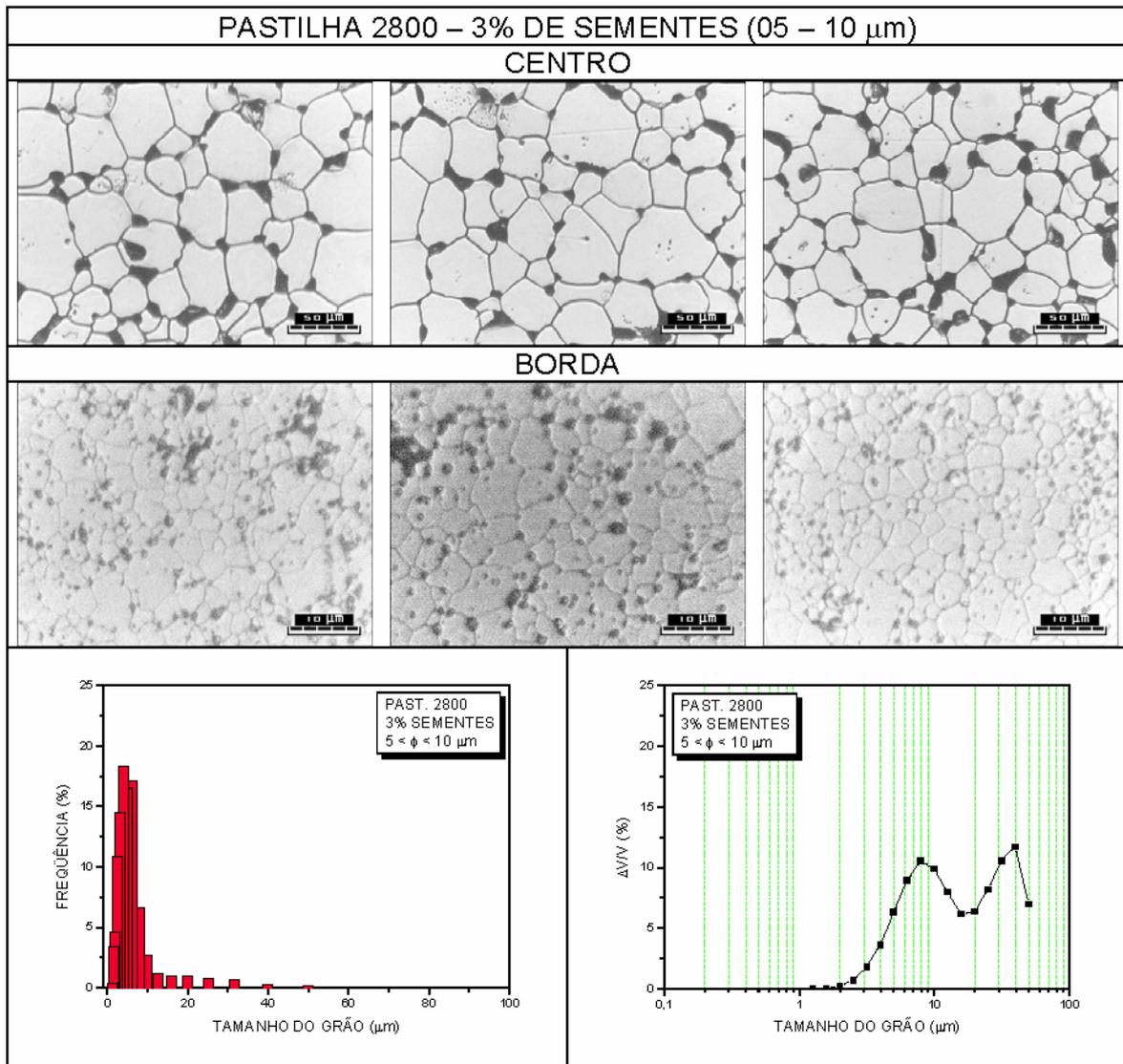
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



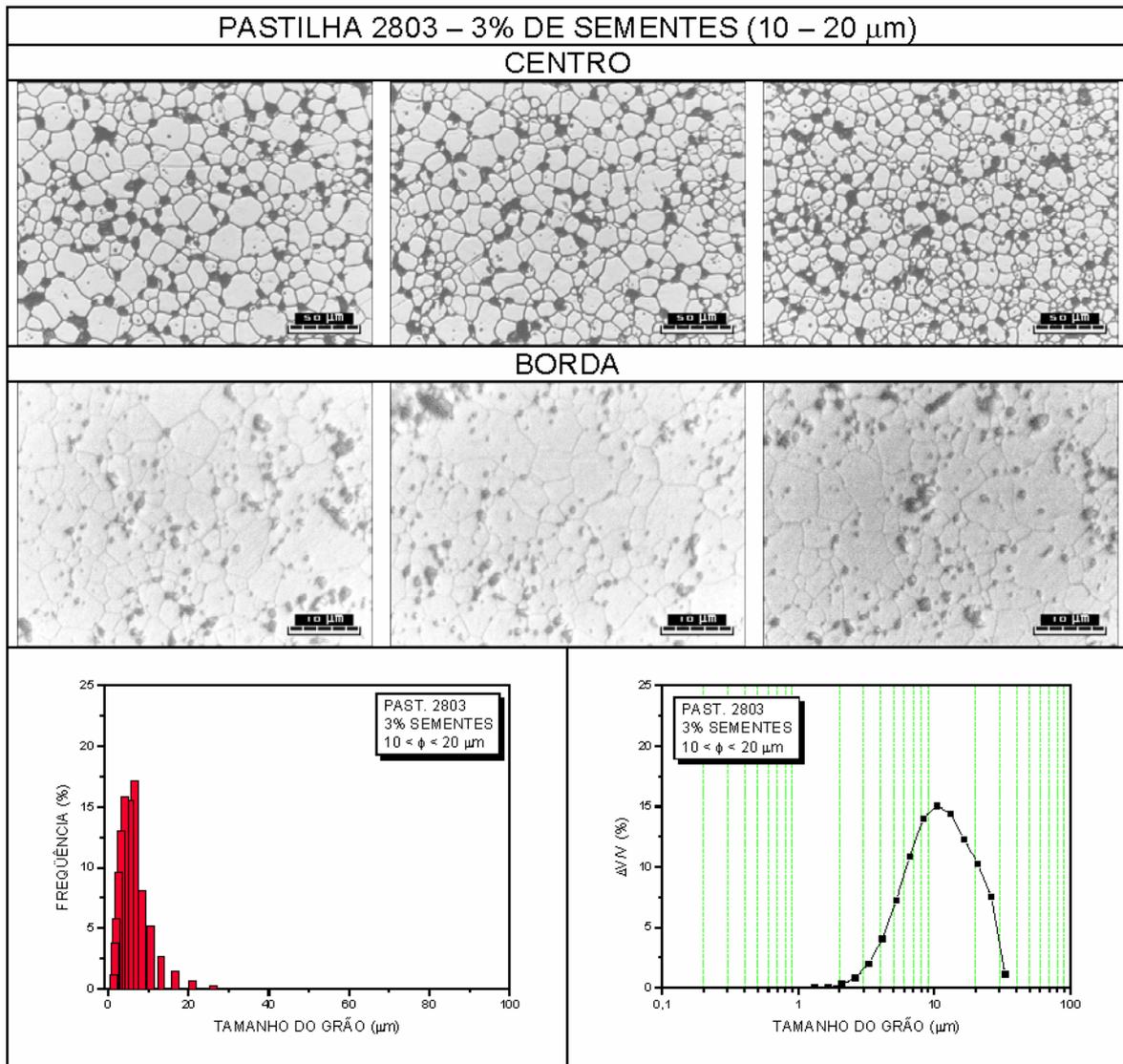
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



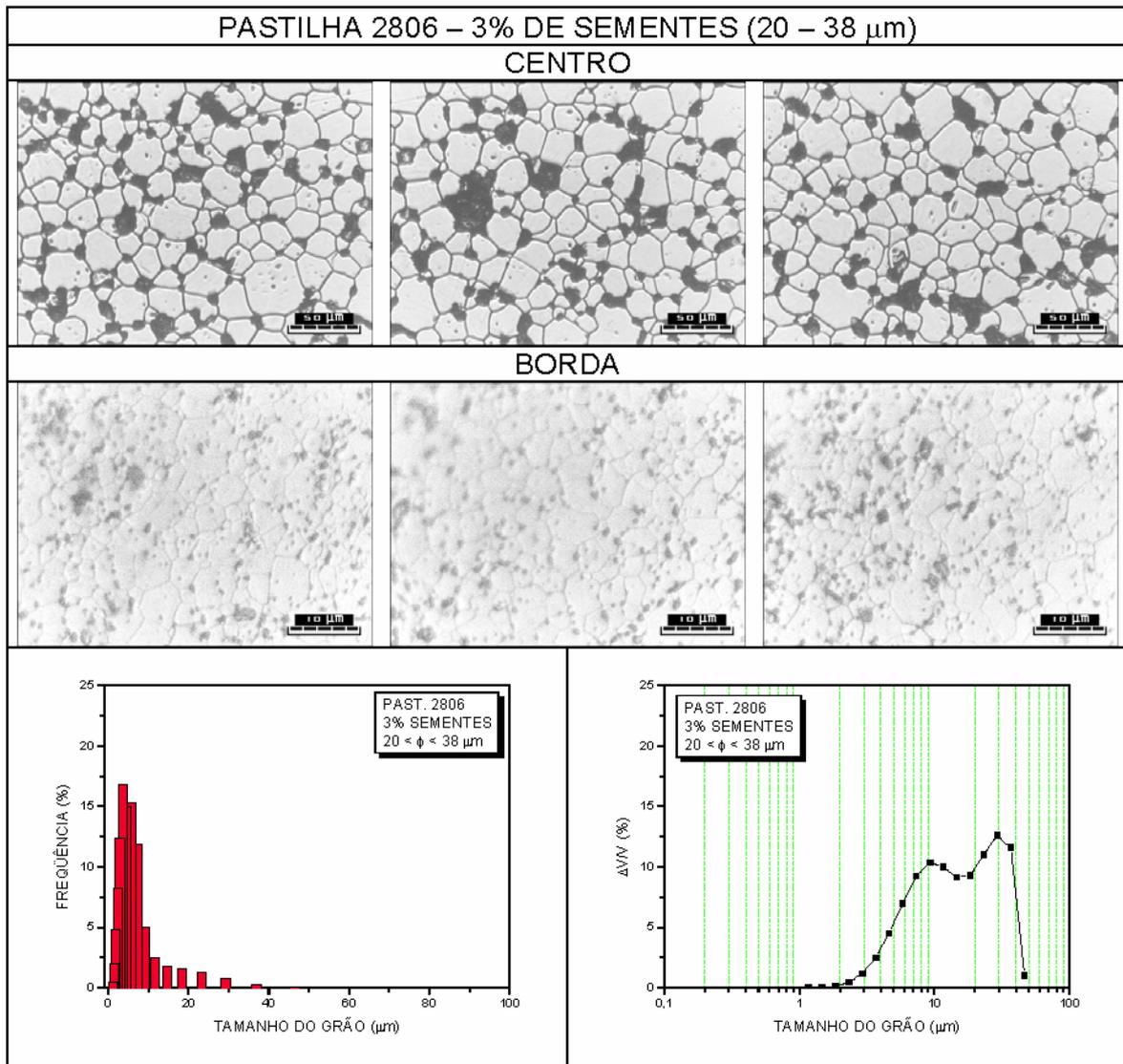
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



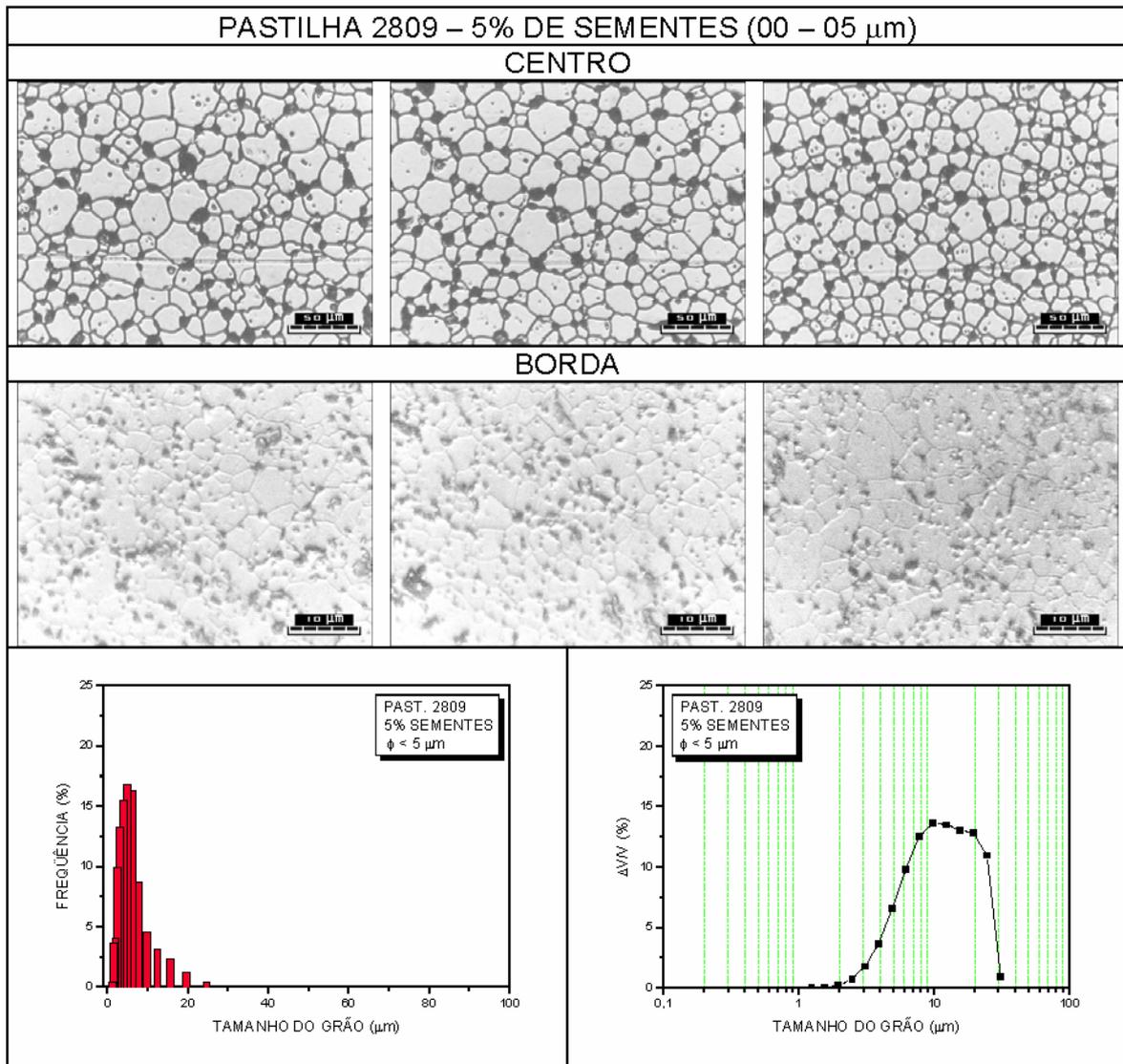
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



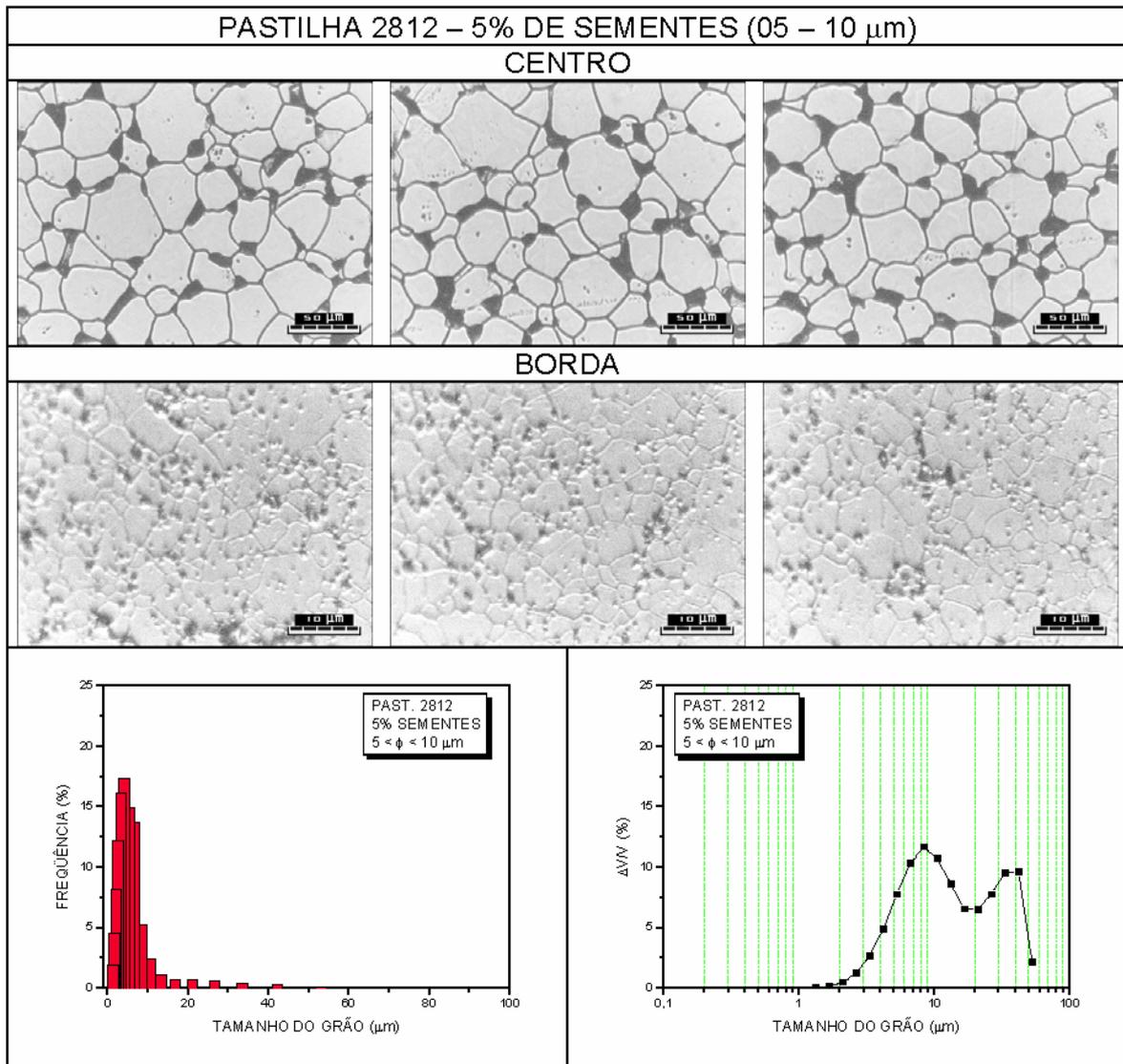
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



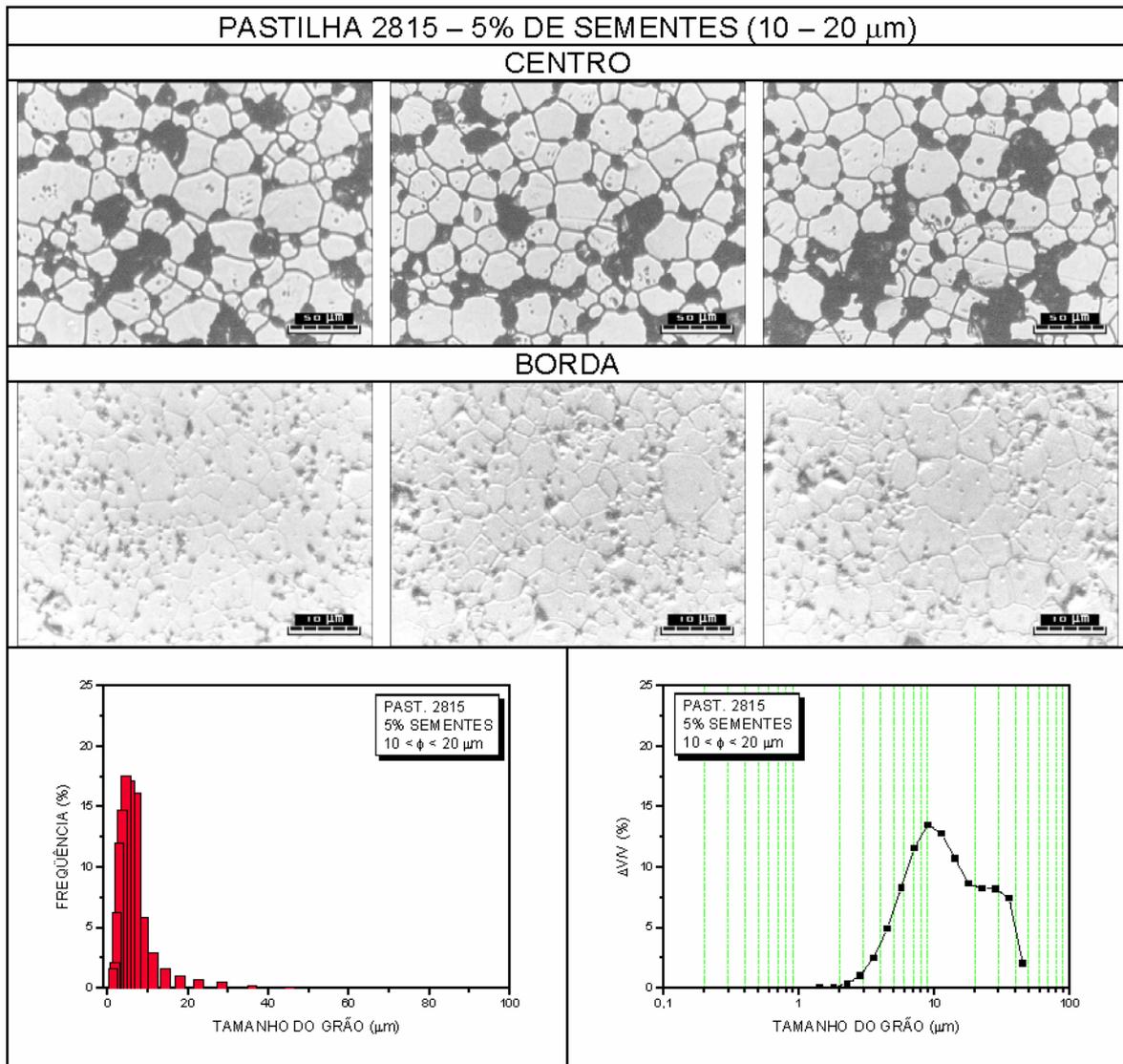
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



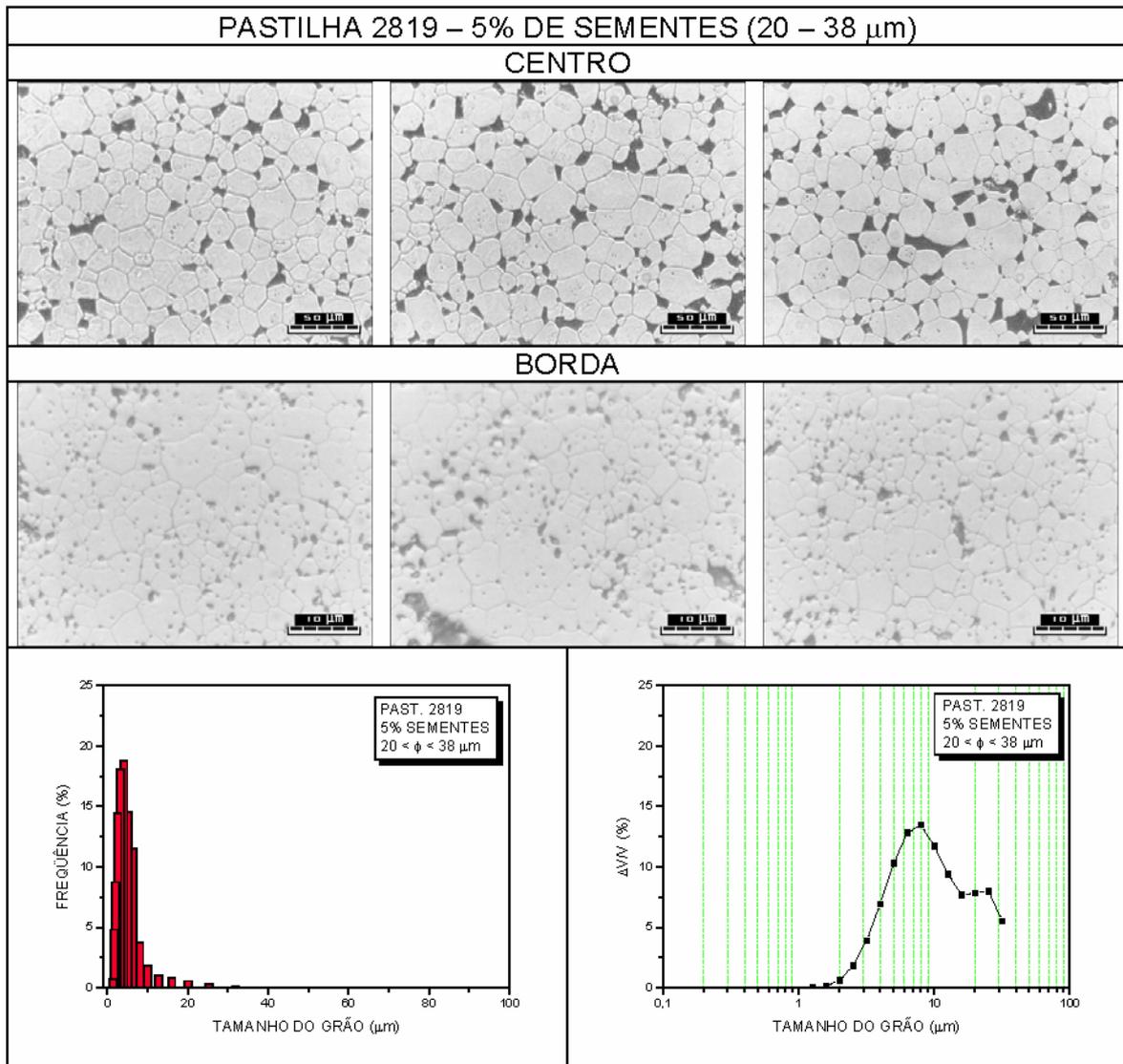
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



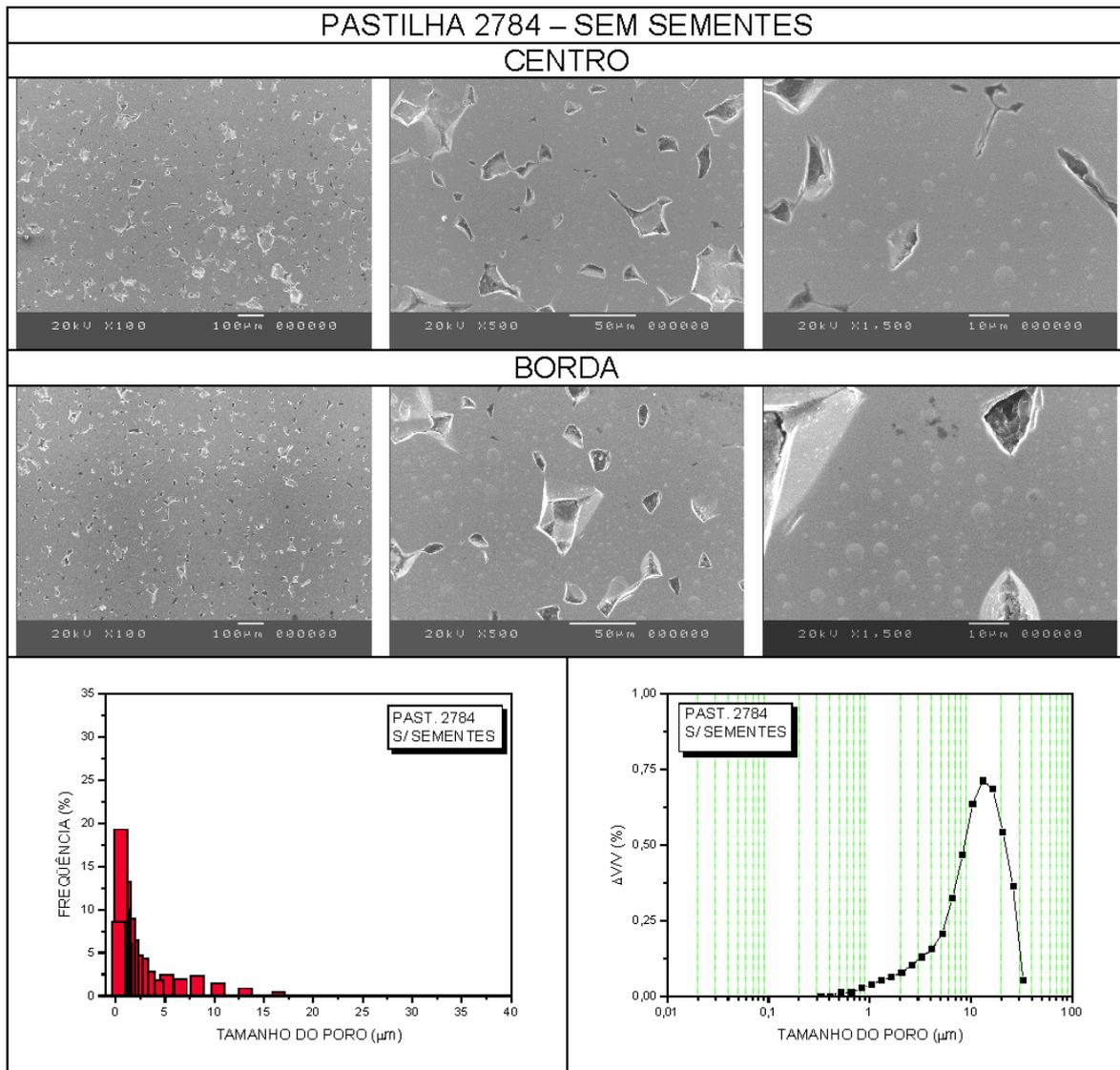
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



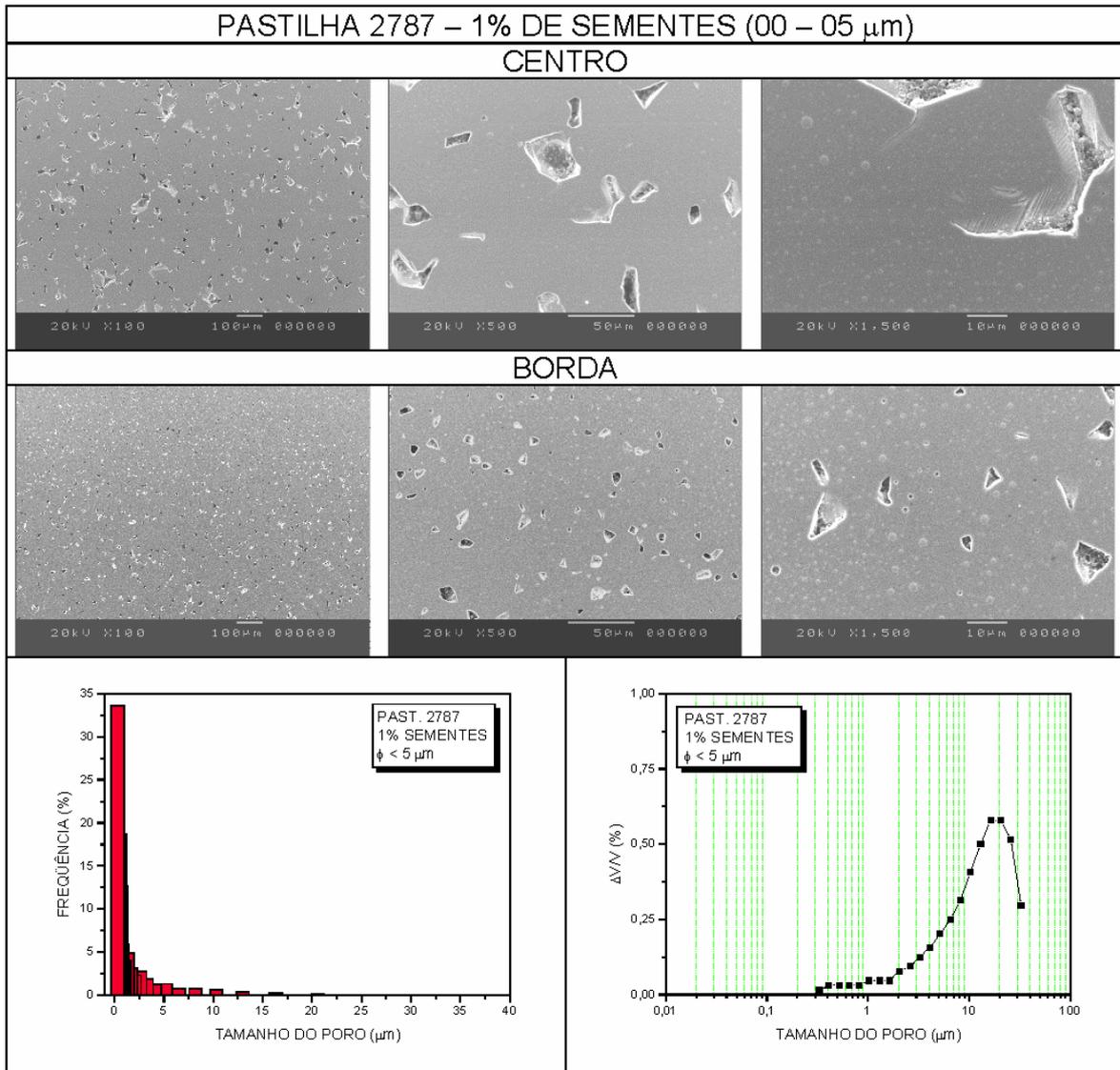
ANEXO V (CONTINUAÇÃO)



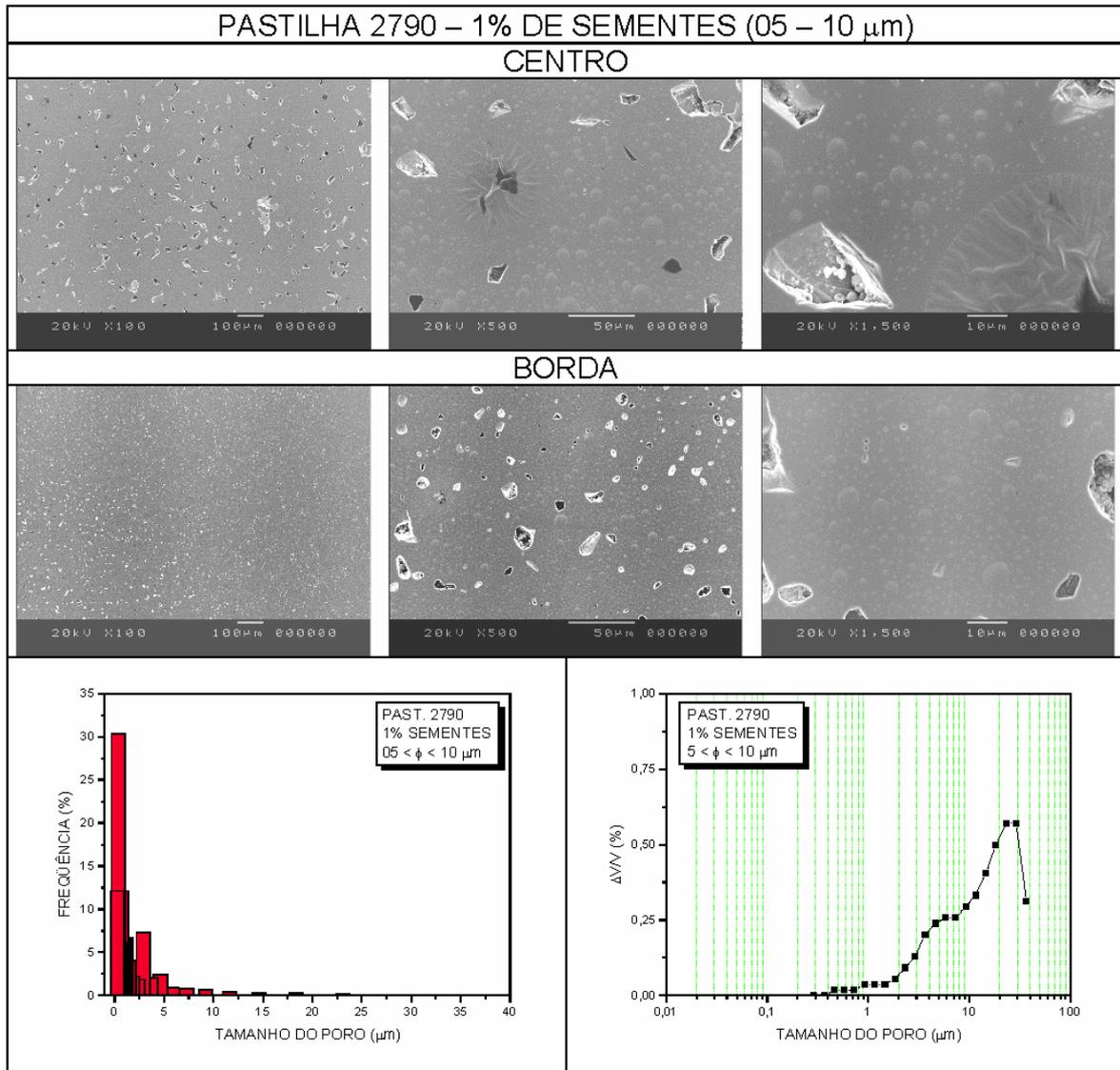
ANEXO VI – IMAGENS (MEV) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS (FREQUÊNCIA E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA) DAS PASTILHAS OBTIDAS A 1700°C/2h/H₂ (PRIMEIRO CICLO) E 1750°C/4h/H₂ (SEGUNDO CICLO)



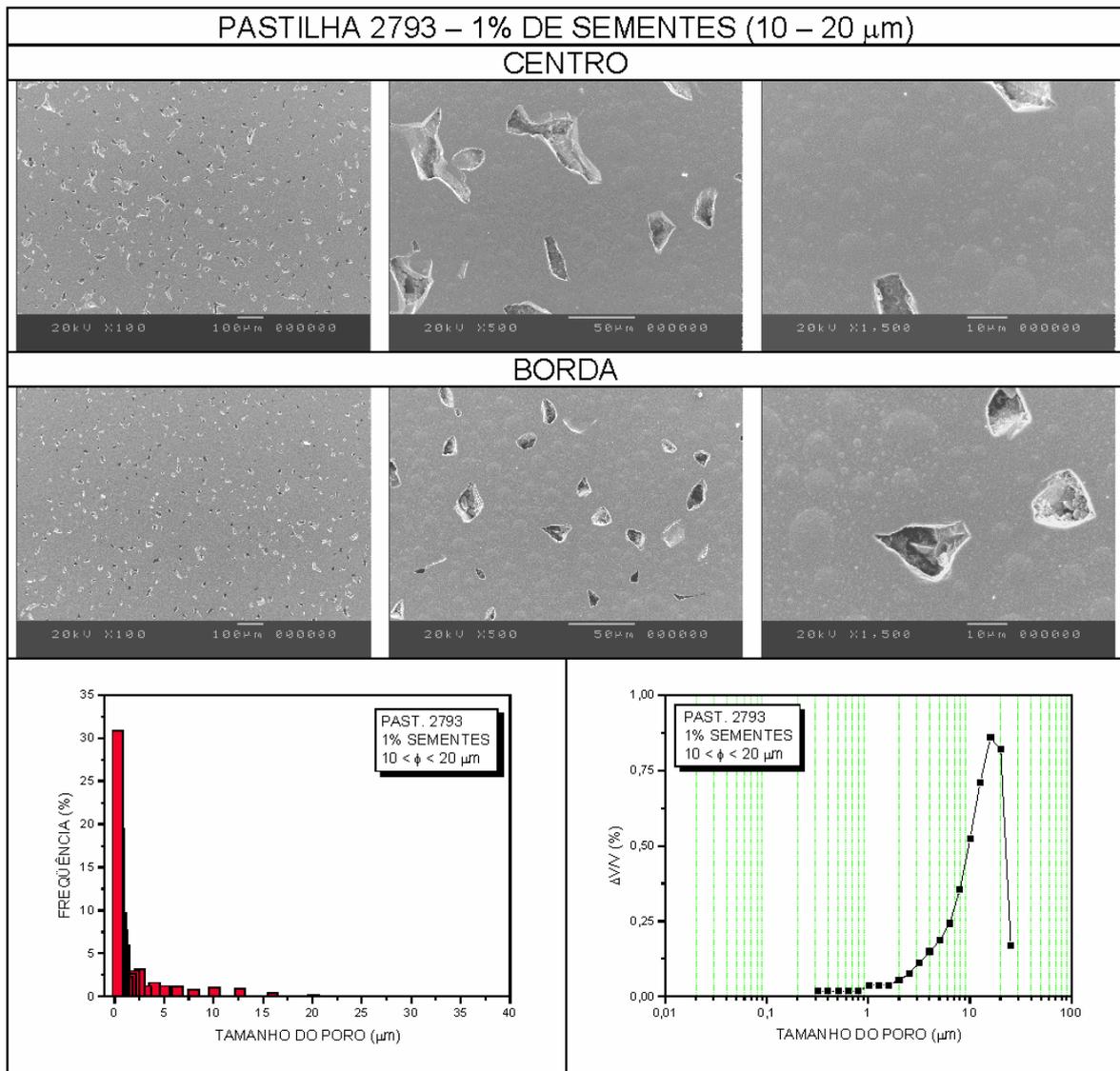
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



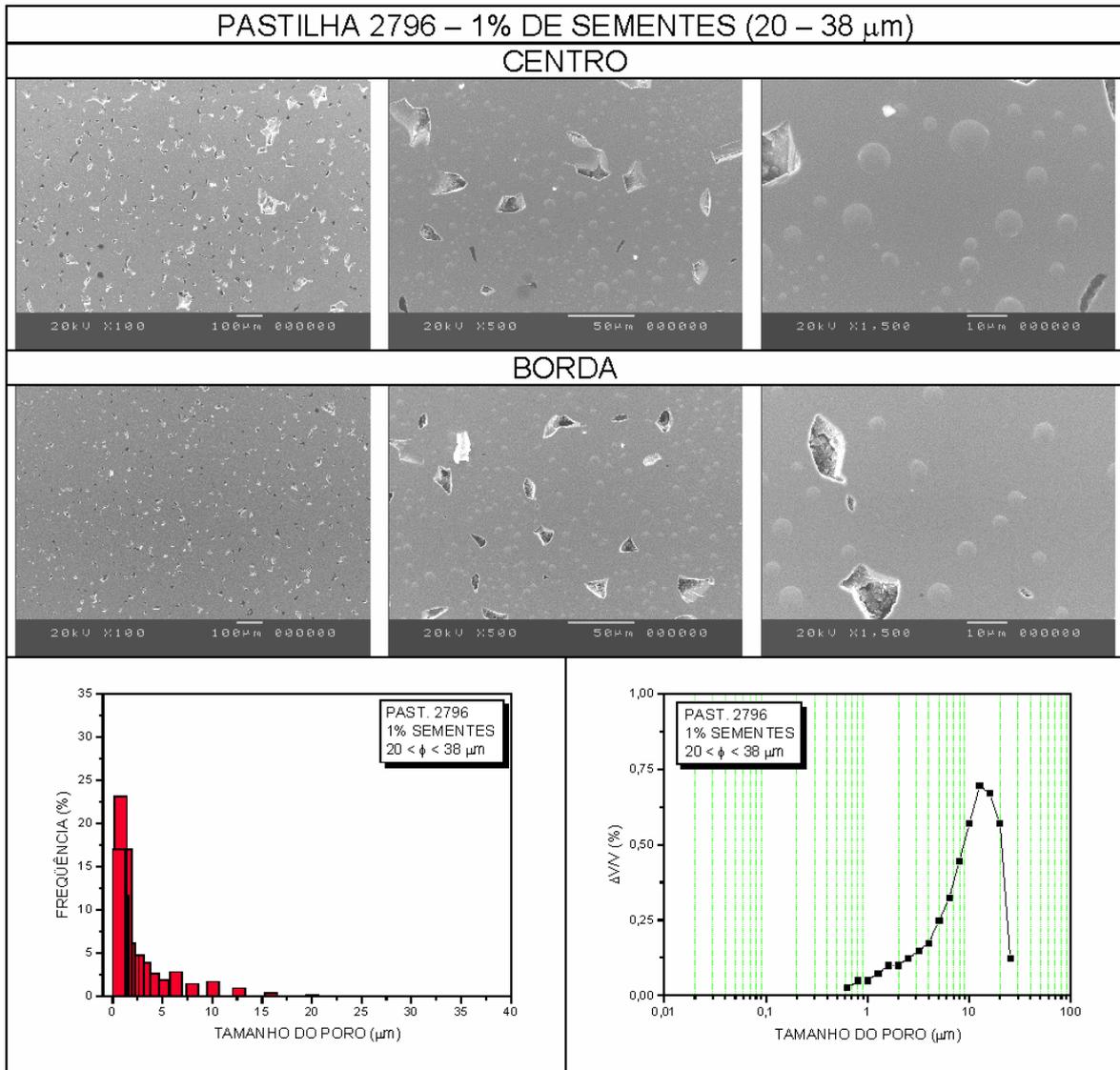
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



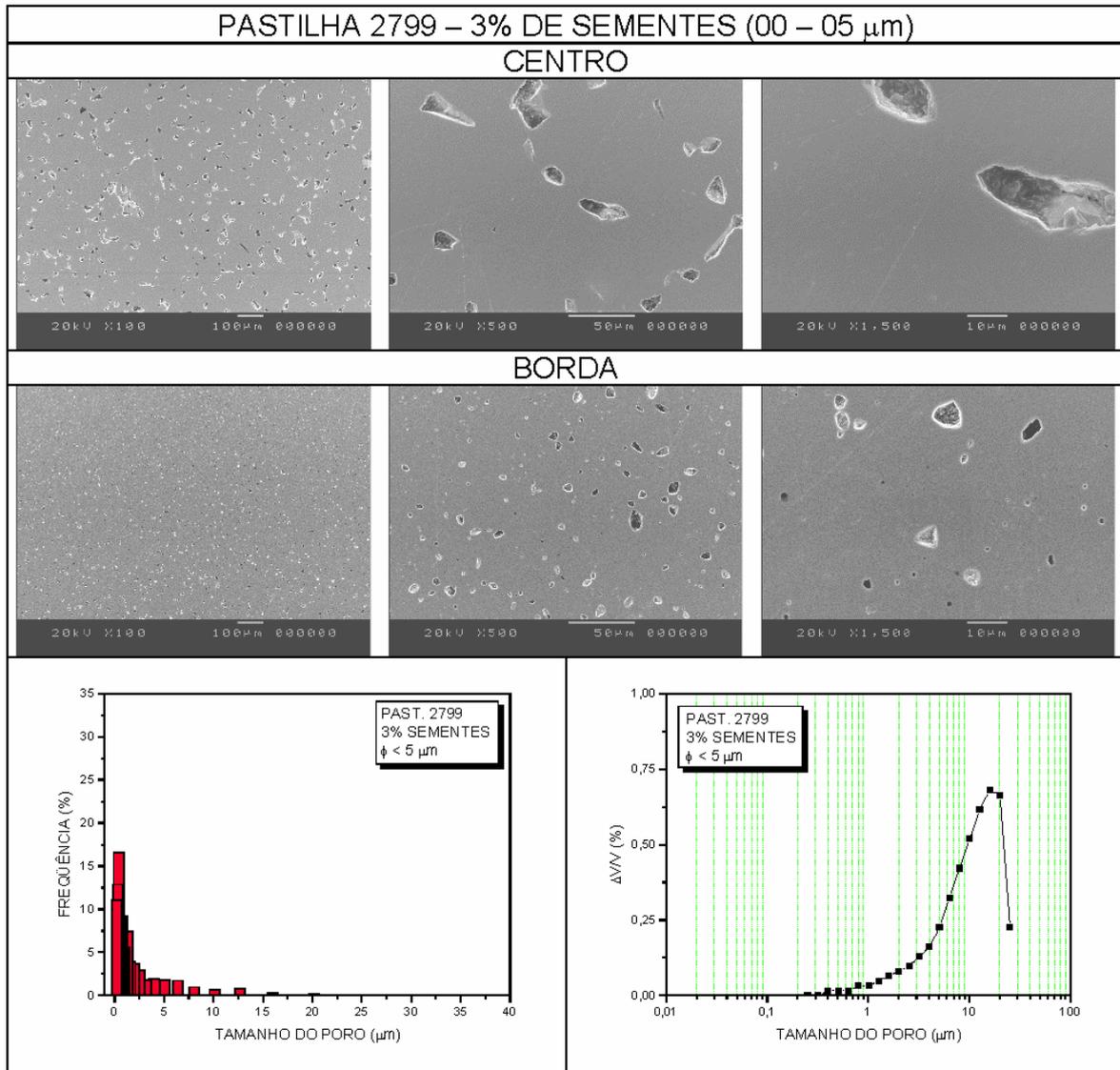
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



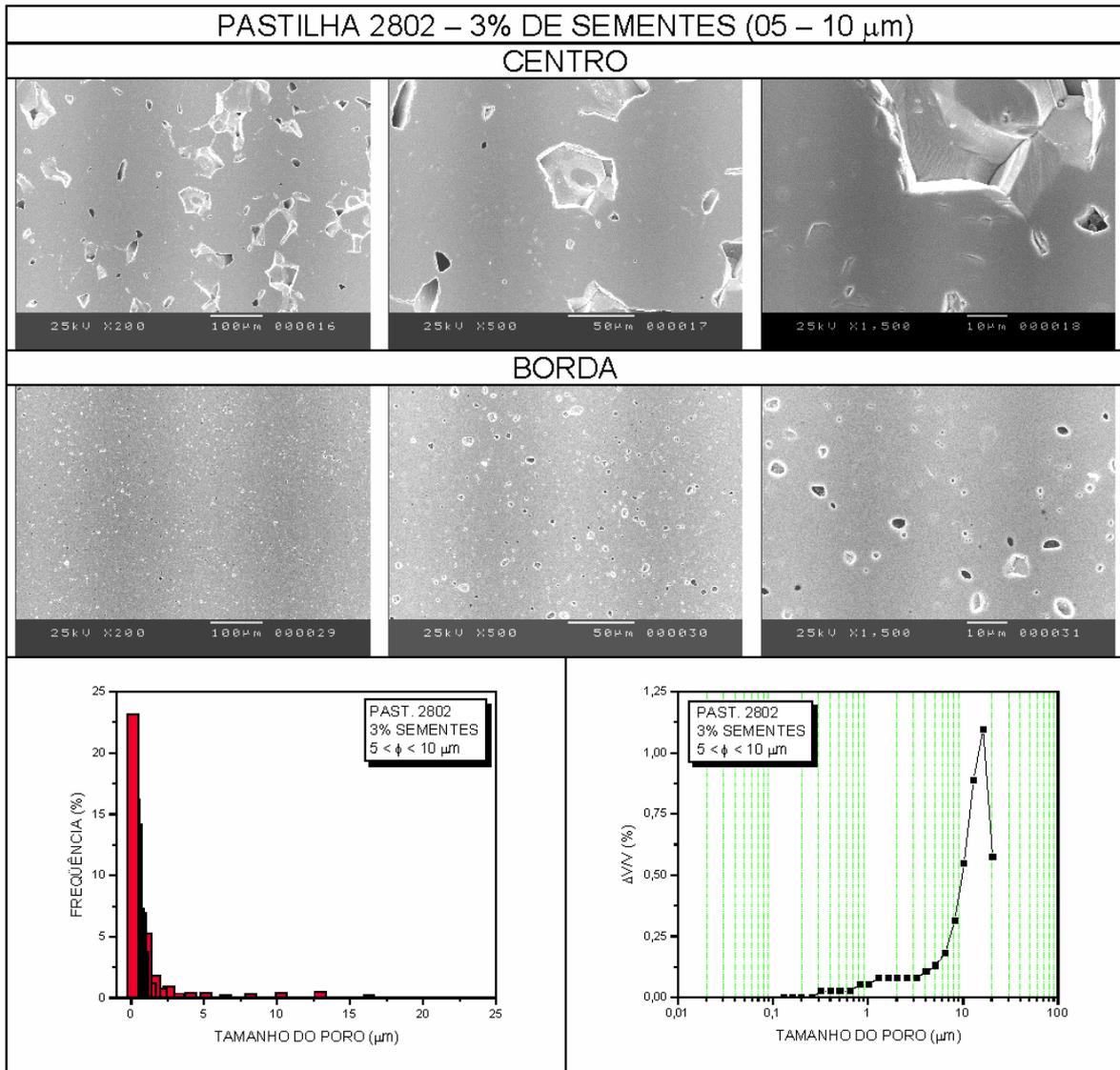
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



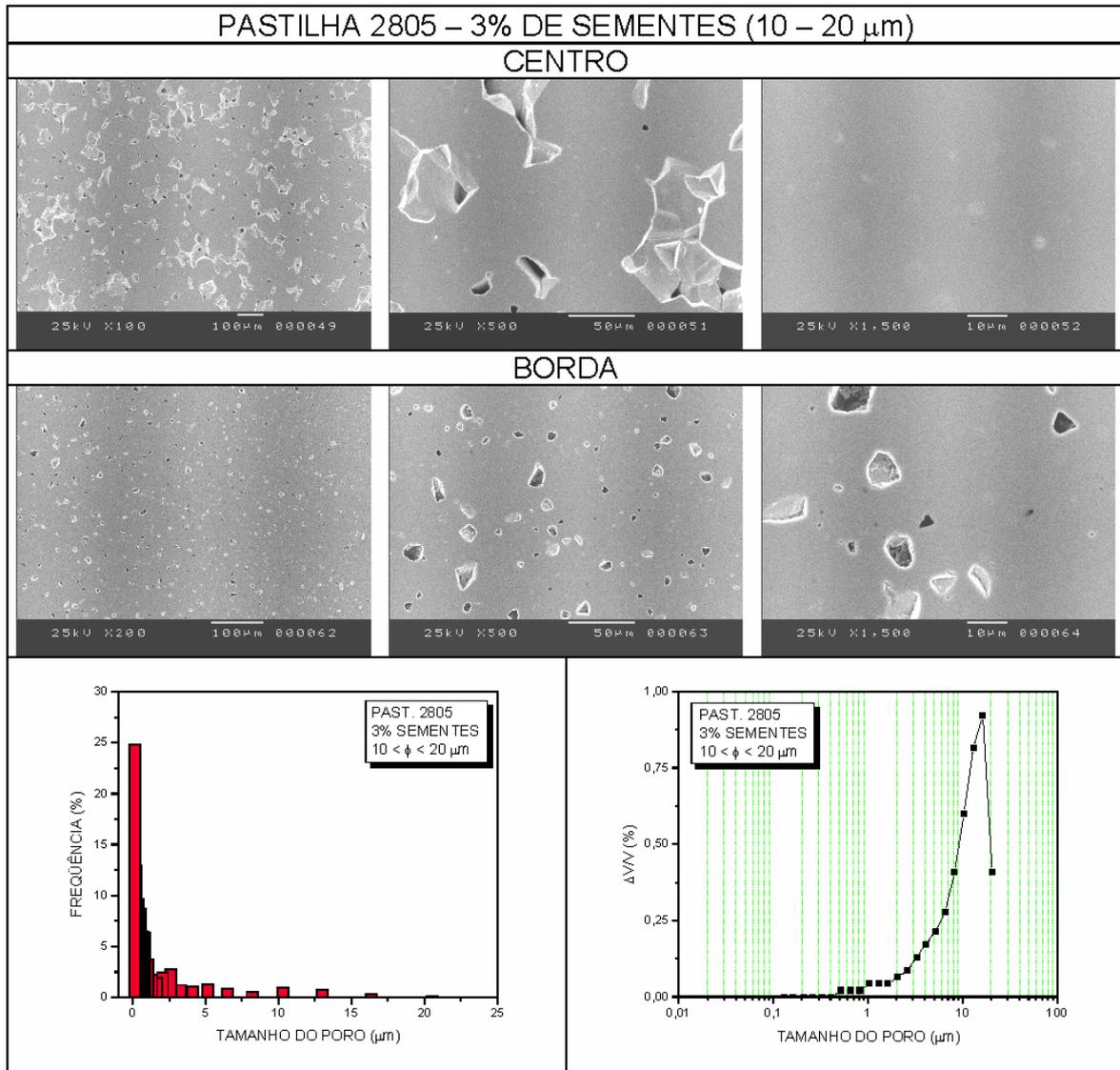
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



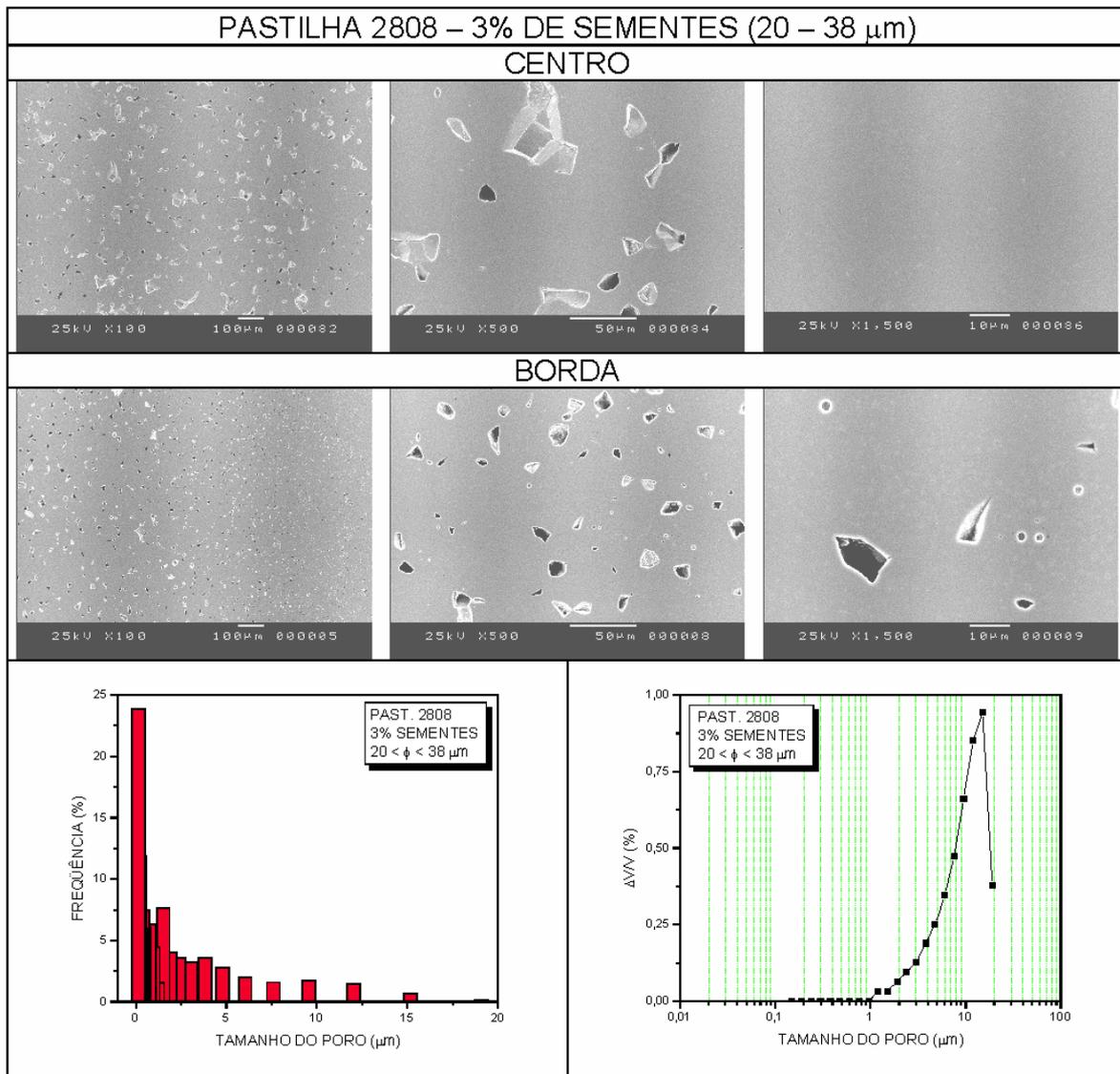
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



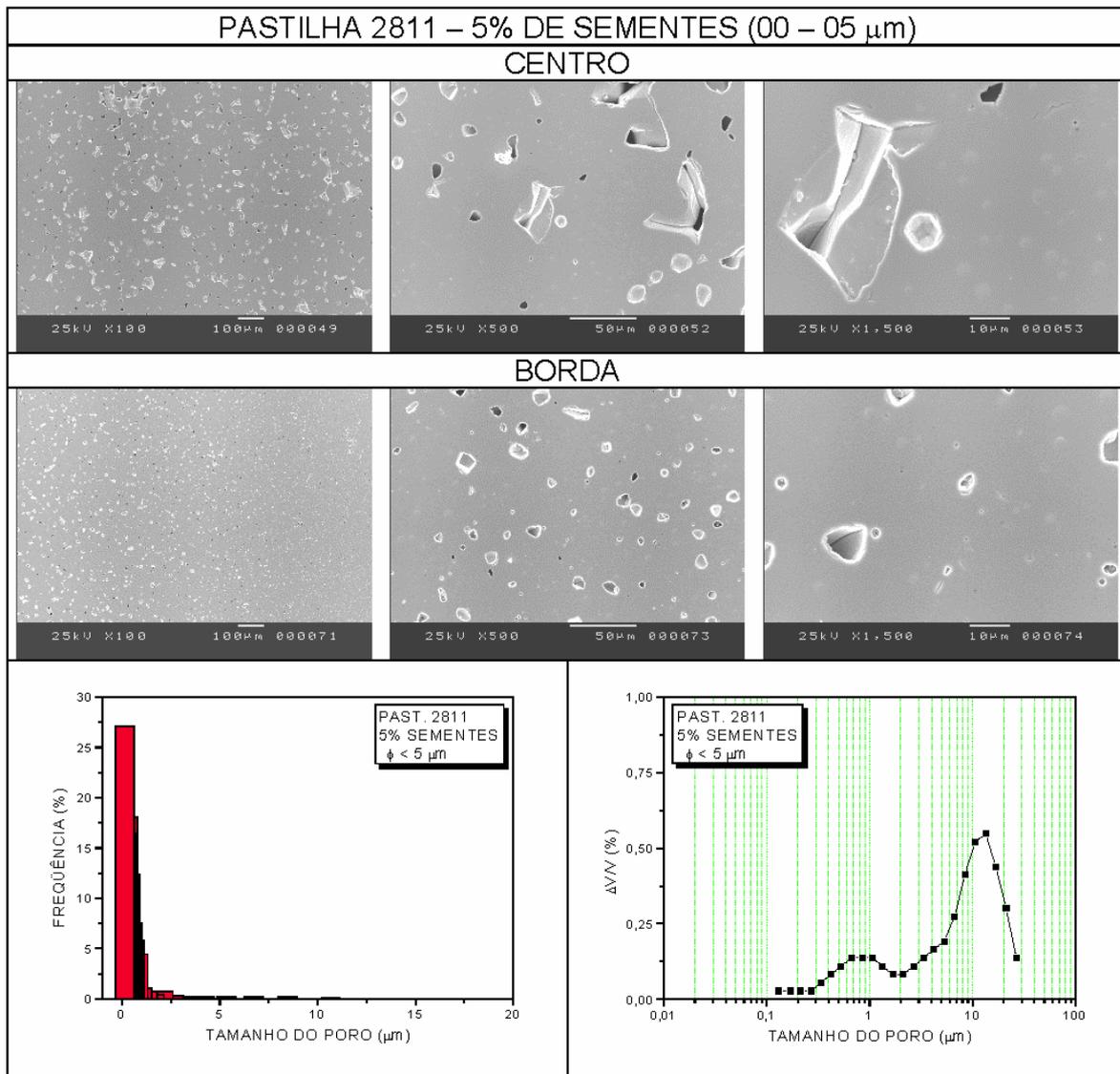
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



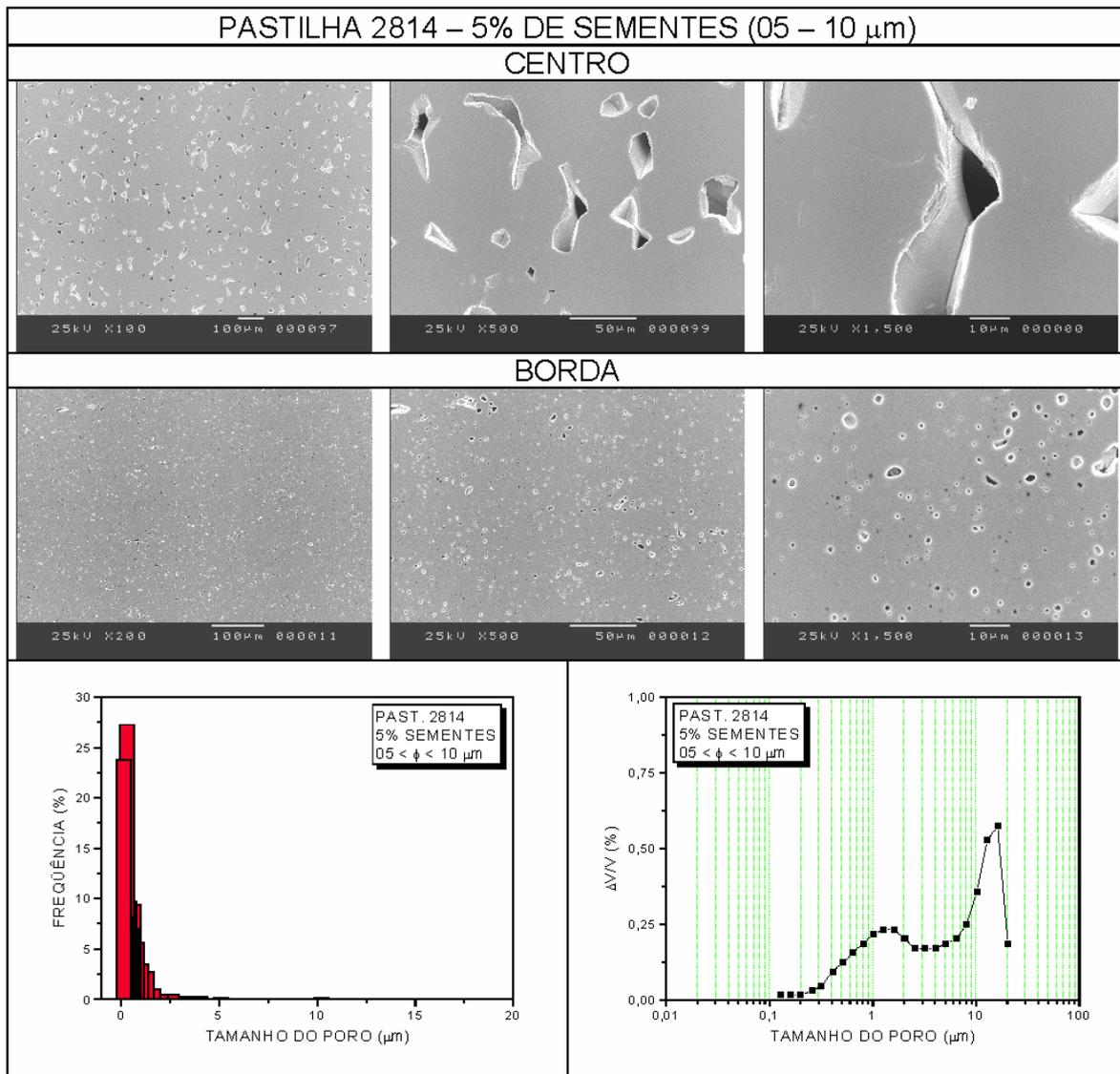
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



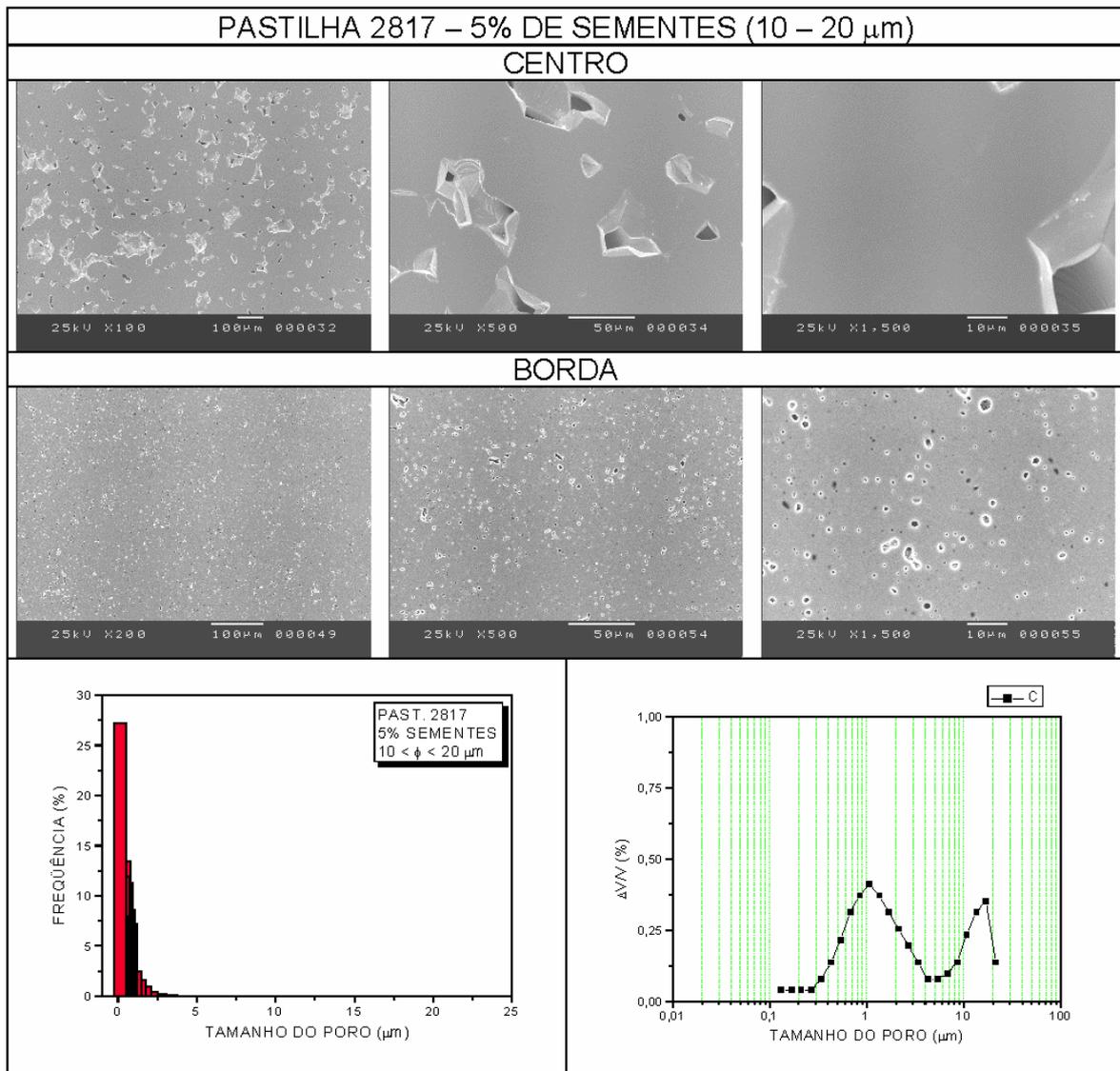
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



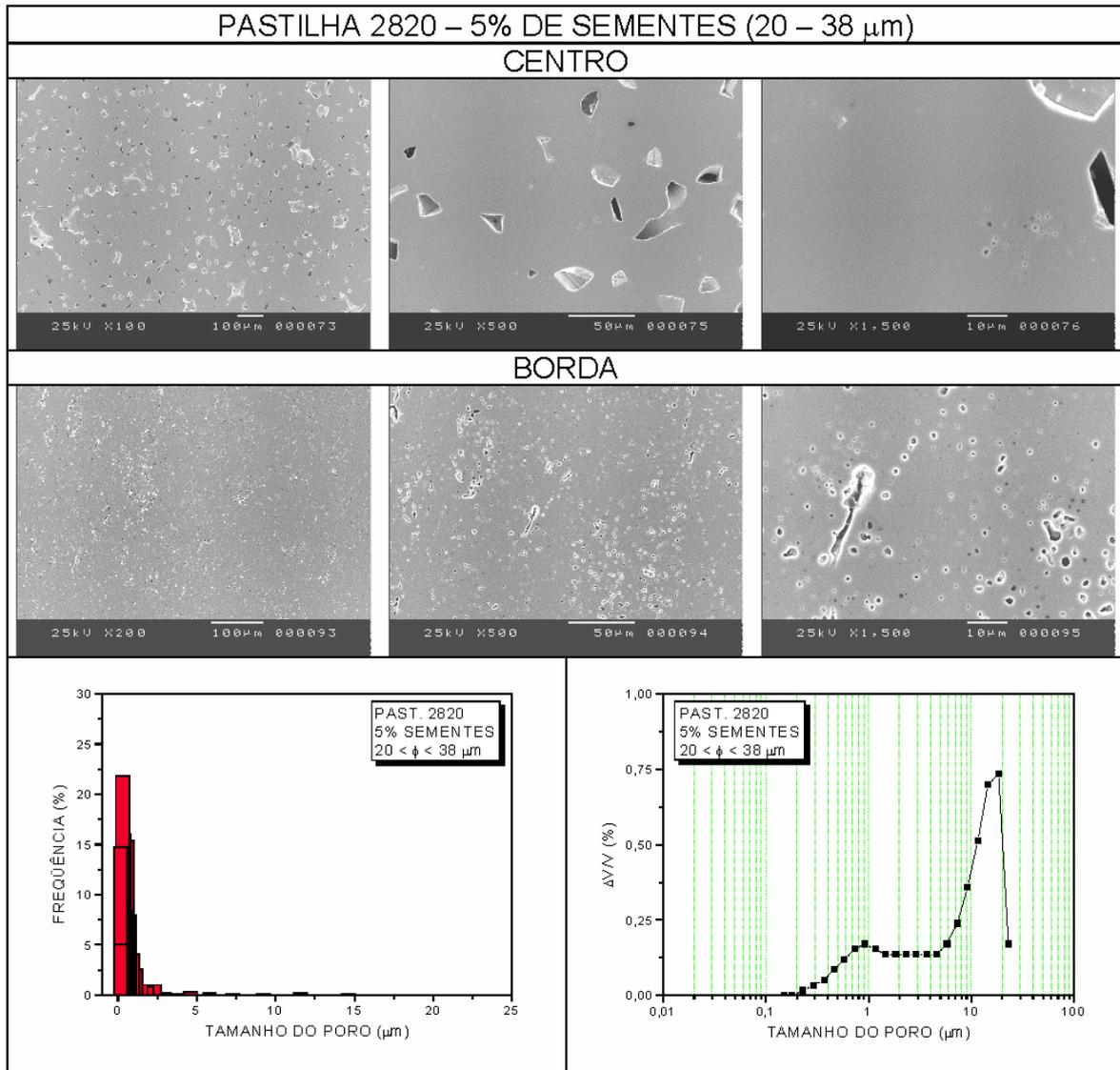
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



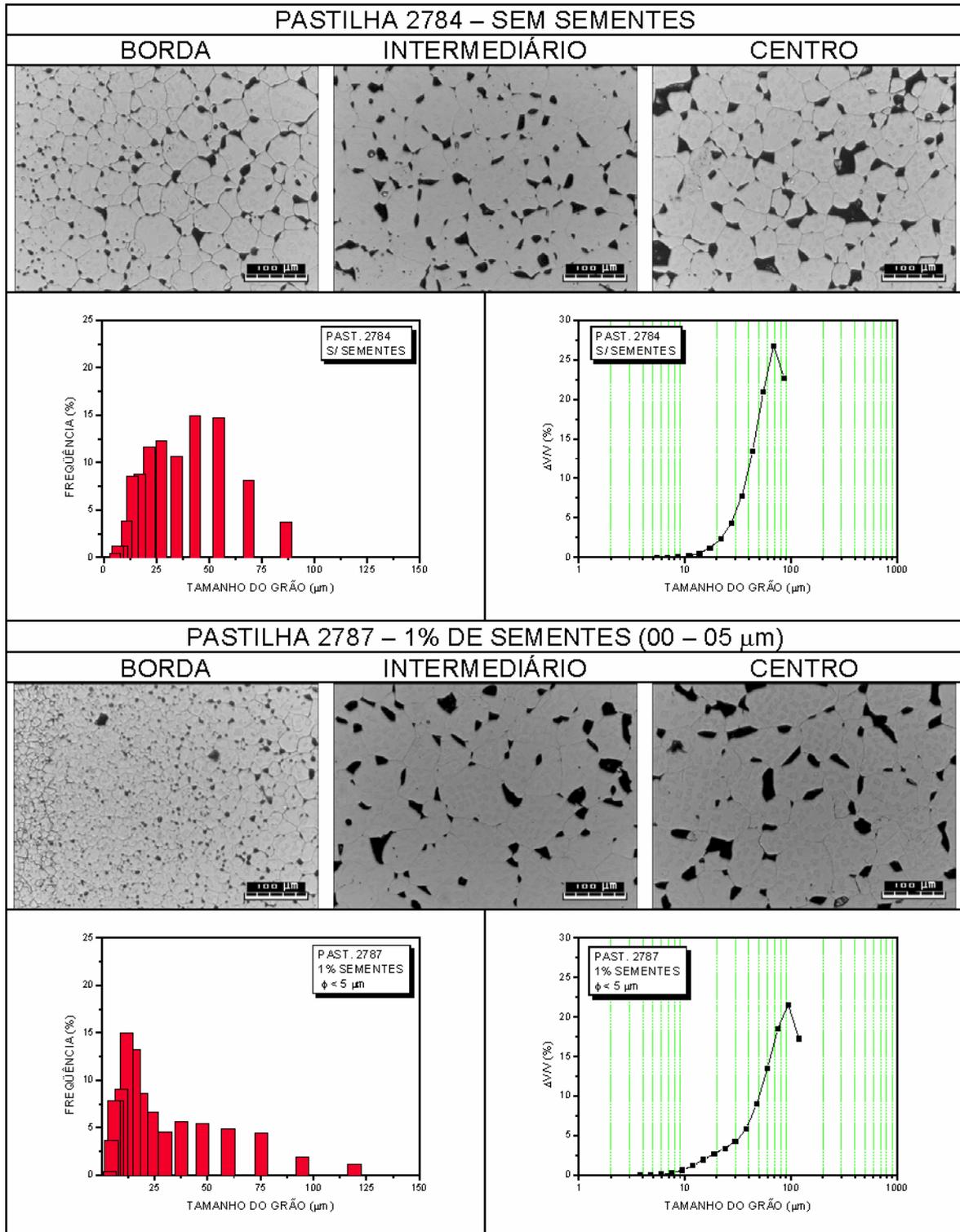
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



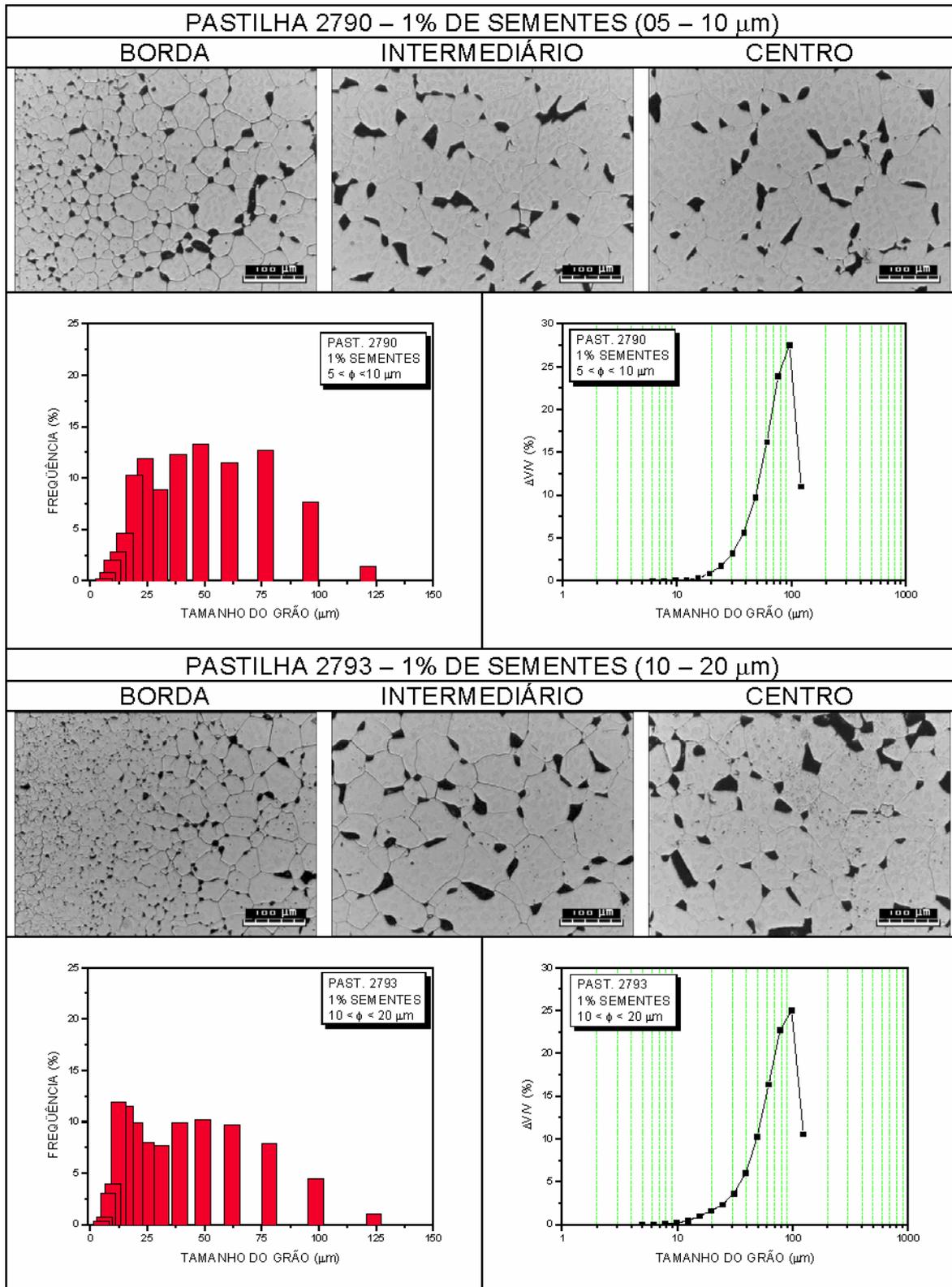
ANEXO VI (CONTINUAÇÃO)



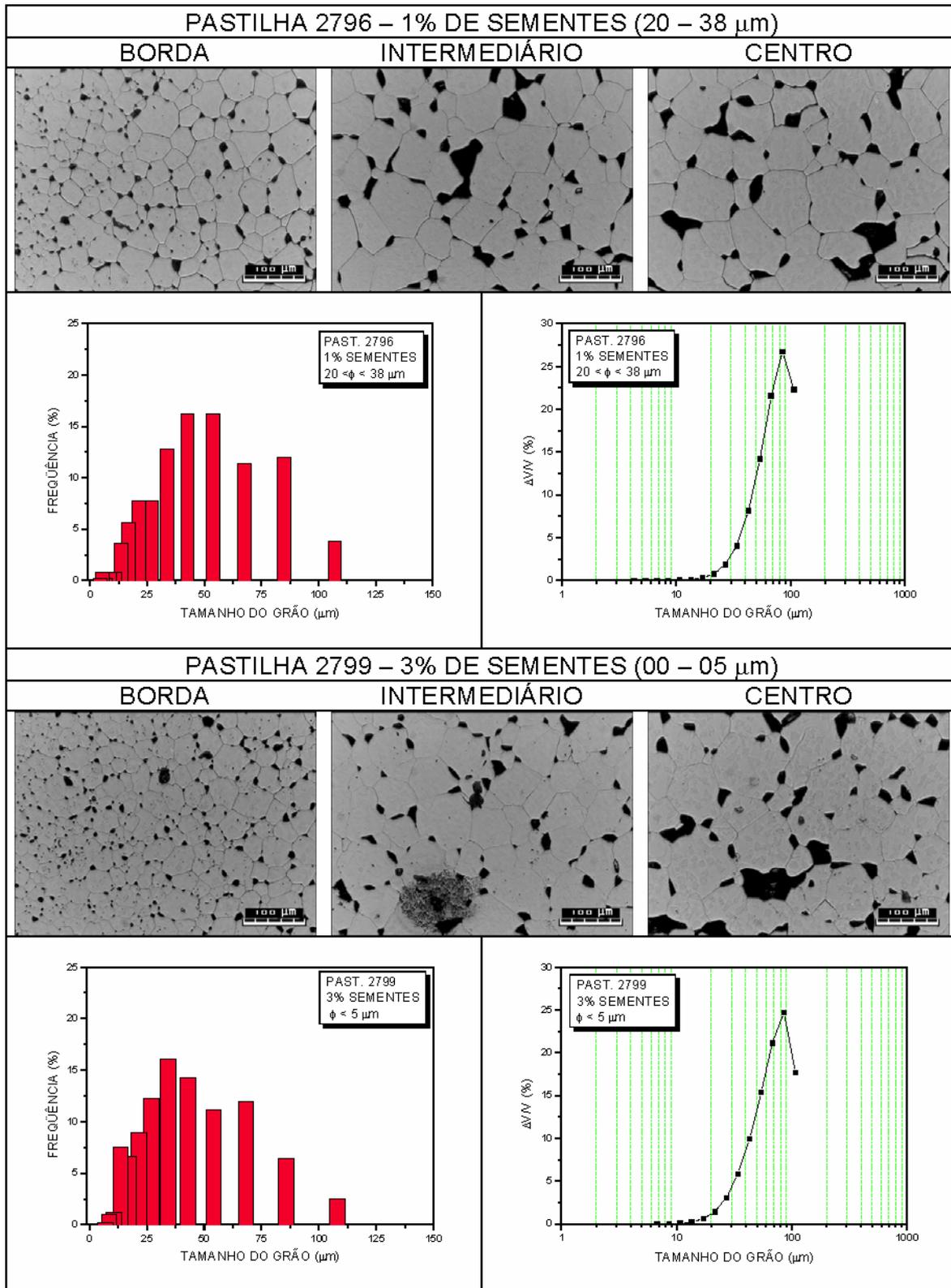
ANEXO VII – IMAGENS (MICROSCOPIA ÓTICA) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃOS (FREQUÊNCIA E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA) DAS PASTILHAS OBTIDAS A 1700°C/2h/H₂ (PRIMEIRO CICLO) E 1750°C/4h/H₂ (SEGUNDO CICLO)



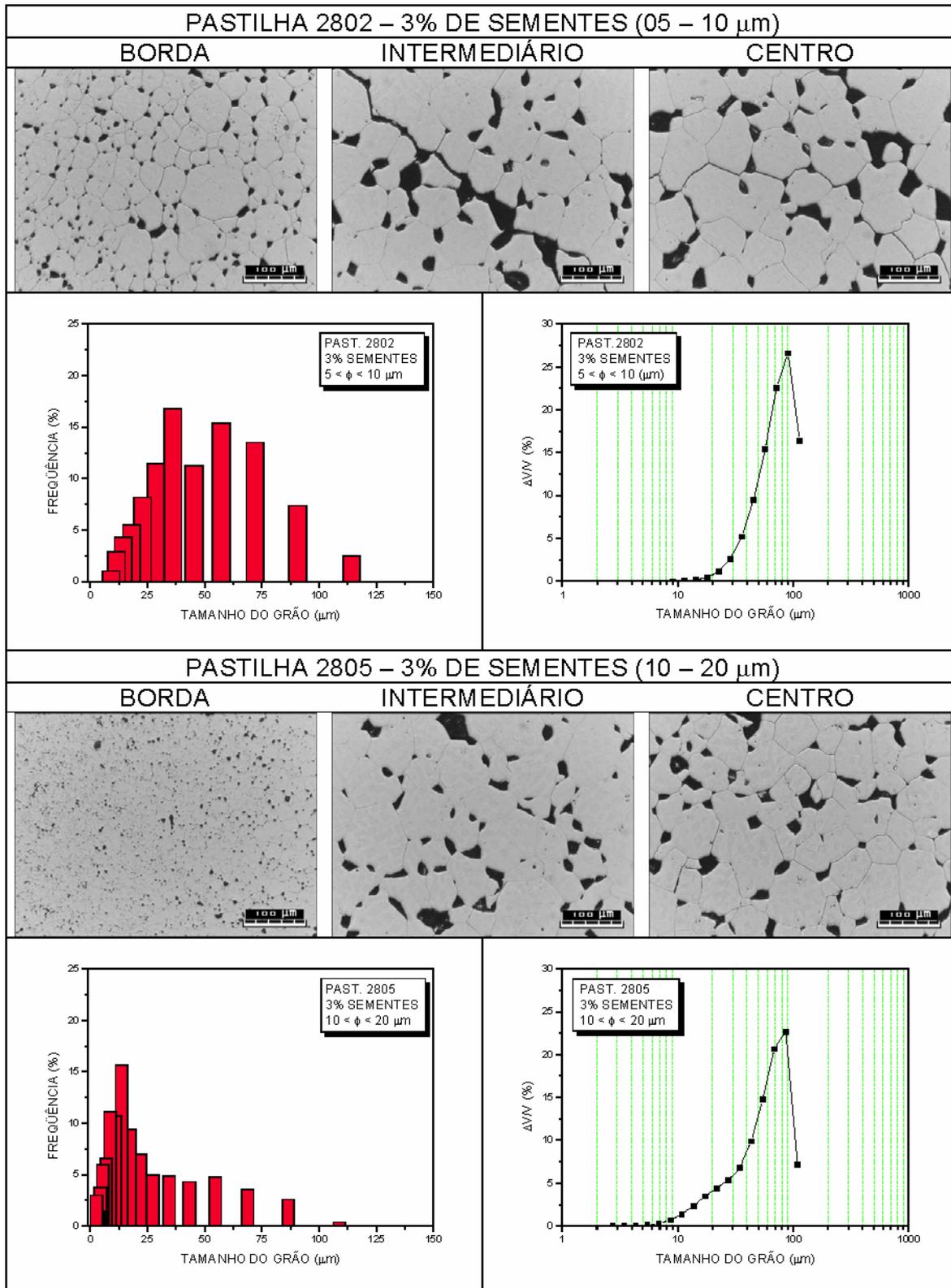
ANEXO VII (CONTINUAÇÃO)



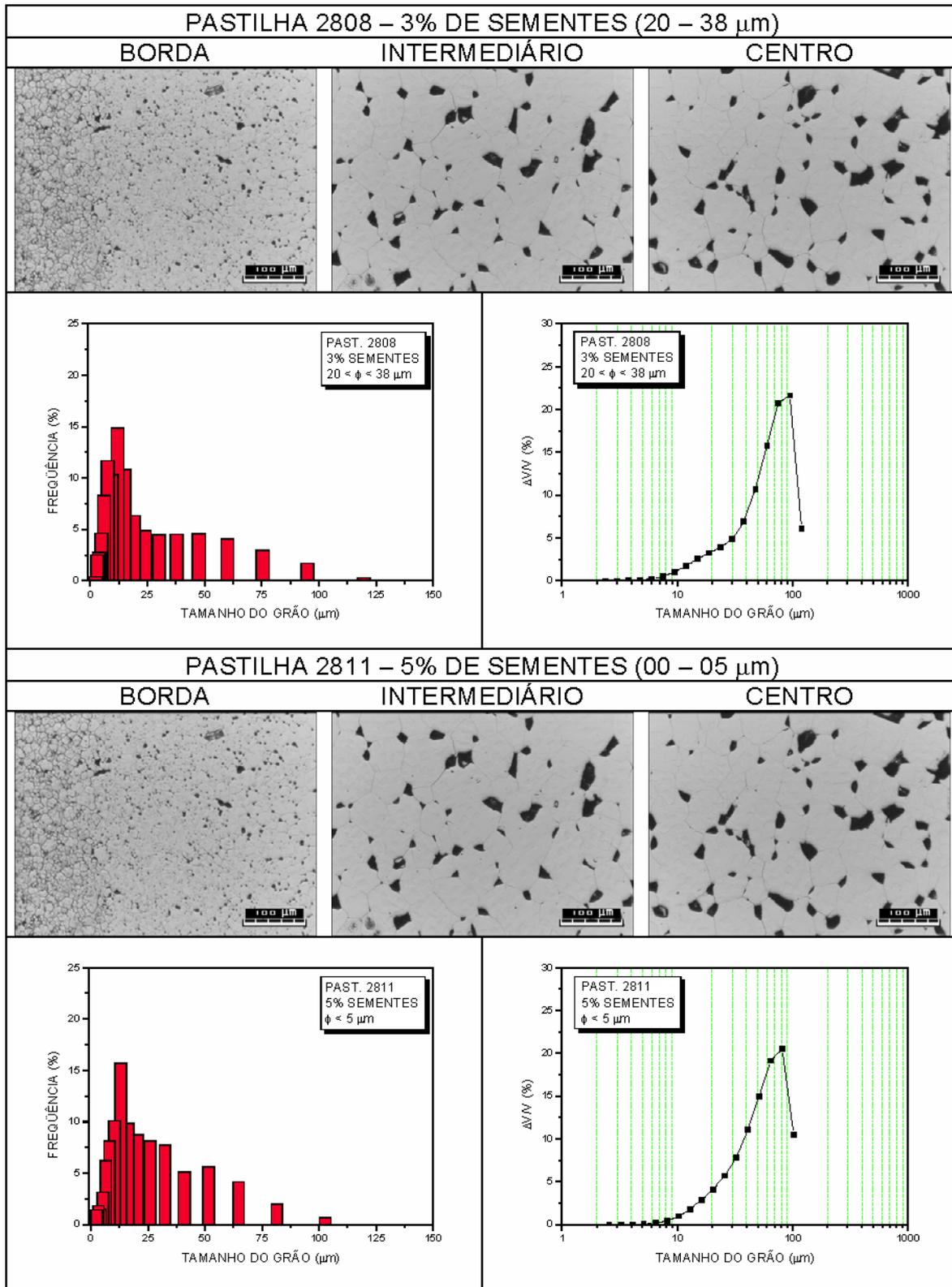
ANEXO VII (CONTINUAÇÃO)



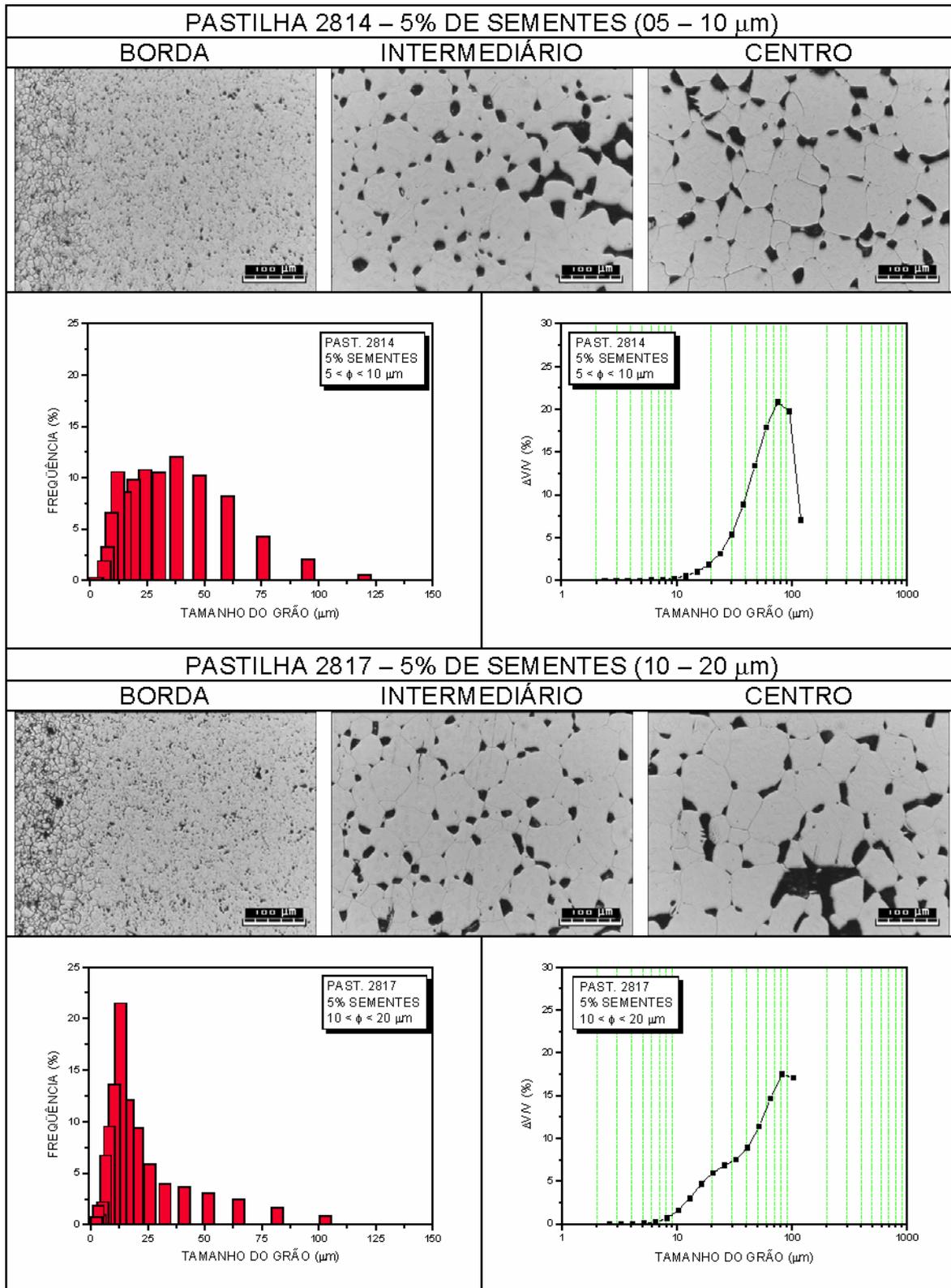
ANEXO VII (CONTINUAÇÃO)



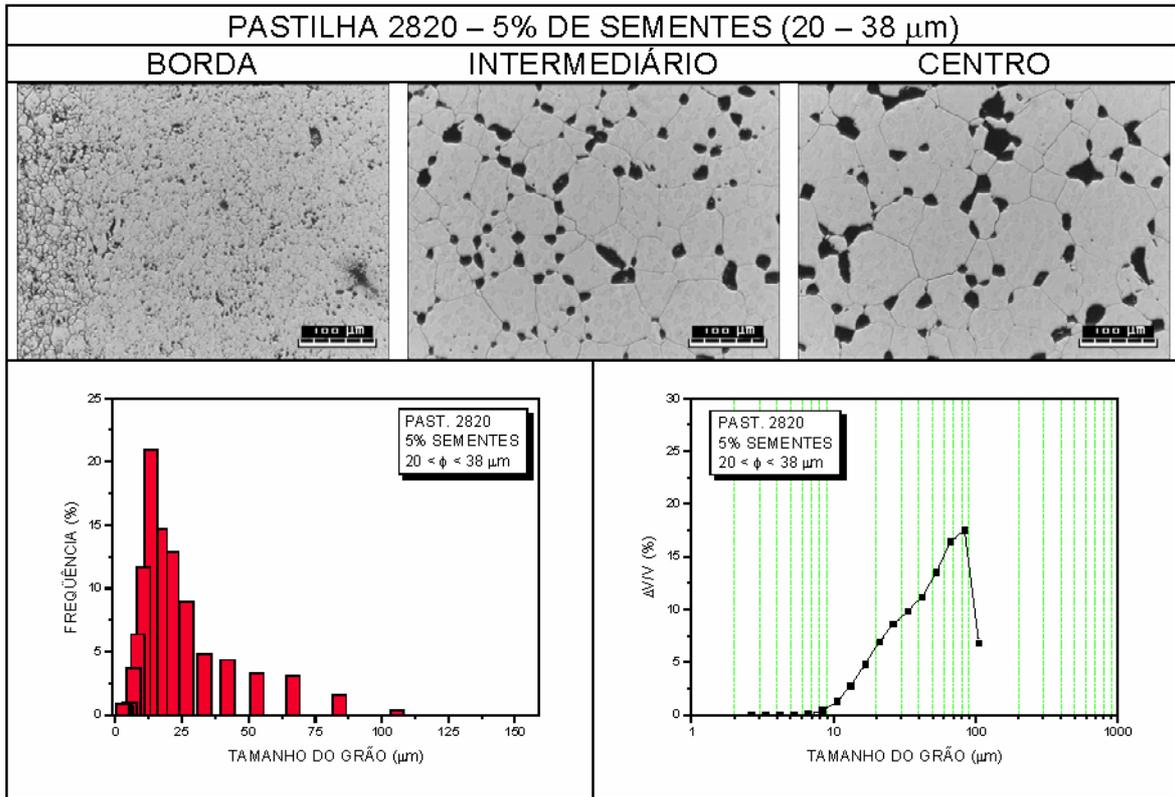
ANEXO VII (CONTINUAÇÃO)



ANEXO VII (CONTINUAÇÃO)



ANEXO VII (CONTINUAÇÃO)



ANEXO VIII – PLANEJAMENTO DAS CARGAS DE PÓ DE UO_2 ESTOCADO COM SEMENTES DE UO_2 E PÓ DE UO_2 ESTOCADO COM $Al_2O_3 - SiO_2$.

PASTILHA	FRASCO	PROPORÇÃO (massa de pó/massa de sementes) (g /g)	SEMENTES	
			Teor (^w /o)	Tamanho (μ m)
2950	1	5,5/0	-	-
2951	2	5,5/0	-	-
2952	3	5,4780/0,02	0,4	20-38
2953	4	5,4780/0,02	0,4	20-38
2954	5	5,456/0,044	0,8	20-38
2955	6	5,456/0,044	0,8	20-38
2956	7	5,445/0,055	1	20-38
2957	8	5,445/0,055	1	20-38
2958	9	5,434/0,066	1,2	20-38
2959	10	5,434/0,066	1,2	20-38
2960	11	5,412/0,088	1,6	20-38
2961	12	5,412/0,088	1,6	20-38
2962	13	5,390/0,110	2	20-38
2963	14	5,390/0,110	2	20-38
PASTILHA	FRASCO	PROPORÇÃO massas de ($UO_2/Al_2O_3/SiO_2$) (g/g/g)	TEORES	
			Al_2O_3 (^w /o)	SiO_2 (^w /o)
2968	19	5,4945/0,0022/0,0033	0,04	0,06
2969	20	5,4945/0,0022/0,0033	0,04	0,06
2970	21	5,4890/0,0044/0,0066	0,08	0,12
2971	22	5,4890/0,0044/0,0066	0,12	0,12

ANEXO IX – DENSIDADE À VERDE, DENSIDADE SINTERIZADA E POROSIDADE ABERTA DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO E SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂, DETERMINADAS PELOS MÉTODOS GEOMÉTRICO E PENETRAÇÃO – IMERSÃO (M.P.I.)

PASTILHAS SINTERIZADAS						
NÚMERO	SEMENTES		DENSIDADE			
	(^w /o)	(μ m)	VERDE [%DT]	SINTERIZADA (M.P.I.) [%DT]		
2950	0	-	57,57	94,89	95,04	95,02
2952	0,4	20-38	57,76	94,98	94,94	94,02
2954	0,8	20-38	57,76	94,92	94,93	94,90
2956	1,2	20-38	57,85	94,64	94,83	94,63
2958	1,6	20-38	57,85	94,66	94,76	94,69
2960	2,0	20-38	58,03	94,49	94,50	94,43
2962	1,0	20-38	57,76	94,73	94,76	94,80
NÚMERO	ADITIVOS TEORES					
	Al ₂ O ₃ (^w /o)	SiO ₂ (^w /o)				
2968	0,04	0,06	57,39	95,80	95,74	95,78
2970	0,08	0,12	57,21	95,46	95,59	95,55

ANEXO IX – (CONTINUAÇÃO)

PASTILHAS SINTERIZADAS								
NÚMERO	SEMENTES		POROSIDADE					
	(^w /o)	(μ m)	ABERTA (%) P			TOTAL (%) V		
2950	0	-	0,20	0,04	0,09	5,11	4,96	4,98
2952	0,4	20-38	0,29	0,02	1,02	5,02	5,06	5,98
2954	0,8	20-38	0,14	0,20	0,07	5,08	5,07	5,10
2956	1,2	20-38	0,13	0,04	0,20	5,36	5,17	5,37
2958	1,6	20-38	0,13	0,07	0,09	5,34	5,24	5,31
2960	2,0	20-38	0,16	0,16	0,22	5,51	5,50	5,57
2962	1,0	20-38	0,15	0,09	0,11	5,27	5,24	5,20
NÚMERO	ADITIVOS TEORES							
	Al ₂ O ₃ (^w /o)	SiO ₂ (^w /o)						
2968	0,04	0,06	0,09	0,14	0,14	4,20	4,26	4,22
2970	0,08	0,12	0,18	0,00	0,07	4,54	4,41	4,45

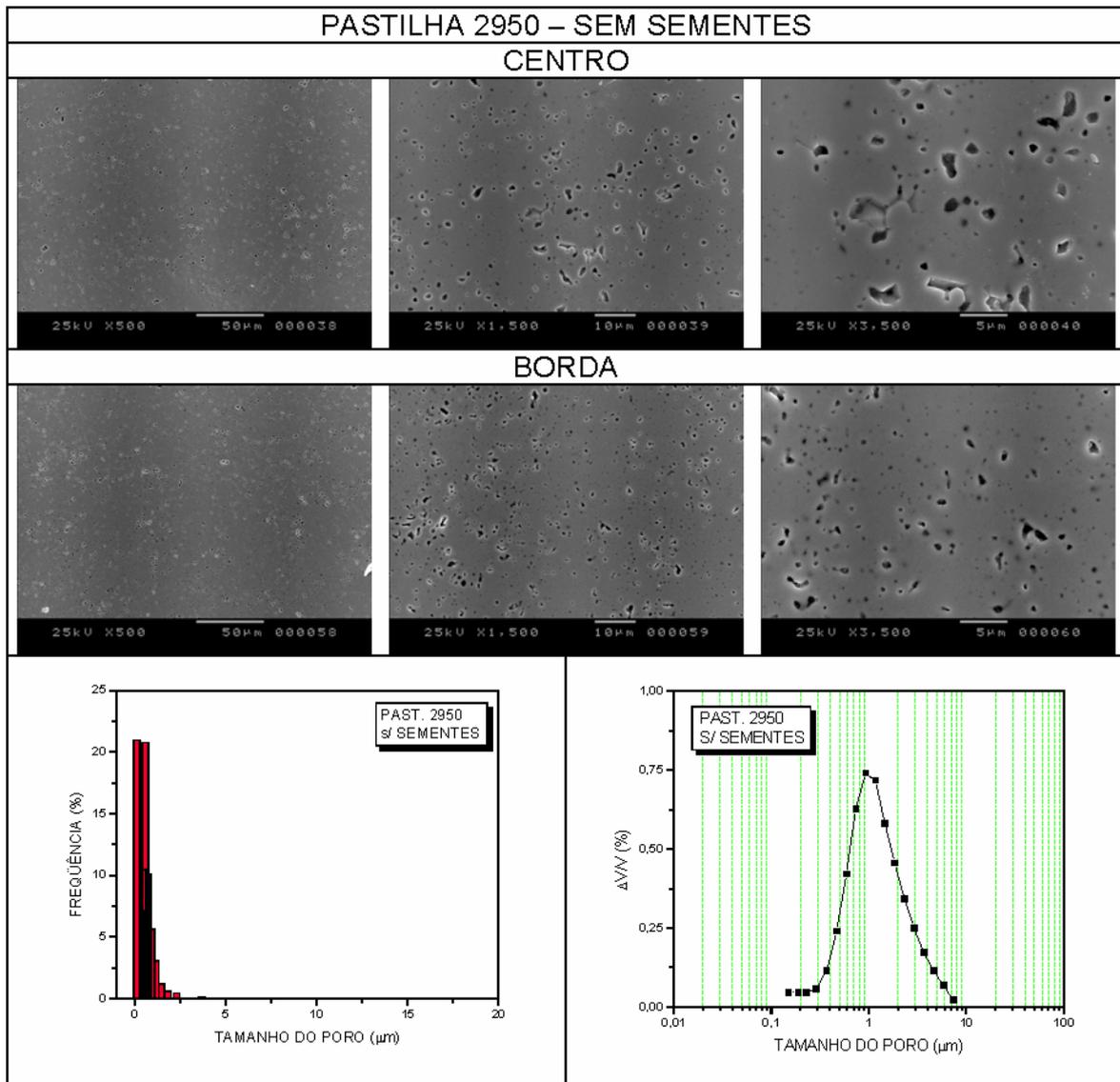
ANEXO X – DENSIDADE À VERDE, DENSIDADE SINTERIZADA E POROSIDADE ABERTA DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO E SINTERIZADAS A 1750°C/4h/H₂, DETERMINADAS PELOS MÉTODOS GEOMÉTRICO E PENETRAÇÃO – IMERSÃO (M.P.I.)

PASTILHAS SINTERIZADAS						
NÚMERO	SEMENTES		DENSIDADE			
	(^w /o)	(μ m)	VERDE [%DT]	SINTERIZADA (M.P.I.) [%DT]		
2951	0	-	57,66	96,16	96,25	96,29
2953	0,4	20-38	57,48	96,18	96,25	96,23
2955	0,8	20-38	57,85	96,20	96,36	96,27
2957	1,2	20-38	57,85	95,97	96,21	96,16
2959	1,6	20-38	57,76	96,05	96,18	96,17
2961	2,0	20-38	57,85	96,04	96,09	96,07
2963	1,0	20-38	57,94	96,18	96,21	96,21
NÚMERO	ADITIVOS TEORES					
	Al ₂ O ₃ (^w /o)	SiO ₂ (^w /o)				
2969	0,04	0,06	57,57	96,55	96,60	96,58
2971	0,08	0,12	57,30	96,10	96,08	96,17

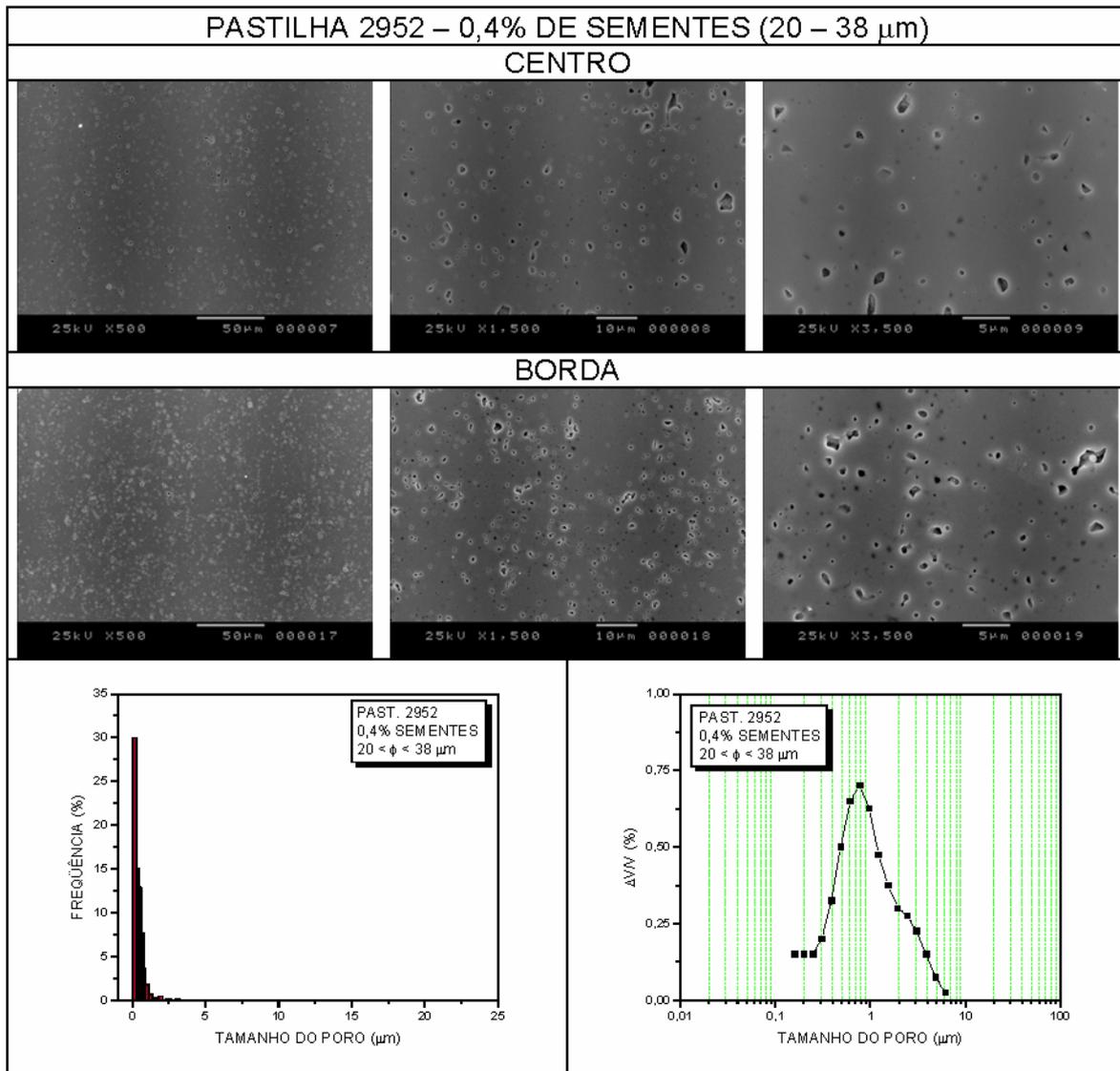
ANEXO X – CONTINUAÇÃO

PASTILHAS SINTERIZADAS								
NÚMERO	SEMENTES		POROSIDADE					
	(^w /o)	(μ m)	ABERTA (%) P			TOTAL (%) V		
2951	0	-	0,18	0,07	0,07	3,84	3,75	3,71
2953	0,4	20-38	0,23	-0,02	0,02	3,82	3,75	3,77
2955	0,8	20-38	0,11	0,07	0,00	3,80	3,64	3,73
2957	1,2	20-38	0,18	0,07	0,11	4,03	3,79	3,84
2959	1,6	20-38	0,11	0,09	0,07	3,95	3,82	3,83
2961	2,0	20-38	0,11	0,05	0,11	3,96	3,91	3,93
2963	1,0	20-38	0,14	0,05	0,09	3,82	3,79	3,79
NÚMERO	ADITIVOS TEORES							
	Al ₂ O ₃ (^w /o)	SiO ₂ (^w /o)						
2969	0,04	0,06	0,11	0,02	0,07	3,45	3,40	3,42
2971	0,08	0,12	0,09	0,09	0,07	3,90	3,92	3,83

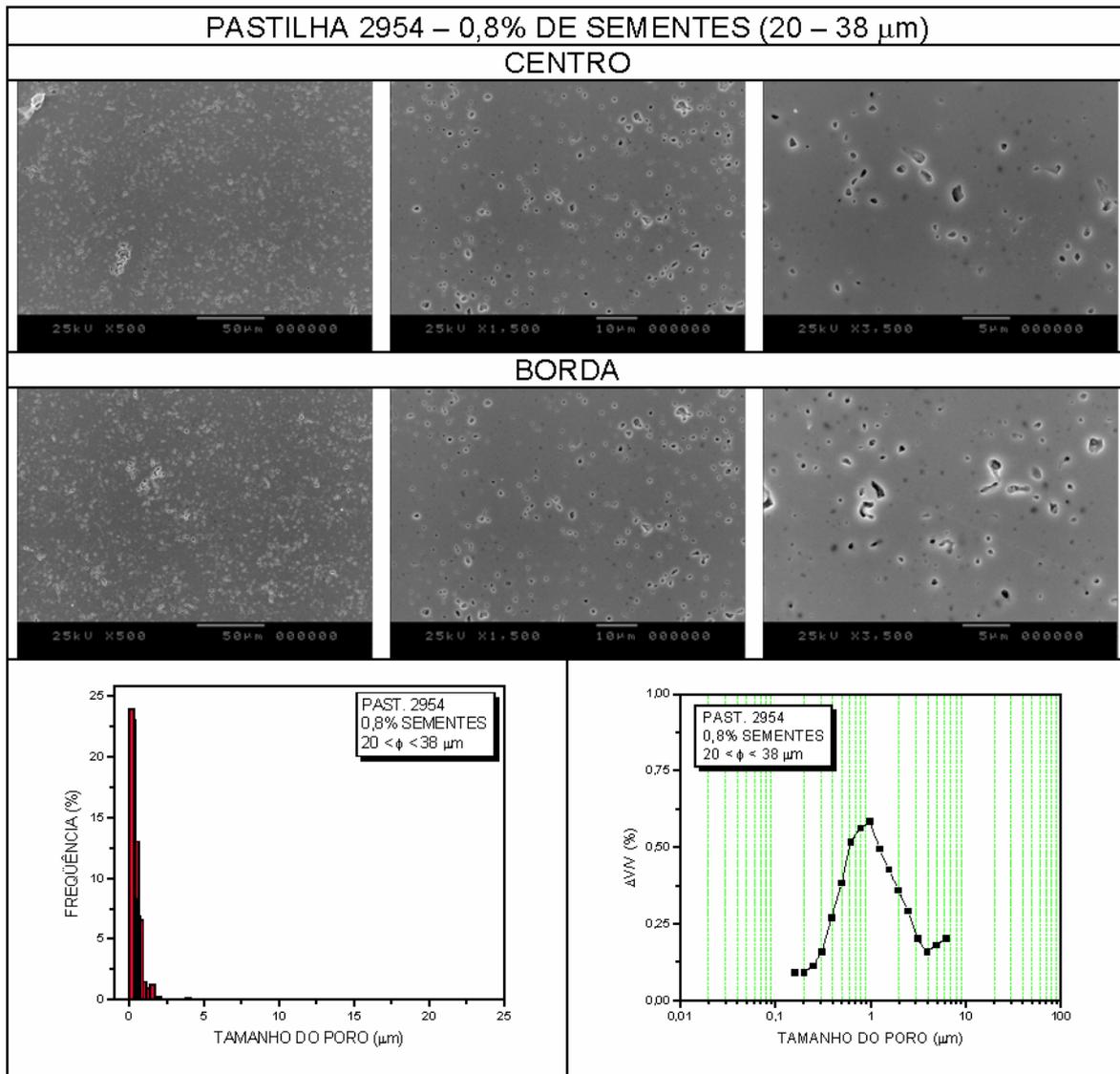
ANEXO XI – IMAGENS (MEV) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS (FREQUÊNCIA E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA) DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂



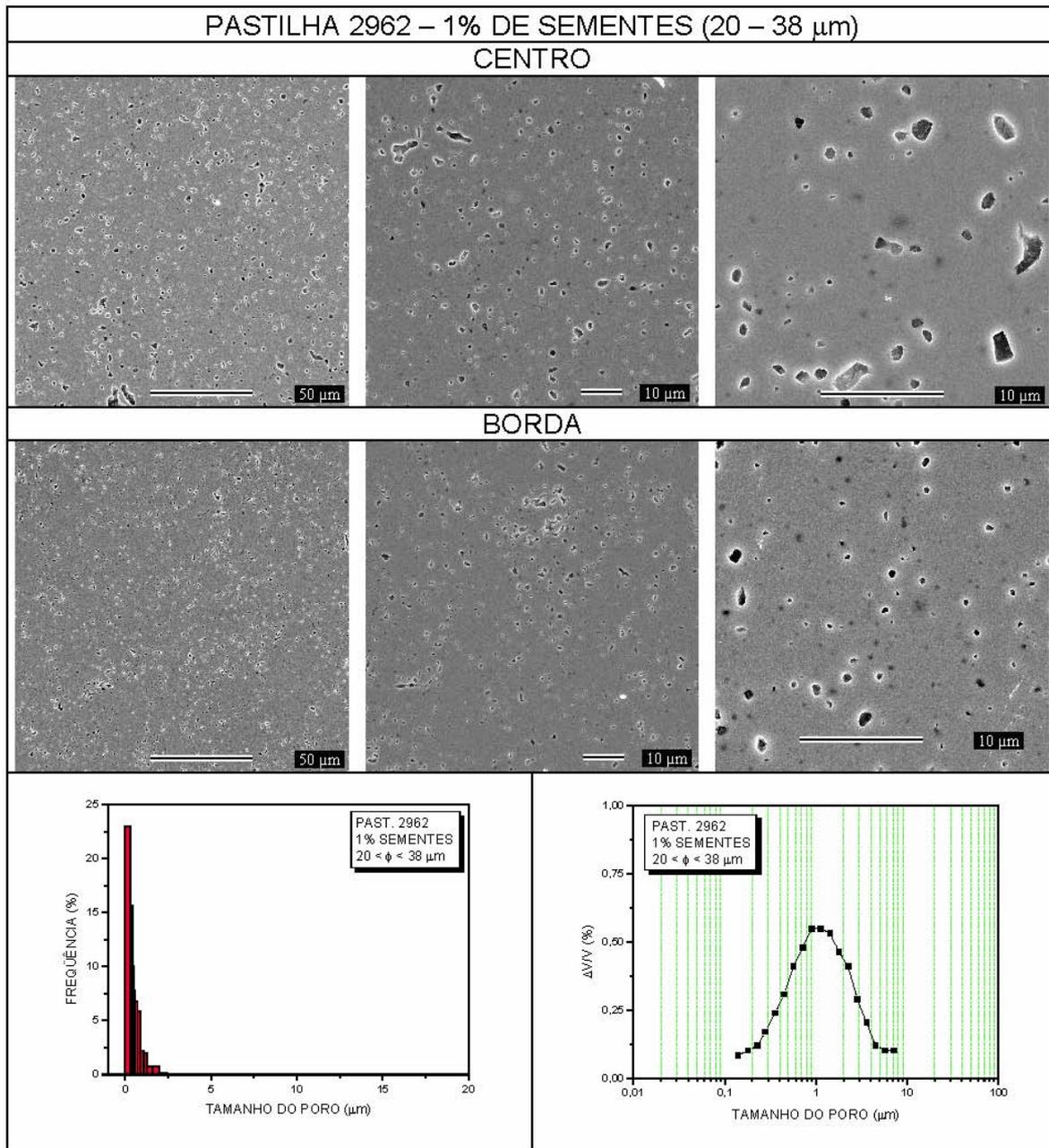
ANEXO XI – CONTINUAÇÃO



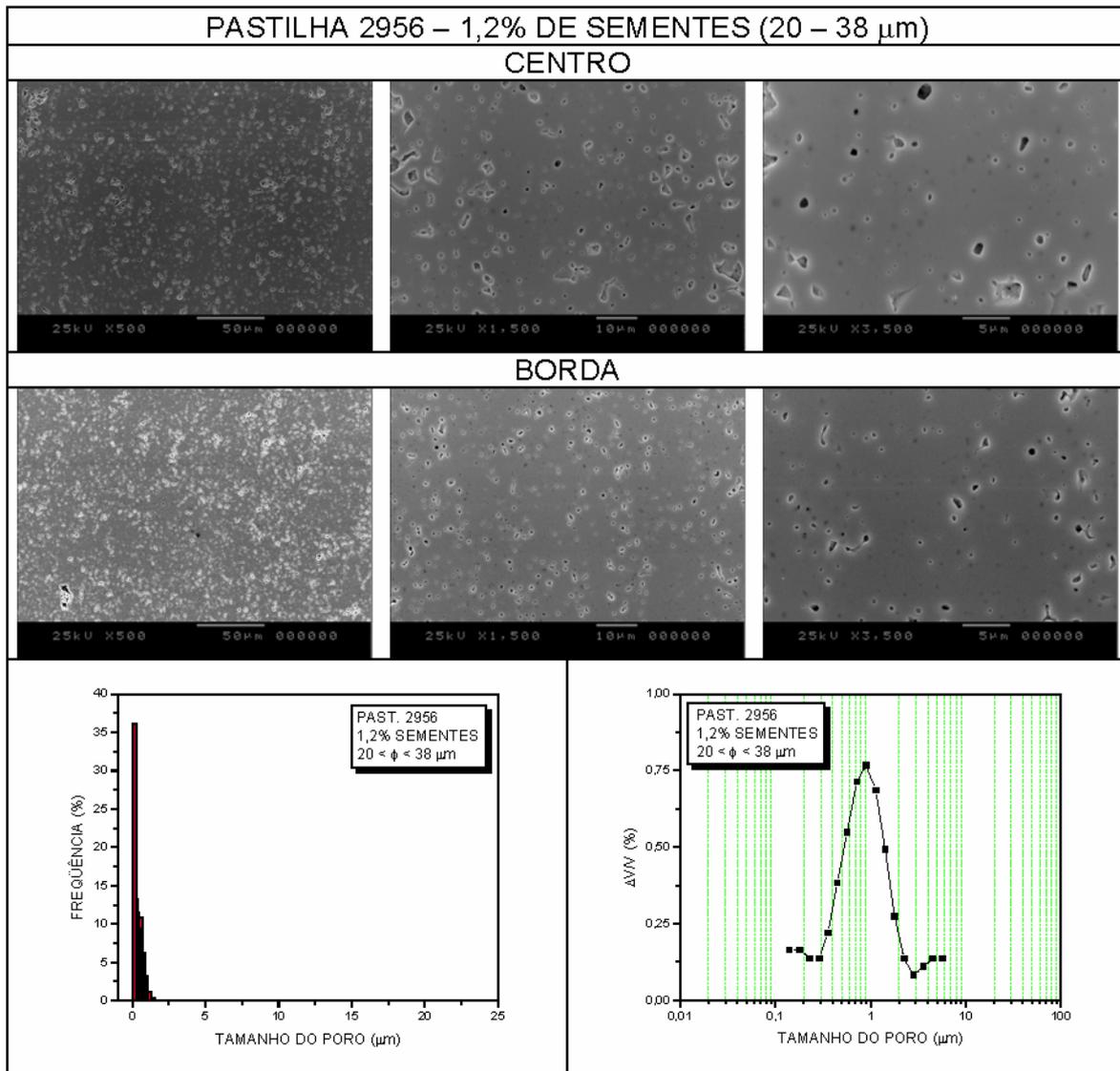
ANEXO XI – CONTINUAÇÃO



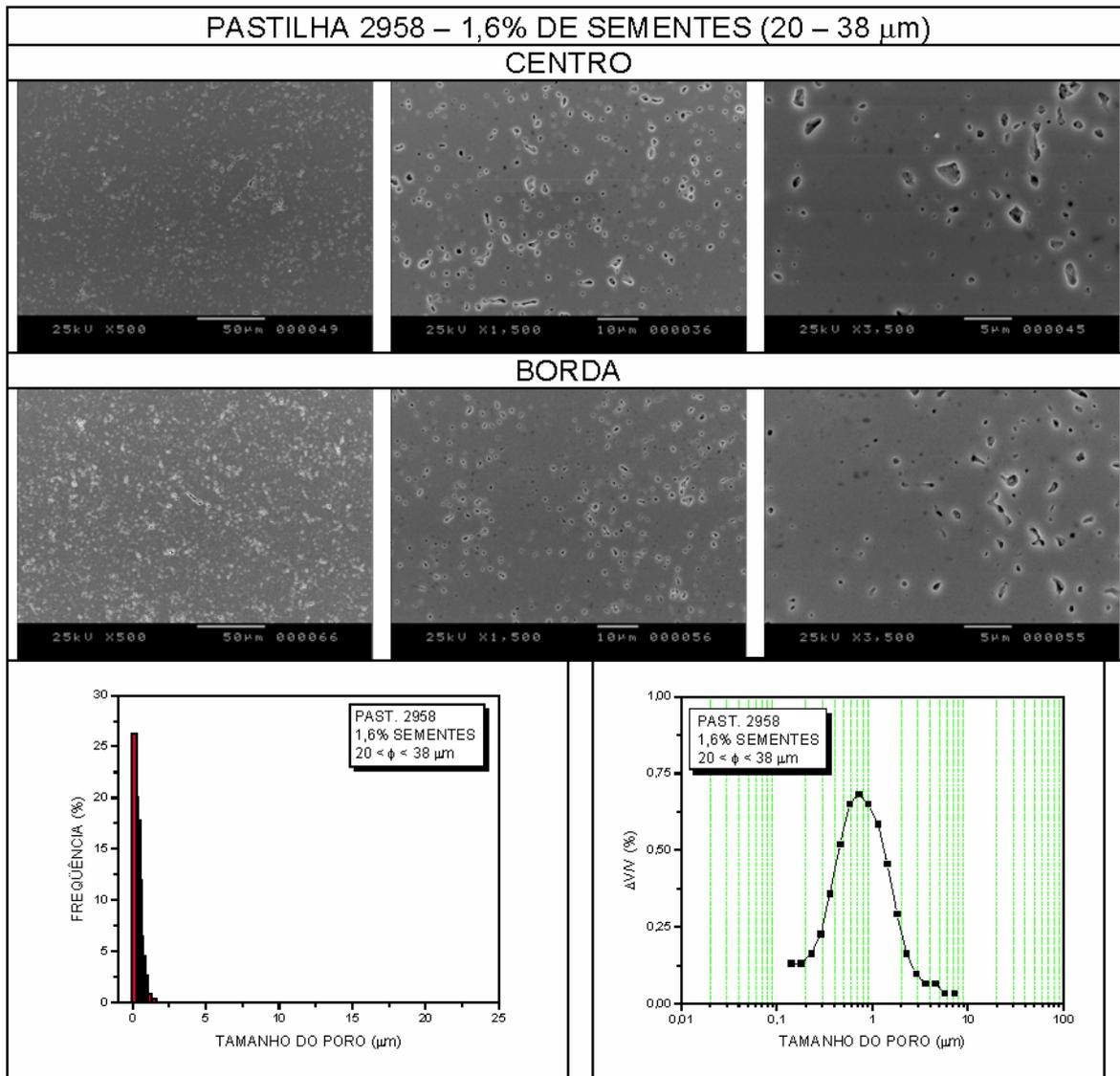
ANEXO XI – CONTINUAÇÃO



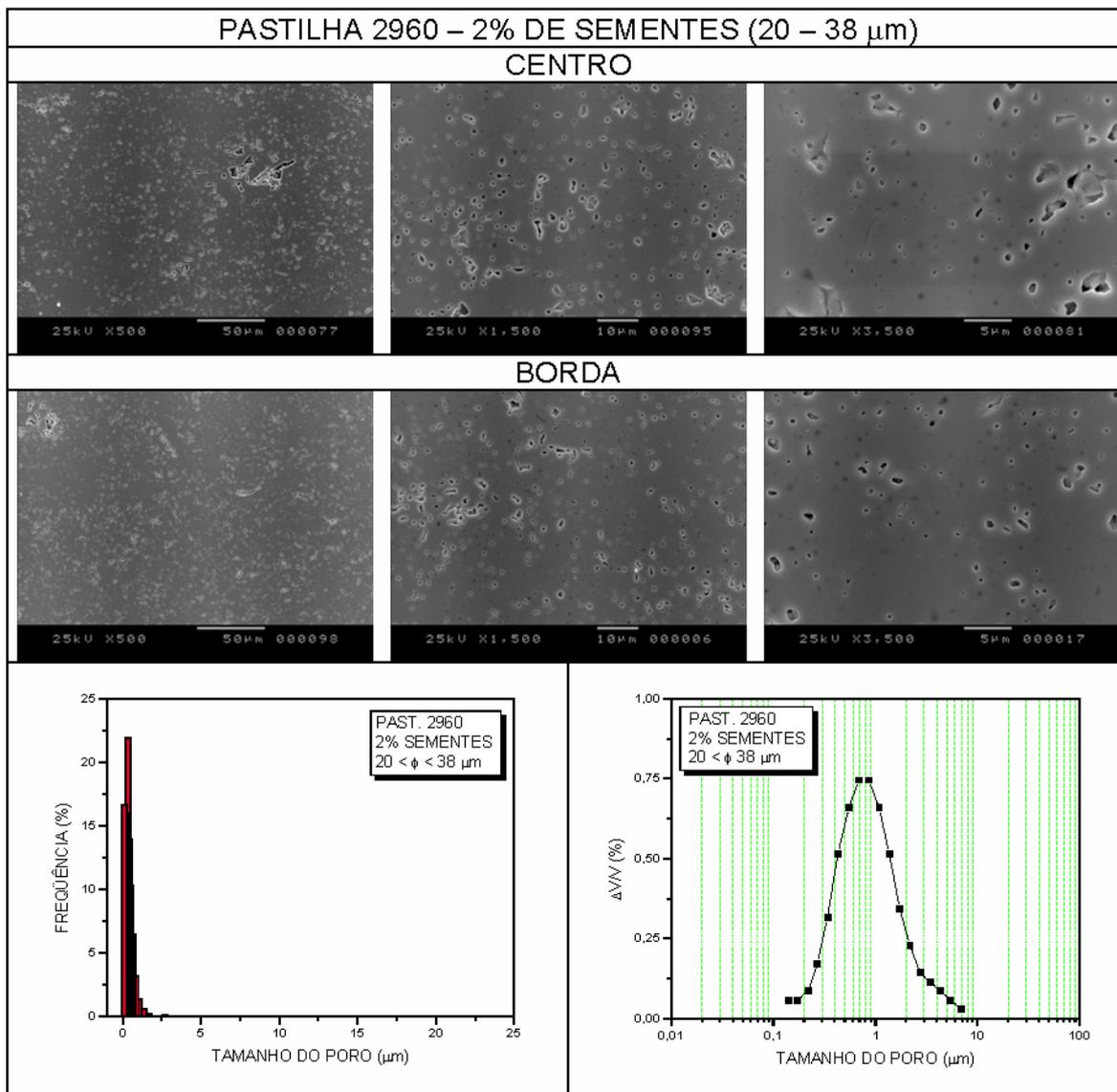
ANEXO XI – CONTINUAÇÃO



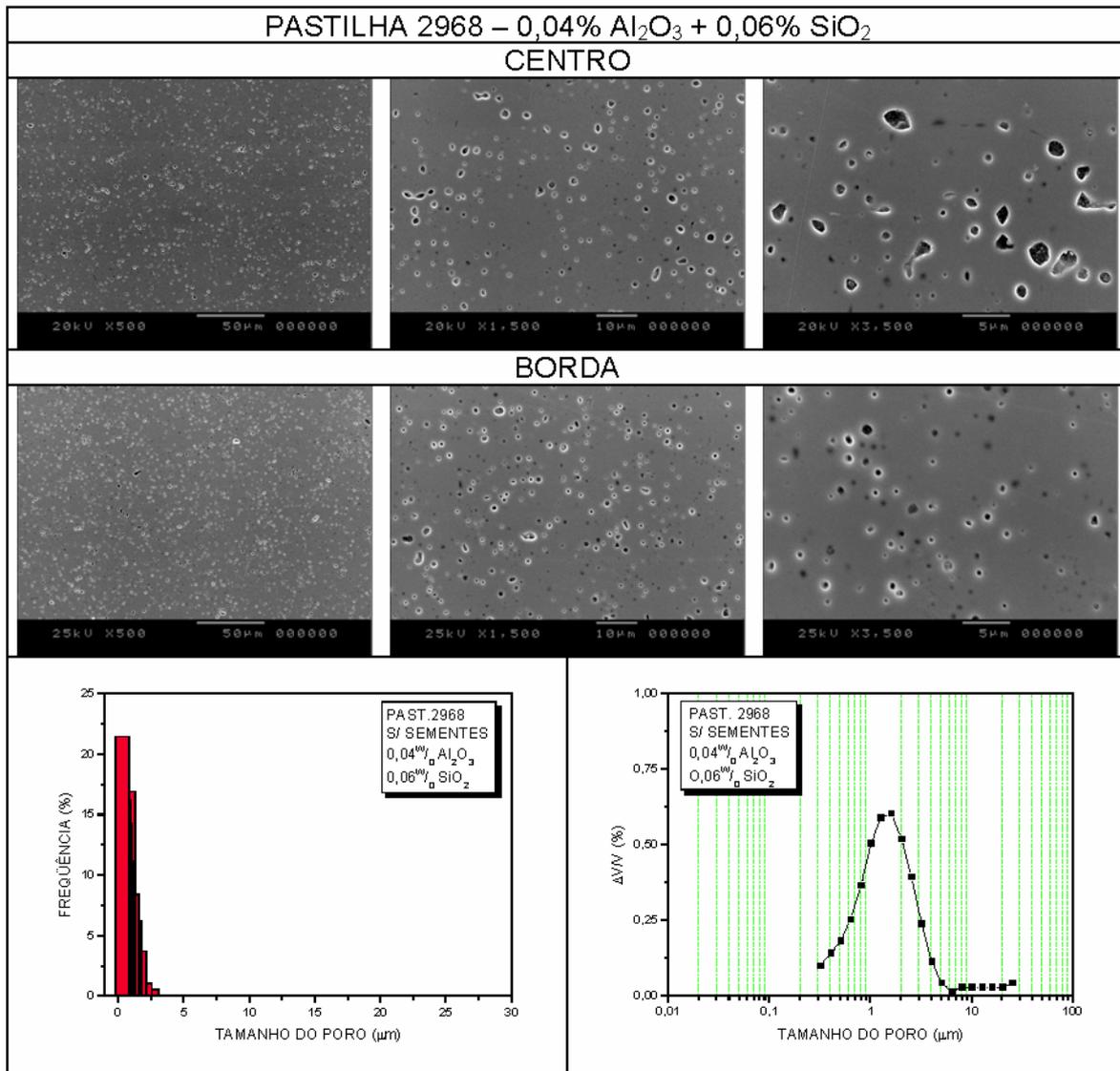
ANEXO XI – CONTINUAÇÃO



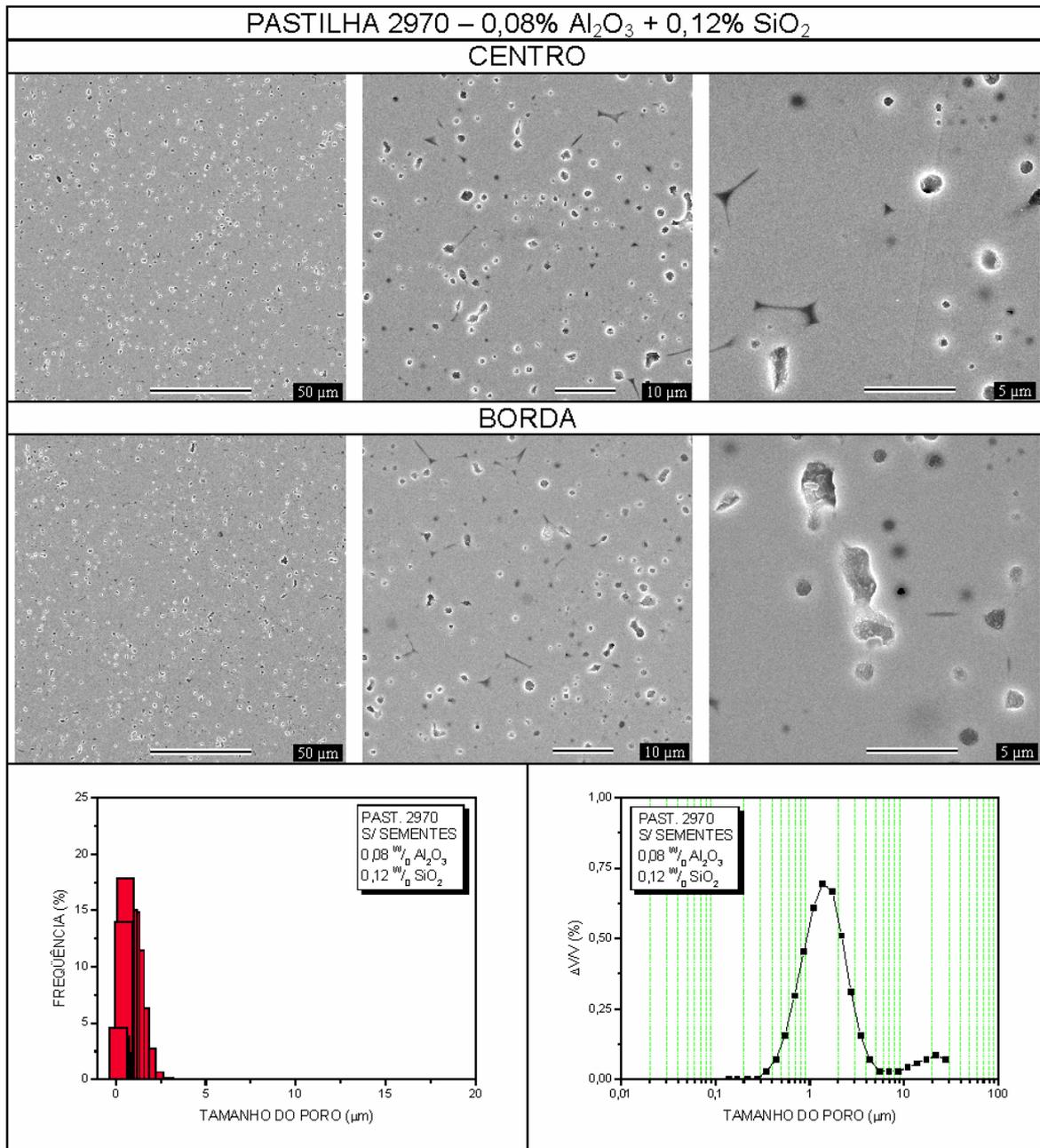
ANEXO XI – CONTINUAÇÃO



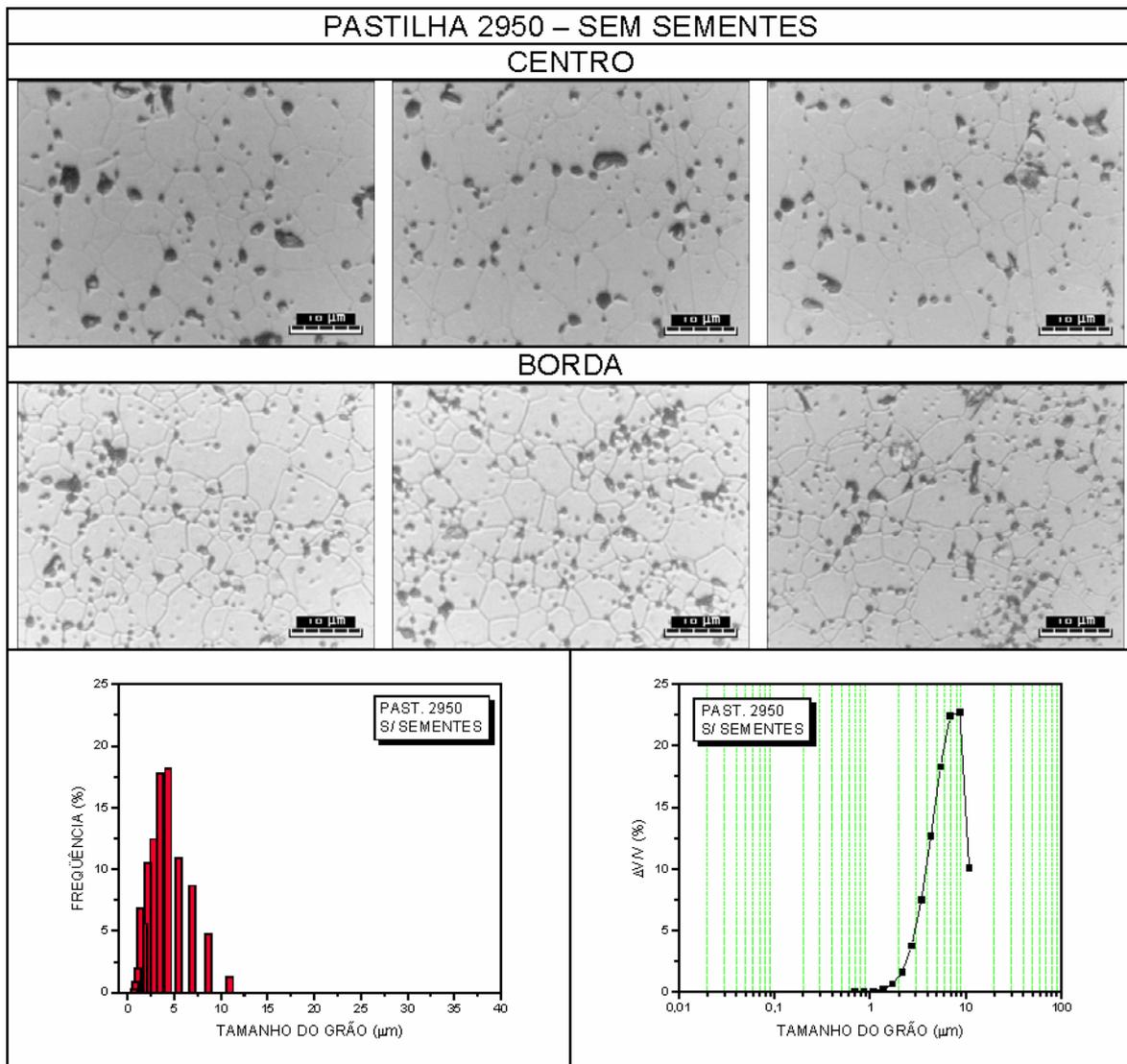
ANEXO XI – CONTINUAÇÃO



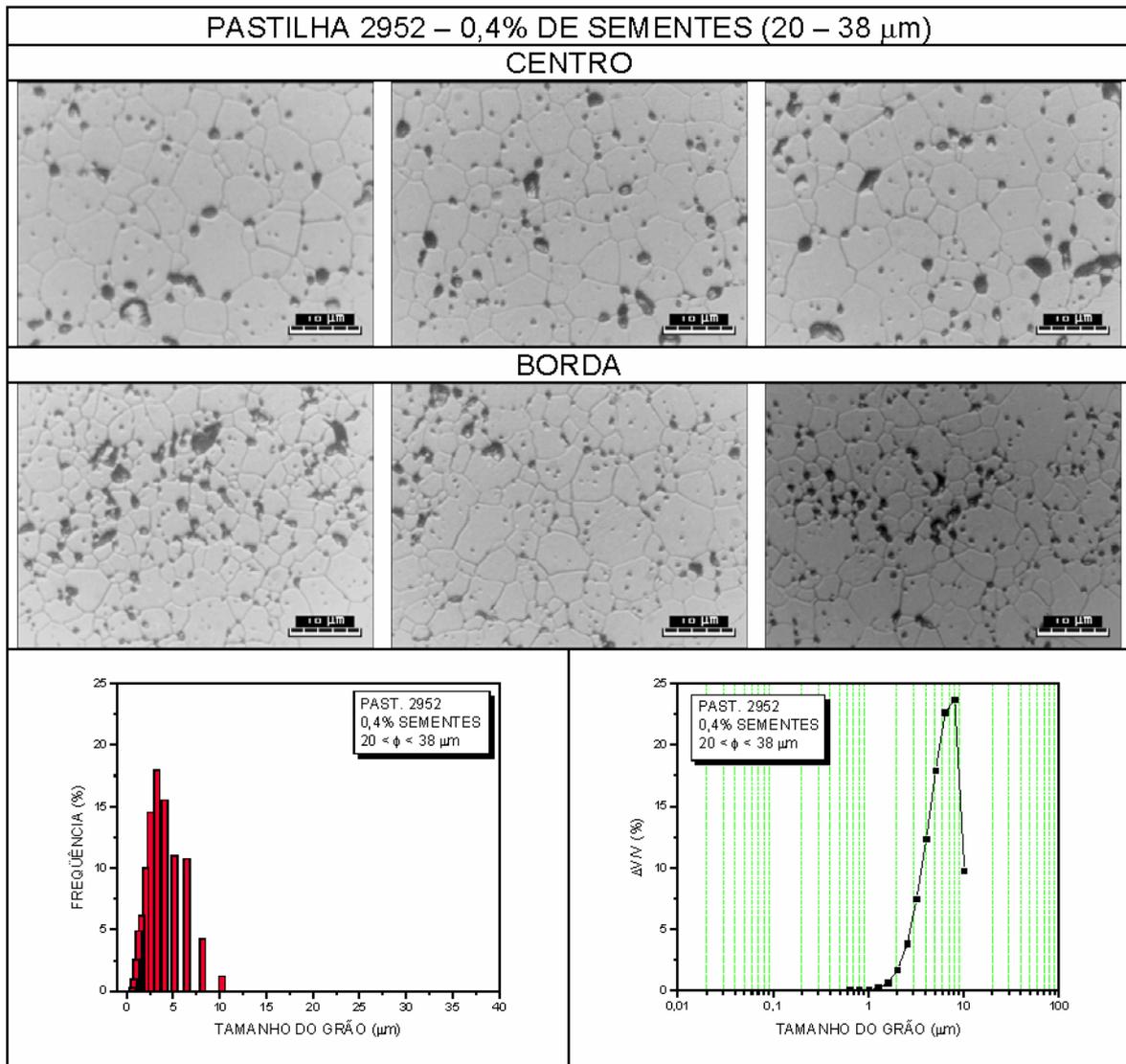
ANEXO XI – CONTINUAÇÃO



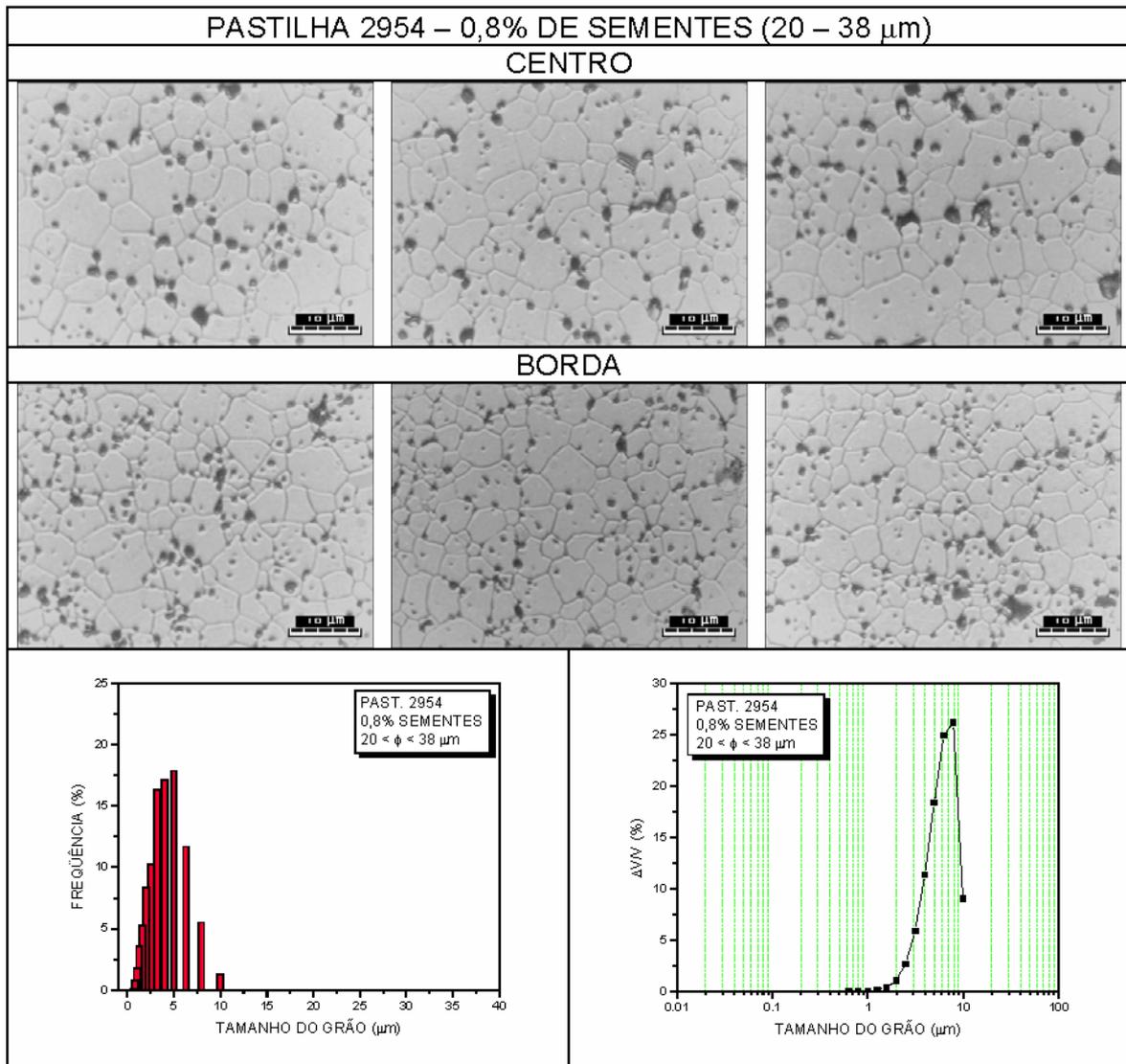
ANEXO XII – IMAGENS (MICROSCOPIA ÓTICA) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃOS (FREQUÊNCIA E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA) DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂



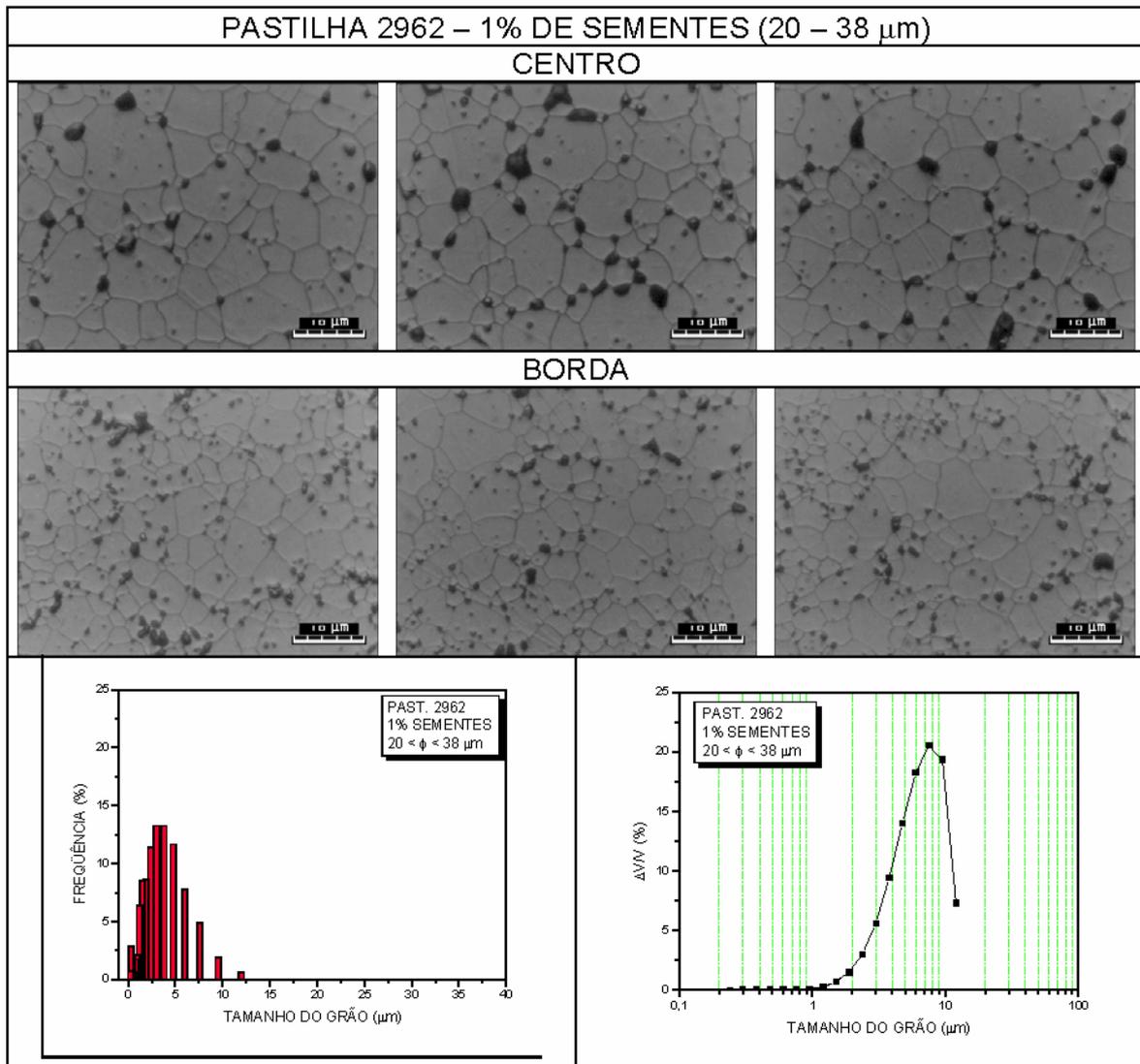
ANEXO XII (CONTINUAÇÃO)



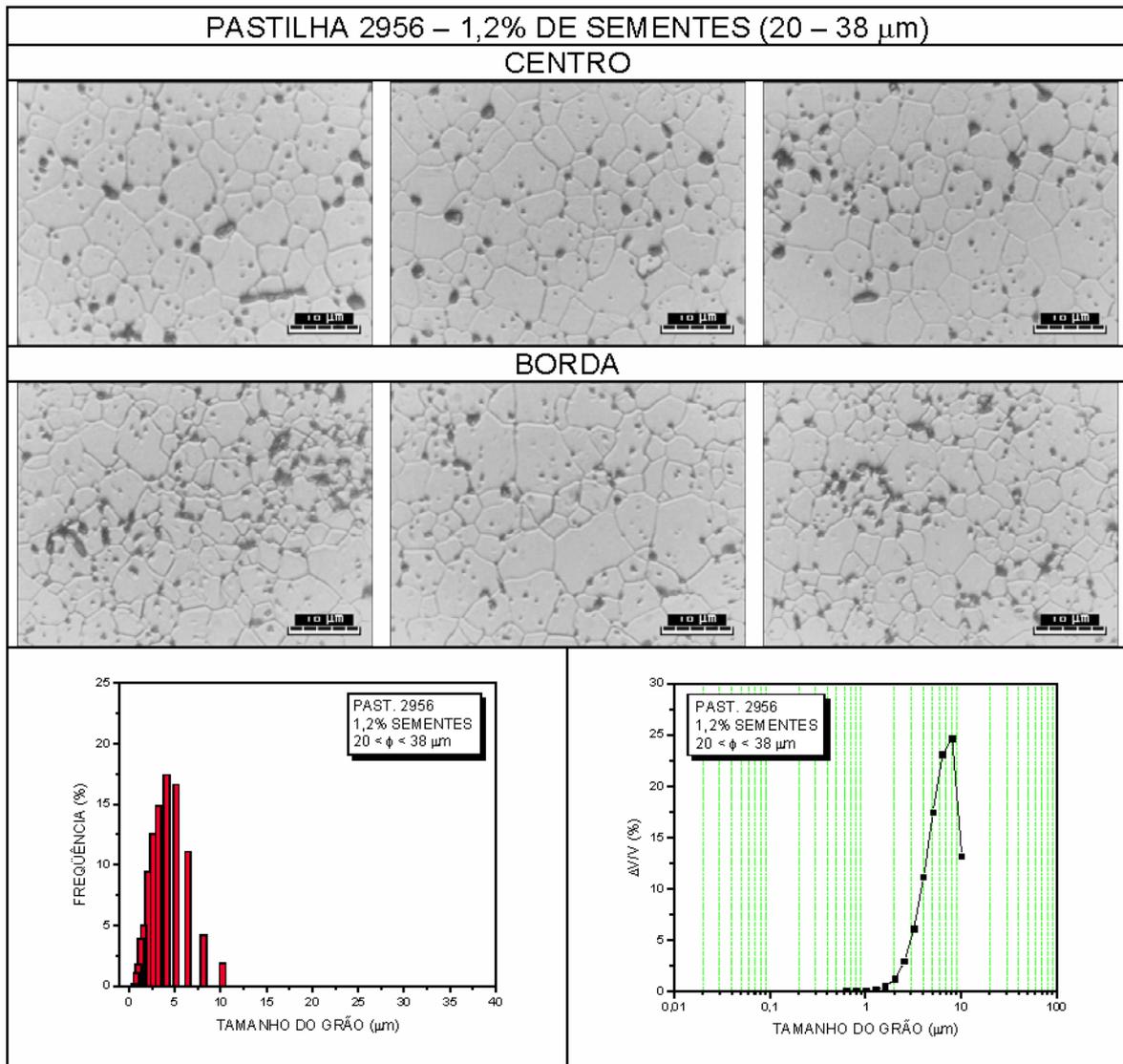
ANEXO XII (CONTINUAÇÃO)



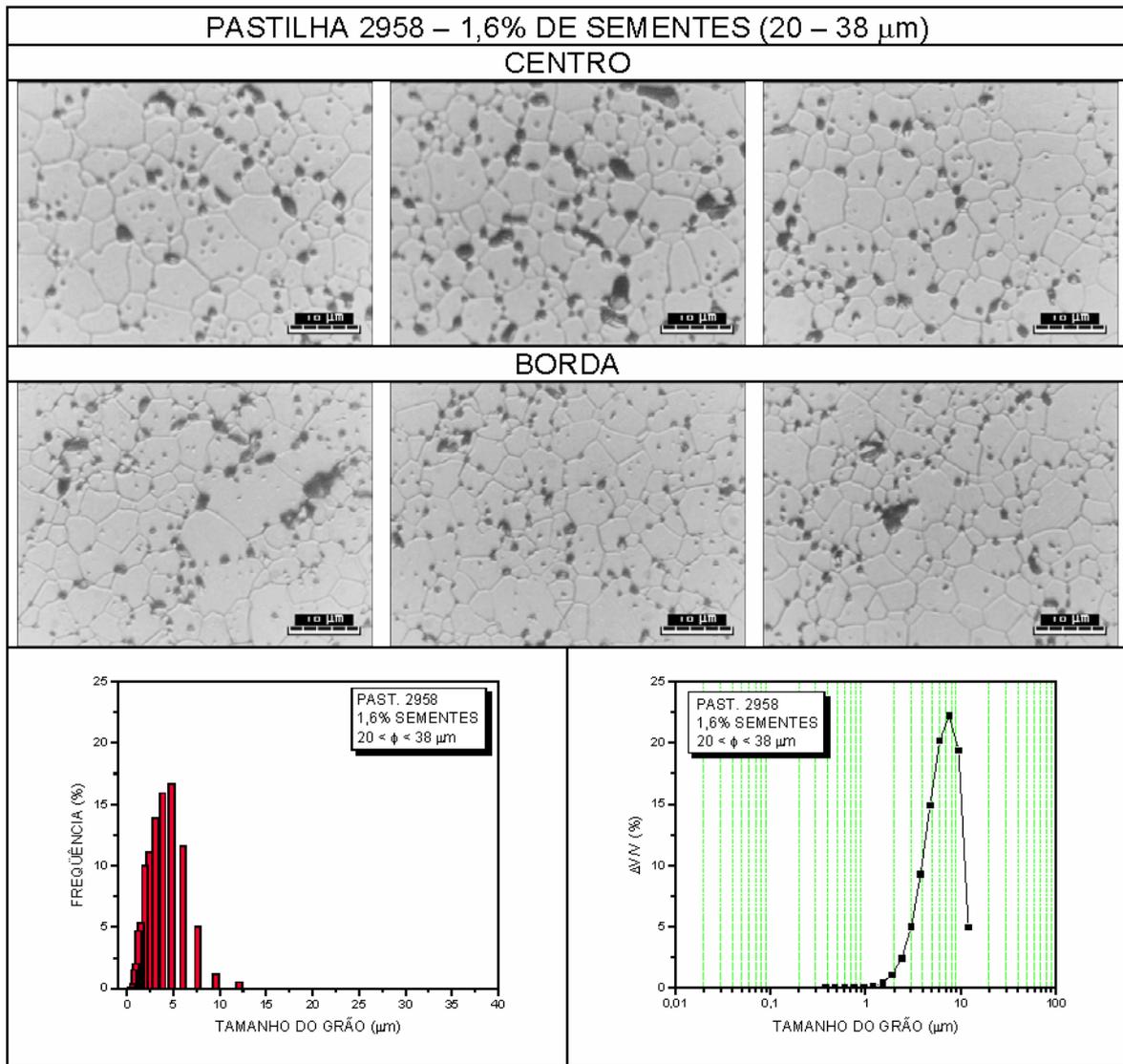
ANEXO XII (CONTINUAÇÃO)



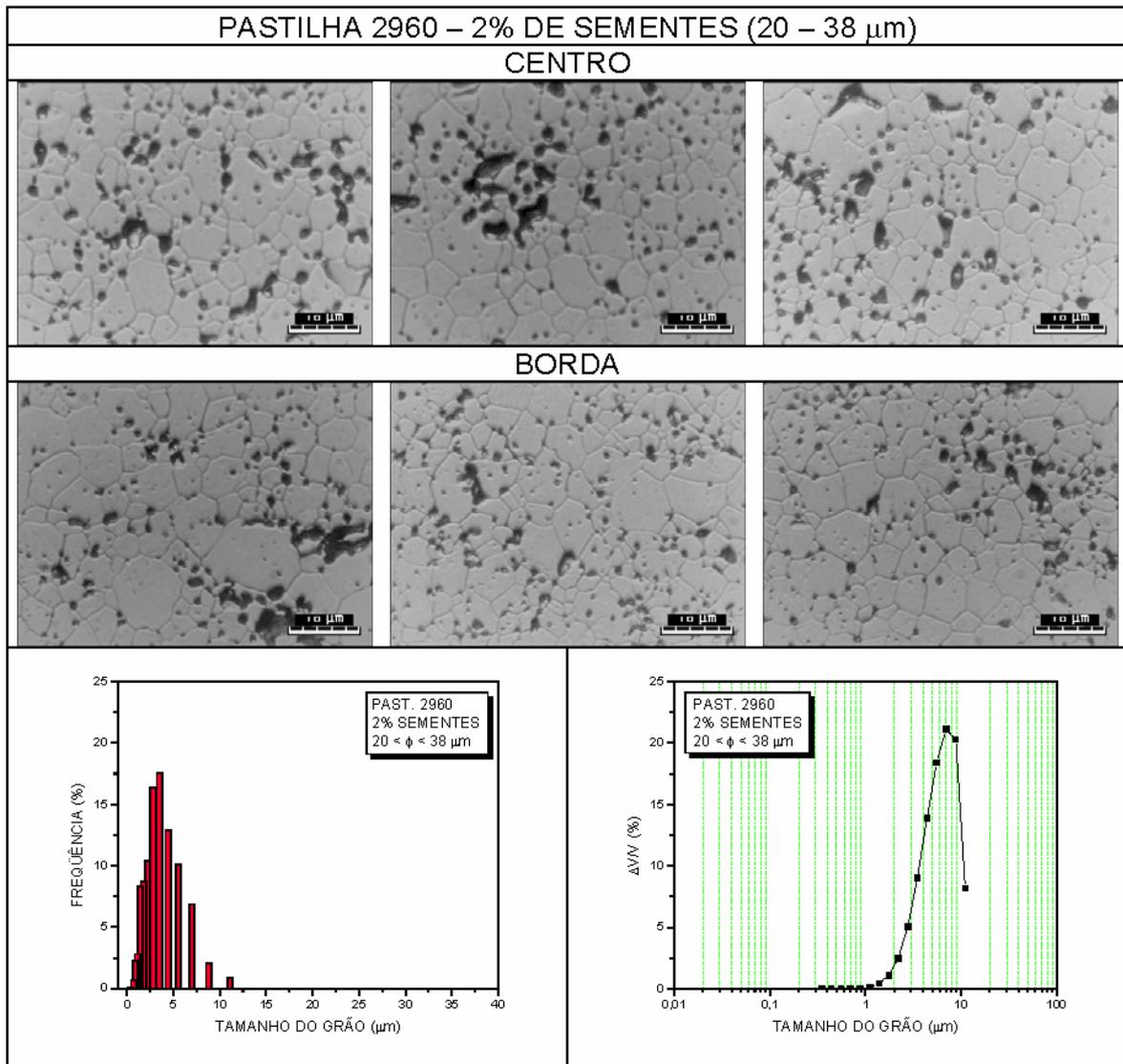
ANEXO XII (CONTINUAÇÃO)



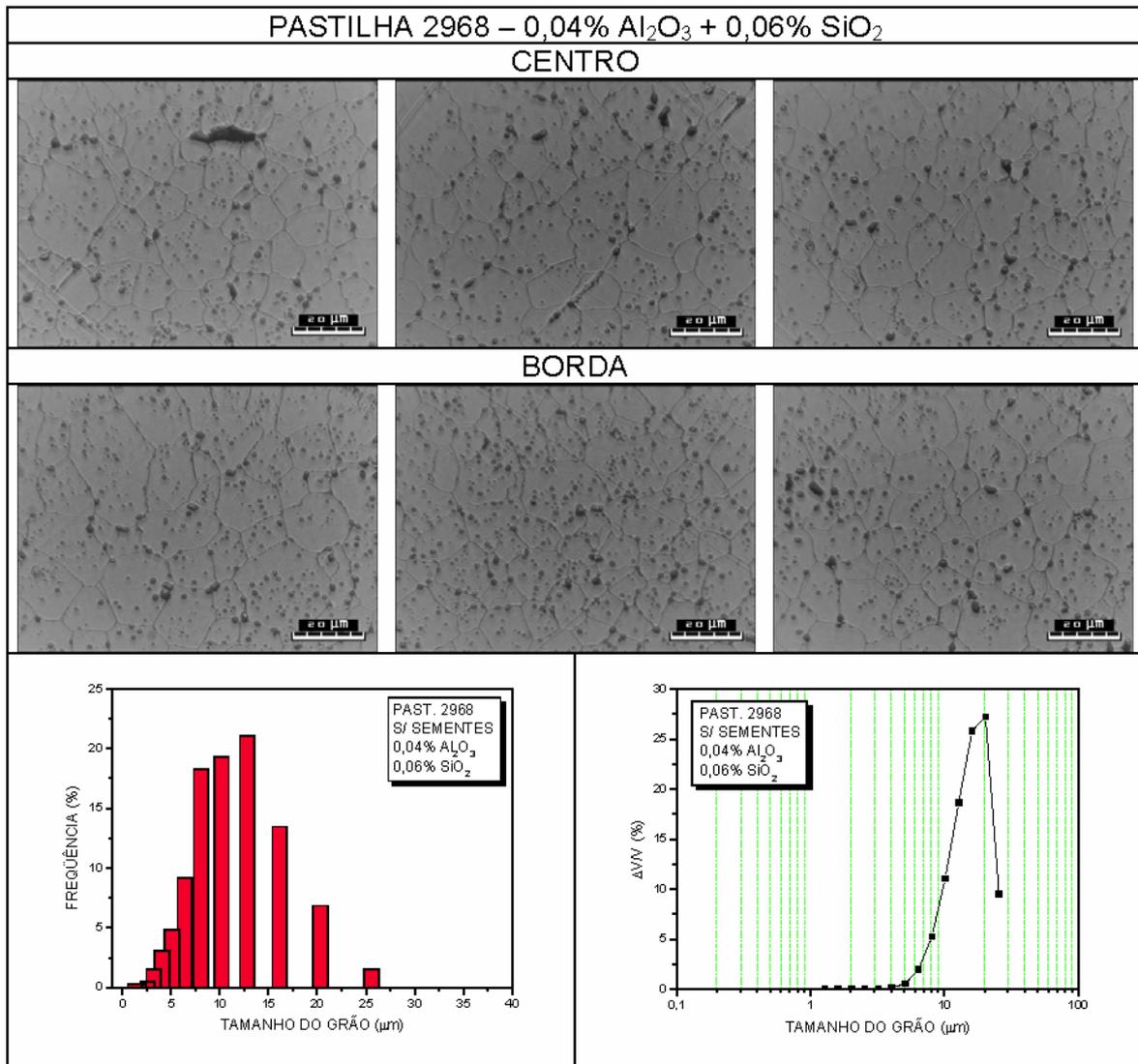
ANEXO XII (CONTINUAÇÃO)



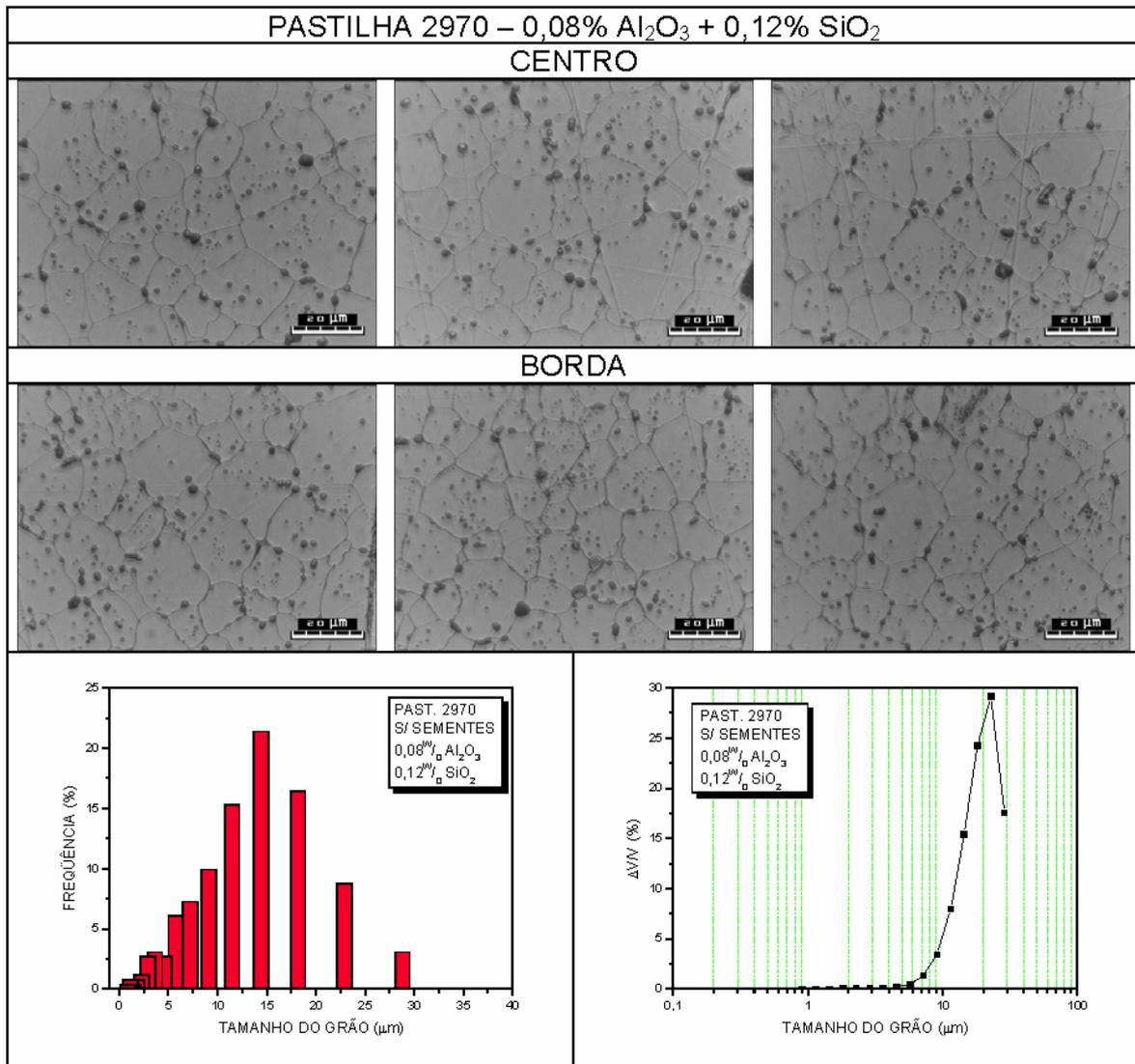
ANEXO XII (CONTINUAÇÃO)



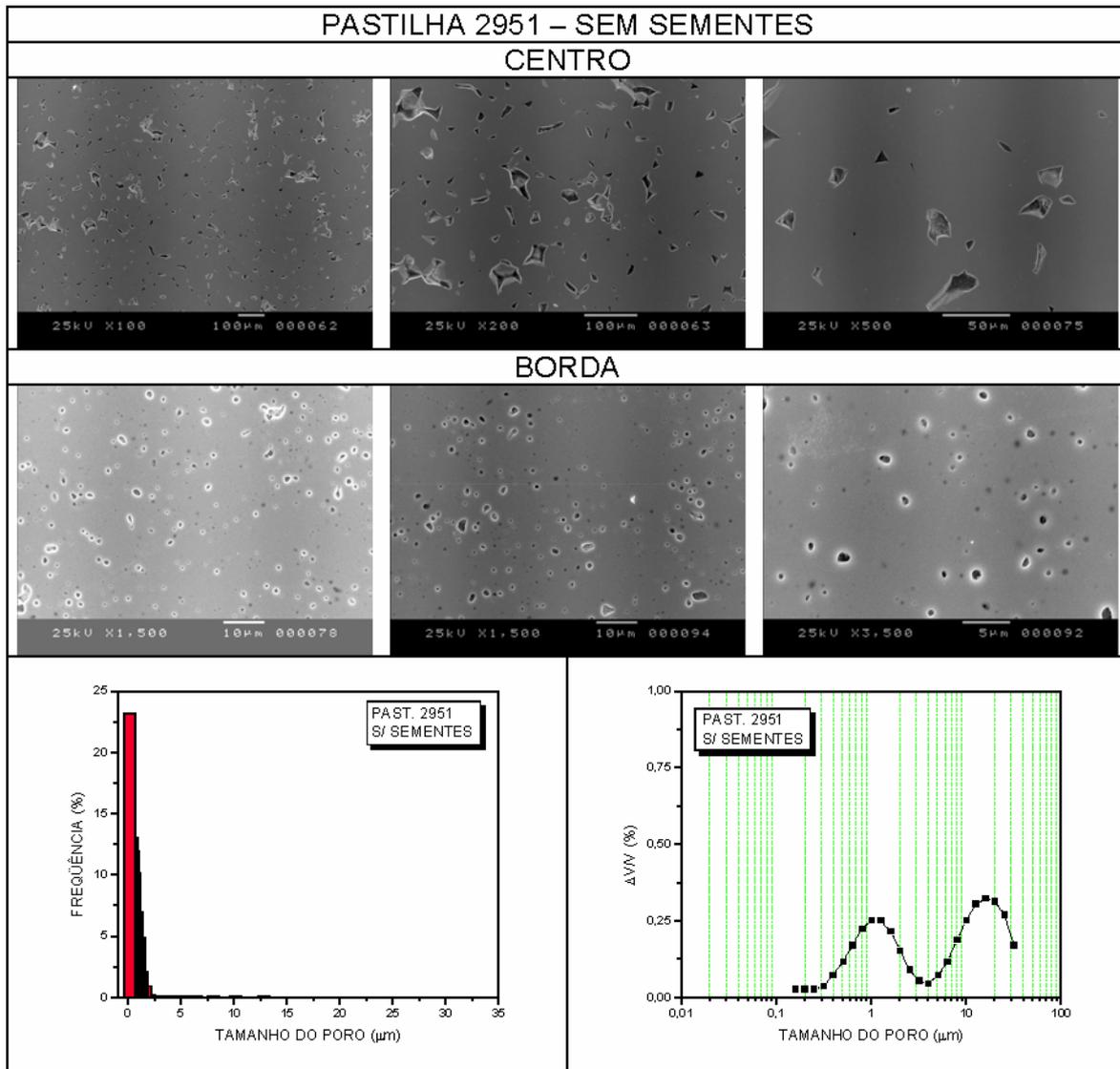
ANEXO XII (CONTINUAÇÃO)



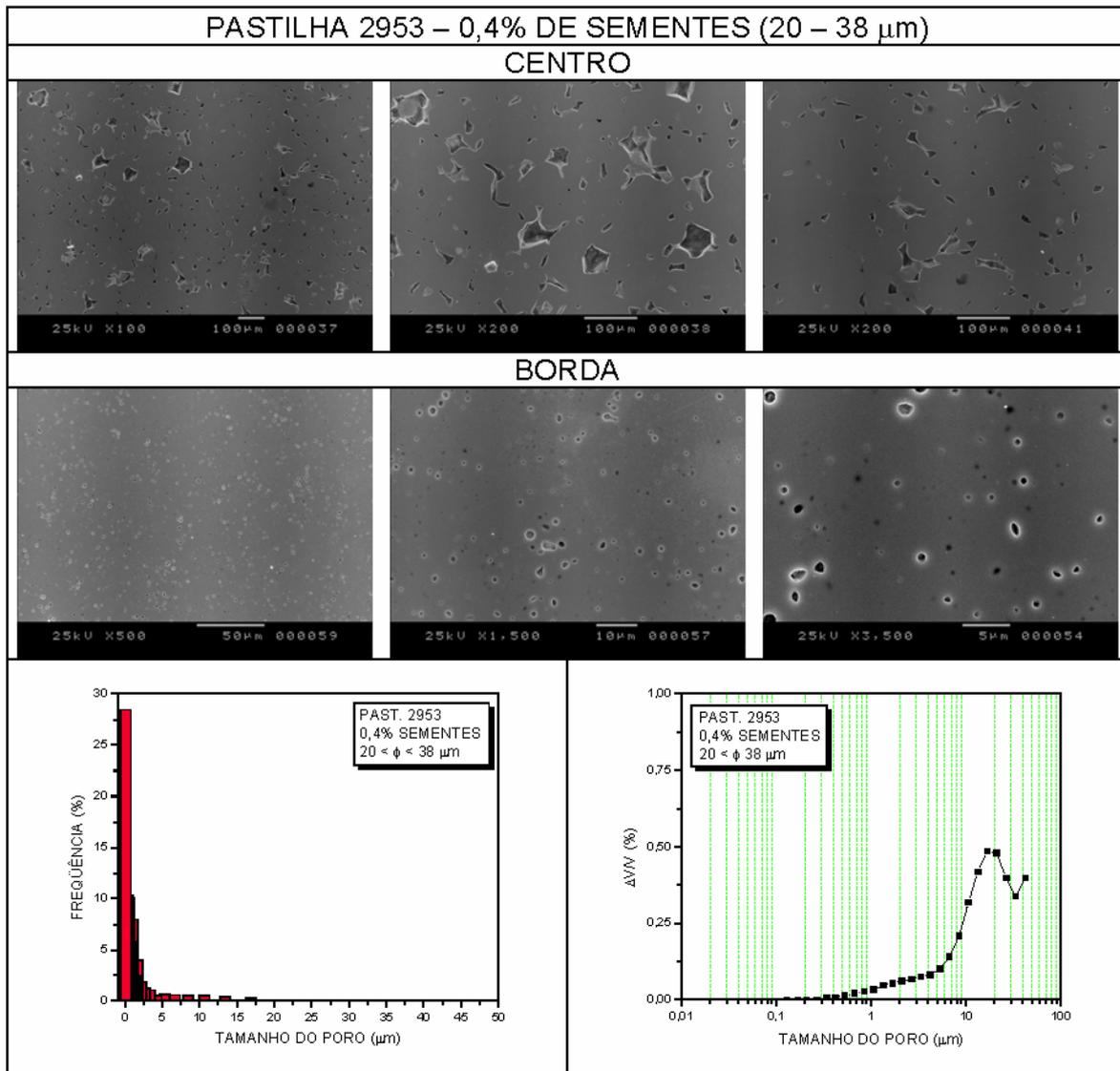
ANEXO XII (CONTINUAÇÃO)



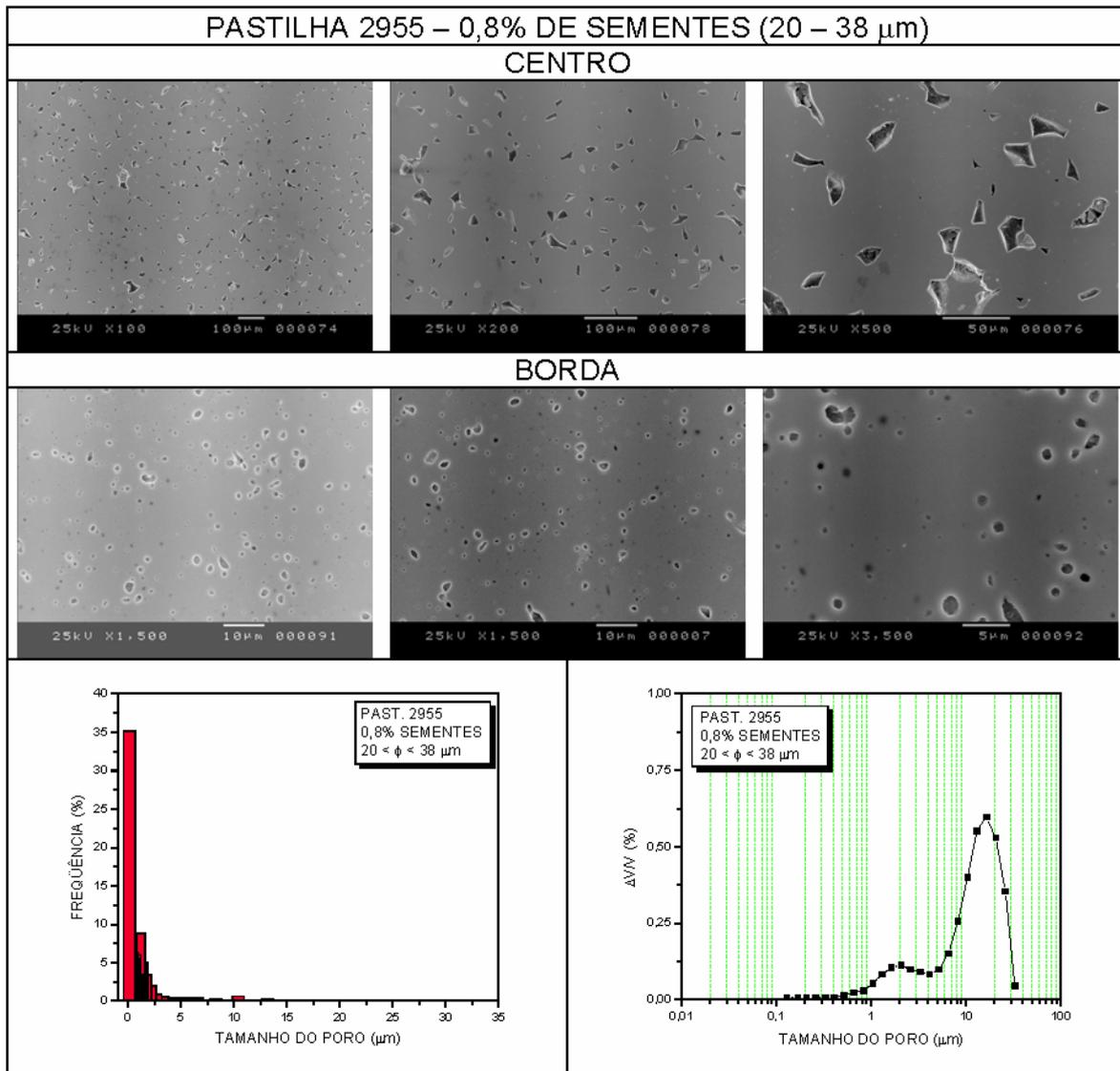
ANEXO XIII – IMAGENS (MEV) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS (FREQUÊNCIA E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA) DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO, SINTERIZADAS A 1750°C/4h/H₂



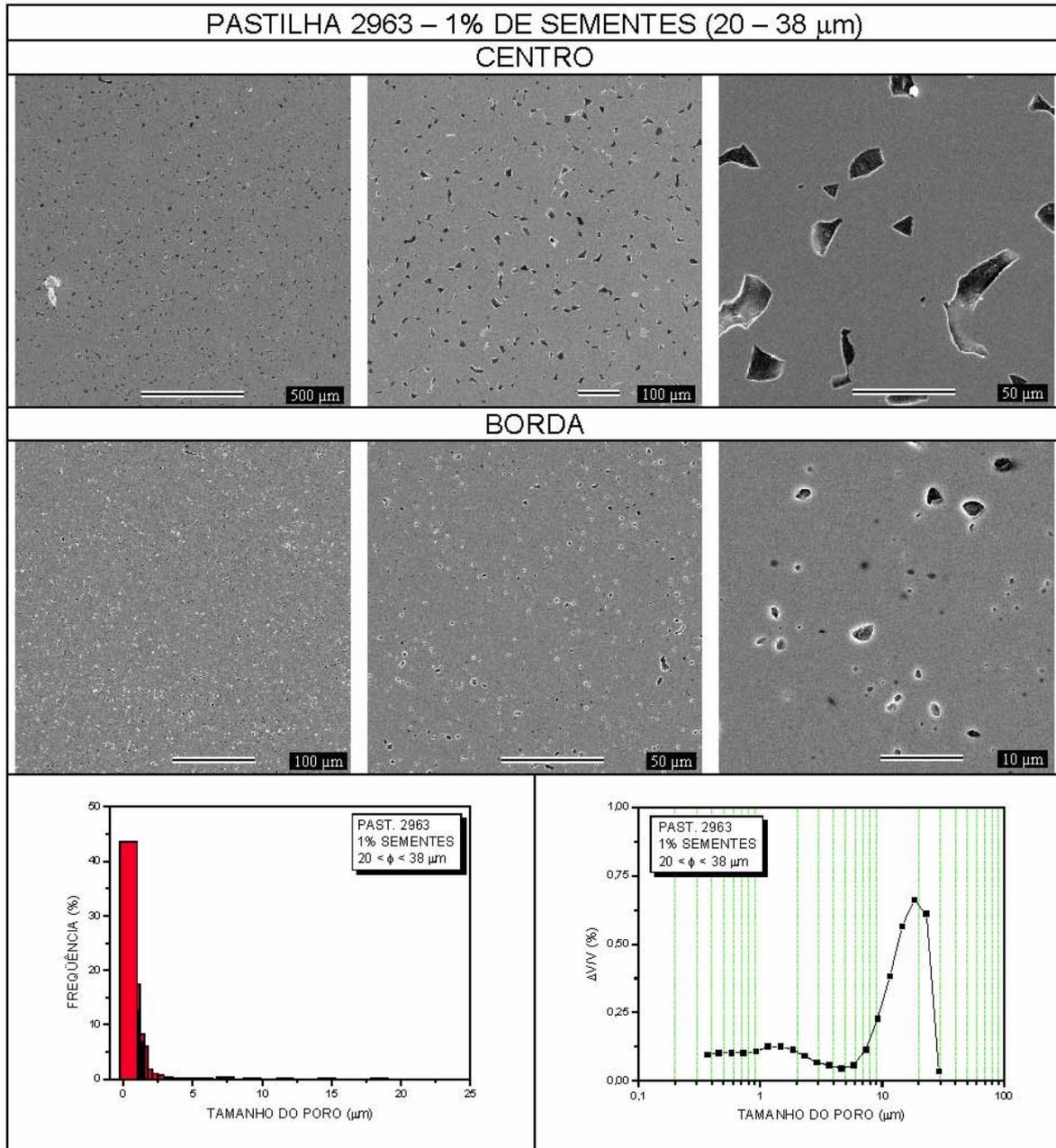
ANEXO XIII – CONTINUAÇÃO



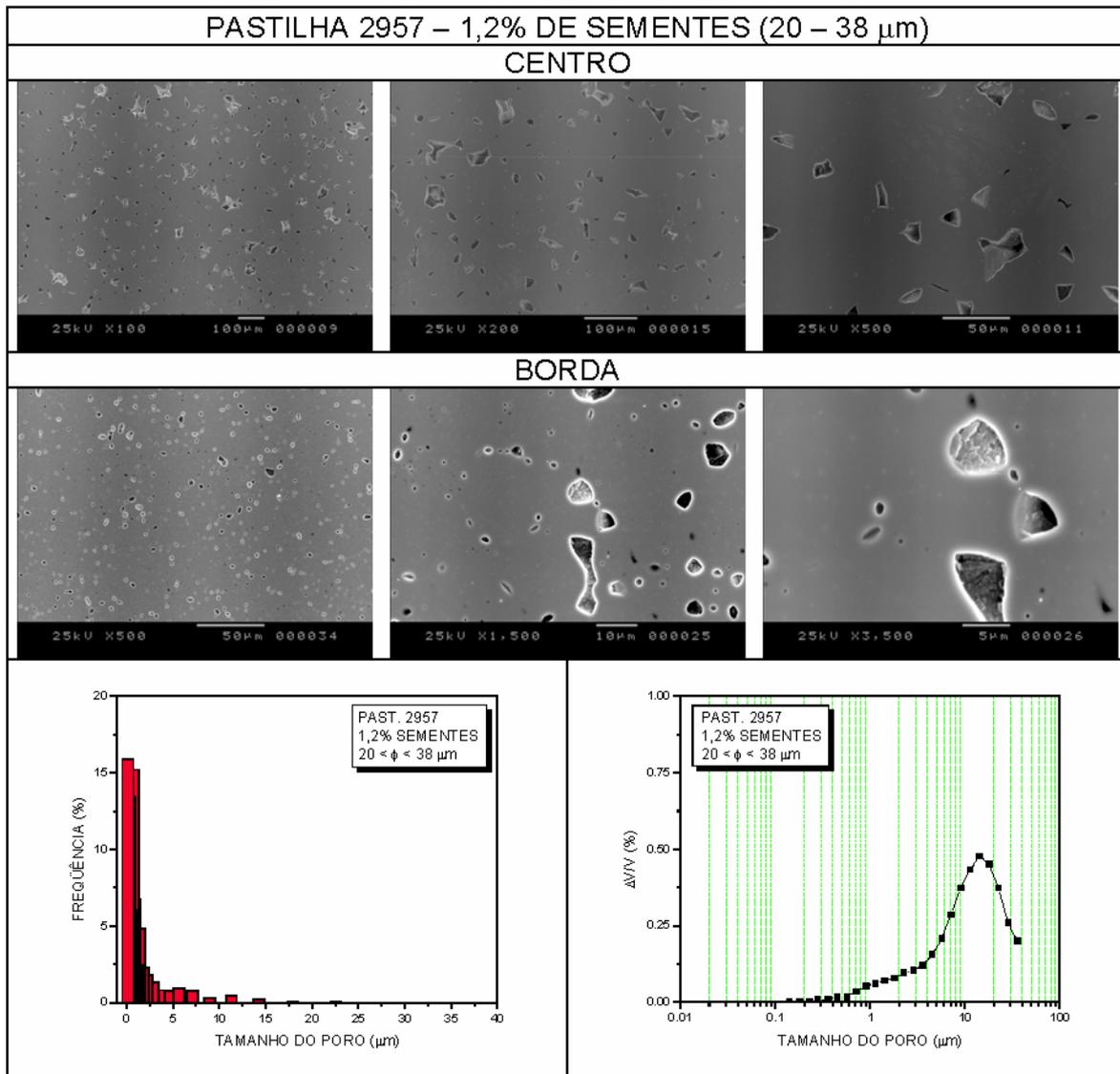
ANEXO XIII – CONTINUAÇÃO



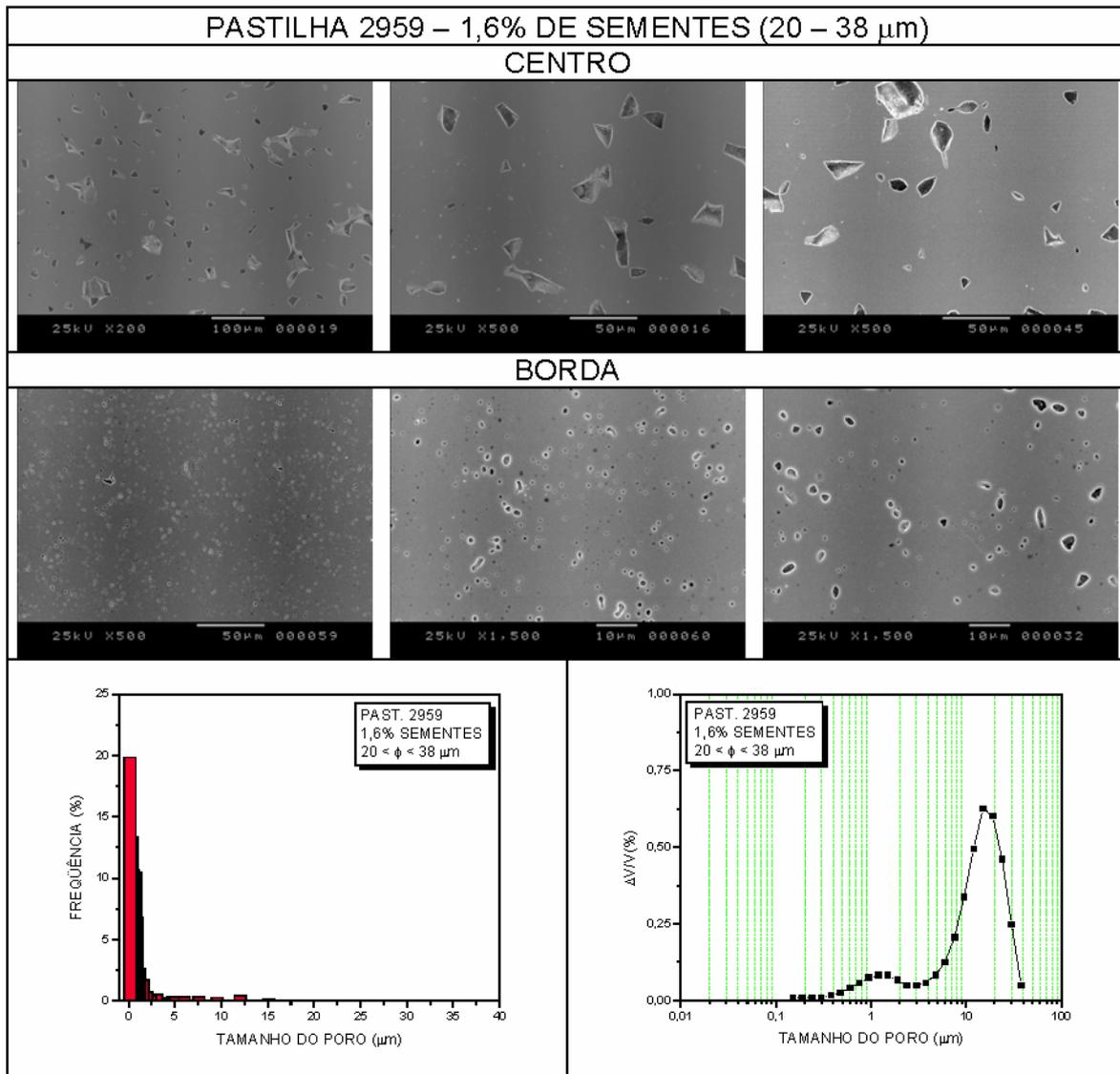
ANEXO XIII – CONTINUAÇÃO



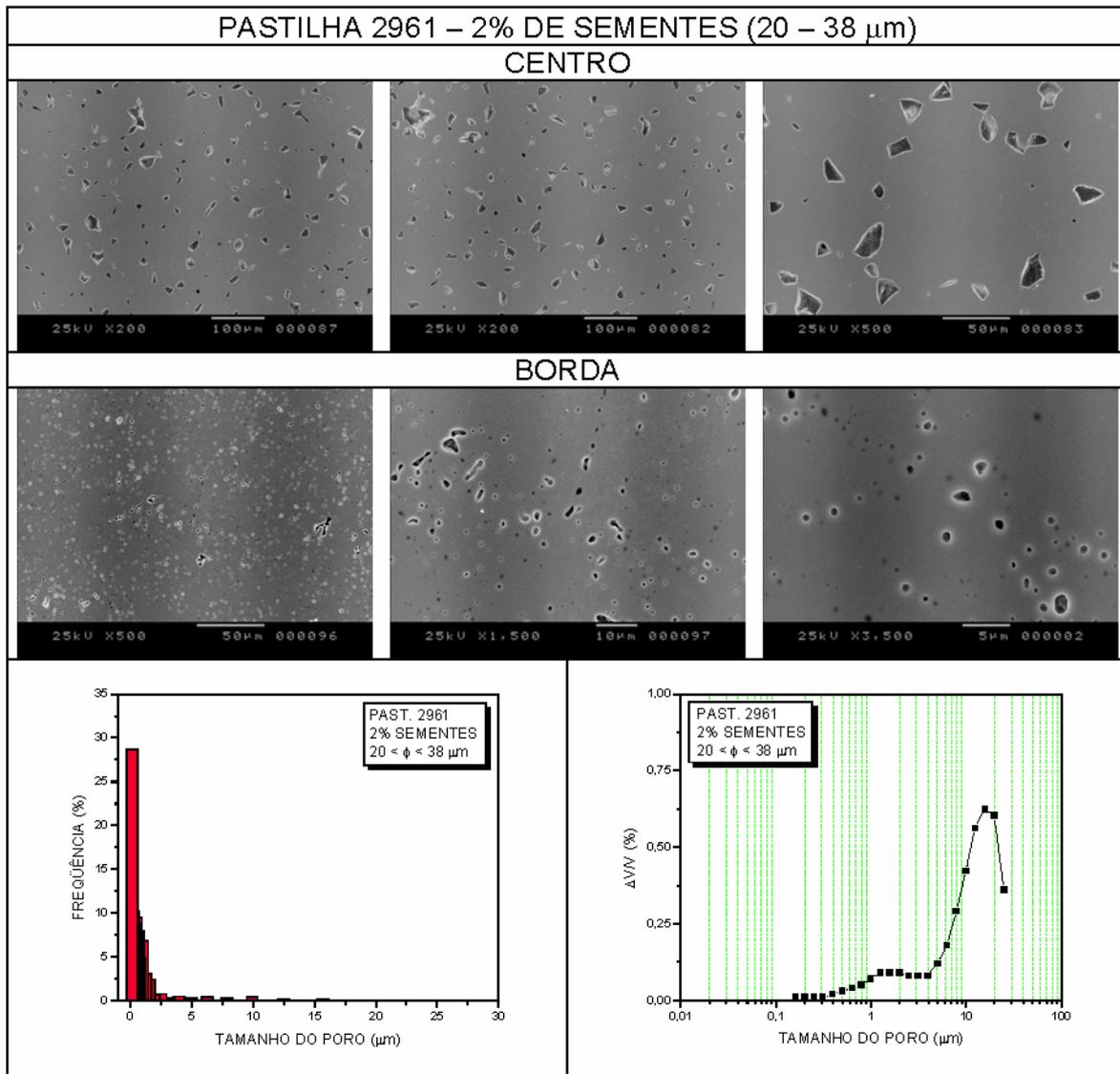
ANEXO XIII – CONTINUAÇÃO



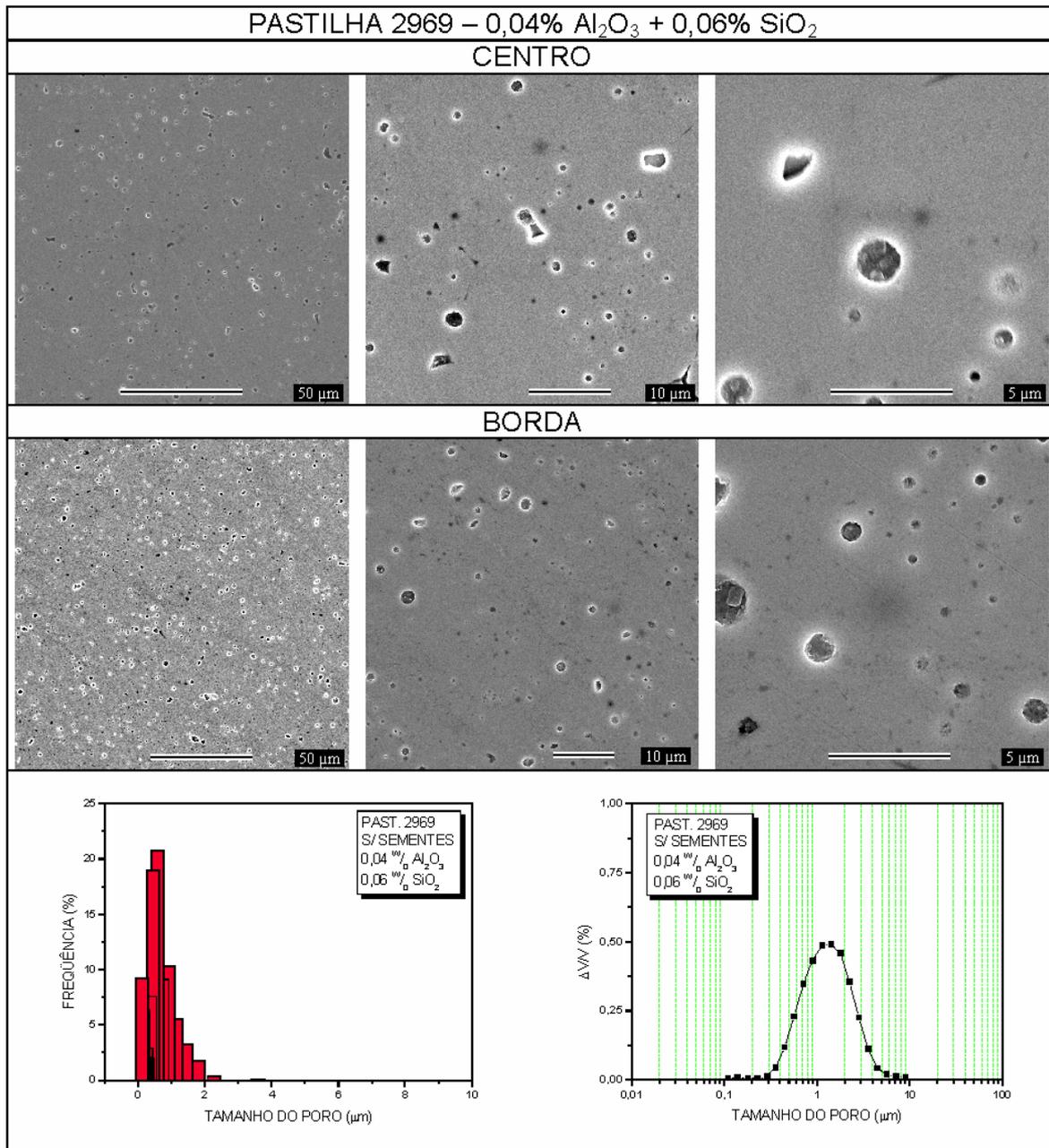
ANEXO XIII – CONTINUAÇÃO



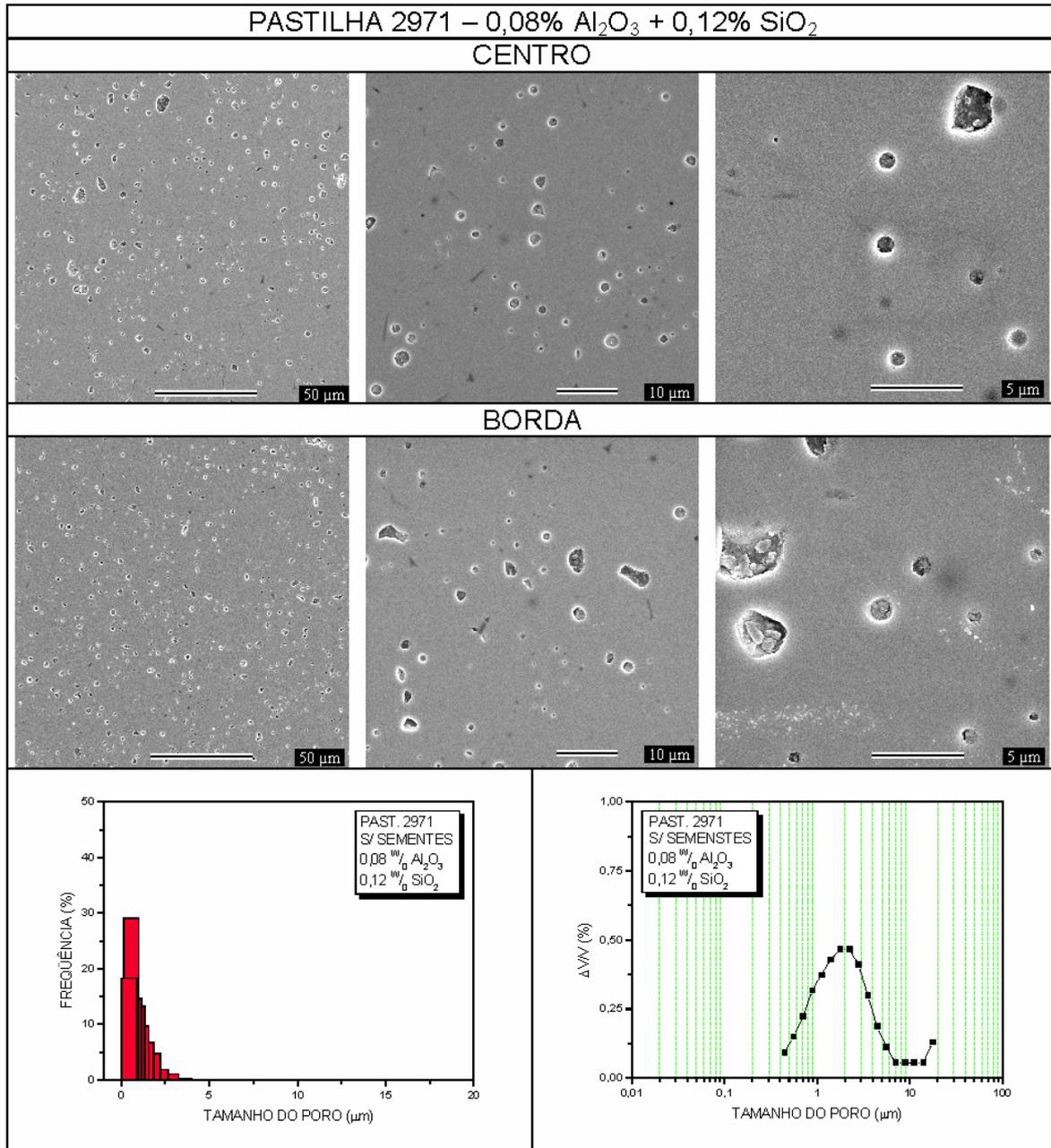
ANEXO XIII – CONTINUAÇÃO



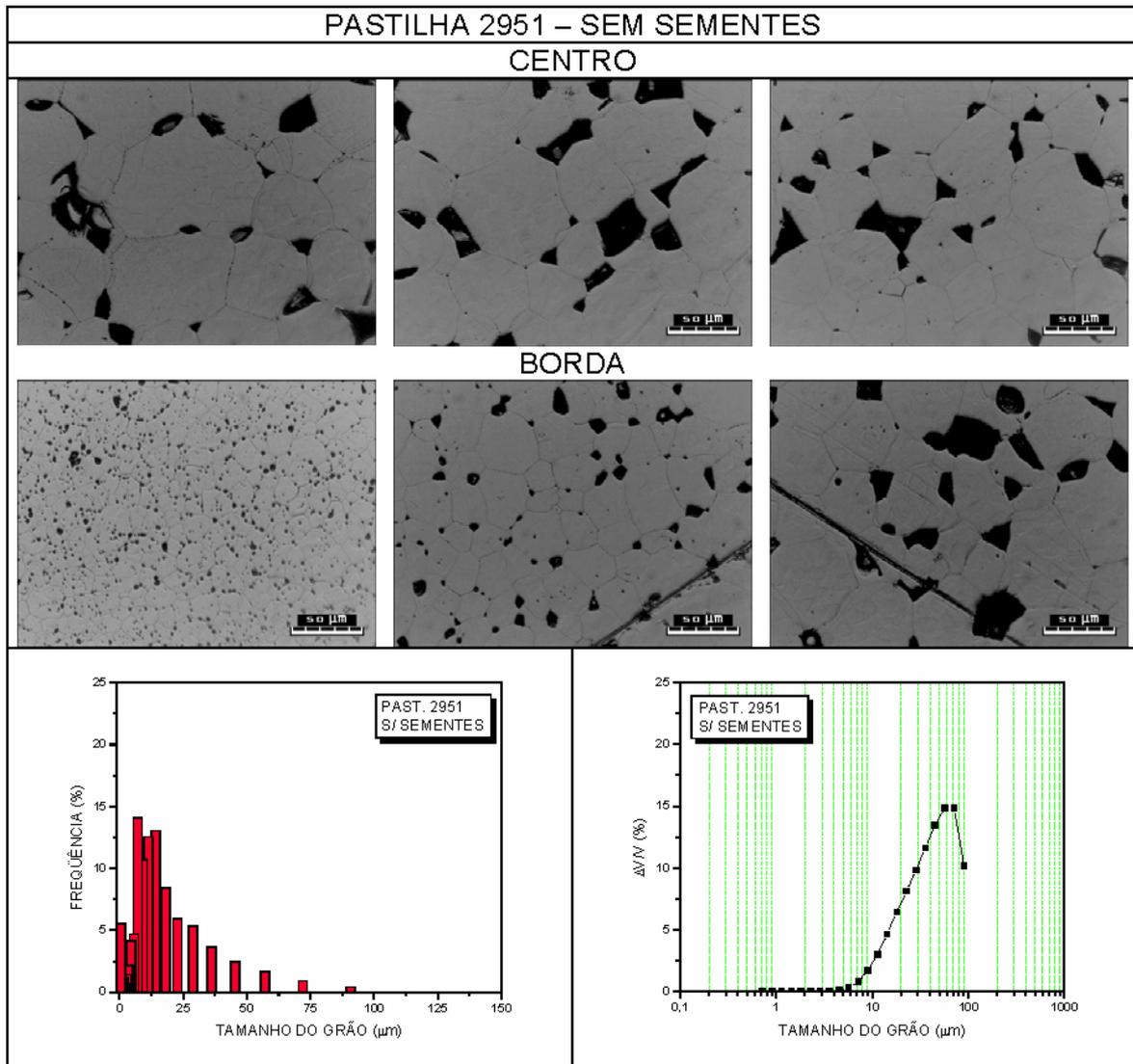
ANEXO XIII – CONTINUAÇÃO



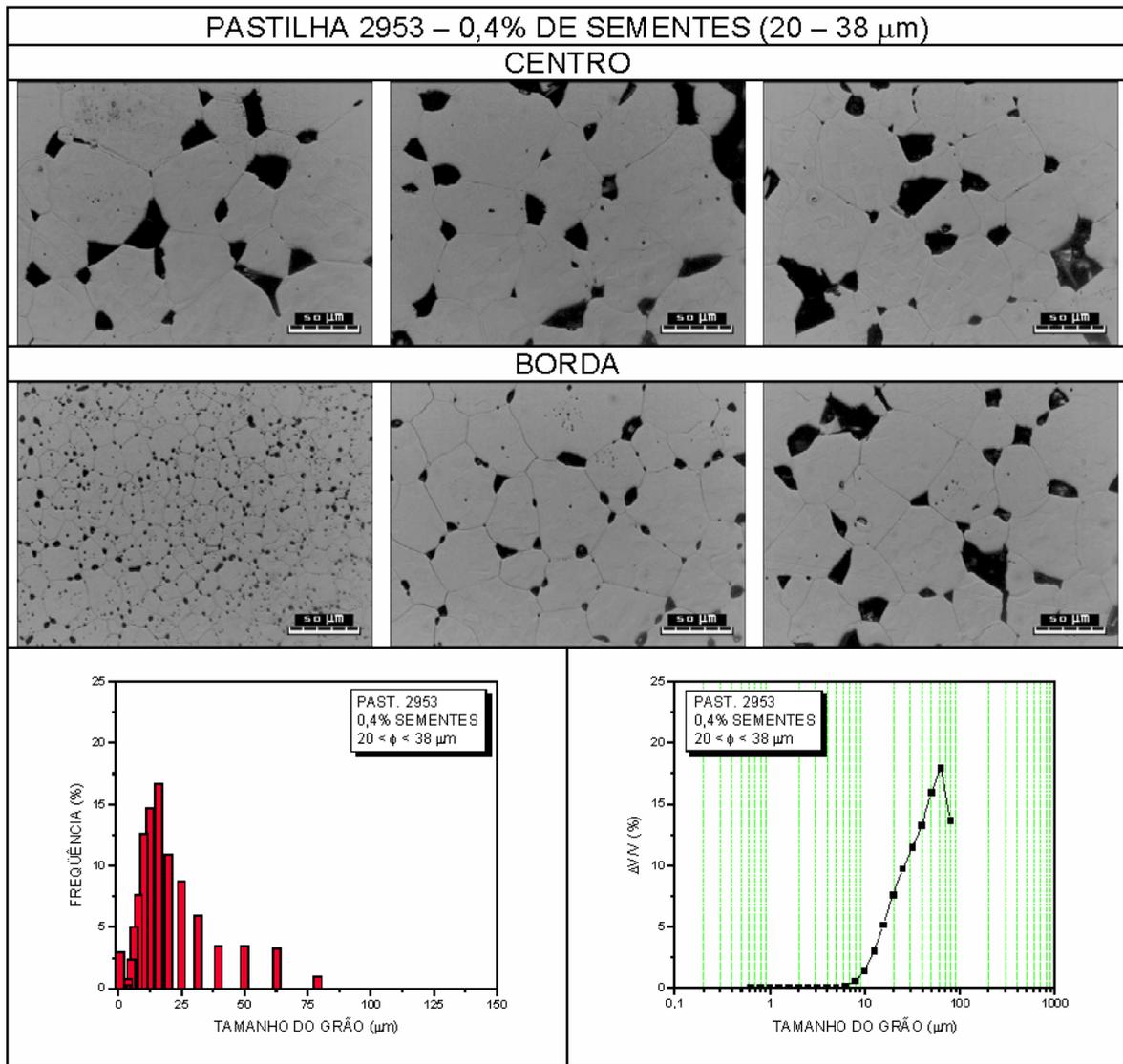
ANEXO XIII – CONTINUAÇÃO



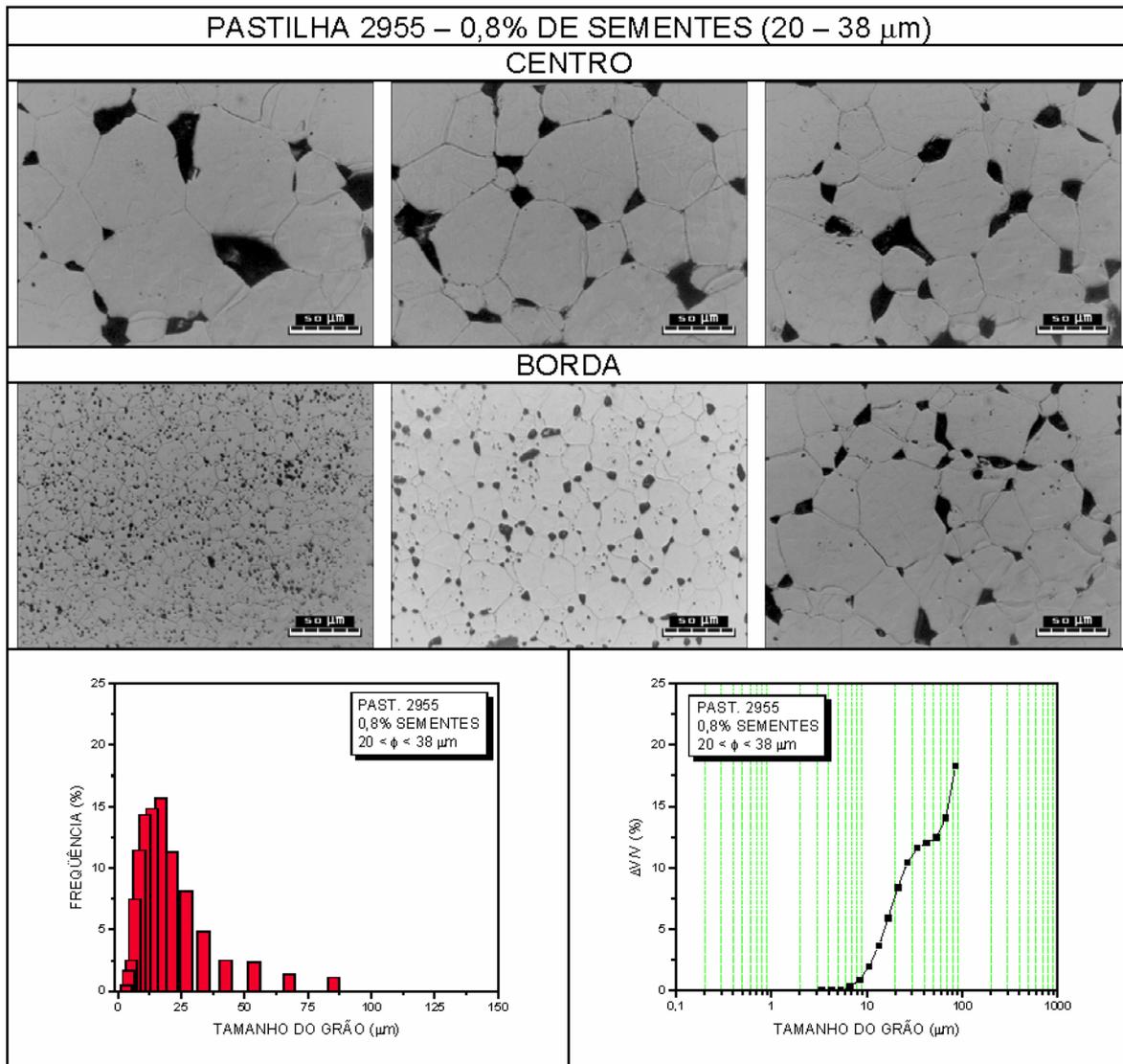
ANEXO XIV – IMAGENS (MICROSCOPIA ÓTICA) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃOS (FREQUÊNCIA E FRAÇÃO VOLUMÉTRICA) DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO, SINTERIZADAS A 1750°C/4h/H₂



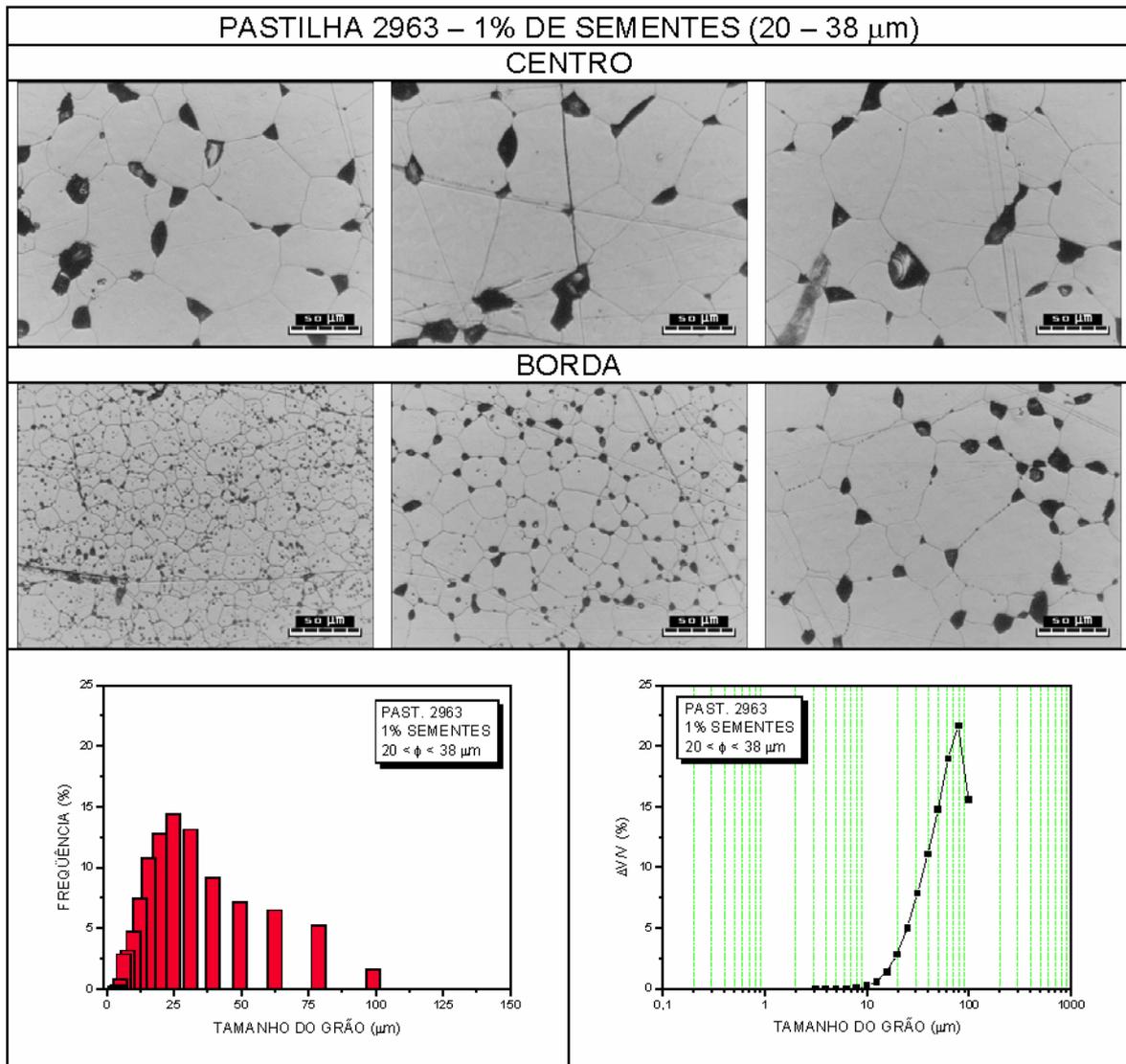
ANEXO XIV (CONTINUAÇÃO)



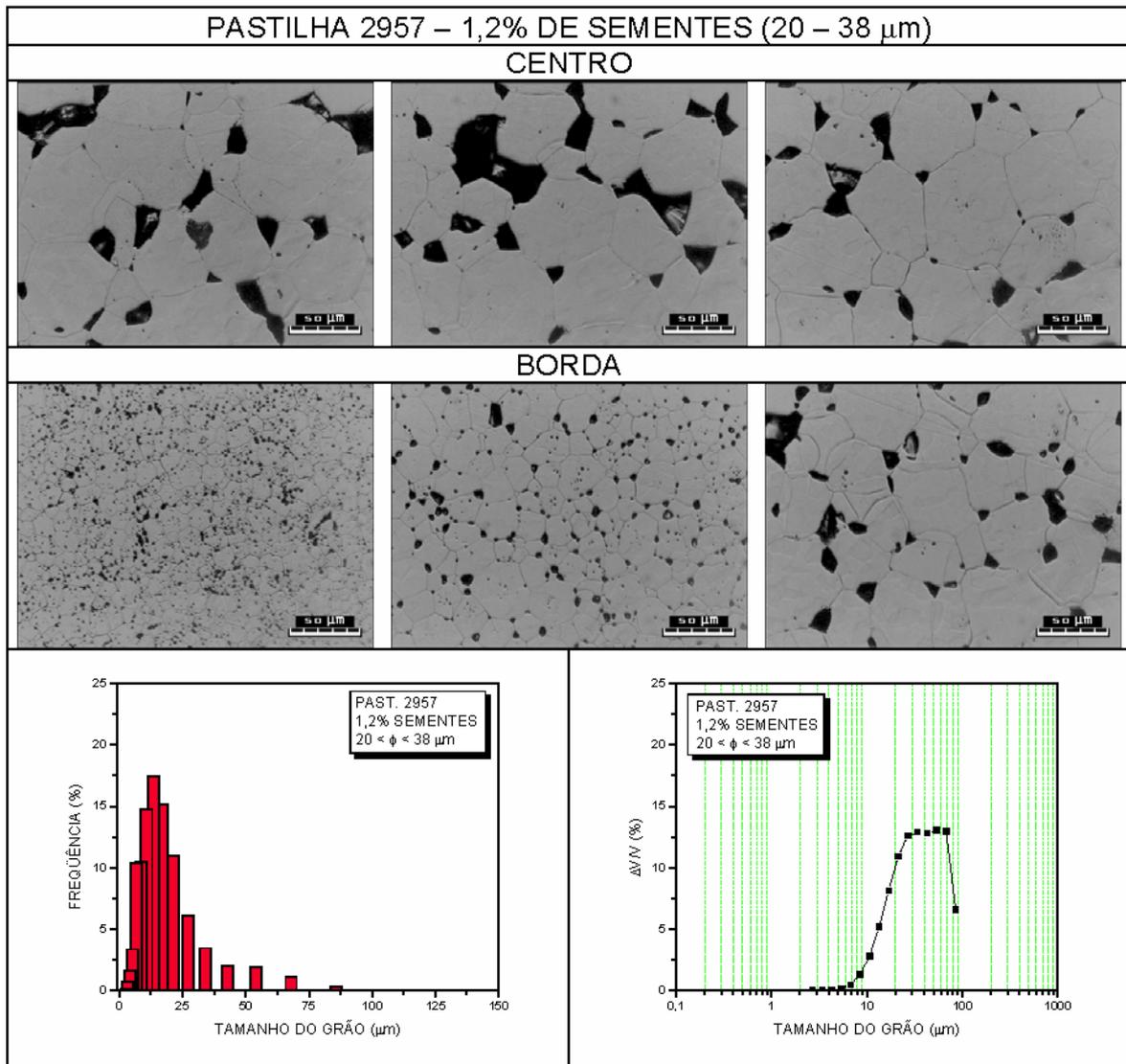
ANEXO XIV (CONTINUAÇÃO)



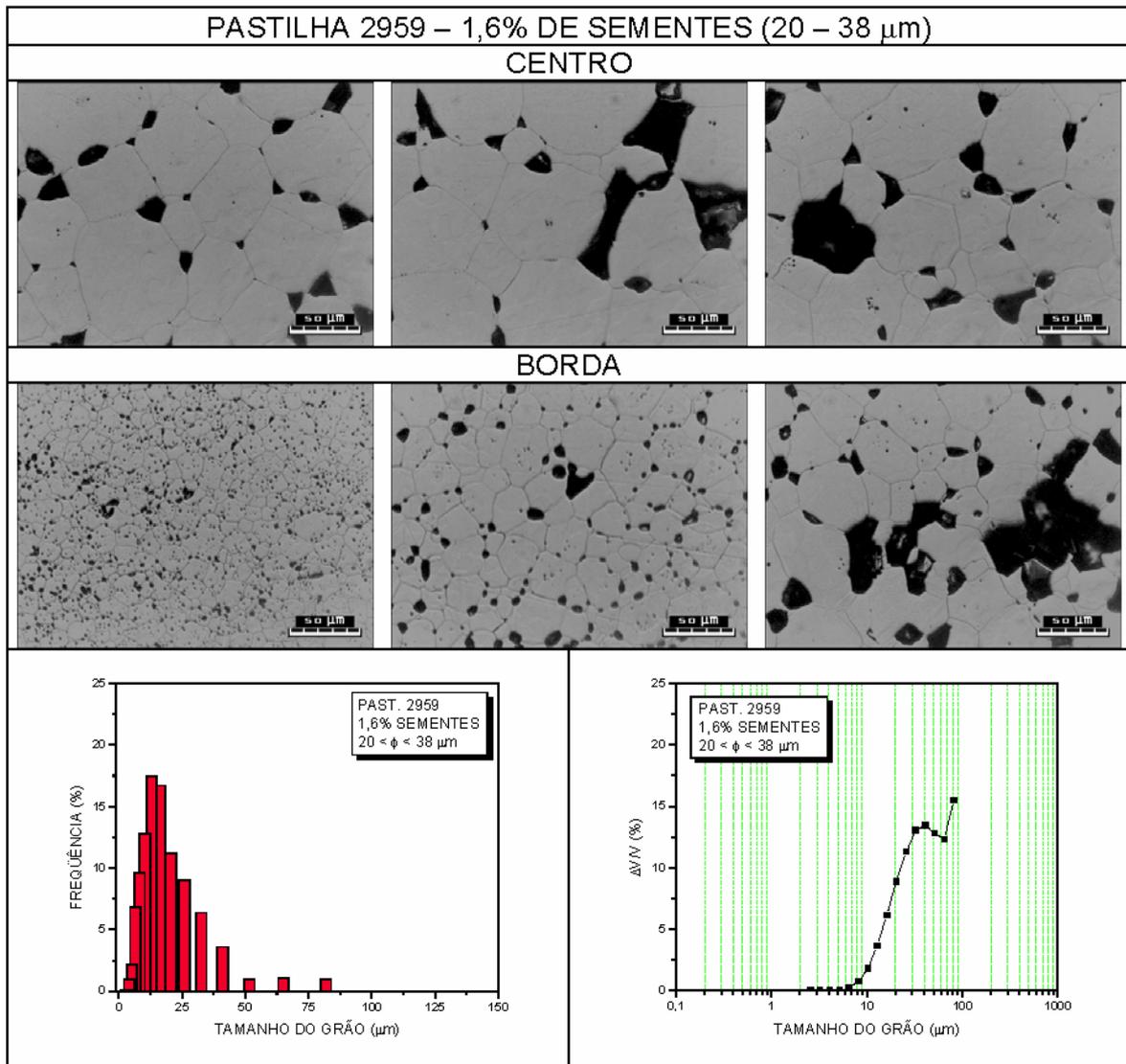
ANEXO XIV (CONTINUAÇÃO)



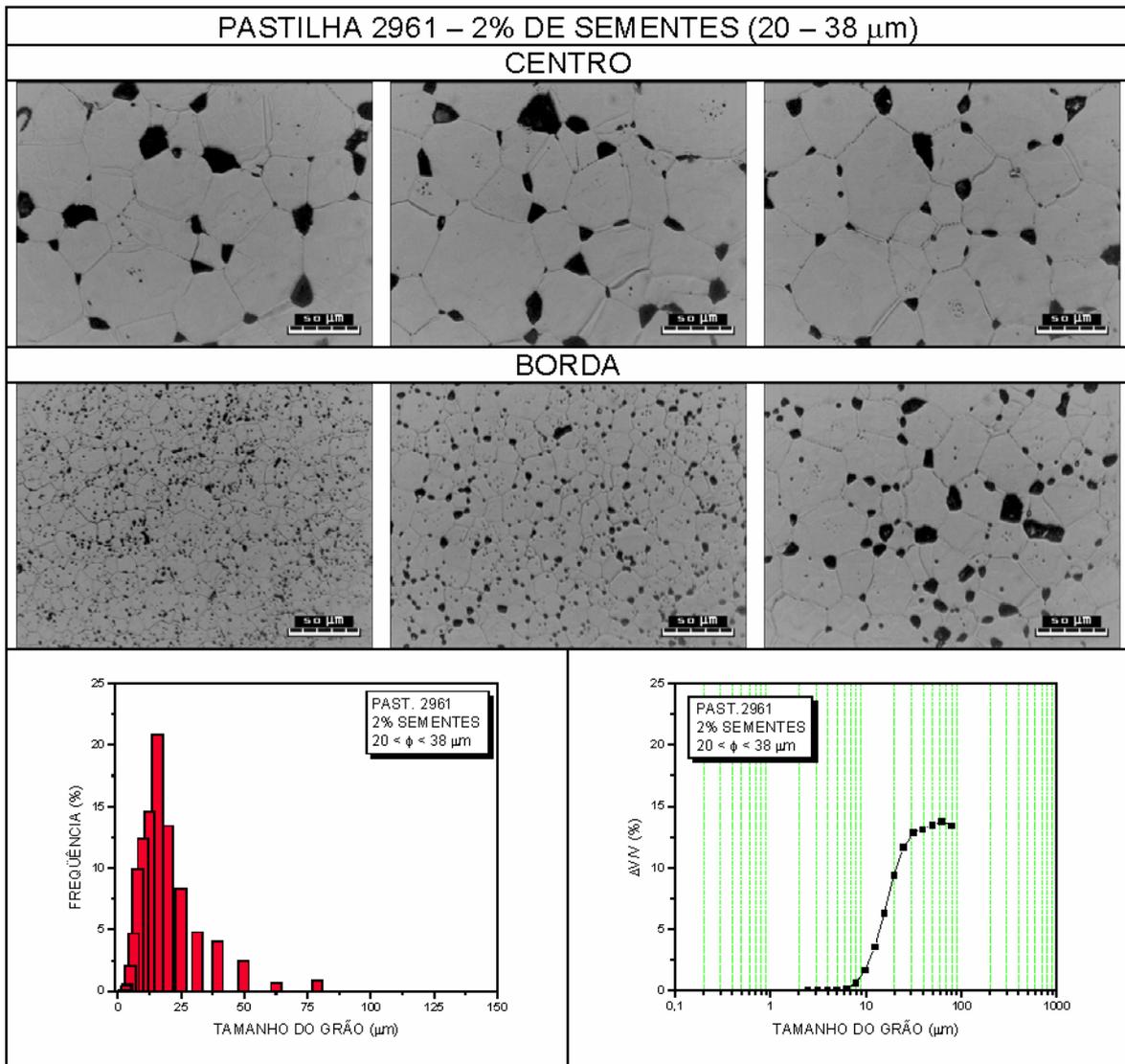
ANEXO XIV (CONTINUAÇÃO)



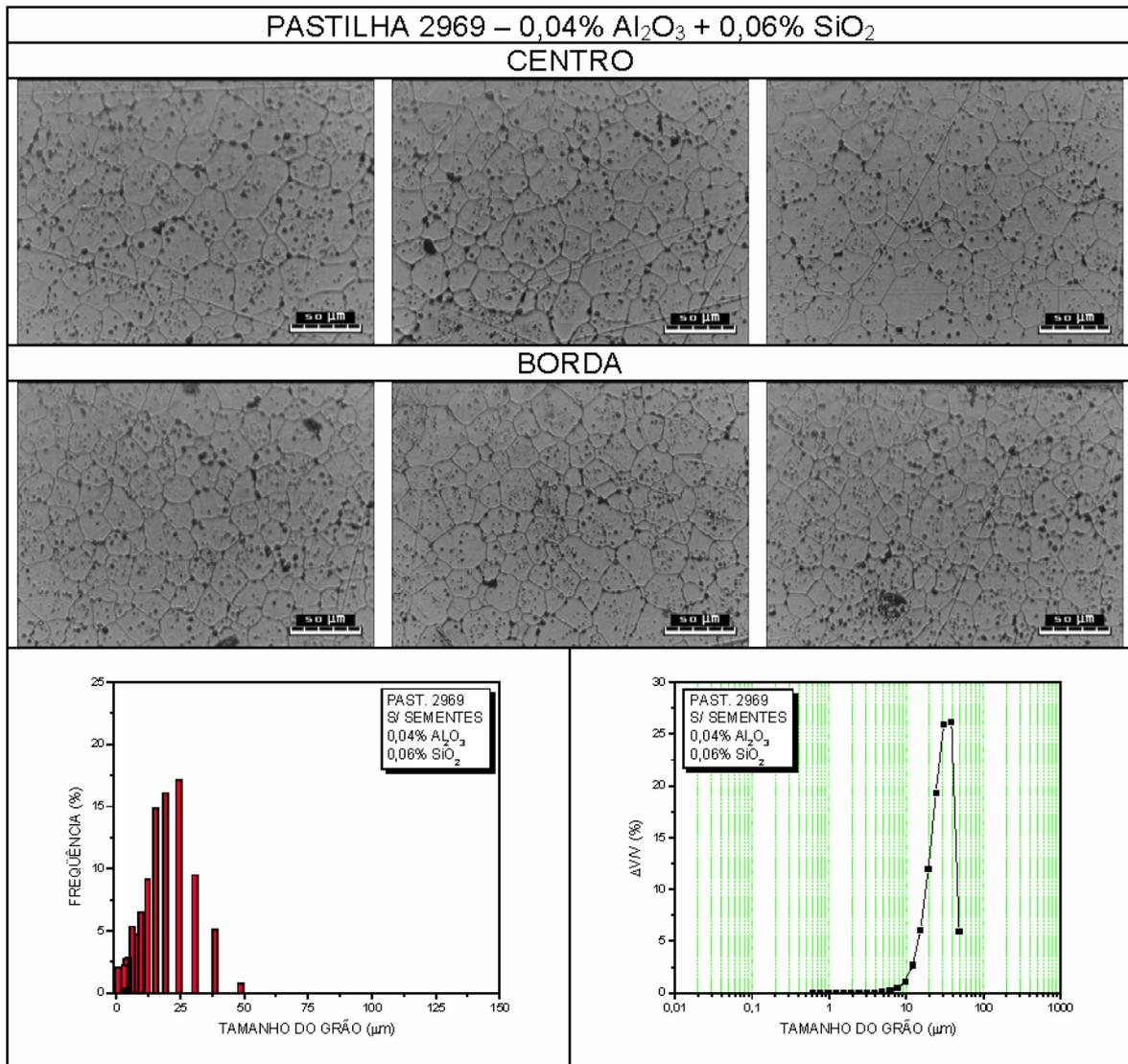
ANEXO XIV (CONTINUAÇÃO)



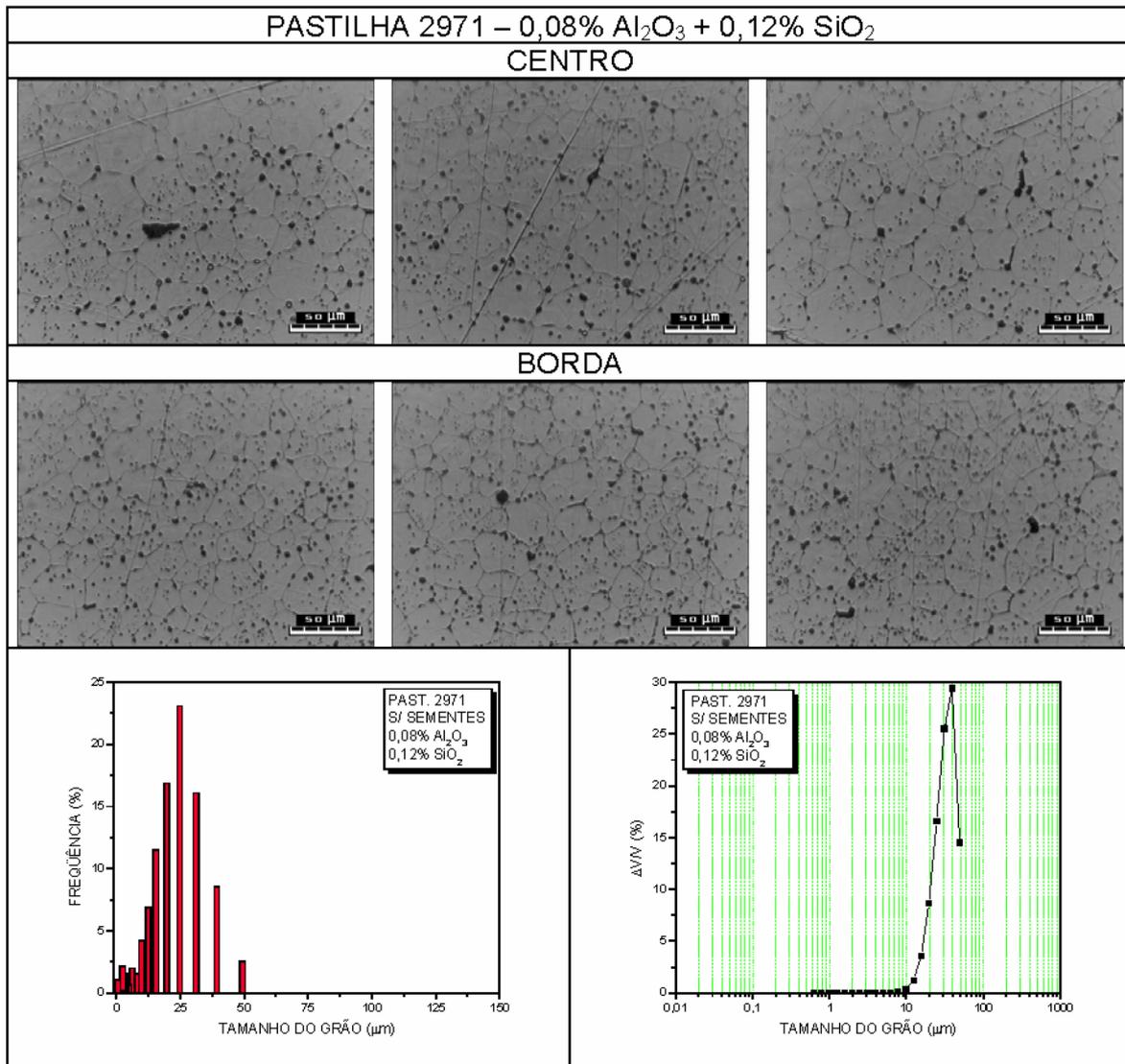
ANEXO XIV (CONTINUAÇÃO)



ANEXO XIV (CONTINUAÇÃO)



ANEXO XIV (CONTINUAÇÃO)



ANEXO XV – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE GRÃOS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ FRESCO, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂.

Past. 2782 - Grãos sem sementes							
41,37	9,31						
32,87	13,31						
26,11	12,67						
20,74	11,47						
16,47	10,69						
13,08	10,84						
10,39	10,31						
8,26	8,78						
6,56	6,12						
5,21	3,62						
4,14	1,77						
3,29	0,76						
2,61	0,27						
2,07	0,08						
1,65	0,01						
1,31	0						
Past. 2785 - Grãos 1% sem. 00-05 µm	Past. 2788 – Grãos 1% sem. 05-10 µm	Past. 2792 - Grãos 1% sem. 10-20 µm	Past. 2794 – Grãos 1% sem. 20-38 µm				
62,18	5,14	69,34	4,88	55,1	20,07	57,27	5,72
49,39	16,97	55,08	13,97	43,77	17,01	45,49	19,29
39,23	16,92	43,75	14,16	34,76	13,01	36,14	17,66
31,16	13,35	34,75	11,48	27,61	9,2	28,7	12,39
24,75	9,37	27,61	8,57	21,93	6,41	22,8	7,79
19,66	6,59	21,93	6,76	17,42	5,19	18,11	5,32
15,62	5,6	17,42	6,53	13,84	5,48	14,39	5,26
12,41	5,89	13,84	7,27	10,99	6,08	11,43	6,02
9,85	6,1	10,99	7,65	8,73	6,01	9,08	6,38
7,83	5,52	8,73	6,99	6,94	4,86	7,21	5,52
6,22	4,05	6,93	5,28	5,51	3,28	5,73	4,03
4,94	2,48	5,51	3,36	4,38	1,87	4,55	2,47
3,92	1,25	4,38	1,81	3,48	0,94	3,61	1,31
3,12	0,54	3,48	0,84	2,76	0,41	2,87	0,58
2,48	0,19	2,76	0,34	2,19	0,15	2,28	0,2
1,97	0,05	2,19	0,11	1,74	0,03	1,81	0,04
1,56	0	1,74	0,02	1,38	0	1,44	0
1,24	0	1,38	0				

ANEXO XV (CONTINUAÇÃO)

Past. 2797 - Grãos 3% sem 00-05 µm		Past. 2800 - Grãos 3% sem. 05-10 µm		Past. 2803 - Grãos 3% sem. 10-20 µm		Past. 2806 – Grãos 3% sem. 20-38 µm	
60,11	6,79	49,94	6,99	33,04	1,15	46,41	1,04
47,74	12,53	39,67	11,72	26,25	7,54	36,86	11,59
37,92	10,98	31,51	10,57	20,85	10,27	29,28	12,59
30,12	7,96	25,03	8,21	16,56	12,27	23,26	11,01
23,93	6	19,88	6,38	13,15	14,4	18,47	9,29
19,01	5,63	15,79	6,15	10,45	15,06	14,68	9,14
15,1	6,8	12,54	7,98	8,3	14,01	11,66	9,98
11,99	8,54	9,96	9,9	6,59	10,85	9,26	10,36
9,53	9,51	7,91	10,55	5,24	7,22	7,36	9,26
7,57	8,94	6,29	8,93	4,16	4,05	5,84	6,98
6,01	7,01	4,99	6,3	3,3	2	4,64	4,51
4,77	4,67	3,97	3,63	2,62	0,84	3,69	2,49
3,79	2,65	3,15	1,78	2,08	0,29	2,93	1,17
3,01	1,29	2,5	0,7	1,66	0,05	2,33	0,45
2,39	0,52	1,99	0,21	1,32	0	1,85	0,13
1,9	0,16	1,58	0,01			1,47	0,01
1,51	0,01	1,25	0			1,17	0
1,2	0						
Past. 2809 - Grãos 5% sem. 00-05 µm		Past. 2812 - Grãos 5% sem. 05-10 µm		Past. 2815 - Grãos 5% sem. 10-20 µm		Past. 2819 – Grãos 5% sem. 20-38 µm	
31,09	0,89	53,19	2,11	45,33	2,01	31,89	5,5
24,7	10,96	42,25	9,59	36	7,43	25,33	7,98
19,62	12,8	33,56	9,49	28,6	8,21	20,12	7,83
15,58	13,03	26,66	7,74	22,72	8,22	15,98	7,7
12,38	13,49	21,18	6,45	18,04	8,62	12,69	9,38
9,83	13,61	16,82	6,53	14,33	10,69	10,08	11,71
7,81	12,52	13,36	8,56	11,39	12,77	8,01	13,46
6,2	9,81	10,61	10,69	9,04	13,49	6,36	12,81
4,93	6,54	8,43	11,64	7,18	11,54	5,05	10,31
3,91	3,67	6,7	10,31	5,71	8,26	4,01	6,9
3,11	1,76	5,32	7,71	4,53	4,89	3,19	3,9
2,47	0,7	4,23	4,84	3,6	2,47	2,53	1,8
1,96	0,21	3,36	2,62	2,86	1,02	2,01	0,64
1,56	0,01	2,67	1,2	2,27	0,33	1,6	0,09
1,24	0	2,12	0,45	1,8	0,06	1,27	0
		1,68	0,1	1,43	0		
		1,34	0				

ANEXO XVI – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE GRÃOS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ FRESCO, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂ + 1750°C/4h/H₂

Past. 2784 - Grãos sem sementes							
86,69	22,7						
68,86	26,76						
54,7	20,91						
43,45	13,41						
34,51	7,75						
27,41	4,29						
21,78	2,32						
17,3	1,17						
13,74	0,5						
10,91	0,16						
8,67	0,03						
6,89	0						
5,47	0						
Past. 2787 - Grãos 1% sem. 00-05 µm		Past. 2790 – Grãos 1% sem. 05-10 µm		Past. 2793 - Grãos 1% sem. 10-20 µm		Past. 2796 – Grãos 1% sem. 20-38 µm	
119,25	17,26	121,46	10,99	124,11	10,54	107,12	22,3
94,73	21,57	96,48	27,51	98,59	25	85,09	26,74
75,24	18,47	76,64	23,88	78,31	22,71	67,59	21,55
59,77	13,51	60,88	16,2	62,2	16,32	53,69	14,17
47,48	8,98	48,36	9,72	49,41	10,27	42,65	8,11
37,71	5,85	38,41	5,59	39,25	6,01	33,88	4,04
29,96	4,2	30,51	3,16	31,18	3,59	26,91	1,85
23,79	3,36	24,24	1,71	24,76	2,34	21,37	0,79
18,9	2,7	19,25	0,82	19,67	1,57	16,98	0,32
15,01	1,93	15,29	0,32	15,62	0,96	13,49	0,1
11,93	1,17	12,15	0,09	12,41	0,47	10,71	0,02
9,47	0,61	9,65	0,02	9,86	0,18	8,51	0
7,52	0,28	7,66	0	7,83	0,04	6,76	0
5,98	0,1	6,09	0	6,22	0	5,37	0
4,75	0,02			4,94	0	4,26	0
3,77	0						

ANEXO XVI (CONTINUAÇÃO)

Past. 2799 - Grãos 3% sem 00-05 µm		Past. 2802 - Grãos 3% sem. 05-10 µm		Past. 2805 - Grãos 3% sem. 10-20 µm		Past. 2808 – Grãos 3% sem. 20-38 µm	
108,05	17,68	114,2	16,4	108,97	7,15	119,65	6,11
85,83	24,71	90,71	26,58	86,56	22,67	95,04	21,63
68,18	21,14	72,05	22,58	68,76	20,65	75,49	20,75
54,15	15,36	57,23	15,41	54,61	14,75	59,97	15,78
43,02	9,96	45,46	9,47	43,38	9,88	47,63	10,7
34,17	5,81	36,11	5,18	34,46	6,8	37,84	6,95
27,14	3,03	28,68	2,6	27,37	5,36	30,05	4,84
21,56	1,41	22,79	1,13	21,74	4,38	23,87	3,86
17,12	0,61	18,1	0,45	17,27	3,46	18,96	3,24
13,6	0,22	14,38	0,16	13,72	2,33	15,06	2,55
10,81	0,06	11,42	0,04	10,9	1,37	11,96	1,73
8,58	0	9,07	0	8,66	0,67	9,5	1,02
6,82	0			6,88	0,3	7,55	0,51
				5,46	0,12	6	0,23
				4,34	0,05	4,76	0,08
				3,45	0,03	3,78	0,02
				2,74	0,02	3,01	0
						2,39	0
Past. 2811 - Grãos 5% sem. 00-05 µm		Past. 2814 - Grãos 5% sem. 05-10 µm		Past. 2817 - Grãos 5% sem. 10-20 µm		Past. 2820 – Grãos 5% sem. 20-38 µm	
102,62	10,51	120,26	7,04	102,89	17,07	105,77	6,77
81,51	20,49	95,53	19,78	81,73	17,52	84,02	17,5
64,75	19,12	75,88	20,84	64,92	14,66	66,74	16,42
51,43	14,97	60,27	17,88	51,57	11,39	53,01	13,48
40,85	11,05	47,88	13,39	40,96	8,94	42,11	11,17
32,45	7,84	38,03	8,83	32,54	7,49	33,45	9,81
25,78	5,69	30,21	5,38	25,84	6,82	26,57	8,62
20,48	4,07	24	3,14	20,53	5,95	21,1	6,91
16,26	2,85	19,06	1,83	16,31	4,67	16,76	4,83
12,92	1,76	15,14	1,04	12,95	3	13,32	2,74
10,26	0,96	12,03	0,54	10,29	1,58	10,58	1,25
8,15	0,43	9,55	0,23	8,17	0,64	8,4	0,41
6,47	0,16	7,59	0,07	6,49	0,21	6,67	0,09
5,14	0,05	6,03	0,01	5,16	0,05	5,3	0
4,09	0,02	4,79	0	4,1	0,01	4,21	0
3,25	0,01	3,8	0	3,25	0	3,34	0
2,58	0	3,02	0	2,58	0	2,66	0
		2,4	0				

ANEXO XVII – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE GRÃOS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂.

Past. 2950 - Grãos sem sementes		Past. 2952 - Grãos 0,4% sem. 20-38 μm		Past. 2954 - Grãos 0,8% sem. 20-38 μm		Past. 2962 - Grãos 1,0% sem. 20-38 μm	
10,94	10,08	10,24	9,71	9,97	9,01	11,99	7,3
8,69	22,73	8,14	23,65	7,92	26,17	9,52	19,34
6,9	22,42	6,46	22,62	6,29	24,96	7,57	20,53
5,48	18,28	5,13	17,89	5	18,37	6,01	18,22
4,35	12,68	4,08	12,33	3,97	11,34	4,77	14
3,46	7,48	3,24	7,44	3,15	5,88	3,79	9,4
2,75	3,76	2,57	3,83	2,51	2,67	3,01	5,58
2,18	1,63	2,04	1,67	1,99	1,06	2,39	3
1,73	0,66	1,62	0,62	1,58	0,39	1,9	1,5
1,38	0,23	1,29	0,2	1,26	0,12	1,51	0,69
1,09	0,06	1,02	0,05	1	0,03	1,2	0,28
0,87	0	0,81	0	0,79	0	0,95	0,09
0,69	0	0,65	0	0,63	0	0,76	0,02
						0,6	0,01
						0,48	0,01
						0,38	0,01
						0,3	0,01
Past. 2956 - Grãos 1,2% sem. 20-38 μm		Past. 2958 - Grãos 1,6% sem. 20-38 μm		Past. 2960 - Grãos 2,0% sem. 20-38 μm			
10,21	13,14	12,09	4,95	11,1	8,16		
8,11	24,63	9,6	19,38	8,81	20,27		
6,44	23,06	7,63	22,22	7	21,1		
5,12	17,43	6,06	20,15	5,56	18,37		
4,07	11,08	4,81	14,91	4,42	13,89		
3,23	6,03	3,82	9,28	3,51	9,04		
2,57	2,86	3,04	4,98	2,79	5,06		
2,04	1,19	2,41	2,42	2,21	2,47		
1,62	0,43	1,92	1,07	1,76	1,08		
1,29	0,13	1,52	0,44	1,4	0,42		
1,02	0,03	1,21	0,15	1,11	0,13		
0,81	0	0,96	0,04	0,88	0,02		
0,64	0	0,76	0,01	0,7	0		
		0,61	0	0,56	0		
		0,48	0	0,44	0		
		0,38	0	0,35	0		

ANEXO XVIII – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE GRÃOS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO SINTERIZADAS A 1750°C/4h/H₂.

Pastilha 2951 - Grãos – sem sementes		Past. 2953 - Grãos 0,4% sem. 20-38 μm		Past. 2955 - Grãos 0,8% sem. 20-38 μm		Past. 2963 - Grãos 1,0% sem. 20-38 μm	
90,71	10,17	79,04	13,67	85,1	18,25	78,83	13,43
72,06	14,85	62,78	17,95	67,6	14,06	62,62	13,74
57,24	14,83	49,87	15,92	53,69	12,47	49,74	13,45
45,46	13,46	39,61	13,28	42,65	12	39,51	13,11
36,11	11,62	31,47	11,47	33,88	11,6	31,38	12,86
28,69	9,82	24,99	9,71	26,91	10,43	24,93	11,65
22,79	8,15	19,85	7,61	21,38	8,4	19,8	9,39
18,1	6,42	15,77	5,16	16,98	5,92	15,73	6,29
14,38	4,67	12,53	3	13,49	3,66	12,49	3,55
11,42	3	9,95	1,44	10,71	1,95	9,92	1,65
9,07	1,71	7,9	0,57	8,51	0,88	7,88	0,64
7,21	0,82	6,28	0,17	6,76	0,31	6,26	0,19
5,72	0,33	4,99	0,03	5,37	0,08	4,97	0,03
4,55	0,1					3,95	0
3,61	0,03					3,14	0
2,87	0,01					2,49	0
Past. 2957 - Grãos 1,2% sem. 20-38 μm		Past. 2959 - Grãos 1,6% sem. 20-38 μm		Past. 2961 - Grãos 2,0% sem. 20-38 μm			
85,61	6,6	81,86	15,52	78,83	13,43		
68	12,98	65,03	12,29	62,62	13,74		
54,01	13,07	51,65	12,82	49,74	13,45		
42,9	12,81	41,03	13,47	39,51	13,11		
34,08	12,91	32,59	13,04	31,38	12,86		
27,07	12,62	25,89	11,31	24,93	11,65		
21,5	10,94	20,56	8,89	19,8	9,39		
17,08	8,15	16,33	6,13	15,73	6,29		
13,57	5,17	12,97	3,65	12,49	3,55		
10,78	2,8	10,31	1,83	9,92	1,65		
8,56	1,3	8,19	0,76	7,88	0,64		
6,8	0,5	6,5	0,25	6,26	0,19		
5,4	0,14	5,17	0,05	4,97	0,03		
4,29	0,01						

ANEXO XIX – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE GRÃOS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO COM ADIÇÃO DE ALUMINA E SÍLICA, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂ OU 1750°C/4h/H₂.

Past. 2968 – 0,1% de Alumina e Sílica 1700°C/2h/H ₂		Past. 2970 – 0,2% de Alumina e Sílica 1700°C/2h/H ₂		Past. 2969 – 0,1% de Alumina e Sílica 1750°C/4h/H ₂		Past. 2971 – 0,2% de Alumina e Sílica 1750°C/4h/H ₂	
25,58	9,49	28,79	17,58	53,82	2,76	48,96	15,28
20,32	27,23	22,87	29,13	42,75	23,51	38,89	28,92
16,14	25,78	18,17	24,27	33,96	25,72	30,89	25,24
12,82	18,61	14,43	15,43	26,97	21,28	24,54	16,76
10,18	11,04	11,46	7,97	21,43	14,08	19,49	8,93
8,09	5,23	9,11	3,41	17,02	7,51	15,48	3,62
6,42	1,98	7,23	1,32	13,52	3,3	12,3	1,08
5,1	0,55	5,75	0,5	10,74	1,23	9,77	0,17
4,05	0,1	4,56	0,21	8,53	0,44	7,76	0
3,22	0	3,62	0,09	6,78	0,14	6,16	0
2,56	0	2,88	0,04	5,38	0,04	4,9	0
2,03	0	2,29	0,02	4,28	0	3,89	0
1,61	0	1,82	0,01	3,4	0	3,09	0
1,28	0			2,7	0		

ANEXO XX – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE POROS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ FRESCO, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂.

Past. 2782 - Poros sem sementes		Past. 2782 - Poros (continuação)					
17,32	0,14435	0,17	0,01732				
13,76	0,18477	0,14	0,01732				
10,93	0,24828						
8,68	0,35221						
6,9	0,42728						
5,48	0,47347						
4,35	0,47347						
3,46	0,43882						
2,75	0,38686						
2,18	0,34067						
1,73	0,30025						
1,38	0,27138						
1,09	0,23096						
0,87	0,18477						
0,69	0,1328						
0,55	0,09238						
0,44	0,06929						
0,35	0,05197						
0,27	0,04042						
0,22	0,02887						

Past. 2785 - Poros 1% sem. 00-05 µm		Past. 2788 – Poros 1% sem. 05-10 µm		Past. 2792 - Poros 1% sem. 10-20 µm		Past. 2794 – Poros 1% sem. 20-38 µm	
20,88	0,19293	19,61	0,15492	18,93	0,07524	21,1	0,12862
16,58	0,66001	15,58	0,4869	15,04	0,30096	16,76	0,52877
13,17	0,66001	12,37	0,68609	11,95	0,42636	13,31	0,72884
10,46	0,56862	9,83	0,85208	9,49	0,46398	10,58	0,81459
8,31	0,44678	7,81	0,84102	7,54	0,4389	8,4	0,75742
6,6	0,34524	6,2	0,68609	5,99	0,36366	6,67	0,60022
5,24	0,25385	4,93	0,43157	4,76	0,27588	5,3	0,41444
4,17	0,18277	3,91	0,23239	3,78	0,22572	4,21	0,28582
3,31	0,14216	3,11	0,13279	3	0,1881	3,34	0,18578
2,63	0,12185	2,47	0,09959	2,38	0,21318	2,66	0,12862
2,09	0,11169	1,96	0,07746	1,89	0,22572	2,11	0,08575
1,66	0,14216	1,56	0,0664	1,5	0,22572	1,68	0,05716
1,32	0,18277	1,24	0,04426	1,19	0,21318	1,33	0,04287
1,05	0,22339	0,98	0,02213	0,95	0,1881	1,06	0,04287
0,83	0,23354	0,78	0,02213	0,75	0,20064	0,84	0,04287
0,66	0,22339	0,62	0,02213	0,6	0,21318	0,67	0,04287
0,52	0,17262	0,49	0,02213	0,48	0,22572	0,53	0,02858

ANEXO XX (CONTINUAÇÃO)

Past. 2785 - Poros (continuação)		Past. 2788 – Poros (continuação)		Past. 2792 - Poros (continuação)		Past. 2794 – Poros (continuação)	
0,42	0,11169	0,39	0,02213	0,38	0,20064	0,42	0,02858
0,33	0,07108	0,31	0,01107	0,3	0,15048	0,33	0,01429
				0,24	0,10032	0,27	0,01429
				0,19	0,0627		
				0,15	0,02508		

Past. 2797 - Poros 3% sem 00-05 µm		Past. 2800 - Poros 3% sem. 05-10 µm		Past. 2803 - Poros 3% sem. 10-20 µm		Past. 2806 – Poros 3% sem. 20-38 µm	
18,45	0,10808	19,39	0,18215	22,05	0,04886	23,69	0,01892
14,65	0,74112	15,4	0,34153	17,51	0,06108	18,82	0,34049
11,64	0,88008	12,23	0,45538	13,91	0,12215	14,95	0,57694
9,24	0,8106	9,72	0,54646	11,05	0,23209	11,87	0,84176
7,34	0,579	7,72	0,61476	8,78	0,37867	9,43	0,95526
5,83	0,33196	6,13	0,59199	6,97	0,53746	7,49	0,89851
4,63	0,16212	4,87	0,54646	5,54	0,6474	5,95	0,69043
3,68	0,0772	3,87	0,45538	4,4	0,69625	4,73	0,45398
2,92	0,05404	3,07	0,38707	3,49	0,63518	3,75	0,26482
2,32	0,0772	2,44	0,34153	2,78	0,51303	2,98	0,15133
1,84	0,13896	1,94	0,31877	2,2	0,39088	2,37	0,08512
1,47	0,25476	1,54	0,27323	1,75	0,30538	1,88	0,05675
1,16	0,37828	1,22	0,25046	1,39	0,25651	1,49	0,03783
0,92	0,4632	0,97	0,20492	1,1	0,23209	1,19	0,03783
0,73	0,4632	0,77	0,13661	0,88	0,20766	0,94	0,03783
		0,61	0,09108	0,7	0,17101	0,75	0,02837
		0,49	0,04554	0,55	0,12215	0,59	0,02837
				0,44	0,08551	0,47	0,01892
Past. 2809 - Poros 5% sem. 00-05 µm		Past. 2812 - Poros 5% sem. 05-10 µm		Past. 2815 - Poros 5% sem. 10-20 µm		Past. 2819 – Poros 5% sem. 20-38 µm	
19,6	0,06372	23,47	0,06645	22,17	0,05157	20,66	0,05684
15,57	0,08496	18,64	0,39869	17,61	0,12893	16,41	0,10556
12,37	0,16991	14,81	0,48175	13,99	0,23208	13,03	0,11368
9,83	0,29735	11,76	0,5482	11,11	0,33523	10,35	0,10556
7,8	0,42478	9,34	0,51497	8,82	0,41259	8,22	0,11368
6,2	0,4885	7,42	0,43191	7,01	0,46417	6,53	0,14616
4,92	0,59469	5,9	0,29902	5,57	0,41259	5,19	0,203
3,91	0,65841	4,68	0,19934	4,42	0,41259	4,12	0,26796
3,11	0,63717	3,72	0,16612	3,51	0,41259	3,27	0,34104
2,47	0,55221	2,95	0,19934	2,79	0,43838	2,6	0,38164
1,96	0,44602	2,35	0,29902	2,22	0,46417	2,07	0,41412

ANEXO XX (CONTINUAÇÃO)

Past. 2809 - Poros (continuação)		Past. 2812 - Poros (continuação)		Past. 2815 - Poros (continuação)		Past. 2819 – Poros (continuação)	
1,56	0,3823	1,86	0,4153	1,76	0,46417	1,64	0,4466
1,24	0,31858	1,48	0,48175	1,4	0,46417	1,3	0,50344
0,98	0,27611	1,18	0,48175	1,11	0,43838	1,04	0,58464
0,78	0,21239	0,93	0,43191	0,88	0,36102	0,82	0,64148
0,62	0,16991	0,74	0,33224	0,7	0,28366	0,65	0,60088
0,49	0,12743	0,59	0,21596	0,56	0,18051	0,52	0,47908
		0,47	0,11628	0,44	0,10315	0,41	0,30856
						0,33	0,17864
						0,26	0,08932
						0,21	0,04872
						0,16	0,02436
						0,13	0,00812

ANEXO XXI – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE POROS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ FRESCO, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂ + 1750°C/4h/H₂

Past. 2784 - Poros sem sementes							
32,86	0,05178						
26,1	0,36243						
20,73	0,54365						
16,47	0,68603						
13,08	0,71192						
10,39	0,63426						
8,25	0,46598						
6,56	0,3236						
5,21	0,2071						
4,14	0,15533						
3,29	0,12944						
2,61	0,10355						
2,07	0,07766						
1,65	0,06472						
1,31	0,05178						
1,04	0,03883						
0,83	0,02589						
0,66	0,01294						
0,52	0,01294						
0,41	0						
0,33	0						
Past. 2787 - Poros 1% sem. 00-05 µm		Past. 2790 – Poros 1% sem. 05-10 µm		Past. 2793 - Poros 1% sem. 10-20 µm		Past. 2796 – Poros 1% sem. 20-38 µm	
32,56	0,29722	36,64	0,31309	25,33	0,16795	25,24	0,12385
25,86	0,51622	29,1	0,57093	20,12	0,82108	20,05	0,56971
20,55	0,57879	23,12	0,57093	15,98	0,85841	15,93	0,66879
16,32	0,57879	18,36	0,49726	12,69	0,70912	12,65	0,69356
12,96	0,50058	14,59	0,40517	10,08	0,52251	10,05	0,56971
10,3	0,40672	11,59	0,33151	8,01	0,35456	7,98	0,44586
8,18	0,31286	9,2	0,29467	6,36	0,24259	6,34	0,32201
6,5	0,25029	7,31	0,25784	5,05	0,18661	5,04	0,2477
5,16	0,20336	5,81	0,25784	4,01	0,14929	4	0,17339
4,1	0,15643	4,61	0,23942	3,19	0,11197	3,18	0,14862
3,26	0,12514	3,66	0,20259	2,53	0,07464	2,52	0,12385
2,59	0,09386	2,91	0,12892	2,01	0,05598	2	0,09908
2,05	0,07822	2,31	0,09209	1,6	0,03732	1,59	0,09908
1,63	0,04693	1,84	0,05525	1,27	0,03732	1,27	0,07431
1,3	0,04693	1,46	0,03683	1,01	0,03732	1	0,04954

ANEXO XXI (CONTINUAÇÃO)

Past. 2787 - Poros (continuação)		Past. 2790 – Poros (continuação)		Past. 2793 - Poros (continuação)		Past. 2796 – Poros (continuação)	
1,03	0,04693	1,16	0,03683	0,8	0,01866	0,8	0,04954
0,82	0,03129	0,92	0,03683	0,64	0,01866	0,63	0,02477
0,65	0,03129	0,73	0,01842	0,51	0,01866		
0,52	0,03129	0,58	0,01842	0,40	0,01866		
0,41	0,03129	0,46	0,01842	0,32	0,01866		
0,33	0,01564						
Past. 2799 - Poros 3% sem 00-05 µm		Past. 2802 - Poros 3% sem. 05-10 µm		Past. 2805 - Poros 3% sem. 10-20 µm		Past. 2808 – Poros 3% sem. 20-38 µm	
25,36	0,22677	20,49	0,5746	20,56	0,40755	19,07	0,37787
20,14	0,66412	16,27	1,09696	16,33	0,92235	15,15	0,94467
16	0,68032	12,93	0,88801	12,97	0,8151	12,03	0,8502
12,71	0,61552	10,27	0,54848	10,3	0,6006	9,56	0,66127
10,09	0,51834	8,16	0,31342	8,19	0,40755	7,59	0,47233
8,02	0,42115	6,48	0,18283	6,5	0,27885	6,03	0,34638
6,37	0,32396	5,15	0,13059	5,16	0,2145	4,79	0,25191
5,06	0,22677	4,09	0,10447	4,1	0,1716	3,81	0,18893
4,02	0,16198	3,25	0,07835	3,26	0,1287	3,02	0,12596
3,19	0,12958	2,58	0,07835	2,59	0,0858	2,4	0,09447
2,54	0,09719	2,05	0,07835	2,06	0,06435	1,91	0,06298
2,01	0,08099	1,63	0,07835	1,63	0,0429	1,51	0,03149
1,6	0,06479	1,29	0,07835	1,3	0,0429	1,2	0,03149
1,27	0,04859	1,03	0,05224	1,03	0,0429		
1,01	0,0324	0,82	0,05224	0,82	0,02145		
0,8	0,0324	0,65	0,02612	0,65	0,02145		
0,64	0,0162	0,51	0,02612	0,52	0,02145		
0,51	0,0162	0,41	0,02612				
0,4	0,0162	0,32	0,02612				
Past. 2811 - Poros 5% sem. 00-05 µm		Past. 2814 - Poros 5% sem. 05-10 µm		Past. 2817 - Poros 5% sem. 10-20 µm		Past. 2820 – Poros 5% sem. 20-38 µm	
26,76	0,137	20,36	0,186	21,39	0,13719	23,13	0,17072
21,26	0,3014	16,17	0,5735	16,99	0,35276	18,38	0,7341
16,89	0,4384	12,84	0,527	13,49	0,31357	14,6	0,69995
13,41	0,548	10,2	0,3565	10,72	0,23518	11,59	0,51216
10,66	0,5206	8,1	0,248	8,51	0,13719	9,21	0,35851
8,46	0,411	6,44	0,2015	6,76	0,09799	7,32	0,23901
6,72	0,274	5,11	0,186	5,37	0,07839	5,81	0,17072
5,34	0,1918	4,06	0,1705	4,27	0,07839	4,62	0,13658
4,24	0,1644	3,23	0,1705	3,39	0,13719	3,67	0,13658
3,37	0,137	2,56	0,1705	2,69	0,19598	2,91	0,13658

ANEXO XXI (CONTINUAÇÃO)

Past. 2811 - Poros (continuação)		Past. 2814 - Poros (continuação)		Past. 2817 - Poros (continuação)		Past. 2820 – Poros (continuação)	
2,68	0,1096	2,04	0,2015	2,14	0,25477	2,31	0,13658
2,13	0,0822	1,62	0,2325	1,7	0,31357	1,84	0,13658
1,69	0,0822	1,28	0,2325	1,35	0,37236	1,46	0,13658
1,34	0,1096	1,02	0,217	1,07	0,41156	1,16	0,15365
1,07	0,137	0,81	0,186	0,85	0,37236	0,92	0,17072
0,85	0,137	0,64	0,155	0,68	0,31357	0,73	0,15365
0,67	0,137	0,51	0,124	0,54	0,21558	0,58	0,1195
0,53	0,1096	0,41	0,093	0,43	0,13719	0,46	0,08536
0,42	0,0822	0,32	0,0465	0,34	0,07839	0,37	0,05122
0,34	0,0548	0,26	0,031	0,27	0,0392	0,29	0,03414
0,27	0,0274	0,2	0,0155	0,21	0,0392	0,23	0,01707
0,21	0,0274	0,16	0,0155	0,17	0,0392		
0,17	0,0274	0,13	0,0155	0,13	0,0392		
0,13	0,0274						

ANEXO XXII – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE POROS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂.

Past. 2950 - Poros sem sementes		Past. 2952 - Poros 0,4% sem. 20-38 µm		Past. 2954 - Poros 0,8% sem. 20-38 µm		Past. 2962 - Poros 1,0% sem. 20-38 µm	
7,37	0,0228	6,17	0,02502	6,24	0,2023	7,15	0,10268
5,85	0,0684	4,9	0,07505	4,96	0,17982	5,68	0,10268
4,65	0,114	3,89	0,1501	3,94	0,15735	4,51	0,11979
3,69	0,171	3,09	0,22514	3,13	0,2023	3,59	0,20536
2,93	0,2508	2,46	0,27518	2,48	0,29221	2,85	0,29092
2,33	0,342	1,95	0,30019	1,97	0,35965	2,26	0,41071
1,85	0,456	1,55	0,37524	1,57	0,42708	1,8	0,46205
1,47	0,5814	1,23	0,4753	1,25	0,49452	1,43	0,5305
1,17	0,7182	0,98	0,6254	0,99	0,58443	1,13	0,54762
0,93	0,741	0,78	0,70045	0,79	0,56195	0,9	0,54762
0,74	0,627	0,62	0,65042	0,62	0,51699	0,72	0,47916
0,59	0,4218	0,49	0,50032	0,5	0,38213	0,57	0,41071
0,47	0,2394	0,39	0,32521	0,39	0,26974	0,45	0,30803
0,37	0,114	0,31	0,20013	0,31	0,15735	0,36	0,23958
0,29	0,057	0,25	0,1501	0,25	0,11239	0,28	0,17113
0,23	0,0456	0,2	0,1501	0,2	0,08991	0,23	0,11979
0,19	0,0456	0,16	0,1501	0,16	0,08991	0,18	0,10268
0,15	0,0456					0,14	0,08557
Past. 2956 - Poros 1,2% sem. 20-38 µm		Past. 2958 - Poros 1,6% sem. 20-38 µm		Past. 2960 - Poros 2,0% sem. 20-38 µm			
5,7	0,137	7,24	0,03249	6,88	0,02864		
4,53	0,137	5,75	0,03249	5,46	0,05727		
3,6	0,1096	4,57	0,06499	4,34	0,08591		
2,86	0,0822	3,63	0,06499	3,45	0,11454		
2,27	0,137	2,88	0,09748	2,74	0,14318		
1,8	0,274	2,29	0,16248	2,18	0,22909		
1,43	0,4932	1,82	0,29245	1,73	0,34363		
1,14	0,685	1,44	0,45493	1,37	0,51545		
0,9	0,7672	1,15	0,58491	1,09	0,65863		
0,72	0,7124	0,91	0,6499	0,87	0,74454		
0,57	0,548	0,72	0,68239	0,69	0,74454		
0,45	0,3836	0,58	0,6499	0,55	0,65863		
0,36	0,2192	0,46	0,51992	0,43	0,51545		
0,29	0,137	0,36	0,35744	0,34	0,315		
0,23	0,137	0,29	0,22747	0,27	0,17182		

ANEXO XXII (CONTINUAÇÃO)

Past. 2956 - Poros (continuação)		Past. 2958 - Poros (continuação)		Past. 2960 - Poros (continuação)	
0,18	0,1644	0,23	0,16248	0,22	0,08591
0,14	0,1644	0,18	0,12998	0,17	0,05727
		0,14	0,12998	0,14	0,05727

ANEXO XXIII – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE POROS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO, SINTERIZADAS A 1750°C/4h/H₂.

Past. 2951 - Poros – sem sementes		Past. 2953 - Poros 0,4% sem. 20-38 µm		Past. 2955 - Poros 0,8% sem. 20-38 µm		Past. 2963 - Poros 1,0% sem. 20-38 µm	
32,1	0,17054	42,39	0,39825	32,95	0,04528	29,26	0,0342
25,5	0,26928	33,67	0,3375	26,18	0,35466	23,24	0,6099
20,25	0,31416	26,74	0,39825	20,79	0,52822	18,46	0,6612
16,09	0,32314	21,24	0,47925	16,52	0,59613	14,66	0,5643
12,78	0,30518	16,87	0,486	13,12	0,55086	11,65	0,3819
10,15	0,25133	13,4	0,4185	10,42	0,39994	9,25	0,228
8,06	0,1885	10,65	0,31725	8,28	0,25656	7,35	0,114
6,4	0,11669	8,46	0,20925	6,58	0,15092	5,84	0,057
5,09	0,07181	6,72	0,14175	5,22	0,0981	4,64	0,0456
4,04	0,04488	5,34	0,10125	4,15	0,08301	3,68	0,057
3,21	0,05386	4,24	0,081	3,3	0,09055	2,93	0,0684
2,55	0,08976	3,37	0,07425	2,62	0,0981	2,32	0,0912
2,03	0,15259	2,67	0,0675	2,08	0,11319	1,85	0,114
1,61	0,21542	2,12	0,06075	1,65	0,10564	1,47	0,1254
1,28	0,25133	1,69	0,054	1,31	0,08301	1,16	0,1254
1,02	0,25133	1,34	0,04725	1,04	0,05282	0,93	0,1083
0,81	0,2244	1,06	0,03375	0,83	0,03018	0,73	0,1026
0,64	0,17054	0,85	0,027	0,66	0,02264	0,58	0,1026
0,51	0,11669	0,67	0,02025	0,52	0,01509	0,46	0,1026
0,4	0,07181	0,53	0,0135	0,41	0,00755	0,37	0,0969
0,32	0,0359	0,42	0,00675	0,33	0,00755		
0,25	0,02693	0,34	0,00675	0,26	0,00755		
0,2	0,02693			0,21	0,00755		
0,16	0,02693			0,17	0,00755		
				0,13	0,00755		
Past. 2957 - Poros 1,2% sem. 20-38 µm		Past. 2959 - Poros 1,6% sem. 20-38 µm		Past. 2961 - Poros 2,0% sem. 20-38 µm			
35,75	0,19955	37,95	0,04946	24,9	0,36216		
28,39	0,26028	30,14	0,24732	19,78	0,6036		
22,55	0,37307	23,94	0,46166	15,71	0,62372		
17,92	0,45115	19,02	0,60181	12,48	0,56336		
14,23	0,47718	15,11	0,62654	9,91	0,42252		
11,3	0,4338	12	0,49464	7,87	0,29174		
8,98	0,37307	9,53	0,338	6,25	0,18108		
7,13	0,28631	7,57	0,2061	4,97	0,12072		

ANEXO XXIII (CONTINUAÇÃO)

Past. 2957 - Poros (continuação)		Past. 2959 - Poros (continuação)		Past. 2961 - Poros (continuação)	
5,67	0,20822	6,01	0,12366	3,95	0,08048
4,5	0,15617	4,78	0,08244	3,13	0,08048
3,57	0,12146	3,79	0,05771	2,49	0,08048
2,84	0,10411	3,01	0,04946	1,98	0,09054
2,26	0,09544	2,39	0,04946	1,57	0,09054
1,79	0,07808	1,9	0,06595	1,25	0,09054
1,42	0,06941	1,51	0,08244	0,99	0,07042
1,13	0,06073	1,2	0,08244	0,79	0,0503
0,9	0,05206	0,95	0,0742	0,63	0,04024
0,71	0,0347	0,76	0,05771	0,5	0,03018
0,57	0,01735	0,6	0,04122	0,39	0,02012
0,45	0,01735	0,48	0,02473	0,31	0,01006
0,36	0,00868	0,38	0,01649	0,25	0,01006
0,28	0,00868	0,3	0,00824	0,2	0,01006
		0,24	0,00824	0,16	0,01006
		0,19	0,00824		
		0,15	0,00824		

ANEXO XXIV – CLASSES SALTYKOV DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE POROS DAS PASTILHAS OBTIDAS DO PÓ ESTOCADO, COM ADIÇÃO DE ALUMINA E SÍLICA, SINTERIZADAS A 1700°C/2h/H₂ OU 1750°C/4h/H₂.

Past. 2968 – 0,1% de Alumina e Sílica 1700°C/2h/H ₂		Past. 2970 – 0,2% de Alumina e Sílica 1700°C/2h/H ₂		Past. 2969 – 0,1% de Alumina e Sílica 1750°C/4h/H ₂		Past. 2971 – 0,2% de Alumina e Sílica 1750°C/4h/H ₂	
25,63	0,04213	27,51	0,07086	9,02	0,00973	17,78	0,13069
20,36	0,02808	21,85	0,08503	7,16	0,01362	14,12	0,05601
16,17	0,02808	17,36	0,07086	5,69	0,01946	11,22	0,05601
12,84	0,02808	13,79	0,05668	4,52	0,04281	8,91	0,05601
10,2	0,02808	10,95	0,04251	3,59	0,11287	7,08	0,05601
8,1	0,02808	8,7	0,02834	2,85	0,22574	5,62	0,11202
6,44	0,01404	6,91	0,02834	2,26	0,35417	4,47	0,1867
5,11	0,04213	5,49	0,02834	1,8	0,45926	3,55	0,29872
4,06	0,11234	4,36	0,07086	1,43	0,49039	2,82	0,41074
3,23	0,23871	3,46	0,15588	1,14	0,4865	2,24	0,46675
2,56	0,39318	2,75	0,31176	0,9	0,43201	1,78	0,46675
2,04	0,51955	2,19	0,51016	0,72	0,34833	1,41	0,42941
1,62	0,60381	1,74	0,66604	0,57	0,22963	1,12	0,3734
1,28	0,58976	1,38	0,69438	0,45	0,11871	0,89	0,31739
1,02	0,50551	1,1	0,60935	0,36	0,04476	0,71	0,22404
0,81	0,36509	0,87	0,45347	0,29	0,01168	0,56	0,14936
0,64	0,25276	0,69	0,29759	0,23	0,00389	0,45	0,09335
0,51	0,18255	0,55	0,15588	0,18	0,00584		
0,41	0,14042	0,44	0,07086	0,14	0,00778		
0,32	0,09829	0,35	0,02834	0,11	0,00584		