

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Selma Luiza Silva

CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

UO₂.7%Gd₂O₃: CÁLCULO DA CURVA MESTRE DE SINTERIZAÇÃO

SOROCABA/2010

Selma Luiza Silva

**CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR
UO₂.7%Gd₂O₃: CÁLCULO DA CURVA MESTRE DE SINTERIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob a orientação do Prof. Dr. José Roberto R. Bortoleto.

SOROCABA/2010

**Ficha catalográfica elaborada por
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - Bauru**

Silva, Selma Luiza.

"Cinética de Sinterização do Combustível Nuclear
 $UO_2.7\%Gd_2O_3$: Cálculo da Curva Mestre de
Sinterização"/Selma Luiza Silva, 2010.

149 f.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO", Campus Experimental de
Sorocaba, 2010

Combustível Nuclear. 2. Curva Mestre de Sinterização.
3. Sinterização. I. Universidade Estadual Paulista
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO", Campus Experimental de
Sorocaba. II. "Cinética de Sinterização do

DEDICATÓRIA

Ao Edgar, à minha mãe (*in memoriam*), à tia Nair (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À UNESP.

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – ARAMAR, pelo suporte técnico;

Ao Prof. Dr. José Roberto Bortoleto pela orientação, compreensão e pelo profissionalismo;

Ao Dr. Luciano Pagano Júnior pela fundamental e entusiástica contribuição na realização deste trabalho;

Aos professores: Prof. Dr. Steven F. Durrant e Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini;

À Andressa e ao pessoal da secretaria da POSMAT pela ajuda;

Ao Edgar pela paciência e dedicação;

Ao José Marcelo pelo inestimável apoio na realização do trabalho e principalmente pela amizade;

À Carina pelo suporte técnico, companheirismo e amizade;

Às amigas Daniela e Damaris pelo apoio e amizade;

À Karenina, ao Tolstoi, à Vitória, ao Fiódor e à Nastácia, pelo amor incondicional e pela alegria que transmitem.

RESUMO

O processo de sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ tem sido investigado por muito tempo devido à sua importância na indústria nuclear e ao seu comportamento complexo durante o adensamento. Vários pesquisadores tentaram explicar este comportamento utilizando uma abordagem fenomenológica. Ainda que com algum sucesso, o comportamento na sinterização é difícil de ser previsto. A densidade final e a microestrutura da pastilha sinterizada dependem das propriedades dos pós de partida, do perfil térmico, da composição da atmosfera, da presença de aditivos, entre outras variáveis.

Uma abordagem diferente do problema supera esta dificuldade com a introdução do conceito da Curva Mestre de Sinterização – CMS. A CMS do combustível nuclear $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ foi levantada utilizando dados de dilatométrica obtidos com a taxa de aquecimento constante. Este desenvolvimento foi realizado para prever e controlar a evolução da densidade durante a etapa de sinterização. As amostras foram produzidas através da mistura dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 , compactadas e sinterizadas em um dilatômetro a 2023 K, com diferentes taxas de aquecimento na faixa de 5 a 45 Kmin^{-1} , sob atmosfera de H_2 . Com base no conceito da CMS, a previsão do adensamento foi realizada e uma boa concordância entre os valores previstos e experimental foi verificada. Foi demonstrado que o conceito da CMS pode ser utilizado para planejar um perfil de temperatura adequado, visando uma densidade final desejada, mesmo para sistemas com reações mais complexas como o $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$. A energia de ativação aparente do processo de sinterização pode ser estimada por este método.

ABSTRACT

The sintering process of the $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ system has been investigated for a long time due to its economical importance to the nuclear industry and complex behavior during densification. Most researchers tried to describe and explain it using a phenomenological approach. Even though some light has been shed on the matter, the system sintering behavior is still very difficult to predict. The final density and microstructure of the sintered body is strongly dependent on properties of raw powders, temperature profile, atmosphere composition, presence of sintering additives, among other process variables. A different approach to the problem overcame this difficulty by introducing the concept of the Master Sintering Curve – MSC. The MSC of the $\text{UO}_2\text{.7\%Gd}_2\text{O}_3$ nuclear fuel was constructed using constant heating rate dilatometry data. This development was carried out to predict and control the evolution of the density during the sintering path. The samples were produced from a dry mixture of UO_2 and Gd_2O_3 powders, pressed into compacts and sintered in a dilatometer up to 2023 K with different heating rates from 5 to 45 Kmin^{-1} , under a H_2 atmosphere. Based on the MSC concept, the prediction of pellet densification was performed and it was observed a good agreement between the experimental and the predicted values. It was demonstrated that the MSC approach can be used to design a suitable sintering temperature profile in order to obtain a desired final density, even for reacting systems such as the $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$, where the second phase should mostly get into solution. The apparent activation energy of sintering process could also be estimated by this method.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1 – Esquema gráfico de um reator tipo PWR | 10 |
| Figura 3.2 - Densidades de pastilhas de UO_2 Gd_2O_3 com e sem a adição de Al | 29 |
| Figura 3.3 – Estrutura cristalina tipo fluorita | 30 |
| Figura 3.4 - Diagrama de Fases do Sistema UO_2 . Gd_2O_3 | 30 |
| Figura 3.5 – Curvas de sinterização e taxa de sinterização de pastilhas de UO_2 . Gd_2O_3 e UO_2 | 37 |
| Figura 4.1 – Formação de “pescoço” entre partículas de Gd_2O_3 calcinadas a 1550°C por 4 horas | 45 |
| Figura 4.2 - Classes de mecanismos de sinterização | 46 |
| Figura 4.3 - Ilustração esquemática do ângulo diedral | 47 |
| Figura 4.4- Transformação da microestrutura durante o processo de sinterização | 48 |
| Figura 4.5- Curvas de sinterização para alumina obtidas por dilatometria | 53 |
| Figura 4.6- Curvas Mestre de Sinterização para alumina | 54 |
| Figura 4.7 - Determinação da energia de ativação aparente para alumina | 55 |
| Figura 4.8a – Determinação da energia de ativação para ThO_2 .3% U_3O_8 | 56 |
| Figura 4.8b – Curvas Mestre de Sinterização levantadas com $Q=500\text{kJmol}^{-1}$ | 56 |
| Figura 4.9 – Curva Mestre de Sinterização obtida para TiO_2 | 57 |
| Figura 4.10 – Validação da Curva Mestre para o TiO_2 . Valores de densidade compatíveis com a CMS | 58 |
| Figura 5.1 - Fluxograma do processo de obtenção de pastilhas de UO_2 . Gd_2O_3 via mistura de pós | 61 |
| Figura 5.2 - Estrutura cristalina cúbica | 67 |
| Figura 5.3 - Difração de raios X por um cristal genérico | 68 |
| Figura 5.4 – Desenho esquemático de um dilatômetro destacando os principais itens que constituem o sistema de medida | 77 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.5 – Posicionamento da amostra sob a haste | 78 |
| Figura 5.6 – Dilatômetro vertical utilizado para sinterização das amostras | 79 |
| Figura 6.1 - Espectro de difração de raios X do pó de dióxido de urânio | 89 |
| Figura 6.2 - Espectro de difração de raios X do pó de gadolína | 89 |
| Figura 6.3 - Micrografia do pó de UO_2 como recebido, obtida por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários | 90 |
| Figura 6.4 – Micrografia do pó de UO_2 | 91 |
| Figura 6.5 – Micrografia do pó de gadolína como recebido, obtida por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários | 91 |
| Figura 6.6 - Micrografia do pó de gadolína | 92 |
| Figura 6.7 - Distribuição granulométrica do pó de UO_2 pela técnica de difração de laser | 93 |
| Figura 6.8: Distribuição granulométrica do pó de Gd_2O_3 pela técnica de difração de laser | 94 |
| Figura 6.9: Difratoograma da mistura dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 obtida por mistura mecânica | 97 |
| Figura 6.10 – Ciclos de sinterização adotados para os ensaios | 99 |
| Figura 6.11 – Curvas de adensamento em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento | 100 |
| Figura 6.12 – Curvas de taxa de adensamento em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento | 101 |
| Figura 6.13 – Curvas de adensamento em função do tempo para as diferentes taxas de aquecimento | 102 |
| Figura 6.14 – Curvas de taxa de adensamento em função do tempo para as diferentes taxas de aquecimento | 103 |
| Figura 6.15 - - Influência da taxa de sinterização na densidade final das pastilhas | 104 |
| Figura 6.16 - Índice de sinterização em função da taxa de aquecimento | 106 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.17 – Densidade relativa em função da temperatura | 108 |
| Figura 6.18 - Densidade relativa em função do tempo | 110 |
| Figura 6.19 - Diagrama dos fenômenos de engrossamento e de adensamento | 111 |
| Figura 6.20a - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 5 Kmin ⁻¹ | 112 |
| Figura 6.20b - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 7,5 Kmin ⁻¹ | 112 |
| Figura 6.20c - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 12,5 Kmin ⁻¹ | 112 |
| Figura 6.20d - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 15 Kmin ⁻¹ | 112 |
| Figura 6.20e - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 30 Kmin ⁻¹ | 112 |
| Figura 6.20f - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 45 Kmin ⁻¹ | 112 |
| Figura 6.21a - Micrografias obtidas por MEV da amostras de UO ₂ .7%Gd ₂ O ₃ sinterizada com taxa de aquecimento de 5 Kmin ⁻¹ | 113 |
| Figura 6.21b - Micrografias obtidas por MEV da amostras de UO ₂ .7%Gd ₂ O ₃ sinterizada com taxa de aquecimento de 10 Kmin ⁻¹ | 113 |
| Figura 6.21c - Micrografias obtidas por MEV da amostras de UO ₂ .7%Gd ₂ O ₃ sinterizada com taxa de aquecimento de 15 Kmin ⁻¹ | 113 |
| Figura 6.21d - Micrografias obtidas por MEV da amostras de UO ₂ .7%Gd ₂ O ₃ sinterizada com taxa de aquecimento de 45 Kmin ⁻¹ | 113 |
| Figura 6.22 – Tamanhos médios de grãos das pastilhas de UO ₂ .7%Gd ₂ O ₃ em função da taxa de aquecimento | 115 |
| Figura 6.23a – Micrografia apresentando estrutura de grãos da amostra sinterizada com taxa de aquecimento de 10 Kmin ⁻¹ | 116 |
| Figura 6.23b – Micrografia apresentando estrutura de grãos da amostra sinterizada com taxa de aquecimento de 12,5 Kmin ⁻¹ | 116 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.23c – Micrografia apresentando estrutura de grãos da amostra sinterizada com taxa de aquecimento de 15 Kmin ⁻¹ | 116 |
| Figura 6.23d – Micrografia apresentando estrutura de grãos da amostra sinterizada com taxa de aquecimento de 45 Kmin ⁻¹ | 116 |
| Figura 6.24 - Dados obtidos por dilatometria para montagem da Curva Mestre de Sinterização | 117 |
| Figura 6.25 – Cálculos para levantamento das curvas de densidade em função de $\Theta(t, T(t))$ | 118 |
| Figura 6.26 – Curvas densidade versus $\Theta(t, T(t))$ para Q=296 kJmol ⁻¹ | 119 |
| Figura 6.27 - Curva Mestre de Sinterização para Q=296 kJmol ⁻¹ | 120 |
| Figura 6.28 – Visualização ampliada da Curva Mestre de Sinterização para Q=296 kJmol ⁻¹ | 121 |
| Figura 6.29a - Curvas densidade versus $\Theta(t, T(t))$ para Q=289 kJmol ⁻¹ | 122 |
| Figura 6.29b - Curvas densidade versus $\Theta(t, T(t))$ para Q=350 kJmol ⁻¹ | 122 |
| Figura 6.29c - Curvas densidade versus $\Theta(t, T(t))$ para Q=753 kJmol ⁻¹ | 122 |
| Figura 6.30 - Mínimos residuais quadrados em função de energia de ativação | 124 |
| Figura 6.31 - Curva Mestre de Sinterização para Q=240 kJmol ⁻¹ | 124 |
| Figura 6.32 – Validação da Curva Mestre de Sinterização | 126 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 6.1 – Caracterização química do pó de UO_2 - LH002-BN06 | 85 |
| Tabela 6.2: Caracterização química do pó de gadolína | 86 |
| Tabela 6.3 - Distribuição granulométrica acumulada | 93 |
| Tabela 6.4: Resultados dos ensaios de escoabilidade e densidade solta do UO_2 | 96 |
| Tabela 6.5 – Densidades verdes para pastilhas obtidas na compactação da mistura | 98 |
| Tabela 6.6 - Tempo total dos ciclos de sinterização | 99 |
| Tabela 6.7 – Densidade Sinterizada – Método Geométrico | 103 |
| Tabela 6.8 – Densidade Sinterizada – Método Hidrostático | 104 |
| Tabela 6.9 – Análise da Concentração de Gd_2O_3 nas amostras de $\text{UO}_2.7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas | 114 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVO | 4 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 Reatores Nucleares | 5 |
| 3.1.1 Reatores Nucleares Tipo LWR | 8 |
| 3.1.1.1 Reatores Nucleares Tipo PWR | 9 |
| 3.2 Materiais para Reatores | 11 |
| 3.2.1 Materiais Combustíveis | 12 |
| 3.2.2 Materiais Estruturais | 13 |
| 3.2.3 Materiais Refrigerantes | 14 |
| 3.2.4 Materiais Refletores | 16 |
| 3.2.5 Materiais Moderadores | 16 |
| 3.2.6 Materiais de Controle | 17 |
| 3.3 Materiais Absorvedores | 19 |
| 3.4 Combustível $UO_2.Gd_2O_3$ | 26 |
| 3.4.1 Processo de Coprecipitação | 26 |
| 3.4.2 Processo de Mistura de Pós (Via Seca) | 27 |
| 3.4.3 Sistema $UO_2.Gd_2O_3$ | 29 |
| 3.5 Sinterização de Pastilhas de $UO_2.Gd_2O_3$ | 36 |
| 4 CURVA MESTRE DE SINTERIZAÇÃO | 40 |
| 4.1 Conceitos de Sinterização | 40 |
| 4.2 Método da Curva Mestre de Sinterização | 49 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS | 60 |

| | |
|--|-----|
| 5.1. Materiais Utilizados | 61 |
| 5.2. Caracterização da Matéria Prima | 62 |
| 5.2.1. Análise Química | 62 |
| 5.2.2. Identificação das Fases Presentes | 66 |
| 5.2.3. Caracterização Física dos Pós | 70 |
| 5.3. Preparação e Caracterização da Mistura dos Pós | 74 |
| 5.4. Compactação | 75 |
| 5.5 Dilatometria | 76 |
| 5.5.1 Determinação da Densidade Sinterizada | 79 |
| 5.6. Medida de Tamanho de Grão | 81 |
| | |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 82 |
| 6.1 Resultados da Caracterização Química e Física | 83 |
| 6.1.1 Caracterização Química | 84 |
| 6.1.2 Caracterização Física | 87 |
| 6.1.2.1 Determinação das Fases Presentes | 88 |
| 6.1.2.2 Determinação da Morfologia das Partículas | 90 |
| 6.1.2.3 Determinação do Tamanho Médio de Partícula | 92 |
| 6.1.2.4 Determinação da Área Superficial | 95 |
| 6.1.2.5 Escoabilidade, Densidade Solta e Densidade Batida | 95 |
| 6.1.2.6. Determinação do Teor de Gadolínia na Mistura $UO_2 \cdot Gd_2O_3$ | 96 |
| 6.1.2.7 Determinação de Fases da Mistura | 97 |
| 6.2 Obtenção dos Corpos de Prova | 97 |
| 6.3 Sinterização das Pastilhas de $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3$ | 99 |
| 6.4 Montagem da Curva Mestre de Sinterização | 116 |
| 6.4.1 Validação da Curva Mestre de Sinterização | 125 |
| | |
| 7. CONCLUSÕES | 128 |
| | |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 130 |

1. INTRODUÇÃO

O aumento na produção de energia é essencial no processo de desenvolvimento mundial. Os custos de produção da energia elétrica são compostos de maneira diferente para cada país, pois dependem, entre outros fatores, dos recursos naturais disponíveis em seu território.

Com o aumento da demanda de energia elétrica decorrente das necessidades da sociedade moderna, muitas fontes de energia têm sido estudadas e aplicadas, levando em conta os impactos ambientais e sociais a serem gerados a curto e longo prazo. Cada fonte apresenta vantagens e desvantagens. Nesse contexto, grandes esforços têm sido feitos visando diminuir os custos e aumentar a segurança para utilização da energia nuclear.

Considerando a produção total de energia elétrica no mundo, a participação da energia nuclear saltou de 0,1% para 17% em 30 anos. De acordo com a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA, 2006), existem 446 reatores de potência em operação no mundo e 53 unidades sendo construídas.

O desenvolvimento de um reator nuclear de potência deve ter como principal objetivo a produção de energia elétrica a custo competitivo com as demais fontes de energia, aliado a requisitos de alto desempenho e segurança. Visando

atingir tais propósitos, tem havido avanços significativos na tecnologia de fabricação de combustível nuclear e componentes estruturais, além do melhor gerenciamento dos projetos (ANDERSON; THEILACKER, 1962).

Projetos avançados de núcleo para reatores de água leve proporcionam aumento na utilização de combustível, maior descarga de queima e aumento de flexibilidade e de segurança. Isto resulta em economia de recursos de urânio e, conseqüentemente, ganho no custo do ciclo combustível.

Os componentes funcionais de um reator nuclear são o combustível, moderador, refrigerante, material estrutural e material de controle. A escolha dos materiais mais apropriados é baseada nas funções desempenhadas por esses componentes. A combinação adequada dos materiais garante o melhor aproveitamento do combustível, maior descarga de queima e aumento de flexibilidade e de segurança (PERROTA, 1999).

Uma das formas de se atingir um maior tempo entre recargas do núcleo do reator é a incorporação do óxido de gadolínio ao combustível. Este material é um absorvedor de nêutrons e, portanto, pode reduzir o excesso de reatividade inicial no ciclo de operação de um reator. Quando devidamente utilizado, é uma ferramenta versátil, permitindo ciclos mais longos de queima, antes de um novo carregamento, o que conseqüentemente leva a uma apreciável economia (AIEA, 1989; ASSMANN; BAIRIOT, 1983; PERROTTA, 1999).

No Brasil, o combustível nuclear contendo óxido de gadolínio é utilizado no reator de Angra II, sendo que nos próximos anos também será utilizado na usina de Angra I.

A produção do combustível nuclear contendo óxido de gadolínio pode ser realizada por diferentes linhas de processamento, porém a mais utilizada na

fabricação industrial é a mistura mecânica de dióxido de urânio (UO_2) e óxido de gadolínio, chamado também de gadolínia (Gd_2O_3), seguida da compactação e sinterização em atmosfera redutora. As propriedades finais das pastilhas sinterizadas obtidas no processamento, conhecidas como combustível $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$, são determinadas pela densidade e pela microestrutura, sendo ambas funções da temperatura e do tempo de sinterização.

A sinterização é um processo complexo, envolvendo diversos mecanismos de transporte de massa e evoluções geométricas. É bem conhecido o fato das características do material de partida, como a distribuição do tamanho de partícula, a composição, a morfologia, entre outras, influenciarem na sinterização. A capacidade de prever o comportamento durante a sinterização e a densidade final de materiais tem sido um dos grandes objetivos dos estudos realizados ao longo das últimas décadas. O modelo da Curva Mestre de Sinterização (Master Sintering Curve – MSC) desenvolvido por Su e Johnson (1996) permite a previsão da densidade final na sinterização, independentemente do histórico térmico, desde que o material de partida e a atmosfera de sinterização sejam os mesmos.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é aplicar o conceito da Curva Mestre de Sinterização para prever o comportamento de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$, no que se refere a evolução da densidade, partindo de amostras produzidas pelo processo de mistura mecânica, compactadas com a mesma faixa de densidades e sinterizadas em atmosfera de hidrogênio seco, utilizando diferentes taxas de aquecimento. Como complemento, utilizando os dados obtidos, estimar a energia de ativação aparente do processo. A Curva Mestre de Sinterização é uma ferramenta que possibilita prever e controlar a evolução da densidade das pastilhas ao longo de qualquer ciclo de sinterização empregado. Este procedimento visa estabelecer parâmetros de processo para a sinterização do combustível nuclear $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$, atualmente em desenvolvimento no Brasil, para utilização no reator nuclear de Angra II e posteriormente no reator de Angra I.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Reatores Nucleares

Em 1942, o primeiro reator nuclear entrou em operação nos EUA, denominado Chicago Pile-1 (CP-1), como resultado do trabalho do físico Enrico Fermi, e tinha por objetivo o desenvolvimento da primeira bomba atômica (IAEA, 2006). No ano de 1951 o primeiro reator nuclear de potência, o Reator Conversor Experimental EBR-1, entrou em operação nos Estados Unidos gerando 0,2 MW e em 1954 entrou em operação, na ex União Soviética, um reator núcleo elétrico fornecendo 5 MW elétricos (SIMNAD, 1981).

O primeiro submarino impulsionado a energia nuclear foi lançado ao mar em 1955, o U.S.S. Nautilus, utilizando um reator nuclear tipo PWR (Pressurized Water Reactor). A primeira usina nucleoeletrica do Reino Unido, denominada Calder Hall, entrou em operação em 1956 fornecendo 156MW elétricos utilizando um reator refrigerado a gás (Gas Cooled Reactor – GCR). Em 1957 entrou em operação nos EUA a primeira usina nucleoeletrica dotada de um reator nuclear tipo PWR e gerando 75MW elétricos. Esta nucleoeletrica foi projetada e construída tendo por

referência os reatores nucleares de propulsão naval (TERREMOTO; KOSAKA, 1996).

Nos anos que se seguiram, vários tipos diferentes de reatores nucleares de potência foram desenvolvidos. Utilizando tipos diferentes de combustíveis nucleares, de sistemas de refrigeração e de moderadores e absorvedores, estes reatores apresentam significativa importância no cenário energético mundial. As centrais nucleoeletricas estão concentradas principalmente na Europa, América do Norte e Ásia. Os tipos de reatores nucleares em operação são (TERREMOTO; KOSAKA, 1996):

Reatores a Água Pressurizada (Pressurized Water Reactor - PWR) - 55% dos reatores instalados;

Reatores a Água Fervente (Boiling Water Reactor - BWR) - 20% dos reatores instalados;

Reatores Refrigerados a Gás (Gas Cooled Reactor - GCR) - 7% dos reatores instalados;

Reatores Refrigerados a Água Pesada Pressurizada (Pressurized Heavy Water Reactor - PHWR) - 6% dos reatores instalados;

Reatores Refrigerados a Água Fervente e Moderados a Grafite (Reactor Bolshoy Moshchnosty Kanalny - RBMK) - 6% dos reatores instalados; e

Reatores Avançados Refrigerados a Gás (Advanced Gas Reactor - AGR) - 3% dos reatores instalados;

Demais tipos de reatores nucleares somam 3% dos reatores instalados.

Os reatores nucleares são dispositivos no qual se obtém calor a partir de uma reação de fissão de determinados isótopos do urânio e do plutônio através de nêutrons com determinadas energias, gerando a cada fissão uma grande quantidade

de energia, aproximadamente 200 MeV, produtos de fissão radioativos e nêutrons de alta energia. Estes novos nêutrons podem ser absorvidos por outros núcleos físeis produzindo novas fissões e, conseqüentemente, mais nêutrons com liberação de energia. Desenvolve-se, assim, a chamada reação em cadeia. Uma reação de fissão em cadeia é auto sustentada quando o número de nêutrons liberados num determinado tempo é igual ou excede o número de nêutrons perdidos pela absorção em materiais não físeis ou por escape do sistema (BENEDICT; PIGFORD; LEVI, 1981).

Um reator nuclear pode ser classificado pela energia dos nêutrons utilizados para gerar a fissão, pelo propósito de funcionamento e tipo de combustível, pelo tipo de refrigerante, pelo tipo de moderador ou uma composição destes três últimos (PERROTTA, 1999). Quanto à energia dos nêutrons utilizados para fissão, os reatores são classificados em térmicos, intermediários e rápidos. Nos reatores térmicos, os nêutrons de baixa energia, menor que 0,3 keV são chamados de nêutrons térmicos e causam a maioria das fissões.

Em reatores intermediários ou epitérmicos, a maior parte das fissões é produzida por nêutrons de energia média, na faixa entre 0,3 e 10 keV e nos reatores rápidos, os nêutrons de alta energia, maior que 100 keV, geram a maior parte das fissões (TERREMOTO; KOSAKA, 1996; PERROTTA, 1999).

Em relação ao propósito de funcionamento, os reatores são divididos em três grupos: reatores de potência, reatores de pesquisa e reatores de ensino. Os reatores de potência têm a finalidade de gerar energia elétrica, aquecimento residencial e industrial, propulsão de embarcações, etc. Os reatores de pesquisa têm a finalidade de produzir radioisótopos, irradiação e testes de materiais em várias

linhas de pesquisa. Os reatores de ensino têm como objetivo treinamento de pessoal.

Quanto ao tipo de combustível, refrigerante e moderador, são definidos alguns tipos de reatores de potência:

a) Reatores refrigerados a gás, moderados a grafita (Gas Cooled Reactor - GCR), reatores avançados refrigerados a gás (Advanced Gas Cooled Reactor - AGR), reatores de alta temperatura refrigerados a gás (High Temperature Gas Cooled Reactor - HTGR) e reatores rápidos refrigerados a gás (Gas-Cooled Fast Breeder Reactor - GCFBR), usando urânio natural ou levemente enriquecido;

b) Reatores refrigerados e moderados a água leve (PWR, BWR), usando urânio levemente enriquecido;

c) Reatores de água pesada (Heavy Water Reactor - HWR) usando urânio natural, água pesada como moderador e água leve ou pesada como refrigerante; e

d) Reatores rápidos usando plutônio e urânio como combustível e metal líquido (sódio) como refrigerante.

3.1.1 Reatores nucleares tipo LWR

Entre os reatores de potência, dois tipos se destacam, por serem os mais utilizados no mundo. São os reatores conhecidos como refrigerados ou moderados a água leve (Light Water Reactors) que compreendem dois grupos: os reatores a água pressurizada, conhecidos como PWR (Pressurized Water Reactors) e os reatores a

água leve fervente, conhecidos como BWR (Boiling Water Reactors). Os reatores PWR mantêm a água sob pressão, o que faz com que a água aqueça, mas não ferva, enquanto que em um reator BWR a água ferve. São reatores compactos e econômicos, mesmo para baixa potência (50-150 MW).

3.1.1.1 Reatores nucleares tipo PWR

Conforme apresentado anteriormente, o reator tipo PWR foi o primeiro tipo de reator desenvolvido comercialmente nos EUA e foi considerado como referência para reatores de propulsão naval em todo o mundo (TERREMOTO; KOSAKA, 1996). O Brasil adotou esta linha de reatores e em 1985 a Usina de Angra I, com capacidade total de 657 MW, começou a operar. Em 2000 entrou em operação o reator da Usina de Angra II com capacidade de 1350 MW (ELETRONUCLEAR, 2009).

As excelentes propriedades da água como agente moderador fazem com que os reatores de potência utilizando este tipo de moderador sejam mais compactos que reatores de potência moderados a grafita (TERREMOTO; KOSAKA, 1996; PERROTTA, 1999). Outra característica importante da água, diz respeito às propriedades termodinâmicas deste fluido como refrigerante. Para que a água seja mantida em estado líquido, mesmo a temperaturas entre 100°C e 370°C, e por ser termodinamicamente desejável que a temperatura da água refrigerante seja a mais alta possível, esta deve ser submetida a pressões relativamente elevadas 160 atm a 300°C (GLASSTONE; SESONSKE, 1955). Considerando que a água do reator,

circuito hidráulico primário, permanece no estado líquido, o vapor para o acionamento das turbinas é gerado externamente ao reator, em equipamentos denominados geradores de vapor que apresentam um circuito hidráulico secundário, não pressurizado, que absorve o calor do circuito primário (BENEDICT; PIGFORD; LEVI, 1981). A figura 3.1 apresenta um esquema gráfico de um reator tipo PWR.

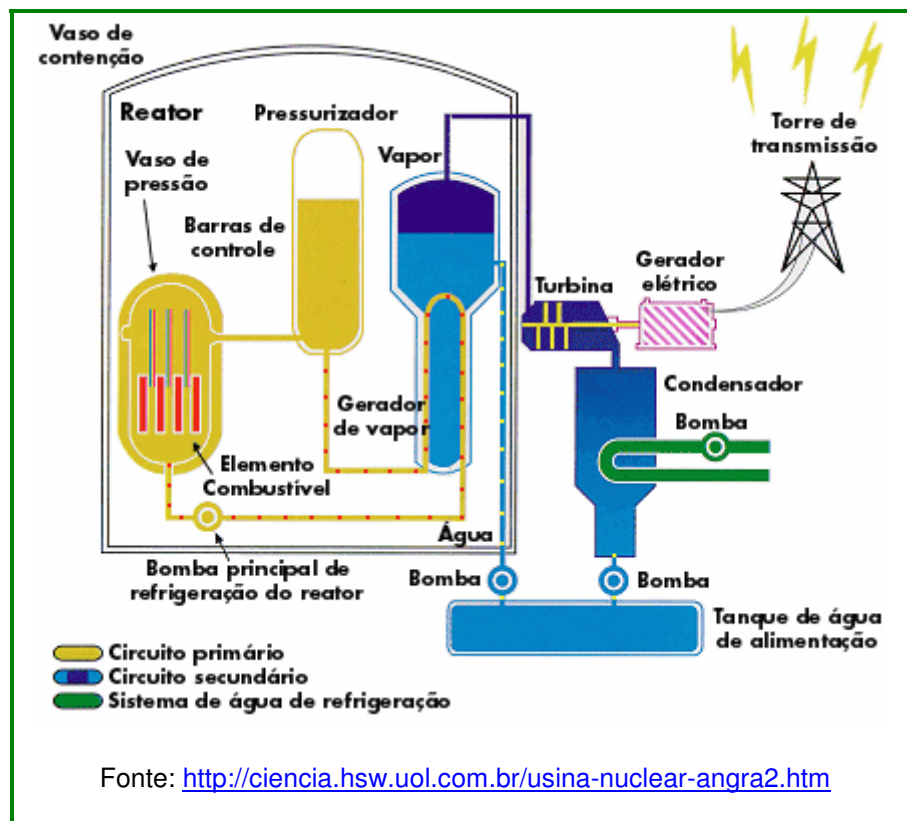


Figura 3.1 – Esquema gráfico do um reator tipo PWR.

Adicionalmente, devido à elevada seção de choque de captura radioativa da água (0,66 b/molécula), este tipo de reator nuclear utiliza urânio enriquecido, geralmente entre 2,5% e 3,0% de ^{235}U como combustível. Este combustível, dióxido de urânio levemente enriquecido, é utilizado na forma de pastilhas cilíndricas com aproximadamente 8 mm de diâmetro e 10 mm de altura, acondicionadas em tubos de ligas de zircônio com 10 mm de diâmetro e 4 m de comprimento. Os tubos, por

sua vez, são fechados por soldagem, em ambiente com atmosfera controlada, e agrupadas de maneira compacta, arranjo de geometria quadrada com 20 cm de lado, formando um elemento combustível. Cada elemento combustível contém aproximadamente 240 varetas combustíveis, mantidas fixas por meio de espaçadores geralmente constituídos de inonel (LAMARSH, 1982; TERREMOTO; KOSAKA, 1996).

O controle do reator é realizado por arranjos de barras de controle, pela adição de ácido bórico na água e por barras de venenos queimáveis. O controle da reatividade é proporcionado pelo conjunto de barras de controle, para moderação, e de segurança, para desligamento. As barras de segurança, em condições normais de operação, permanecem totalmente fora do núcleo ativo. Os materiais absorvedores de nêutrons que compõem as barras de controle e/ou segurança são o boro ou uma liga de prata-índio-cádmio (Ag-In-Cd) contendo, em massa, 80% de prata, 15% de índio e 5% de cádmio (LAMARSH, 1982; STRASSER; SHEPPARD, 1984; TERREMOTO; KOSAKA, 1996).

3.2 Materiais para Reatores

Os materiais utilizados para os vários componentes de um reator são selecionados com base nas funções desempenhadas por cada componente. Para reatores nucleares os requisitos de propriedades dos materiais são divididos em (IAEA, 1989):

Propriedades gerais: resistência mecânica, integridade estrutural, ductilidade, usinabilidade, conformabilidade, resistência à corrosão, estabilidade térmica, transferência de calor, compatibilidade, disponibilidade e custo (IAEA, 1989; PERROTTA, 1999).

Propriedades especiais: especificadas em função das fontes de radiação nuclear e das condições dos sistemas do reator, uma vez que sob irradiação os materiais podem sofrer grande variação. Essas propriedades são basicamente: propriedades neutrônicas, radioatividade induzida, estabilidade à irradiação e interação química e interdifusão de partículas (IAEA, 1989; PERROTTA, 1999).

3.2.1 Materiais combustíveis

O tipo de material utilizado como combustível nuclear, sua forma final e seu processamento constituem as premissas sobre as quais um reator nuclear é projetado. Diversos materiais são utilizados como combustíveis nucleares, porém o dióxido de urânio apresenta predominância nesta aplicação em sua forma pura ou misturada a outros materiais. Os combustíveis nucleares a base de urânio podem ser divididos em duas categorias básicas: de elevado enriquecimento isotópico e de elevado teor de urânio. São considerados como combustíveis de elevado enriquecimento isotópico os que contêm de 5 a 95% do isótopo ^{235}U , geralmente destinados a reatores mais compactos, onde é desejada elevada densidade de potência. Os combustíveis de baixo teor de urânio, geralmente são constituídos de urânio enriquecido até 5% do isótopo ^{235}U e são utilizados em reatores onde a

limitação de espaço não é observada, permitindo maior quantidade de elementos combustíveis (BELLE, 1961; CINTRA, 1978; STRASSER; SHEPPARD, 1984).

O material combustível é composto de elementos físséis e férteis. O ^{235}U é o único material físsil que ocorre na natureza em quantidade significativa. O ^{233}U e o ^{239}Pu , que também são físséis, são obtidos artificialmente a partir de capturas de nêutrons no ^{232}Th e ^{238}U , respectivamente, que são materiais férteis (BENEDICT; PIGFORD; LEVI, 1981).

As características desejadas em um material para combustível nuclear, além da presença do isótopo físsil, são: alta condutividade térmica, estabilidade na faixa de temperatura de operação, alto ponto de fusão, compatibilidade física e química com o revestimento, resistência à corrosão pelo refrigerante, alta capacidade de retenção dos produtos de fissão, resistência mecânica e a danos por irradiação, além de outras dependendo das condições de uso. São utilizados, como combustível nuclear, materiais metálicos (urânio, plutônio) e materiais cerâmicos (óxidos, nitretos de urânio, plutônio e tório) (GRAVES, 1979).

3.2.2 Materiais estruturais

Os materiais estruturais têm como função manter a geometria de um reator e separar os constituintes que não são quimicamente compatíveis. Varetas encamisantes de combustível e barreiras para o fluxo refrigerante são exemplos de materiais estruturais de reatores (KOPELMAN, 1959).

As características básicas que um material estrutural deve possuir são: baixa seção de choque de absorção de nêutrons e radioatividade induzida, alta condutividade térmica, estabilidade sob irradiação, resistência mecânica e à corrosão e custo de fabricação baixo. Os materiais mais usados são: ligas à base de zircônio (Zircaloy), aço inoxidável, ligas à base de magnésio (Magnox) e ligas à base de níquel (Inconel) (IAEA, 1989; KOPELMAN, 1959).

3.2.3 Materiais refrigerantes

O refrigerante é utilizado para remover o calor do núcleo e de outras regiões do reator onde seja gerado aquecimento. Grande parte do calor gerado no núcleo do reator é produzida pela desaceleração dos fragmentos de fissão e pela colisão de nêutrons com outros átomos presentes. Deve-se ressaltar que, para os reatores de potência, o desempenho do sistema de refrigeração é um dos principais fatores que determinam a potência.

Os materiais utilizados como refrigerantes podem ser líquidos ou gases, sendo que a escolha destes depende da densidade de potência e da temperatura de operação, ou seja, da taxa de produção de calor no reator. As características básicas dos materiais refrigerantes são (GLASSTONE; SESONSKE, 1955; GRAVES, 1979; KOLMAN, 1959; PERROTTA, 1999).

a) alto coeficiente de transmissão de calor, favorecendo maior potência específica;

b) baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição para refrigerantes líquidos, maximizando a temperatura de trabalho e conseqüentemente melhorando a eficiência térmica;

c) alto calor específico, de forma a favorecer maior troca de calor com menor massa de refrigerante;

d) alta densidade e baixa viscosidade para favorecer o bombeamento, para refrigerantes líquidos;

e) estabilidade sob irradiação;

f) baixa radioatividade induzida;

g) compatibilidade química com os materiais do sistema, evitando efeitos de corrosão;

h) baixa seção de choque de absorção de nêutrons; e

i) baixo custo.

Os materiais refrigerantes mais utilizados são: água leve em reatores do tipo LWR-Light Water Reactor, água pesada em reatores do tipo HWR-Heavy Water Reactor, metais e ligas no estado líquido (Na, NaK) usados em reatores rápidos que utilizam plutônio e urânio como combustível, como LMFBR-Liquid-Metal Fast-Breeder Reactor, e gases (CO₂, He, N₂, etc) em reatores GCR-Gas Cooled Reactors, tais como AGR-Advanced Gas-Cooled Reactor, HTGR-High Temperature Gas Cooled Reactor, GCFBR-Gas-Cooled Fast-Breeder Reactor (GLASSTONE; SESONSKE, 1955; GRAVES, 1979; LAMARSH, 1982).

3.2.4 Materiais refletores

Os materiais refletores têm a função de aumentar rendimento médio de potência. Os nêutrons que escapam da região central retornam a esta, por espalhamento o que eleva a densidade média de nêutrons no núcleo, ou seja, há um aumento de nêutrons disponíveis para a reação em cadeia. Os requisitos nucleares para os materiais refletores são: alta seção de choque de espalhamento e baixa seção de choque de absorção. Os principais materiais empregados como refletors, são: água leve, água pesada, grafita, óxido de berílio e berílio metálico (CINTRA, 1978; GLASSTONE; SESONSKE, 1955).

3.2.5 Materiais moderadores

O moderador é um material utilizado somente em reatores térmicos. Sua função é fazer com que os nêutrons liberados na fissão nuclear, com altas energias, adquiram níveis térmicos, aproximadamente 0,025 eV, através de colisões com seus átomos (MURGATROYD; KELLY, 1977). Nos reatores térmicos é necessária a produção de nêutrons nesta faixa de energia para aumentar a probabilidade de interação por fissão, sendo que este processo de dissipação de energia é chamado de moderação.

Um material para ser moderador deve apresentar basicamente as seguintes características: baixa seção de choque de absorção, baixo peso atômico

(massa do núcleo), estabilidade à radiação e temperatura, compatibilidade com o revestimento, combustível e refrigerante, facilidade de obtenção e baixo custo (MURGATROYD; KELLY, 1977; PERROTA, 1999).

As propriedades requeridas para materiais refletores e moderadores são semelhantes, portanto, a mesma substância pode ser empregada para desempenhar ambas as funções. Em reatores rápidos o refletor não deve possuir características de moderador.

3.2.6 Materiais de controle

Os materiais de controle são utilizados com o propósito de ajustar a reatividade do núcleo do reator através do controle da taxa de geração de nêutrons, promovendo inclusive, a partida e o desligamento do reator. As mudanças do fluxo de nêutrons no reator ocorrem com a alteração do fator de multiplicação efetivo K_{ef} , que é a razão do número médio de nêutrons disponíveis para fissão em uma geração (n_2) e a geração precedente (n_1), portanto:

$$K_{ef} = n_2/n_1 \quad (1)$$

Para n_1 igual a n_2 , o K_{ef} é igual a 1, indicando um nível de potência constante (CINTRA, 1978).

Várias formas de controle de reatores têm sido propostas. A variação na densidade do combustível ou do moderador pode algumas vezes ser usada para

ajustar a taxa de reação em cadeia dos nêutrons, ou mesmo para impedir rapidamente a reação. Porém, todos os reatores contêm materiais absorvedores de nêutrons que podem ser inseridos ou removidos do sistema para desempenhar algumas ou todas essas funções (ANDERSON; THEILACKER, 1962). A coordenação dos vários métodos de controle está intimamente ligada ao processo de gerenciamento do combustível que geralmente pode ser feito pelas quatro formas listadas a seguir (MURGATROYD; KELLY, 1977; PERROTA, 1999):

a) Barras de controle - ajustam o fluxo de nêutrons no reator, mantendo a reatividade em níveis desejáveis;

b) Barras de segurança - são utilizadas em situações de emergência para desligar o reator;

c) Controle químico - tem a finalidade de auxiliar no controle da reatividade através da variação de concentração de material absorvedor de nêutrons, como é o caso do boro, dissolvido no fluido refrigerante dos Reatores de Água Leve; e

d) Venenos queimáveis - são utilizados para controlar o excesso de reatividade na partida do reator ou na troca do combustível.

Um atributo essencial de um absorvedor nuclear é sua compatibilidade com o meio, e deste modo, muitos materiais absorvedores devem ser normalmente encamisados para a utilização em barras de controle. Uma exceção é o háfnio, quando usado em reatores refrigerados à água, pois a resistência à corrosão do material é adequada para propósitos operacionais (Murgatroyd; Kelly, 1977).

3.3 Materiais Absorvedores

Os materiais de controle são utilizados com o objetivo de controlar a taxa de geração de nêutrons, e conseqüentemente a reatividade do núcleo do reator, assim como permitir ligar e desligar o reator.

Vários estudos referentes às formas de controle de reatores têm sido desenvolvidos. A variação na densidade do combustível ou do moderador pode algumas vezes ser usada para ajustar a taxa de reação em cadeia dos nêutrons, ou mesmo para impedir rapidamente a reação. Porém, todos os reatores contêm materiais absorvedores de nêutrons que podem ser inseridos ou removidos do sistema para desempenhar algumas ou todas essas funções (ANDERSON; THEILACKER, 1962).

A seção de choque macroscópica de um material é uma propriedade que determina o quanto um material é absorvedor de nêutrons (STRASSER; SHEPPARD, 1984).

Um material absorvedor de nêutrons é diferenciado de outros materiais utilizados em reatores nucleares pelo fato de possuir uma alta seção de choque de absorção de nêutrons não produzindo nêutrons adicionais como resultado da absorção. Suas aplicações básicas são: controle, segurança e como veneno queimável (LITTLECHILD; BUTLER; LESTER, 1973; MURGATROYD; KELLY, 1977).

O absorvedor deve ter uma seção de choque de no mínimo 100 barn para aplicações em barras de controle, no caso de reatores térmicos, e em torno de 1 barn para reatores rápidos. É vantajosa a utilização de elementos que transmitem

para isótopos que possuam seção de choque significativa, prolongando assim a vida útil das barras (ANDERSON; THEILACKER, 1962; BOHM et al., 1987).

Os materiais mais usados em barras de controle são ligas de prata-índio-cádmio e compostos de boro, tais como carbeto de boro e aço boretado. Também os óxidos de háfnio, cádmio e európio têm sido usados em menor escala. Tais materiais transmutam para produtos-filhos que por sua vez, também possuem alta seção de choque, possibilitando uma sequência de absorção em cadeia. Este comportamento leva a uma menor taxa de perda do valor nuclear destes materiais durante serviço, fazendo com que sejam de particular interesse (ANDERSON; THEILACKER, 1962; KOLPELMAN, 1959).

Outra função dos materiais absorvedores é a de segurança, sendo que estes são utilizados para o desligamento do reator tanto em situações normais de operação como em caso de acidentes. Os materiais absorvedores são inseridos no núcleo do reator tornando-o subcrítico com uma margem de reatividade negativa estabelecida por critérios neutrônicos. Os materiais para segurança podem estar em componentes mecânicos denominados elementos de segurança ou barras de segurança, ou podem ainda estar diluídos no fluxo refrigerante. Os materiais mais usados para desempenharem a função de segurança são boro, cádmio, háfnio, prata e terras raras (KOLPELMAN, 1959).

O princípio do veneno queimável foi formulado por Radkowsky e tem como principal requisito nuclear, alta seção de choque de absorção de nêutrons, e os isótopos, produtos de transmutação devem ter, contrariamente, uma seção de choque desprezível (ANDERSON; THEILACKER, 1962). A combinação desses dois fatores contribui para uma rápida perda da capacidade de absorção ou empobrecimento do elemento absorvedor de nêutrons.

O uso de um absorvedor de nêutrons, com função de veneno queimável, tem vários aspectos importantes (BOHM et al., 1987; GOLDSTEIN; STRASSER, 1983; HELLSTRAND, 1982; SOFER, 1982):

a) o veneno queimável pode ser introduzido em quantidades suficientes para diminuir a reatividade inicial do núcleo, reduzindo assim a quantidade de barras de controle necessárias;

b) o carregamento inicial do núcleo pode ser aumentado, o que leva a ciclos de recargas mais longos, aumentando, no caso de um LWR, o ciclo de 12 para 18 meses antes que um novo carregamento seja necessário;

c) o veneno queimável pode ser colocado em determinadas posições do núcleo para nivelar efetivamente a distribuição de potência; e

d) custo de fabricação e de reprocessamento de rejeitos relativamente baixo.

O veneno queimável pode ser utilizado de duas formas (STRASSER; YARIO, 1981):

a) forma heterogênea ou dispersa – as varetas contendo o veneno queimável são posicionadas separadamente em relação às varetas combustíveis. As varetas com o material absorvedor podem ser integradas ao elemento combustível ou podem ser fixadas a um conjunto de barras de controle; e

b) forma homogênea ou discreta - o absorvedor usado como veneno queimável é homogeneamente misturado ao combustível.

A seleção de quantidade e de posicionamento das varetas contendo veneno queimável é uma das formas de se atingir um aumento de queima média em um reator. Em aplicações como veneno queimável é necessário relacionar as características de queima do absorvedor com a mudança de reatividade do núcleo do reator. O veneno deve queimar a uma taxa similar à do material físsil para ser

eficiente, de forma que, após a queima do absorvedor o carregamento do combustível restante seja aproximadamente equivalente à reatividade original de um núcleo que não contenha veneno queimável (FLIPOT; DELBRASSINE; GILISSEN, 1970).

Os principais materiais usados como venenos queimáveis são boro e seus compostos bem como certos lantanídeos.

O boro possui uma alta seção de choque do isótopo B^{10} , baixo custo do material, fabricação relativamente fácil e baixa reatividade após irradiação. A seção de choque do boro natural pode ser aumentada pelo enriquecimento em B^{10} , embora isso eleve muito o custo. O boro com uma concentração de B^{10} de $18,3 \pm 0,2\%$ em peso é normalmente utilizado em varetas de veneno queimável heterogêneo em reatores térmicos e também em reatores rápidos (PERROTTA, 1999).

O boro é aplicado como veneno queimável na forma de carbetto de boro disperso em uma matriz de alumina ($Al_2O_3-B_4C$), ou na forma vítrea como silicato de boro (RAY, 1971; SOFER, 1982).

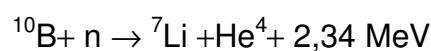
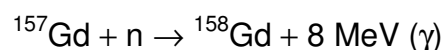
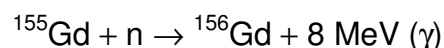
Os lantanídeos são bastante reativos quimicamente e muito usados na indústria nuclear, não apenas na forma metálica pura, mas como dispersões de fase cerâmica em matrizes metálicas. Suas aplicações em reatores de pesquisa e de potência tem aumentado devido à incomum eficiência de absorção de nêutrons na faixa de 0.001 a 1000 eV (RAY, 1971).

Baseado nas técnicas de separação e purificação desenvolvidas desde os anos 40 é possível se obter atualmente, óxidos de lantanídeos com alta pureza especificada para produção em larga escala (MURGATROYD; KELLY, 1977).

Os lantanídeos de maior aplicação devido às suas secções de choque são: európio, samário, disprósio e gadolínio. Európio e disprósio são de particular

interesse, uma vez que sob bombardeamento de nêutrons, tanto o Eu^{151} como o Dy^{161} são capazes de capturar 5 nêutrons antes que ocorra a perda completa do valor de absorção. Desta forma, o Eu e o Dy são considerados absorvedores de baixa queima, úteis para o uso em controle de reatividade de reatores de potência (ANDERSON; THEILACKER, 1962).

Dentre os elementos, com características de absorção de nêutrons, de interesse para utilização em reatores como venenos queimáveis, o gadolínio se destaca. Em reatores do tipo LWR este veneno é utilizado como uma solução sólida de Gd_2O_3 em UO_2 (SOFER, 1982). Este veneno queimável foi inicialmente usado em conjunto em reatores BWR e posteriormente em PWR (ARAY et al., 1987; GOLDSTEIN; STRASSER, 1983; MURGATROYD; KELLY, 1977). O óxido de gadolínio, ou gadolínia, é misturado homogeneamente ao UO_2 , por processos que serão descritos posteriormente. As reações de absorção para o gadolínio e para o boro são as seguintes (STRASSER; YARIO, 1981):



Do ponto de vista nuclear, o gadolínio é um excelente veneno queimável, tendo seção de choque extremamente alta, e deixando envenenamento residual relativamente pequeno no final do ciclo quando adequadamente utilizado. A escolha da concentração de Gd_2O_3 , do número de varetas envenenadas, assim como do posicionamento dessas varetas no elemento combustível, é feita segundo vários critérios de forma que um determinado excesso de reatividade inicial seja

compensado, uma distribuição mais homogênea de potência seja atingida, e as normas de segurança sejam respeitadas (LITTLECHILD; BUTLER; LESTER, 1973).

O gadolínio tem grande aplicação em situações em que não requeiram a retenção do valor de absorção sob períodos longos de exposição. A baixa abundância total dos dois isótopos de alta seção de choque e a ausência de isótopos intermediários com seção de choque significativa resulta em uma rápida perda do valor de absorção com a exposição contínua. A 0,025 eV, a seção de choque do ^{157}Gd é de 255000 barn; a 0,25 eV é de 48 barn. O nuclídeo ^{155}Gd apresenta características semelhantes (RAY, 1971).

Foi usado em núcleos de reatores BWR o composto $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ como veneno queimável, sendo que as varetas foram inseridas em elementos combustíveis, porém, o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ não é atualmente considerado, pois todas as vantagens de custo do ciclo combustível com Gd_2O_3 são apenas obtidas pela mistura homogênea com o UO_2 (RAY, 1971).

Quando comparado ao absorvedor à base de boro, o gadolínio apresenta algumas vantagens significativas (BOHM et al., 1987; GOLDSTEIN; STRASSER, 1983; SKOGEN; NIELSEN; GRUMMER, 1982; SOFER, 1982):

a) em função da alta seção de choque de absorção de nêutrons, aproximadamente 65 vezes maior que a do boro, a eficiência do gadolínio como absorvedor no início do ciclo de queima é maior que a do boro, com uma perda pequena de reatividade do reator no final do ciclo (menor do que à associada ao boro);

b) quando da sua utilização homogeneamente misturado ao combustível, o processamento dos rejeitos é feito conjuntamente, eliminando problemas de manuseio e armazenamento de absorvedores irradiados;

c) é um absorvedor do tipo (n,γ) enquanto o boro absorve por uma reação tipo (n,α) , o que pode causar problemas de inchamento nas varetas. Este problema não ocorre com a introdução de Gd_2O_3 ao combustível;

d) sua aplicação como veneno queimável resulta em uma maior flexibilidade no projeto de queima do combustível; e

e) a utilização de gadolína diminui o custo do ciclo combustível.

As desvantagens da gadolína sobre a utilização de absorvedores a base de boro são as seguintes (DRUMM, 1987; RAY, 1971).

a) maior dificuldade na realização dos cálculos neutrônicos, conduzindo à maiores incertezas na determinação de picos de potência, na duração do ciclo de queima e nas margens de desligamento. Porém com a utilização de programas computacionais modernos, esta dificuldade foi minimizada; e

b) necessidade de uma distribuição axial não uniforme de gadolínio no núcleo do reator, para compensação de oscilações axiais na distribuição de potência, minimizando-se o fator de pico. Estudos recentes visando a determinação da distribuição axial ideal de gadolínio têm obtido resultados satisfatórios.

O material absorvedor queimável deve ser compatível com o combustível, isto é, deve ser quimicamente inerte, e apresentar boa resistência à corrosão com o refrigerante. A resistência a danos de radiação, a facilidade de fabricação e as considerações econômicas são outros fatores importantes.

3.4 Combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$

O material de interesse neste trabalho consiste de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$, fazendo parte do estudo para o desenvolvimento desse combustível nuclear para utilização nos reatores de Angra I e Angra II.

A produção do combustível urânio-gadolínia consiste basicamente da adição do óxido de gadolínio na matriz de UO_2 visando à obtenção de uma solução sólida. A incorporação do Gd_2O_3 acarreta algumas mudanças nas propriedades das pastilhas, sendo que estas alterações devem ser controladas, garantindo o desempenho do combustível no reator, minimizando falhas e possibilitando um aumento dos ciclos de recarga (ASSMANN; PEEHS, 1988).

Os processos normalmente utilizados para fabricação do combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ são co-precipitação (via úmida) e mistura mecânica (via seca).

3.4.1 Processo de Co-precipitação

O método de co-precipitação consiste da dissolução de pós de U_3O_8 e Gd_2O_3 em ácido nítrico, da qual se obtêm as soluções aquosas de nitrato de urânio, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ e nitrato de gadolínio, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_2$. A mistura das soluções de nitrato é co-precipitada com NH_4OH (hidróxido de amônio) para o precipitado de $((\text{NH}_4)_2\text{U}_2)\text{O}_7$ (diuranato de amônio – DUA), ou NH_4HCO_3 (hidrogeno carbonato de amônio) para o $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (tricarbonato de amônio e urânio - TCAU) para produzir

precipitados de DUAGd ou TCAUGd (RIELLA et al., 1991). Os sais obtidos são reduzidos a $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$, a aproximadamente 650°C , em atmosfera de hidrogênio. O pó resultante deste processamento é compactado, e as pastilhas sinterizadas a 1750°C por 4 horas. As pastilhas obtidas por esse processo apresentam uma alta homogeneidade e uma solução sólida de composição uniforme (RIELLA et al., 1991; SOMAYAJULU; BALARAMAMOORTHY; CHANDRAMOULI, 1987). A grande desvantagem deste processo são os altos custos envolvidos em equipamentos e em tratamento dos rejeitos líquidos.

3.4.2 Processo de mistura de pós (Via Seca)

A mistura mecânica de pós de UO_2 e Gd_2O_3 é um processo relativamente simples e com um custo considerado baixo (ASSMANN; DÖRR; PEEHS, 1984; ASSMANN; PEEHS, 1988).

Visando uma maior homogeneidade do produto é feita uma mistura matriz dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 , com razão 1:1, com posterior acréscimo da massa complementar de UO_2 e homogeneização. A homogeneidade das misturas é controlada pela medida da concentração de Gd_2O_3 utilizando critérios de amostragem. O pó é diretamente prensado e as pastilhas sinterizadas a altas temperaturas em atmosfera de hidrogênio (MANZEL; DÖRR, 1988).

Segundo Assmann e Peehs (1988), a mistura mecânica de pós de UO_2 e Gd_2O_3 pode dispensar a mistura matriz, quando utilizados sistemas de

homogeneização de alta eficiência e pós de UO_2 com alta escoabilidade, normalmente provenientes do TCAU.

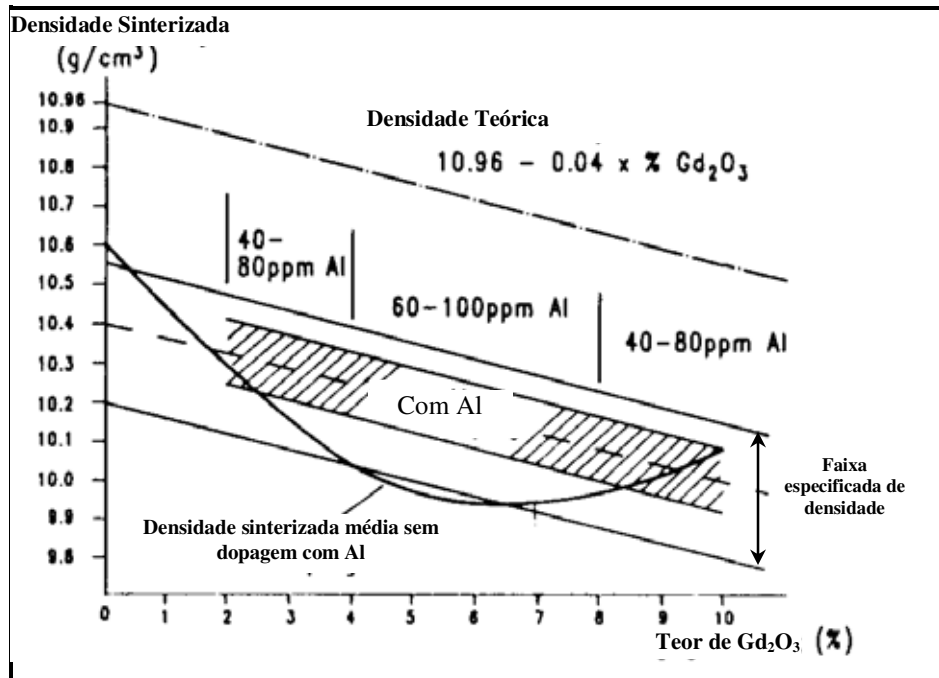
Uma desvantagem deste processo é o fato das pastilhas apresentarem certo grau de heterogeneidade, ou seja, além da solução sólida $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ são identificadas as fases livres de UO_2 e Gd_2O_3 (ASSMANN; DÖRR; PEEHS, 1984; ASSMANN; PEEHS, 1988).

Devido às diferenças de propriedades entre UO_2 e Gd_2O_3 , um nível mínimo de homogeneidade aceitável deve ser definido em uma especificação. Geralmente, as especificações adotadas estabelecem limites para as fases Gd_2O_3 livre e UO_2 livre, ou seja, regiões onde a solução sólida não foi formada (ASSMANN; PEEHS, 1988):

Algumas técnicas permitem o controle da homogeneidade das pastilhas, havendo a necessidade de se medir a quantidade de Gd_2O_3 livre, e a distribuição de tamanho de partícula desta fração, no sentido de manter o controle de produção (HALLDAHL; ERICSSON, 1988; SOFER, 1982).

Segundo Assmann; Dörr e Peehs, (1984) a forma normalmente utilizada em produção, para se atingir a especificação de densidade nas pastilhas feitas a partir de mistura de pós, é a utilização de dopantes como o Al na faixa de 200 ppm, ou a introdução de etapas de moagem, a adição de plastificantes, uma etapa de granulação do pó ou ainda uma combinação destas três últimas (SOMAYAJULU; BALARAMAMOORTHY; CHANDRAMOULI, 1987).

A figura 3.2 apresenta as densidades sinterizadas de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$, com e sem a adição de Al, e também a faixa especificada de densidade (MANZEL; DÖRR, 1988).



Fonte: Manzel; Dörr (1988).

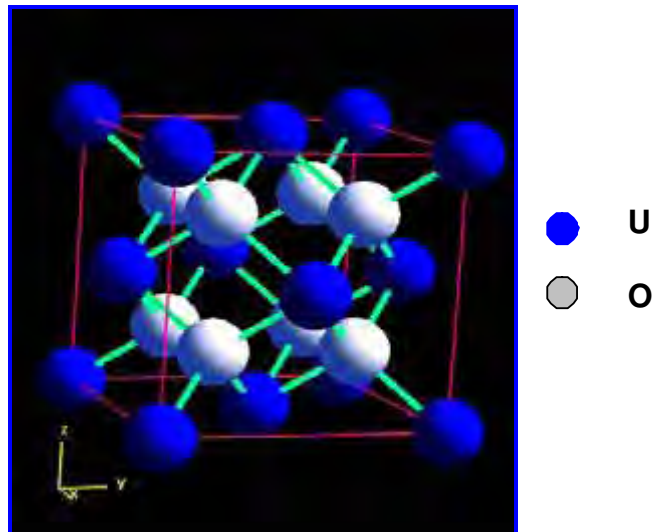
Figura 3.2 - Densidades de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ com e sem a adição de Al.

3.4.3 Sistema $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$

O dióxido de urânio possui estrutura cúbica de face centrada (CFC), figura 3.3, apresentando para composições estequiométricas parâmetro de rede de 0,54705 nm (BEALS; HANDWERK, 1965). O óxido de gadolínio possui em condições ambientes uma estrutura cúbica de corpo centrado com parâmetro de rede de 1,088 nm, sofrendo transformação para monoclinica a 1473 K, (MURGATROYD; KELLY, 1984). A solução sólida $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ apresenta a mesma estrutura do UO_2 (CFC).

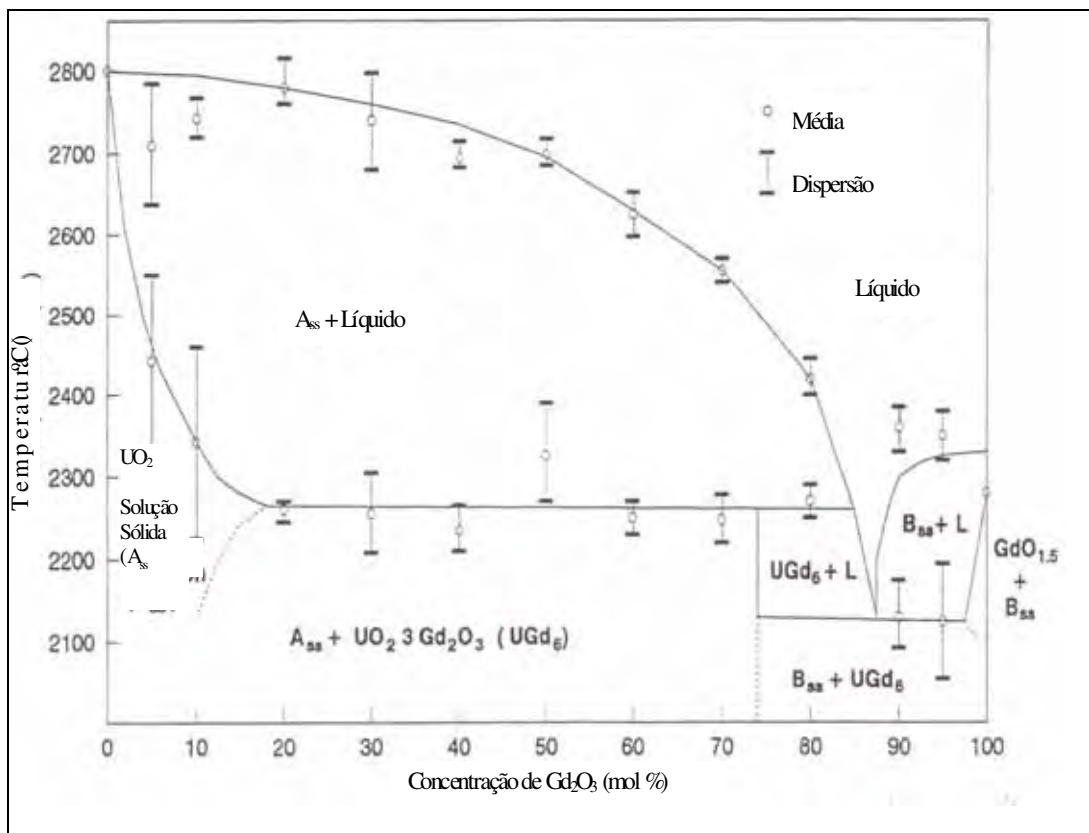
Beals e Handwerk (1965), estudaram o sistema $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$, e verificaram uma completa solubilidade até 60% em peso de Gd_2O_3 em amostras sinterizadas a

1700°C por 4 horas, em hidrogênio. O diagrama de fases apresentado na figura 3.4 indica máxima solubilidade até 10% em mol de gadolína (IAEA, 1995).



Fonte: <http://www.ige.unicamp.br/>

Figura 3.3 - Estrutura tipo Fluorita.



Fonte: IAEA (1985)

Figura 3.4 - Diagrama de Fases do Sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$.

Soluções sólidas de dióxido de urânio e óxidos de terras raras são formadas facilmente (IAEA, 1985). Na sinterização do combustível $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ os processos de difusão favorecem o adensamento e a formação da solução sólida pela substituição de átomos de U por átomos de Gd^{+3} na rede do UO_2 .

A substituição de um íon por outro é comum na formação de cristais cerâmicos. Em muitos sistemas apenas um número limitado de átomos estranhos pode ser adicionado à solução sólida substitucional. O excesso acima do limite de solubilidade a uma dada temperatura resulta na formação de uma segunda fase. Existem vários fatores determinando a extensão da substituição que pode tomar lugar nas soluções sólidas e regras expressando estes fatores. Estas regras refletem variações na energia livre, a qual é composta de vários termos. A diminuição da energia livre resultante de um aumento na entropia requer que haja no mínimo uma pequena solubilidade dos átomos estranhos em cada estrutura. Os fatores que permitem substituição extensiva são fator de tamanho, fator de valência, afinidade química e tipo de estrutura.

O fator de tamanho determina que se os tamanhos dos dois íons diferem por menos de 15%, as condições são favoráveis para a formação da solução sólida substitucional. Se os tamanhos relativos dos íons diferem por mais de 15%, a substituição é geralmente limitada e é usualmente menor que uma fração de 1%. Este fator é o mais importante para compostos iônicos. Segundo, IAEA (1985), materiais cujo raio iônico difere até 20% do raio iônico de terras raras formam solução sólida, sendo que U^{4+} , U^{+6} e Gd^{+3} possuem raios iônicos de 0,097; 0,08 e 0,097nm respectivamente.

Considerando o fator de valência, caso o íon adicionado tenha uma valência diferente da do íon hospedeiro, a substituição é limitada. Ela pode ocorrer, mas outras mudanças estruturais são também exigidas para manter a neutralidade elétrica. Basicamente a compensação de carga sobre a adição de Gd^{3+} ao UO_2 pode ocorrer pela formação de vacância de oxigênio, com a oxidação do U^{4+} a U^{5+} ou U^{6+} , pela formação de íons intersticiais, ou por uma combinação desses tipos de defeitos, dependendo da atmosfera de sinterização (HO; RADFORD, 1986).

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

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

A estrutura cúbica fluorita adotada pela solução sólida, foi analisada por Ho e Radford (1986), em termos do comportamento químico dos vários cátions de urânio. Além dos resultados experimentais apresentados, foram postulados vários modelos no sentido de explicar os diferentes resultados observados, dependendo das condições de sinterização das pastilhas combustíveis $UO_2.Gd_2O_3$, quando comparados aos do UO_2 .

Omichi et al., (1981) em estudos do sistema $UO_2-RO_{1,5}$, onde R= Y, Gd, Eu, ou Nd, observaram a diminuição linear do parâmetro de rede com o aumento da concentração de terras raras sendo esses resultados próximos aos obtidos por Beals e Handwerk (1965). Wada e Noro (1973) apresentaram uma equação que fornece a variação do parâmetro de rede com a concentração de Gd_2O_3 (de 0 a 30% em peso de Gd_2O_3).

$$A = 0,54704 - 0,000237 X \quad (2)$$

sendo A o parâmetro de rede da solução sólida $(U,Gd)O_2$, em nm e X a porcentagem em peso de gadolína.

Em estudos feitos por Fukushima os parâmetros de rede foram obtidos empiricamente, e a equação é dada a seguir (FUKUSHIMA, et al., 1982):

$$A = 0,5470 - 0,0162 X \quad (3)$$

Manzel e Dorr encontraram dois parâmetros de rede característicos, correspondendo à fase do UO_2 e à solução sólida $(U,Gd)O_2$. A determinação dos parâmetros de rede foi feita através de análise por difração de raio-X (MANZEL; DÖRR, 1988).

Como será visto posteriormente, a densidade final das pastilhas de $UO_2-Gd_2O_3$ é reduzida, quando comparada com o UO_2 , mesmo por longos períodos de sinterização (ASSMANN; PEEHS, 1988). A densidade volumétrica das pastilhas sinterizadas é calculada pelo peso específico e pelo tamanho da amostra. Para o cálculo da densidade teórica é necessário o conhecimento do parâmetro de rede, da

composição química e do modelo estrutural. Considerando diferentes modelos estruturais, são apresentadas três equações que descrevem a densidade teórica (IAEA, 1995):

$$\rho = 10,962 - 0,0348x \quad (4)$$

$$\rho = 10,960 - 0,033x \quad (5)$$

$$\rho = 10,960 - 0,02x - 0,0027x^2 + 0,00015x^3 \quad (6)$$

sendo: ρ - densidade teórica para UO_2 - Gd_2O_3 ;

ρ_0 - 10,962 (gcm^{-3}) densidade teórica para UO_2 ;

x - concentração em peso de Gd_2O_3 .

Manter a razão atômica O/U (oxigênio/urânio) em 2,000 é um requisito importante para pastilhas combustíveis, pois a condutividade térmica é maximizada, a taxa de fluência atinge um mínimo e o módulo de elasticidade é aumentado, levando à estabilidade sob irradiação. Além disso, a liberação de gases de fissão é minimizada. A presença do Gd_2O_3 faz com que a razão estequiométrica se torne hipoestequiométrica pelo fato do óxido de gadolínio ocupar espaços intersticiais, antes ocupados pelos átomos de oxigênio em excesso na pastilha.

Uma vez que a valência do Gd dissolvido em UO_2 é o valor estável 3, a razão O/M ($M=U+\text{Gd}$) das soluções sólidas de amostras sinterizadas em atmosfera de hidrogênio, deve ser menor que 2; ou seja, hipoestequiométrica, dependendo da fração de cátions Gd. Esta tendência foi confirmada em outros sistemas com estrutura fluorita ($\text{UO}_2.\text{Nd}_2\text{O}_3$ e $\text{UO}_2.\text{MgO}$). As razões O/M destes sistemas tornam-se menores que 2 mesmo em atmosferas com potenciais de oxigênio maiores que o

de atmosfera de hidrogênio (UNE; OGUMA. 1982, 1985). Esta tendência torna-se mais clara com o aumento da temperatura e da concentração de Gd (UNE; OGUMA, 1985). Em resultados obtidos por Une e Oguma (1982), as razões O/M de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ estão na faixa de 1,995 a 2,000.

A condutividade térmica dos materiais combustíveis é uma das propriedades mais importantes para avaliar-se seu comportamento sob irradiação. A razão de condutividade térmica do UO_2 para o $\text{UO}_2\text{.Gd}_2\text{O}_3$ varia com a concentração de gadolína (BOHM et al., 1987). Fukushima et al., (1982) mediram a condutividade térmica em soluções sólidas de urânio-gadolína, e verificaram que havia uma diminuição gradativa com o aumento da concentração de gadolína, mas este decréscimo, tornava-se menor com o aumento da temperatura.

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

$$K = \alpha_m \cdot C_p \cdot \rho \quad (7)$$

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

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

ρ - densidade volumétrica (kgm^{-3}).

A diminuição da condutividade térmica das soluções sólidas com o acréscimo da concentração de Gd_2O_3 é devido à acumulação de defeitos na rede tipo fluorita, introduzidos pelos íons Gd^{3+} (THORNTON; EWANICH, 1982).

Para dois conjuntos combustíveis contendo o mesmo enriquecimento e operando na mesma potência, o combustível contendo gadolína terá uma temperatura maior que o combustível composto apenas por UO_2 . Para compensar a menor condutividade térmica, o enriquecimento em U^{235} nas varetas contendo Gd_2O_3 é reduzido em uma quantidade necessária para diminuir a potência e, conseqüentemente, a temperaturas nessas varetas. Normalmente a redução é de 5% no enriquecimento para cada 1% em peso de Gd_2O_3 .

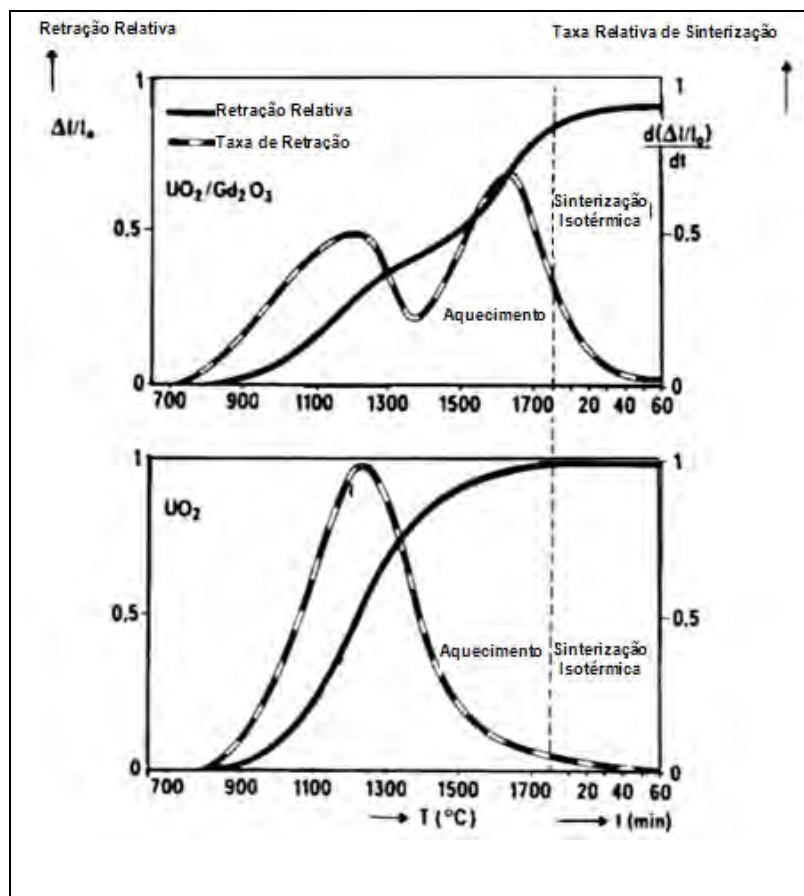
3.5 Sinterização de Pastilhas de $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$

O processo tradicional de sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ consiste do aquecimento das amostras a altas temperaturas, normalmente entre 1650 a 1750°C, em atmosfera de hidrogênio (ASSMANN; PEEHS, 1988).

Existem vários estudos sobre a sinterabilidade de pastilhas de $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ (BEALS; HANDWERK, 1965; BEALS; HANDWERK; WROMA; 1969; HO; RADFORD, 1986; UNE, 1988; YUDA; UNE, 1991). Na maioria desses estudos, as pastilhas foram sinterizadas em atmosfera redutora, sendo observado o fato da densidade das pastilhas diminuir gradualmente com o aumento da concentração de Gd_2O_3 (ASSMANN; PEEHS, 1988; LITTLECHILD; BUTLER; LESTER, 1973; YUDA; UNE, 1991).

Manzel e Dörr (1988) estudaram a cinética de sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ (4% em peso), obtidas via mistura de pós, através de ensaios de dilatométrica, em atmosfera de hidrogênio. Observaram que a etapa inicial de

sinterização, até 1200°C, era muito semelhante à do UO_2 . Acima desta temperatura, a contração das pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ era retardada, devido ao início da formação da solução sólida, que ocorre pela interdifusão dos íons Gd^{+3} na rede fluorita do UO_2 e dos íons U^{+4} na rede do Gd_2O_3 . A contração final, após o tratamento térmico a 1750°C, por 4 horas, foi menor que a do UO_2 . A figura 3.5 apresenta curvas de dilatometria obtidas para pastilhas de UO_2 e $\text{UO}_2\cdot 4\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas sob hidrogênio. O adensamento da pastilha de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ é retardado, quando comparado com a de UO_2 .



Fonte: Manzel; Dörr (1988)

Figura 3.5 – Curvas de sinterização e taxa de sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ e UO_2 .

Segundo Manzel e Dörr (1988), a existência de uma barreira de difusão em torno das partículas de Gd_2O_3 , interfere no processo de interdifusão, diminuindo a taxa de sinterização e levando a densificação para temperaturas mais altas.

Ho e Radford (1986) sinterizaram pastilhas de $UO_2.Gd_2O_3$, contendo de 0 a 12% em peso de Gd_2O_3 , a $1750^\circ C$ por 6 horas em atmosfera de H_2 úmido, na qual a formação de vacâncias de oxigênio e U^{5+} é favorecida. A maior densidade foi atingida para pastilhas com teores de Gd_2O_3 de 6% em peso, sendo o resultado justificado pelo fato do U^{5+} e das vacâncias de oxigênio atingirem uma concentração ideal para o favorecimento da difusividade. Para todos os níveis de acréscimo de Gd_2O_3 os valores de densidade se apresentaram maiores que para o UO_2 . Estes resultados são conflitantes com os divulgados por outros autores, para os quais a densidade sinterizada decresce gradualmente com o teor de gadolinia (LITTLECHILD; BUTLER; LESTER, 1973; MANZEL; DÖRR, 1988; UNE; OGUMA, 1985; YUDA; UNE, 1991).

Yuda e Une (1991) analisaram a cinética de sinterização de pastilhas de UO_2 e $UO_2.Gd_2O_3$ com teores de 5 e 10% de Gd_2O_3 em atmosferas controladas de mistura de gases H_2O/H_2 e CO_2/CO por dilatometria, em ciclos de $1650^\circ C$ por duas horas. A taxa de adensamento foi influenciada tanto pela atmosfera quanto pelo teor de Gd_2O_3 . No caso do UO_2 a atmosfera oxidante favoreceu o adensamento, enquanto para as pastilhas de $UO_2.Gd_2O_3$ submetidas a atmosfera mais oxidante tiveram seu adensamento retardado devido a formação de poros grandes, gerados por mudanças volumétricas provocadas por diferença na taxa de adensamento das partículas de UO_2 - UO_2 e $UO_2.Gd_2O_3$.

Durazzo (2004) fez um estudo relativo ao mecanismo do bloqueio da sinterização do combustível urânio-gadolinia quando preparado a partir de mistura

de pós onde concluiu que a diminuição da densidade final é devida a porosidade gerada quando da formação da solução sólida em alta temperatura, em regiões de aglomerados de gadolínio pelo transporte preferencial de Gd para a matriz de UO_2 , fenômeno conhecido por efeito Kirkendal. Este resultado é compatível com os obtidos por Yuda e Song (1991).

Pagano (2009) investigou o efeito de aditivos, TiO_2 , Al(OH)_3 , Nd_2O_5 , Fe_2O_3 e SiO_2 , em concentração de 0,5% em massa, na cinética de sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\text{.Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas em atmosfera redutora. Os resultados indicaram um aumento na densidade final das pastilhas quando da utilização dos quatro primeiros, enquanto a introdução de SiO_2 implicou em corpos sinterizados com densidade final menor que a obtida para pastilhas não aditivadas. Os aditivos que levaram aos maiores adensamentos agiram como inibidores das reações que predominam em temperaturas baixas, favorecendo o adensamento em temperaturas mais altas.

4. CURVA MESTRE DE SINTERIZAÇÃO

4.1 Conceitos de Sinterização

A sinterização é o processo pelo qual uma massa de pó compactada tem sua coesão aumentada devido a aplicação de calor, ou de calor e pressão, com aumento de suas propriedades mecânicas à medida que o fenômeno evolui.

A força motriz da sinterização é a redução do excesso de energia de superfície. A diminuição na área de superfície total pode ocorrer por dois mecanismos que competem entre si e atuam no processo de sinterização, o aumento no tamanho médio da partícula que leva ao *coarsening* ou engrossamento e o adensamento causado pela eliminação da interface sólido/vapor e a criação de contornos de grão. Entre estes dois mecanismos, o mais rápido é o que domina o processo de sinterização.

A energia livre de superfície na interface sólido-sólido é menor que a energia livre de superfície na interface sólido-vapor, esta última tende a ser substituída pela primeira quando é fornecida energia suficiente. Geralmente os coeficientes de difusão superficial são maiores que os coeficientes de difusão por

contorno de grão, que por sua vez são maiores que o coeficiente de difusão volumétrica.

Com relação à energia de ativação, que é definida como a menor energia que deve ser fornecida para ocorrer um determinado processo de difusão, ocorre uma inversão, sendo que a difusão volumétrica tem a mais alta energia de ativação, seguida pela difusão de contorno de grão e a difusão superficial tem a mais baixa energia de ativação (GERMAN; RANDALL, 1991; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

A ligação entre partículas, da ordem de 20 μm no caso do UO_2 , resulta do movimento atômico estimulado pela temperatura. A sinterização concede ao produto resistência mecânica e ductilidade, por meio da formação de ligação entre partículas. O material experimenta um adensamento significativo. A taxa de sinterização pode ser influenciada pela temperatura, taxa de aquecimento, tempo, atmosfera, densidade inicial, tamanho de partícula e pelo tipo de material.

Mecanismos de Transporte de Massa

Os mecanismos de transporte são aqueles pelos quais ocorre o fluxo de massa via uma força motriz. Existem duas classes de mecanismos de transporte de massa: transporte de superfície e de volume.

Os processos de transporte de superfície levam ao crescimento do pescoço sem alterar o espaçamento entre partículas, pois o fluxo de massa ocorre somente na superfície da partícula, não ocorrendo retração ou adensamento. A difusão de superfície e evaporação-condensação são os mecanismos mais

importantes na sinterização controlada por transporte de superfície. Tanto o transporte de superfície quanto o de volume levam ao crescimento do pescoço, mas diferem quanto ao adensamento do compactado.

Os mecanismos de transportes de volume são a difusão por volume, difusão por contorno de grão, fluxo viscoso e fluxo plástico. A difusão por contorno de grão é importante para o adensamento dos materiais cristalinos. A difusão controlada por transporte de volume atua principalmente em altas temperaturas e leva a mudanças dimensionais. As mudanças na microestrutura que ocorrem no adensamento, no crescimento de grão, nas reações do estado sólido são devido à difusão atômica, sendo esta dependente dos tipos e concentrações de defeitos presentes (GERMAN, 1991; BARSOUM, 1997; RING, 1996).

Evaporação-Condensação

A evaporação ocorre da superfície e através do poro, condensando sobre uma superfície próxima, resultando em redução da área de superfície em função do tempo, mas não alterando a distância entre os centros das partículas. O crescimento do pescoço ocorre até que a energia de superfície, o ângulo diedral e a energia de contorno de grão atinjam o equilíbrio. Os poros fechados são distorcidos por migração devido ao movimento dos contornos de grão, sendo que o transporte de vapor favorece a minimização do crescimento de grão e a fixação dos poros nos contornos de grão no estágio final de sinterização.

Difusão de Superfície

A difusão de superfície atua durante o aquecimento até a temperatura de sinterização, sendo a energia de ativação para este mecanismo menor que para

outros processos de transporte, portanto é iniciada a temperaturas mais baixas. Este mecanismo de transporte envolve fluxo de massa da superfície para o pescoço não contribuindo para o adensamento, mas desempenhando um papel importante no processo de crescimento de grão. A taxa de difusão de superfície é afetada pela atmosfera de sinterização.

Difusão de Volume

A difusão de volume envolve o movimento de vacâncias através da estrutura cristalina e resulta em adensamento. Existem três caminhos pelos quais a difusão de volume pode contribuir na sinterização. A adesão por difusão de volume, envolvendo a deposição de massa na superfície do pescoço, não levando ao adensamento. Um segundo caminho está relacionado ao fluxo de vacâncias da superfície do pescoço para o contorno de grão, favorecendo o adensamento e a retração. No terceiro caminho pode ocorrer a criação ou a aniquilação de vacâncias por movimentação de discordâncias. Este processo ocorre no aquecimento e é efetivo em pós compactados.

Difusão por Contorno de Grão

A difusão por contorno de grão é relativamente importante para a sinterização de muitos materiais. O contorno de grão concede um fluxo de massa com uma energia de ativação intermediária entre a difusão de superfície e a difusão de volume.

Neste mecanismo de transporte de massa, os contornos de grão atuam como regiões de aniquilação de vacâncias por deslocamento e rotação, sendo que a massa flui ao longo do contorno de grão e é depositada na região de ligação entre

partículas. Este mecanismo assume maior importância à medida que a área superficial é minimizada durante o processo de sinterização.

Escoamento Plástico

O mecanismo de transporte de massa por escoamento plástico é favorecido na etapa de aquecimento e envolve movimento ascendente de discordâncias, via aniquilação de vacâncias, e deslizamento de discordâncias, via campos de tensões. Este processo é transiente e não ocorre durante sinterização isotérmica.

Vários autores consideram o processo de sinterização constituído por 3 estágios.

a) Estágio Inicial

A força motriz de sinterização para o compactado inicial é devido à diferença de curvatura entre as superfícies das partículas (RING, 1996). O ponto de contato entre partículas leva à formação e ao crescimento do chamado pescoço, figura 4.1

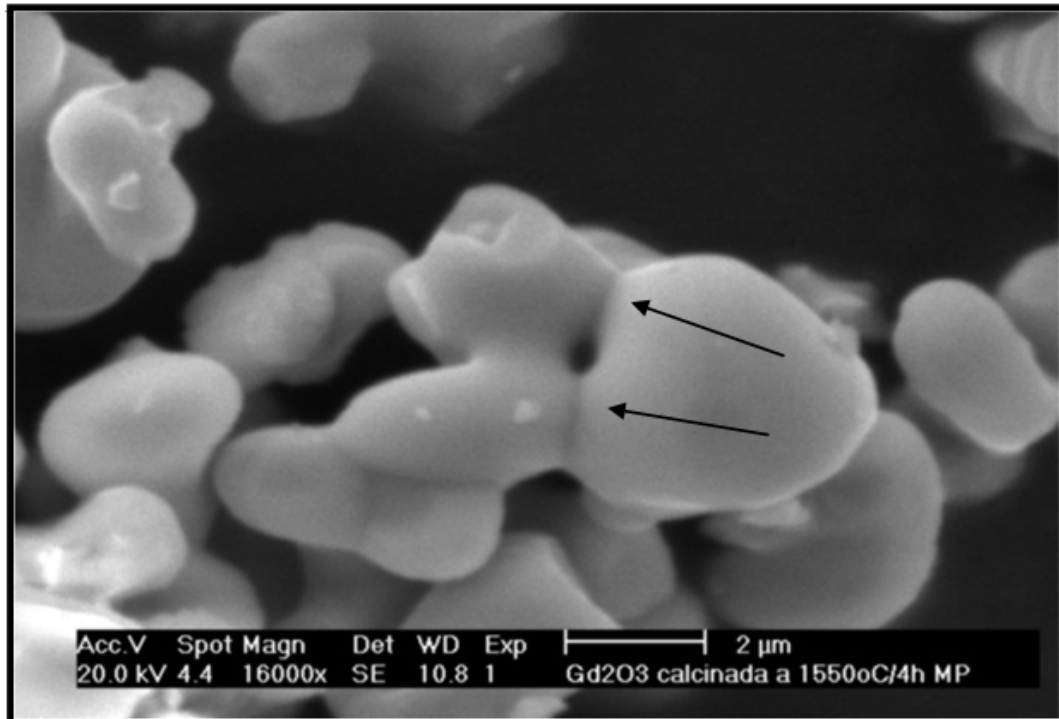
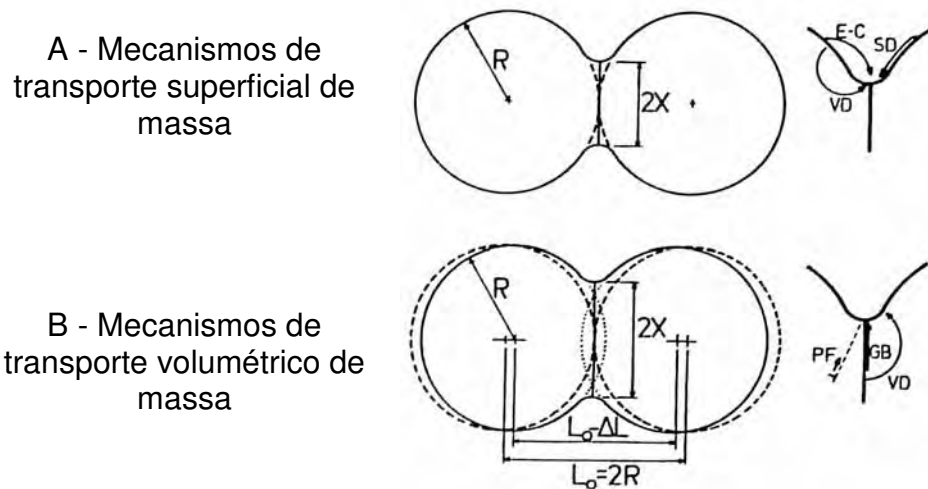


Figura 4.1 – Formação de “pescoço entre partículas de Gd₂O₃ calcinadas a 1550°C por 4 horas.

O fluxo total de matéria é a somatória da contribuição de mecanismos de transporte de matéria que podem vir a atuar no processo, figura 4.2, sendo este fluxo que determina a taxa de crescimento do pescoço (GERMAN; RANDALL, 1991). As partículas permanecem identificáveis, porém pode ocorrer diminuição da rugosidade superficial. Os poros mantêm uma estrutura tridimensional interconectada. A formação de pescoço não favorece o adensamento, mas leva a diminuição de área superficial.

Este estágio é considerado finalizado quando a área de contato cresce suficientemente entre partículas, de forma a possibilitar a mobilidade de interfaces pela diminuição da curvatura do pescoço, ou ainda quando o crescimento de pescoços começa a interferir um no outro (RING, 1996).



Fonte: German; Randall (1991).

Figura 4.2 - Classes de mecanismos de sinterização: A – Mecanismos de transferência superficial (E-C=evaporação-condensação, SD=difusão superficial e VD= difusão de volume). B – Mecanismos de transporte volumétrico de massa (PF=escoamento plástico, GB=difusão por contorno de grão, VD=difusão volumétrica) (GERMAN; RANDALL, 1991).

Durante o estágio inicial o arredondamento do poro leva a um decréscimo da energia de superfície, porém ocorre um aumento da energia livre de contorno de grão. O ângulo diedral é formado pela intersecção do poro com o contorno de grão e está relacionado a energia interfacial relativa do contorno de grão e a superfície do sólido, dado por (MITCHELL, 2004):

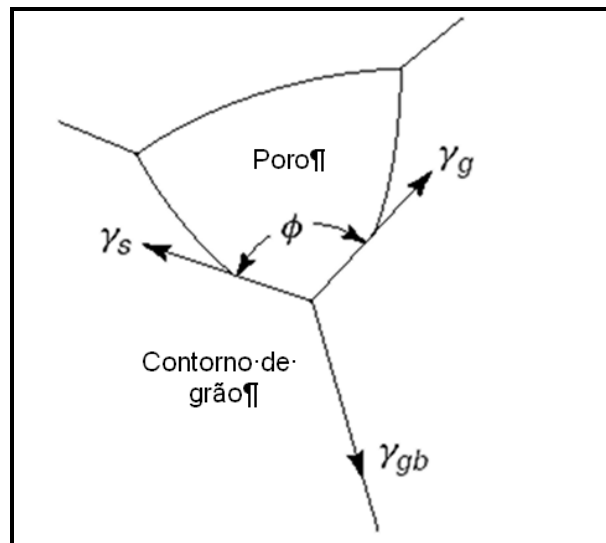
$$\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_s} \quad (8)$$

Sendo: ϕ - ângulo diedral;

γ_{gb} - energia do contorno de grão e

γ_s - energia da superfície do sólido.

A figura 4.3 apresenta um diagrama representativo do ângulo diedral.



Fonte: Mitchell (2004)

Figura 4.3 - Ilustração esquemática do ângulo diedral.

Sendo: γ_{gb} - a energia de contorno de grão;
 γ_{sv} - a energia de superfície sólido-vapor e
 ϕ - o ângulo diedral.

b) Estágio intermediário

No estágio intermediário ocorre crescimento do pescoço entre partículas levando ao aumento da área de contorno de grão. O adensamento é devido à transferência de massa das partículas para os poros, via difusão volumétrica ou de contorno de grão (RING, 1996). Ocorre a retração da estrutura interconectada dos poros, sendo esta estrutura formada por canais cilíndricos localizados nas junções entre grãos. A figura 4.4 representa a transformação da microestrutura durante o processo de sinterização.

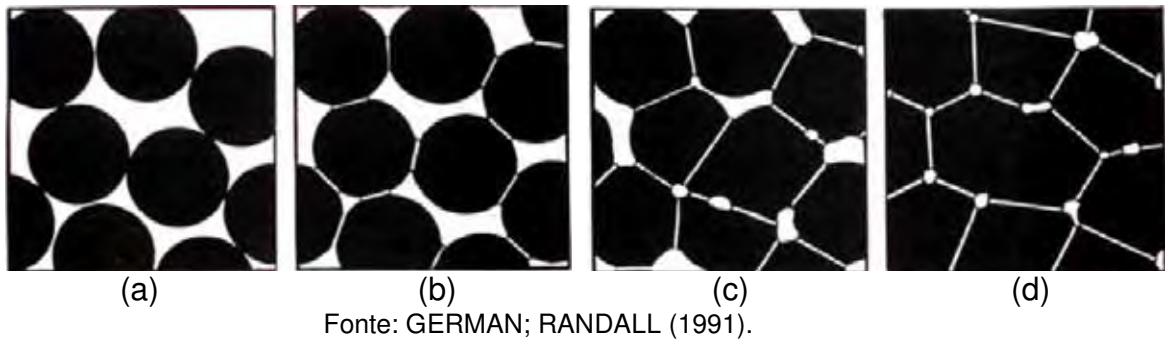


Figura 4.4 – Transformação da microestrutura durante o processo de sinterização. (a) Pó solto (início do contato); (b) Estágio inicial com contração de volume de poros, (c) Estágio intermediário (formação de contorno de grão nos pontos de contato, (d) Estágio final (poros refinados).

c) Estágio final

No estágio final, devido ao adensamento, os poros se tornam isolados, perdendo a estrutura de canais interconectados, figura 4.4d, Os poros fechados posicionados nas junções entre quatro grãos, poderão ser totalmente eliminados neste estágio, levando ao completo adensamento, ou com o crescimento anormal de grãos poderão ser envolvidos e aprisionados no interior dos mesmos, impossibilitando sua eliminação. Pode ocorrer a retenção de gases insolúveis dentro destes poros, que pode ser evitada através de procedimentos na preparação do compactado.

Em resumo, os mecanismos de sinterização são responsáveis pela transferência de massa em função das forças motrizes que atuam em um sistema. Os mecanismos de transporte superficial de massa não levam à aproximação dos centros das partículas, portanto não provocam adensamento. Por outro lado o engrossamento ocorre quando a matéria é transferida da superfície das partículas para a região do pescoço. A difusão superficial e a difusão por evaporação-condensação são mecanismos que não levam ao adensamento, mas provocam um retardamento na taxa de adensamento, uma vez que levam ao aumento no tamanho do pescoço e como conseqüência um aumento na resistência do compactado. Os

mecanismos de transporte volumétrico de massa causam adensamento do material. Estes mecanismos são a difusão por contorno de grão, difusão volumétrica e difusão por escoamento plástico/viscoso (GERMAN; RANDALL, 1991).

4.2 Método da Curva Mestre de Sinterização

Estudos de sinterização têm de um modo geral, o propósito de investigar o comportamento de materiais sob diferentes condições de processamento e determinar suas causas. A literatura especializada registra inúmeros trabalhos sobre a influência das características do material nas propriedades finais da carga. Também é ampla a literatura sobre os efeitos das condições de processamento, notadamente do perfil de tratamento térmico, naquelas propriedades. Entretanto, as conclusões de tais estudos estão, normalmente, circunscritas às condições específicas dos experimentos realizados. Raros são os trabalhos que permitem a extrapolação de suas descobertas a outros sistemas e condições diversas de processamento. Esta limitação se deve ao grande número de características iniciais do material a verde que afetam as propriedades (normalmente expressas em termos de densidade e microestrutura) do corpo sinterizado, tais como área específica, distribuição granulométrica e morfologia das partículas do pó inicial, sua composição química, estabilidade de fases cristalográficas, fator de empacotamento do corpo a verde e sua densidade inicial. Da mesma forma, os parâmetros de sinterização, notadamente o perfil térmico e a atmosfera de sinterização, exercem influência considerável no resultado final do processo (SU; JOHNSON, 1996).

O método da Curva Mestre de Sinterização (CMS), desenvolvido por Su & Johnson (1996), enquadra-se na categoria dos estudos que permitem a extrapolação de suas conclusões para condições distintas daquelas em que a curva foi gerada. Seu escopo de validade se estende a todos os ciclos térmicos, desde que o material inicial e a atmosfera de sinterização sejam as mesmas. Do ponto de vista industrial, esta é uma ferramenta vigorosa, já que as características dos pós de partida são geralmente dadas pelo mercado e a sua modificação requer investimentos em operações unitárias (tais como cominuição, homogeneização e tratamento térmico). Portanto, as modificações mais imediatas, dentro de certos limites, podem ser executadas no perfil térmico de sinterização, expresso pela evolução da temperatura ao longo do tempo. Para tanto, o método da Curva Mestre de Sinterização permite extrapolar os resultados de dilatométrica a ciclos térmicos diferentes daqueles usados em laboratório (SU; JOHNSON, 1996).

A base teórica do método reside na análise feita por seus autores, Su e Johnson (1996) da vasta literatura publicada sobre modelos de sinterização. Tais modelos, como por exemplo de Trümmel e Thomma (1967), foram desenvolvidos em condições experimentais bastante restritas, usando pós com partículas esféricas de diâmetro monodisperso ou fios perfeitamente cilíndricos com materiais de alta pureza⁵⁸. Embora suas conclusões não possam ser imediatamente extrapoladas para pós com ampla distribuição granulométrica e de pureza comercial, a influência qualitativa das características do material a verde se mostrou aplicável a casos industriais. Assim, baseados nestes modelos, Su & Johnson adotaram como equação descritiva do adensamento do material durante a sinterização a seguinte expressão:

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{k_B T} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_b \delta D_b}{G^4} \right) \quad (9)$$

onde t é o tempo; L é o comprimento linear do corpo sendo sinterizado; γ é a tensão superficial; k_B é a constante de Boltzman; T é a temperatura; Ω é o volume atômico da espécie em difusão; Γ é uma função relacionada à força motriz, distância média de difusão, aos fatores geométricos do corpo a verde e ao mecanismo de adensamento, se por difusão volumétrica ou por contorno de grão; G é o diâmetro médio do grão no instante t ; D_v e D_b são os coeficientes de difusão volumétrica e por contorno de grão, respectivamente; e δ é a largura do contorno de grão. Para materiais isotrópicos, a taxa de adensamento relativo pode ser relacionada à taxa de contração linear relativa (SU; JOHNSON, 1996):

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{d\rho}{3\rho dt}$$

Assim, a equação 2.9 pode ser simplificada para:

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega(\Gamma(\rho))D_o}{k_B T(G(\rho))^n} \text{Exp}\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (10)$$

onde D_o é o coeficiente de difusão na temperatura inicial (volumétrico ou de contorno de grão, dependendo do mecanismo dominante); Q é a energia aparente de sinterização; R é a constante universal dos gases; e n é um fator exponencial

igual a 3 ou 4, se o mecanismo dominante for difusão volumétrica ou por contorno de grão, respectivamente. A equação 10 pode ser rearranjada, conforme:

$$\frac{k_B}{\gamma\Omega D_o} \int_{\rho_o}^{\rho} \frac{[G(\rho)]^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (11)$$

O integrando do lado direito da equação 11 depende apenas da temperatura e da energia de ativação, enquanto que todas as variáveis associadas às características físico-químicas e microestruturais do material estão agrupadas no lado esquerdo. Definindo os termos $\Phi(\rho)$ e $\Theta(t, T(t))$ como:

$$\Phi(\rho) = \frac{k_B}{\gamma\Omega D_o} \int_{\rho_o}^{\rho} \frac{[G(\rho)]^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho \quad \text{e}$$

$$\Theta(t, T(t)) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (12)$$

A relação entre $\Phi(\rho)$ e ρ é definida como a Curva Mestre de Sinterização. Como $\Phi(\rho) \equiv \Theta(t, T(t))$, basta calcular $\Theta(t, T(t))$, que é função do ciclo térmico de sinterização, e relacioná-lo à massa específica, ou densidade relativa, para construir a curva. Ela permitirá escolher um ciclo térmico adequado, dada uma densidade desejada.

Su & Johnson exemplificaram a aplicação do método com a sinterização de alumina utilizando várias taxas de aquecimento, conforme mostra a figura 4.5.

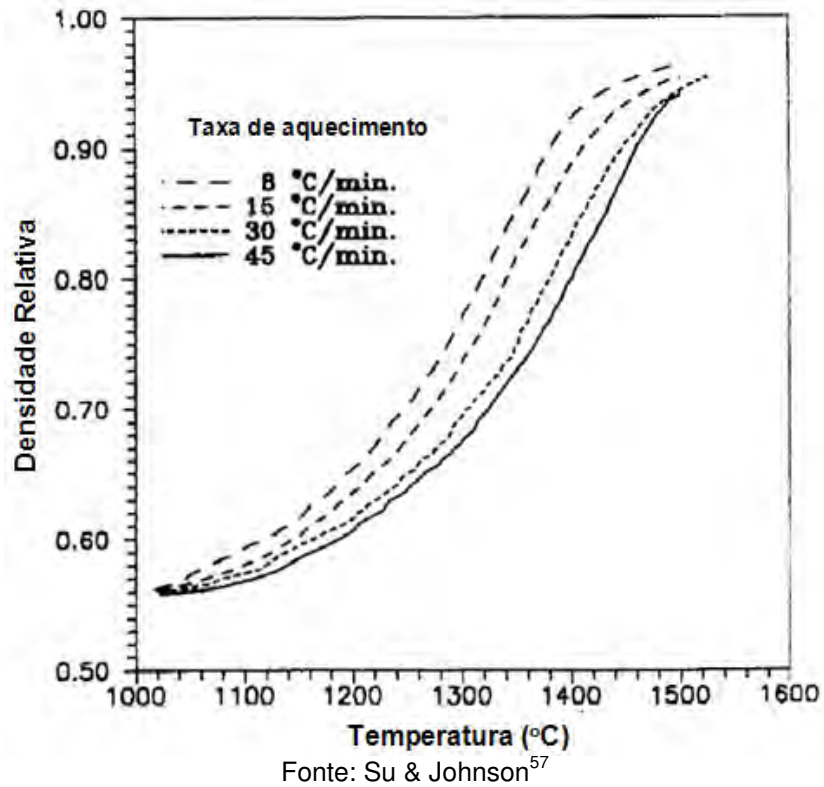
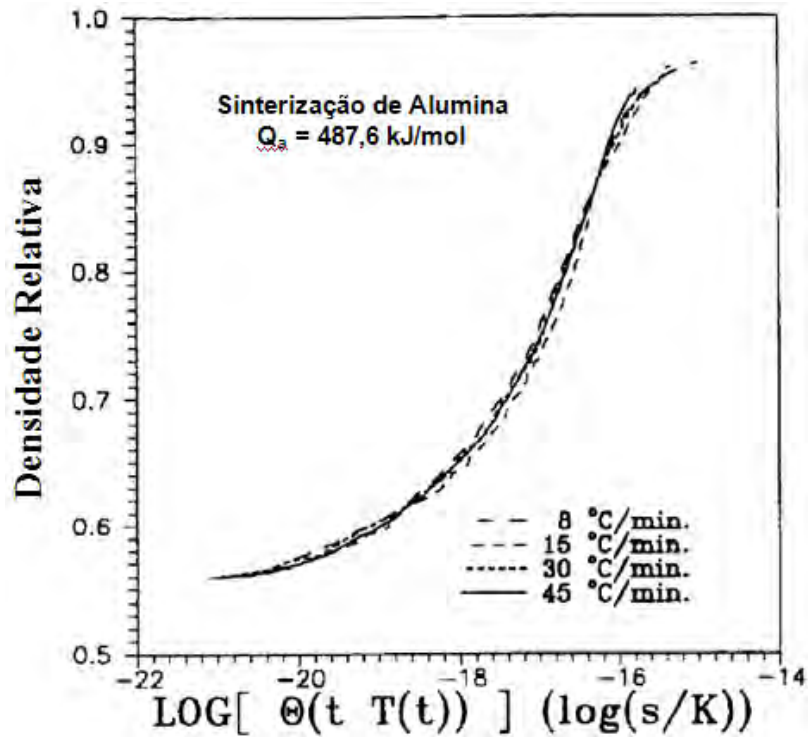


Figura 4.5- Curvas de sinterização para alumina obtidas por dilatometria.

As Curvas Mestre de Sinterização apresentadas na Figura 4.6 foram construídas a partir dos ensaios de dilatometria retratados na Figura 4.5. O valor da energia de ativação adotado para o cálculo das curvas foi obtido em referência, sendo o valor $487,6 \text{ kJmol}^{-1}$. Su & Johnson recomendam o cálculo de uma Curva Mestre média, fruto da ponderação das curvas obtidas para várias taxas.



Fonte: Su & Johnson⁵⁷

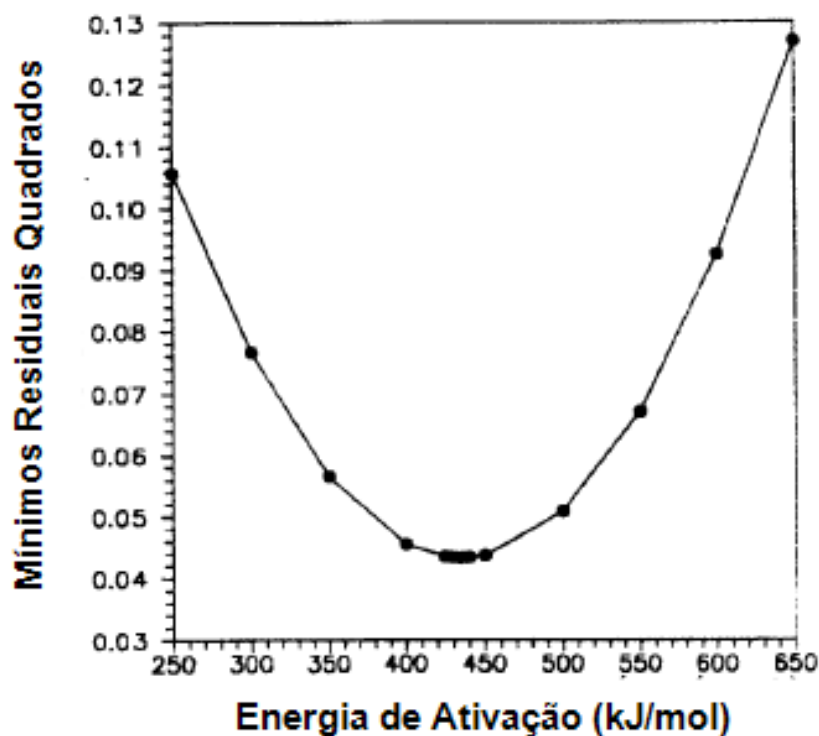
Figura 4.6- Curva Mestre de Sinterização para alumina.

A partir da Curva Mestre de Sinterização é possível prever resultados de adensamento para diferentes materiais sendo esses resultados independentes do histórico térmico.

Como ferramenta adicional provida pelo método, é possível refinar a energia de ativação aparente do processo. Partindo de um valor de energia de ativação estimado, as Curvas Mestre para as diferentes taxas de aquecimento serão calculadas pela equação 12. Se a energia de ativação estiver adequada, as CMS serão sobrepostas, formando uma única curva. Uma curva média será determinada e a convergência desta será quantificada através da soma dos resíduos quadrados dos pontos das curvas de partida em relação à curva média. O mínimo residual quadrado, ou seja, a soma dos resíduos quadrados dividido pelo número total de pontos da curva, será relacionado a energia de ativação usada. O procedimento deve ser repetido utilizando vários valores de energia de ativação, sendo levantado

um gráfico de mínimo residual quadrado em função da energia de ativação. O valor adequado de energia de ativação será dado pelo menor valor de mínimo residual quadrado.

Su e Johnson (1996), exemplificaram este cálculo com os dados de sinterização da alumina, reproduzidos nas Figuras 4.5 e 4.6, apresentado na figura 4.7, obtendo 440 kJmol^{-1} . Este valor está muito próximo de valor reportado na literatura (448 kJmol^{-1}).

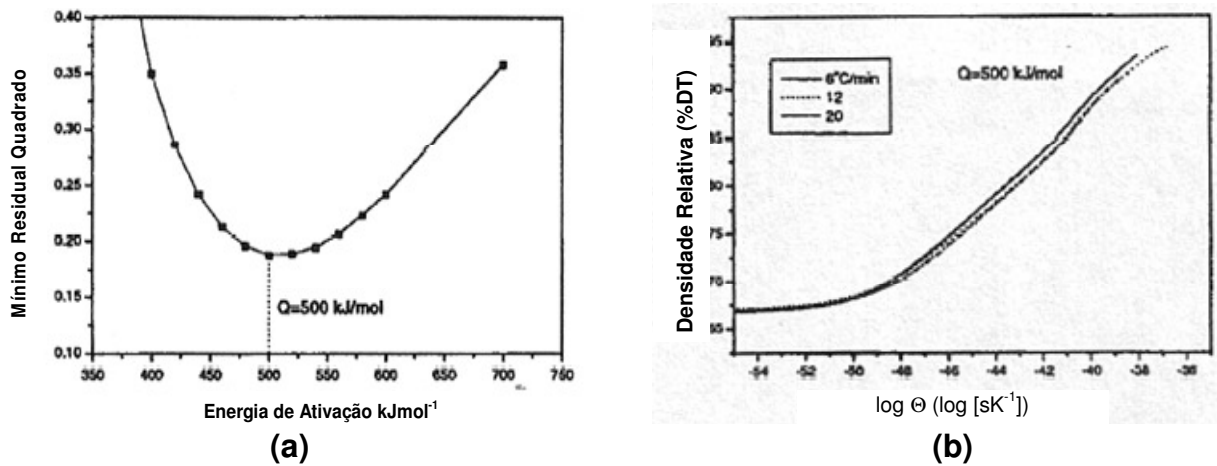


Fonte: Su e Johnson (1996)

Figura 4.9- Determinação da energia de ativação aparente para alumina.

Resultados de modelos experimentais podem ser encontrados na literatura, indicando ampla aplicação da Curva Mestre de Sinterização. O adensamento de amostras de combustível nuclear de óxido de tório contendo 3% de U_3O_8 foi analisado pela Curva Mestre de Sinterização, partindo de densidade a verde de 63% da densidade teórica (KUTTY et al., 2003). As sinterizações foram feitas em dilatômetro com taxas de 2, 12 e $20^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo ar o gás utilizado com

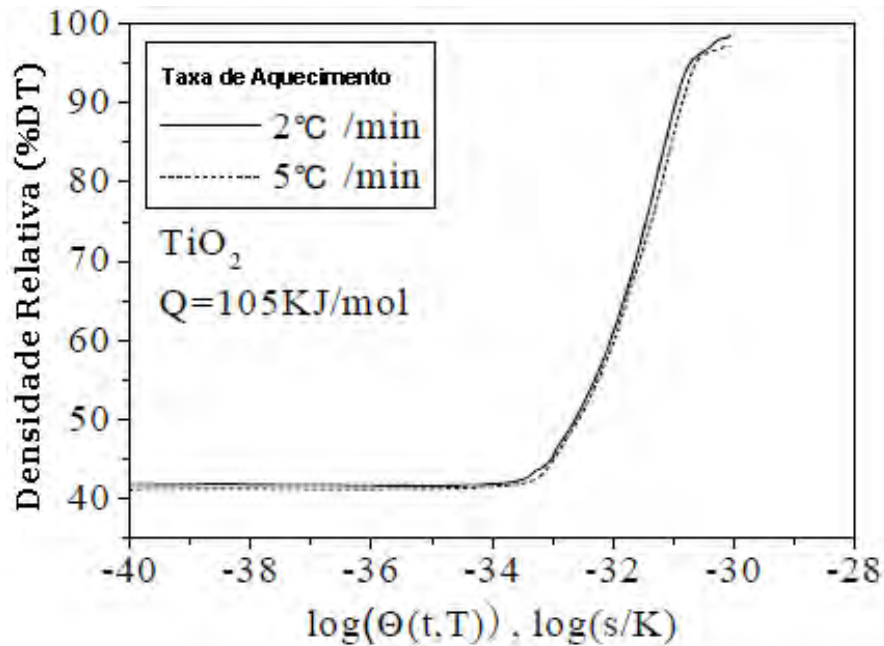
vazão de 18 litros por hora. Aplicando a relação $\Phi(\rho) \equiv \Theta(t, T(t))$ e utilizando diferentes valores de energia de ativação, foi possível determinar a convergência das curvas em torno de 500kJ/mol, figura 4.8a. As Curvas Mestre de Sinterização foram então levantadas utilizando esta última energia de ativação, figura 4.8b.



Fonte: Kutty et al., (2003)

Figura 4.8 – (a) Determinação da energia de ativação para ThO₂.3%U₃O₈. (b) Curvas Mestre de Sinterização levantadas com Q=500kJmol⁻¹.

O óxido de titânio (TiO₂) foi estudado através de ensaios dilatométricos adotando taxas de aquecimento de 2 e 5°C/min até a temperatura de 1200°C ao ar (D. Li et al., (2007). Todas as amostras partiram da mesma densidade a verde. A energia de ativação foi determinada conforme descrito acima e o valor obtido foi 105kJmol⁻¹. A Curva Mestre de Sinterização obtida é apresentada na figura 4.9.



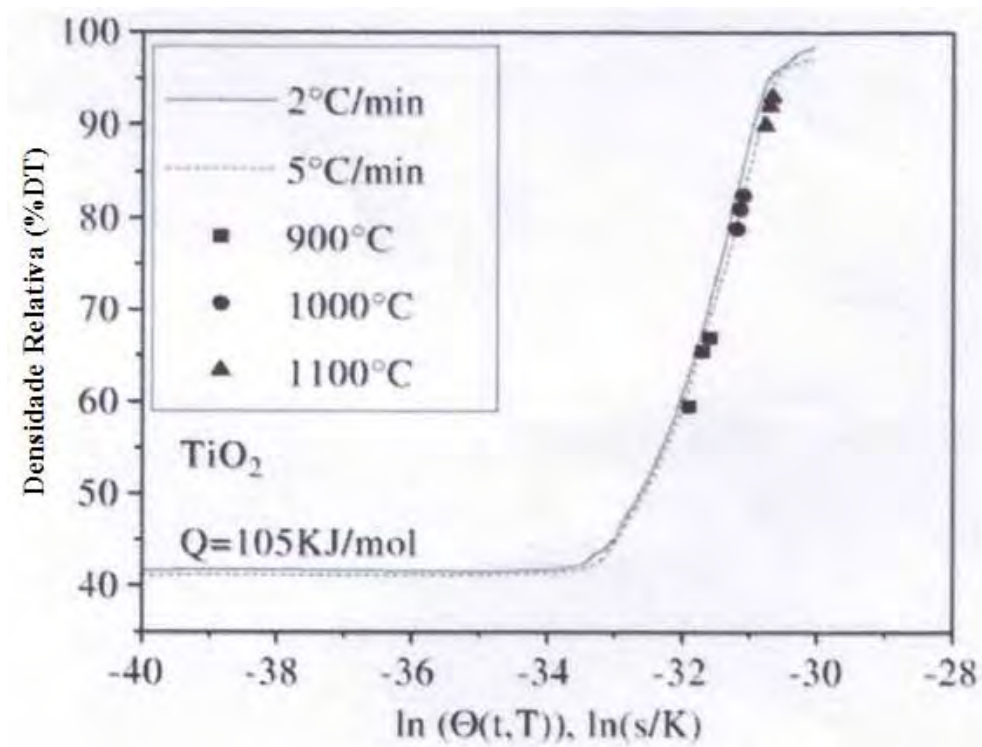
Fonte: D. Li et al., (2007)

Figura 4.9 – Curva Mestre de Sinterização obtida para TiO_2

A validação da Curva Mestre de Sinterização foi feita para avaliar a capacidade desta em prever o adensamento do material independentemente do ciclo térmico. Para tanto, foram produzidas amostras do mesmo material para novos ensaios de dilatometria. Neste caso, diferentes densidades a verde foram adotadas, contrariamente ao definido por Su e Johnson (1996).

As pastilhas de TiO_2 para validação foram sinterizadas em três condições: 900°C por 4 horas, 1000°C por 3 horas e 1100°C por 2 horas. Todos os ensaios foram feitos com taxa de aquecimento de 10°C/min. A densidade foi calculada pelo método de Arquimedes.

As densidades determinadas para as amostras de validação foram comparadas as levantadas na Curva Mestre de Sinterização como indicado na figura 4.10 e a validade pôde ser comprovada uma vez que houve concordância com dos valores obtidos para amostras de validação.



Fonte: D. Li et al., (2007)

Figura 4.10 – Validação da Curva Mestre para o TiO_2 . Valores de densidade compatíveis com a CMS.

Entretanto, diversos aspectos devem ser considerados em relação a Curva Mestre de Sinterização. Esta deve ser aplicada somente a compactados provenientes do mesmo pó e obtidos pelo mesmo processamento. Materiais de partida diferentes podem afetar o comportamento de sinterização (SU; JOHNSON, 1996).

Também deve ser considerada a evolução da microestrutura, que supostamente deverá depender somente da densidade a verde, ou seja, da densidade do compactado antes da sinterização e do processamento deste (POUCLY; MACA, 2009).

Os mecanismos de difusão dominantes devem ser também considerados para o desenvolvimento da CMS. A difusão de superfície é predominante nos

primeiros estágios de sinterização e em particular a baixas temperaturas, sendo que este mecanismo inibe a sinterização. O crescimento exagerado de grão, por sua vez, leva a não convergência dos pontos da CMS devendo ser descartados (Su; JOHNSON 1996).

Neste trabalho a Curva Mestre de Sinterização será levantada para pastilhas de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas a 2023 K (1750°C) por 60 minutos, com taxas de aquecimento de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 30 e 45 Kmin^{-1} sob atmosfera de hidrogênio.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta informações referentes aos materiais e as técnicas utilizadas para caracterizar os pós de partida e as pastilhas obtidas. Os equipamentos utilizados e os princípios básicos das técnicas também serão discutidos.

Foram produzidas pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ com concentração fixa de 7% em peso de Gd_2O_3 . Tal concentração foi adotada com base em especificação para produção de pastilhas combustíveis de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ para os reatores nucleares brasileiros de Angra I e Angra II. Foi adotado o processo de produção de mistura mecânica de pós, sendo a sequência do processamento apresentada no fluxograma da figura 5.1.

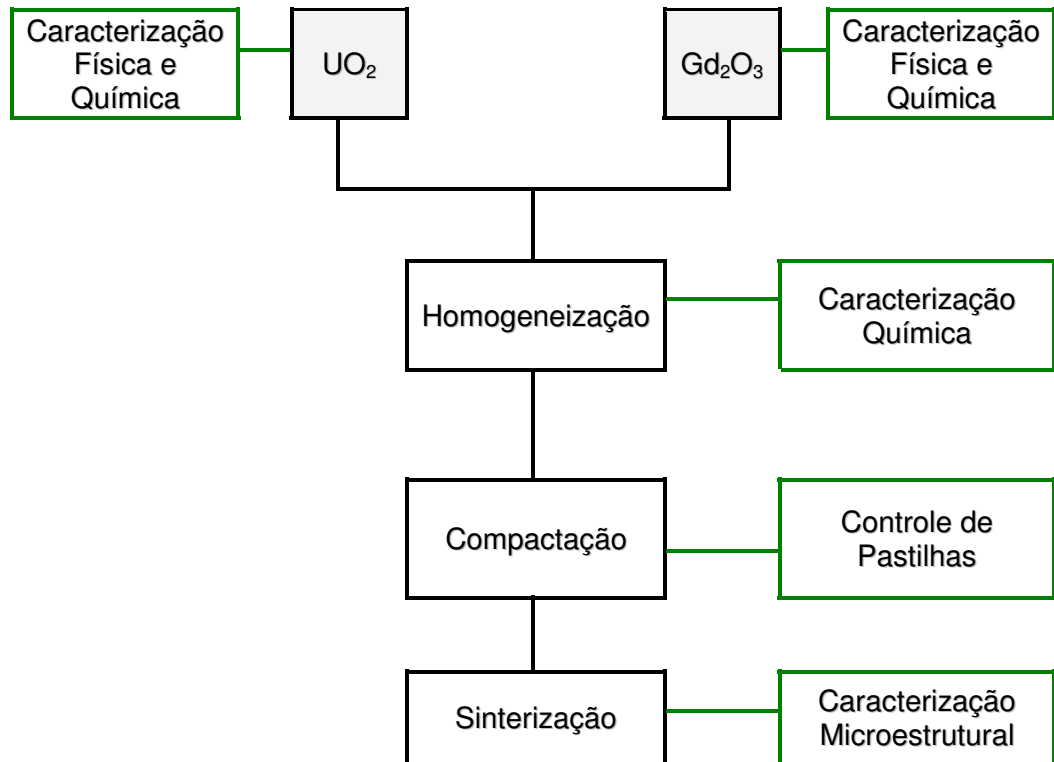


Figura 5.1 - Fluxograma do processo de obtenção de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ via mistura de pós.

5.1. Materiais Utilizados

Para fabricação das pastilhas foi utilizado pó de dióxido de urânio (UO_2) fornecido pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB), identificado como LH002-BN6. O pó de UO_2 foi obtido pela redução direta do TCAU - tricarbonato de amônio e urânio. O TCAU foi produzido por reação do hexafluoreto de urânio (UF_6) em um reator de precipitação, com amônia (NH_3) e dióxido de carbono (CO_2), em meio aquoso.

Para a obtenção do UO_2 , o pó de TCAU foi reduzido em forno de leito fluidizado com atmosfera de redução composta de uma mistura de H_2 /vapor d'água superaquecido. O forno de redução é composto por duas zonas, sendo que na primeira ocorre a redução a uma temperatura de 923 K bem como a pirohidrólise. Na

segunda zona é feito o resfriamento do material, já na forma de UO_2 . Este produto é então passivado por 2 horas, uma vez que ao ser reduzido é geralmente instável, sendo necessária a sua estabilização por oxidação parcial através de injeção inicial de 5% de ar e 95% de nitrogênio. Esta relação de ar e N_2 vai sendo alterada até que na etapa final de passivação somente ar é inserido. O pó de óxido de gadolínio identificado como Gd_2O_3 INB-1/3, também foi fornecido pela INB.

Na etapa de preparação da mistura foi adicionado estearato de zinco, ($\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2$) adquirido no mercado nacional. O estearato de zinco é composto de éster de ácidos graxos e tem a função de lubrificante na etapa de compactação, diminuindo o atrito entre as partículas do pó e também na parede da matriz. Este material funde a aproximadamente a 395 K e é eliminado da pastilha na etapa de sinterização a aproximadamente 773 K.

5.2. Caracterização da Matéria Prima

5.2.1. Análise Química

Basicamente todas as atividades de caracterização foram executadas visando o máximo controle do processo, utilizando a infra-estrutura existente e considerando que os materiais utilizados como combustíveis nucleares devem ter suas características e propriedades muito bem investigadas para garantir o desempenho sob irradiação, sob o ponto de vista de rendimento e de segurança.

Determinações analíticas foram realizadas utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Acoplado (ICP-OES) – (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) no espectrômetro marca Spectro e modelo Spectroflame.

A técnica se baseia na formação de um plasma de argônio em uma fonte de plasma indutivamente acoplado, chamada usualmente de tocha, com uma parte envolta por uma bobina de indução de radiofrequência. Os íons de argônio formados no plasma podem absorver energia para manter um nível de temperatura que possibilita a sustentação do plasma por ionizações adicionais. Átomos de uma amostra são excitados através da tocha de plasma e as energias dos fótons característicos são detectadas.

A preparação da amostra envolve a diluição em meio ácido e através de um sistema composto por uma bomba peristáltica e uma câmara de nebulização onde há a injeção da amostra na tocha de plasma. Detectores permitem a determinação das emissões para cada faixa de comprimento de onda, e de suas intensidades. Os valores são determinados através da comparação com padrões. O limite de quantificação é da ordem de ppm a ppb (TAYLOR, 1994).

Determinação de Umidade

A determinação do teor de umidade do pó de Gd_2O_3 foi realizada por titulação direta, realizada em um equipamento marca Karl Fisher. A técnica de determinação de umidade por titulação direta baseia-se na titulação da água presente na amostra com uma mistura de iodo, dióxido de enxofre e piridina em

metanol. Esta técnica permite a utilização de amostras sólidas granuladas e apresenta resultados com precisão de décimos de porcentagem (SCHOLZ, 2005).

Determinação de Carbono, Enxofre e Nitrogênio

A determinação de carbono, enxofre e nitrogênio no pó de UO_2 foi realizada pela técnica de por combustão direta, em equipamentos marca LECO, modelo CS-444 para o carbono e o enxofre e modelo TC 600 para o nitrogênio. A técnica se baseia na determinação dos teores de carbono, enxofre e nitrogênio através da combustão da amostra e posterior medição dos gases liberados (dióxido de carbono e dióxido de enxofre e nitrogênio) através de uma célula de infravermelho. A sensibilidade analítica permite a determinação destes elementos com precisão de porcentagem em peso (LECO Corporation, 1990).

Relação O/U

A relação estequiométrica urânio/oxigênio (O/U) do pó de UO_2 foi determinada por polarografia. Esta técnica é um caso particular da voltametria, sendo que um eletrodo gotejante de mercúrio é utilizado como eletrodo indicador. A polarografia trata de reações de redução ou oxidação envolvendo transferência de elétrons entre o eletrodo da célula eletrolítica e as espécies em solução. Essas reações geram uma corrente que varia com o potencial aplicado. A amostra contendo urânio é dissolvida em meio não oxidante, sendo determinado o teor de U^{+6} . Em seguida, a amostra é levada a oxidação completa do urânio, sendo possível

a determinação do urânio total. O teor de U^{+4} é obtido pela diferença entre U total e U^{+6} .

Análise de Fluoretos e Cloretos

Para a análise de fluoretos e cloretos nos pós de UO_2 e Gd_2O_3 foi utilizada a técnica de Cromatografia de Íons. O método consiste na separação de íons que é obtida quando os componentes da amostra são carregados pela fase móvel, ou efluente. Os íons migram e interagem com a fase estacionária. A velocidade de migração de um dado componente é função do equilíbrio de distribuição da amostra entre fases móvel e estacionária. Os componentes que tiverem maior afinidade com a fase estacionária migrarão mais lentamente comparados aos de maior afinidade com a fase móvel. Portanto, a separação resulta de diferentes velocidades de migração como consequência do equilíbrio de distribuição. Os sinais de condutividade gerados na separação de cada íon são detectados por um detector de condutividade.

Pastilhas fragmentadas de $UO_2.Gd_2O_3$ são pirohidrolizadas diretamente em fluxo de oxigênio com vapor. O material pirohidrolizado é absorvido em um balão volumétrico de 100 mL com 30 mL de uma solução alcalina. Após completar-se o volume analiticamente para 100 mL, o material é injetado no cromatógrafo.

5.2.2. Identificação das Fases Presentes

A identificação das fases presentes nos pós foi realizada utilizando-se a técnica de difratometria de raios X. A faixa de comprimento de onda utilizada em difração de raios-X é de 0,3 a 2,5Å. Elétrons de energia na faixa de 50kV são acelerados na direção de um alvo de metal e a desaceleração neste alvo produz radiação X. Grande parte da energia do feixe de elétron é perdida por calor, que é dissipado através de refrigeração do tubo que envolve o alvo. Uma pequena parte do feixe de elétrons colide com os elétrons dos átomos do alvo. Essas colisões levam à emissão de elétrons dos seus orbitais fazendo com que os átomos passem a um estado de alta energia de excitação. Elétrons de outros orbitais entram no orbital vacante, liberando energia. Essas transições eletrônicas são quantizadas, sendo portanto a radiação emitida com comprimento de onda específico. Os raios-X emitidos do alvo possuem comprimentos de onda específicos, com picos intensos conforme publicação na American Society for Metals (1996).

Um material cristalino consiste de um arranjo periódico tridimensional de átomos no espaço. Uma célula unitária possui todas as propriedades de um cristal como um todo, sendo que dentro dessa célula unitária o arranjo de átomos depende dos tipos de átomos, da natureza de suas ligações e de suas formas de minimizar a energia livre através de alto grau de organização levando a certo grau de simetria geométrica. As formas das células unitárias refletem essa simetria e o empacotamento delas forma o cristal. Em uma rede cristalina os átomos atuam como centros espalhadores para os raios-X, uma vez que os átomos são

regularmente espaçados a distâncias da ordem de 10^{-10}m que é a mesma ordem de grandeza da radiação X (CULLITY, 1967).

Considerando um cristal cúbico formado por átomos de apenas um tipo posicionados em cada vértice da estrutura cristalina, figura 5.2, é definida uma série de conjuntos de planos paralelos igualmente espaçados, que definem a estrutura cúbica, indicados por linhas contínuas, e um conjunto de planos paralelos, indicados por linhas pontilhadas, dentre os muitos outros possíveis.

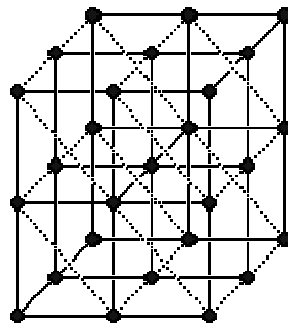


Figura 5.2 - Estrutura cristalina cúbica.

A figura 5.3 mostra um corte de um cristal, cujos átomos estão arranjados em um conjunto de planos paralelos A, B e C perpendiculares ao plano do desenho, espaçados de uma distância d' e um feixe de raios-X paralelo e monocromático de comprimento de onda λ incidindo neste cristal a um ângulo θ , medido entre o raio incidente e o plano cristalino.

O feixe difratado é composto de um número grande de raios espalhados que se reforçam mutuamente. As posições dos máximos podem ser determinadas considerando-se que os raios-X sejam refletidos pelos planos cristalinos do cristal.

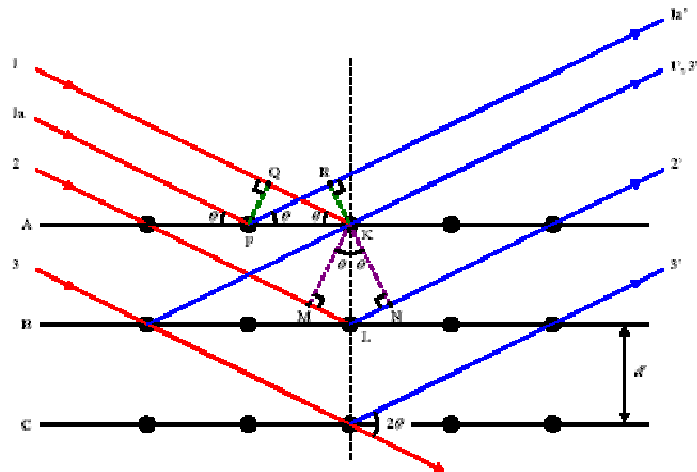


Figura 5.3 - Difração de raios X por um cristal genérico.

A diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 1a e os raios espalhados 1' e 1a' é dada

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (13)$$

Isto significa que se os raios incidentes em um plano cristalino estão em fase, os raios espalhados também estão em fase. A diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 2 e os raios espalhados 1' e 2' é dada por:

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta = 2 d' \sin \theta \quad (14)$$

Para que a diferença de fase entre estes raios seja nula a diferença de caminho dada pela equação 14 deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda:

$$n\lambda = 2 d' \sin \theta \quad (15)$$

A equação 15 é conhecida por lei de Bragg. A difração de qualquer ordem pode ser considerada como a difração de primeira ordem de um conjunto de planos espaçados de $1/n$ do espaçamento original. Fazendo $d=d'/n$ podemos escrever a lei de Bragg como:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (16)$$

Por este método, somente ocorre reflexão (interferência construtiva) se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ .

O método de difração de raios X é utilizado para o estudo de materiais sólidos. Em um difratômetro de raios-X com geometria de Bragg-Bretano um feixe de raios-X, colimado e monocromático, proveniente de uma fonte incide sobre a amostra. Os raios-X são difratados pelos planos cristalinos da amostra e coletados por um detector. Os ângulos nos quais os raios-X são espalhados são característicos da estrutura e a intensidade da radiação espalhada é relacionada à composição atômica e ao empacotamento atômico dos planos.

A análise das fases presentes foi realizada em um equipamento Shimadzu, modelo XRD6000 com tubo de cobre cujo comprimento de onda é $1,54178 \text{ \AA}$. As condições de análise adotadas foram: 40 kV, 40 mA, velocidade de 1°min^{-1} ($0,02^\circ$ a cada 1,2 segundos). As fendas utilizadas foram: divergência e espalhamento de 1° e fenda receptora de 0,3 mm.

As fases foram analisadas através de comparação com banco de dados do *ICDD – International Center for Diffraction Data*. Neste banco de dados são disponíveis informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas dos compostos.

5.2.3. Caracterização Física dos Pós

Área de Superfície Específica

A técnica de adsorção gasosa BET (Brunnauer, Emmett e Teller) foi empregada para a determinação da área de superfície específica dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 . Para tanto, foi utilizado equipamento da Marca Quantachrome, modelo AUTOSORB-1.

A área de superfície específica de um pó (adsorbente) pode ser obtida pela determinação do peso W do vapor adsorvido (adsorbato) em função da pressão de vapor P a temperatura constante. Brunauer, Emmett e Teller modelaram o equilíbrio entre o vapor e o adsorbato, resultando na equação de BET (GERMAN, 1991):

$$\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (17)$$

Sendo: W – peso do adsorbato;

W_m – peso de uma monocamada de vapor adsorvido;

C – constante de BET (considerando o nitrogênio como adsorbato, a maioria dos adsorbentes ficam na faixa entre 50 e 300) e

P/P_0 – pressão relativa

A área de superfície total é dada por:

$$S = \frac{W_m \cdot N_A \cdot A}{M} \quad (18)$$

onde: N_A – número de Avogadro;

A – área de secção transversal de uma molécula do adsorbato;

M – peso molecular do adsorbato.

Para valores relativamente altos da constante C , a área total é dada aproximadamente por (GERMAN, 1991):

$$S = W \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \frac{N_A}{M} A \quad (19)$$

Os pós de UO_2 e Gd_2O_3 foram amostrados a partir de lotes homogeneizados e secos por uma hora a 373 K antes do início dos procedimentos analíticos.

Distribuição Granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica e tamanho médio das partículas foi realizada pela técnica de difração de raios laser, em um granulômetro da marca Cilas, modelo 1064. A luz coerente proveniente de um laser de baixa energia emitindo um comprimento de onda de 830 nm atravessa um tanque contendo a amostra a ser analisada em suspensão em um líquido apropriado. As partículas desta suspensão em movimento causam uma descontinuidade do fluxo e são detectadas pela luz incidente resultando em difração do feixe. Esta técnica se baseia no princípio que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Para a realização das análises pela técnica de difração de raios laser, as amostras foram dispersas por ultra som em meio líquido. O líquido

utilizado foi a água desmineralizada e no caso da gadolínia foi usado hexametáfosfato como dispersante.

Densidade Solta e Escoabilidade

A densidade solta e a escoabilidade do pó de UO_2 foram determinadas em um dispositivo próprio. O ensaio de escoabilidade foi realizado utilizando-se amostras de $50 \pm 0,1$ g, que dispostas em um funil metálico com orifício de 1,5 mm de diâmetro, fluíram para um copo metálico com volume útil de $24,37 \pm 0,01$ mL em um determinado tempo. A amostra escoada para o copo metálico foi pesada, determinando-se a densidade aparente da massa de compactação.

Morfologia e Teor de Gd_2O_3 nas Pastilhas

A morfologia das partículas dos pós cerâmicos foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca Philips, modelo XL 30, utilizando-se elétrons secundários.

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

Todos os elétrons emitidos pela zona aquecida do filamento passam por este ponto, que constitui a fonte emissora de todo sistema óptico eletrônico. A fonte de elétrons ou ponto de cruzamento é aumentada por lentes eletrônicas denominadas condensadoras e objetivas que focalizam o feixe de elétrons sobre a amostra. Quando o feixe incide sobre a superfície da amostra, ocorrem diversos tipos de interação com os átomos, levando a uma dispersão dos elétrons do feixe primário dentro de certo volume.

Os elétrons secundários são produzidos em todo o volume excitado da amostra e possuem energias baixas, entre 10 e 50 eV, favorecendo a recombinação total com átomos da amostra ao atravessar distâncias da ordem de 200 nm. Conseqüentemente, somente a porção do volume de excitação próxima à superfície contribui para a emissão de elétrons secundários que podem chegar ao detector.

Foram utilizadas imagens de elétrons retroespalhados para verificação da existência de heterogeneidades nas pastilhas sinterizadas. Os elétrons retroespalhados são provenientes do total do volume de excitação devido suas altas energias, aproximadamente 10kV para feixe incidente de 20kV. Efeito análogo ocorre para raios-X característicos que são emitidos em todos os pontos do volume de excitação (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1996).

Imagens de elétrons secundários e retroespalhados também foram usadas para observar as superfícies das amostras após o polimento e após o ataque térmico para observação e registro. A análise semi quantitativa do teor Gd_2O_3 nas pastilhas de $UO_2.7\%Gd_2O_3$ foi realizada por análise por energia dispersiva de raios-X (EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Esta técnica se baseia na interação do feixe de elétrons com os átomos da amostra causar transições nas camadas eletrônicas, resultando na emissão de raios-X característico do material.

5.3. Preparação e Caracterização da Mistura dos Pós.

A preparação da mistura dos pós de UO_2 e de Gd_2O_3 consistiu basicamente de três etapas básicas: (a) secagem do pó de Gd_2O_3 , (b) pesagem das massas de UO_2 e Gd_2O_3 na proporção de 93:7 e de 0,2% estearato de zinco (c) homogeneização dos pós em via seca.

A secagem do pó de gadolínia foi realizada a 393 K por 2 h em estufa a vácuo, marca Linderberg Blue-M, modelo V0914C. Para a pesagem dos pós foi utilizada uma balança analítica marca Mettler, modelo AT261 Delta Range, com capacidade de 200 g.

A homogeneização dos pós foi realizada introduzindo-os em um frasco de aço inoxidável com tela central também em aço inoxidável, cuja função é quebrar o máximo possível os aglomerados. O frasco contendo os pós foi colocado no homogeneizador tipo turbula marca: Wab Turbula, modelo: T2F NR011040, com uma rotação de 46 rpm por 1 hora. Após o tempo de mistura foram retiradas 3 amostras para verificação da homogeneidade pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Acoplado (ICP-OES).

5.4. Compactação

A compactação é um processo de adensamento de partículas através da aplicação de pressão, produzindo um corpo coeso com forma e microestrutura particulares. Quando a pressão é aplicada, inicialmente é transmitida através do pó, ou compactado, através do contato entre os grânulos. A taxa de adensamento inicial é alta, mas cai acentuadamente à medida que as partículas são compactadas. A densidade final do compactado é menor que a máxima fração de empacotamento das partículas, uma vez que as forças de atrito nos contatos entre partículas retardam o deslizamento entre estas últimas (MICHELL, 2004).

Para a realização dos ensaios de dilatométrica foram fabricados corpos cilíndricos, usualmente denominados “pastilhas a verde”, de diâmetro $10,92 \pm 0,01$ mm, altura de $12,40 \pm 0,12$ mm e massa $6,2201 \pm 0,012$ g.

A compactação das pastilhas, partindo da mistura de UO_2 e Gd_2O_3 , foi realizada em uma prensa marca FAREX, modelo PHR4C-06, a 400 MPa.

Durante o controle das pastilhas obtidas na compactação foram avaliados aspectos de resistência mecânica e defeitos superficiais, tais como: lascas e trincas. As densidades a verde foram determinadas pelo método geométrico, sendo utilizados micrômetros marca Mitutoyo e balança analítica marca Mettler, modelo AT261 Delta Range. A integridade física dos corpos de provas foi avaliada por estereoscopia óptica utilizando-se um equipamento marca Leica, modelo MZ6.

5.5 Dilatometria

A dilatometria é a técnica na qual as variações dimensionais de uma amostra são medidas *in situ*, quando submetida a um programa de temperatura controlada e uma atmosfera específica. A medida de expansão térmica de uma amostra é feita com o acompanhamento da mudança de comprimento em determinada direção. A mudança do comprimento da amostra é proporcional ao comprimento inicial, sendo usualmente dada por $(l_T - l_0) / l_0$, onde l_T é o comprimento à temperatura T e l_0 é o comprimento em alguma temperatura padrão, geralmente a 293 K. A expansão térmica linear α , que é expressa por seu coeficiente é dada por (MENCZEL, 2008):

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad (20)$$

Sendo: Δl - variação da dimensão linear;

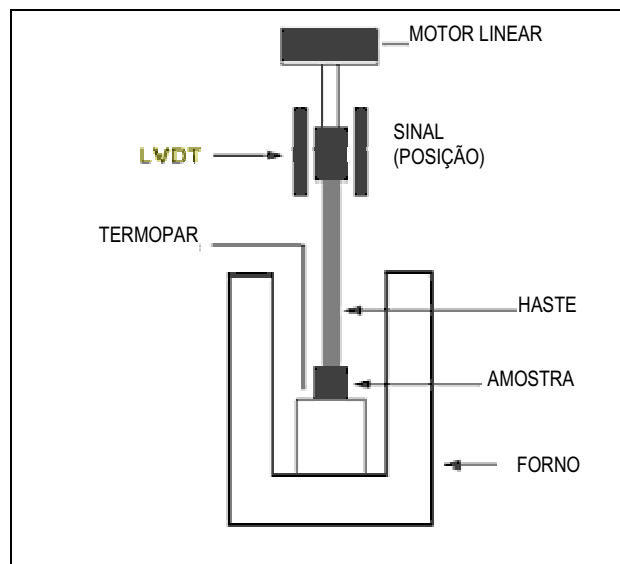
ΔT - variação de temperatura e

l_0 - dimensão inicial.

A unidade e a magnitude desta quantidade são expressas da seguinte forma: $\text{cm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ou, simplesmente, K^{-1} ou $^\circ\text{C}^{-1}$.

O equipamento utilizado na análise dilatométrica é constituído por um forno, um LVDT (Linear Voltage Differential Transformer) que é um transdutor para converter uma medida física em um sinal elétrico, um termopar, uma haste e um sistema de fluxo de gás. A figura 5.4 apresenta um desenho esquemático deste

instrumento. Ele é composto basicamente por uma cavidade cilíndrica envolta por uma série de indutores, onde um núcleo, ligado também à haste do dilatômetro tem livre movimentação (MENCZEL, 2008).



Fonte: Menczel, (2008)

Figura 5.4 – Desenho esquemático de um dilatômetro destacando os principais itens que constituem o sistema de medida.

A variação na dimensão da amostra provoca o deslocamento da haste, que está em contato com a amostra aplicando uma pequena pressão, sendo este deslocamento detectado pelo LVDT que irá converter essa mudança em uma diferença de potencial possibilitando alterações dimensionais da ordem de $0,1 \mu\text{m}$. A função da haste conectada ao LVDT é pressionar a amostra contra uma base, fazendo com que qualquer alteração dimensional seja acompanhada pelo sensor.

Para que não haja interferências na análise, o conjunto deve ser composto por materiais com alto ponto de fusão e baixo coeficiente de expansão térmica (MENCZEL, 2008). O conjunto utilizado nos ensaios é composto de haste, base e tubo carregador de alumina resinterizada. A amostra é posicionada sob a

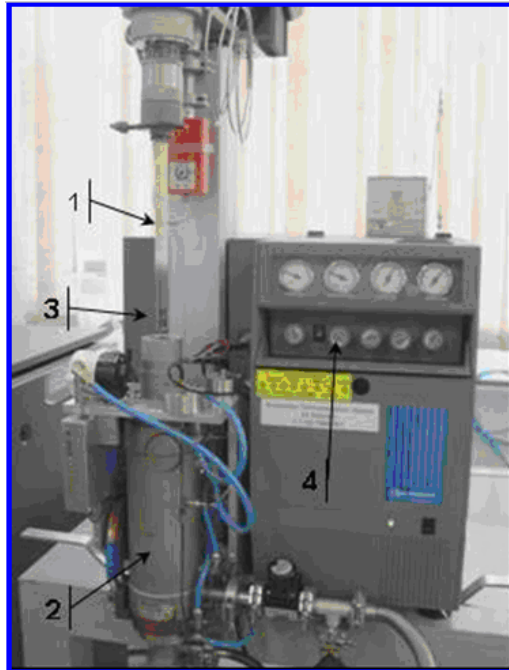
haste conforme mostrado na figura 5.5. Um disco de alumina resinterizada é colocado entre a amostra e a haste visando o alinhamento.



Figura 5.5 – Posicionamento da amostra sob a haste.

Antes das amostras serem colocadas no dilatômetro, são feitas medidas geométricas e pesagem para determinação da densidade a verde. Ao término dos ensaios o procedimento é repetido para verificação da densidade geométrica sinterizada. Na seqüência a densidade final é obtida pelo método de Arquimedes.

As pastilhas de $\text{UO}_2.7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ foram sinterizadas sob H_2 grau UP (99,999) com fluxo de 3 L/h, em dilatômetro vertical marca Setaram modelo Setsys 24, figura 5.6. Foi utilizada montagem e sonda de alumina, com termopar tipo W (W-Re), sendo a carga da sonda de 5g.



- 1 – Tubo carregador com haste
- 2 – Forno
- 3 – Região da amostra
- 4 – Botões de abertura de gases para análise

Figura 5.6 – Dilatômetro vertical utilizado para sinterização das amostras.

O aquecimento nos ensaios variou em função das taxas adotadas, sendo essas de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 30 e 45 Kmin^{-1} . As etapas de isoterma e arrefecimento foram iguais para todos os ensaios. A temperatura da isoterma foi de 2073 K (1750 °C) com um tempo de 60 minutos. A primeira etapa do arrefecimento foi feita com 10 Kmin^{-1} até atingir 1173 K e a partir dessa temperatura a taxa passou a 20 Kmin^{-1} até a temperatura ambiente. Durante o arrefecimento o gás hidrogênio foi substituído por argônio UP quando a temperatura de 1173 K era atingida.

5.5.1 Determinação da Densidade Sinterizada

Para a determinação da densidade geométrica das pastilhas sinterizadas, foi utilizado um micrômetro com precisão de três casas decimais da marca Mitutoyo

para a medição da altura e diâmetro das pastilhas e balança analítica para a medição de suas massas. As densidades dos corpos compactados foram calculadas pela relação entre a massa e o volume da pastilha.

No método hidrostático, pela aplicação do princípio de Arquimedes, calculado pela equação 3.9, utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,1 mg da marca Mettler Toledo Modelo AT261 Delta Range para a pesagem a seco (M_s), pesagem imersa (M_i) e pesagem a úmido (M_u). A pesagem a seco foi realizada após secagem das pastilhas a 393 K por 1 h em estufa a vácuo marca: Linderberg Blue-M, modelo; V0914C. A pesagem imersa foi realizada utilizando-se um dispositivo confeccionado em fio de aço inoxidável tipo AISI 304 com diâmetro de 0,3 mm e a pesagem a úmido foi realizada após a pesagem imersa e após a retirada do excesso de água com lenço de papel.

$$D = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{H_2O} \quad (21)$$

Onde: D - densidade do corpo de prova;

M_s – massa da pastilha a seco;

M_u – massa da pastilha úmida;

M_i – massa da pastilha imersa; e

ρ_{H_2O} - densidade da água na temperatura de ensaio.

Os resultados de densidade são expressos no sistema de unidades CGS (g/cm^3) ou como valores relativos à sua densidade teórica (% DT).

5.6 Medida de Tamanho de Grão

Para a medida de tamanho médio de grão foi feita inicialmente a preparação das amostras por técnicas ceramográficas convencionais, ou seja, corte, embutimento e polimento. Os contornos de grãos foram revelados através de ataque térmico a 1473 K por três horas sob atmosfera oxidante de CO₂, com fluxo aproximado de 3 L/h. O ataque térmico foi realizado em forno de passagem da Marca EDG, modelo 1700.

Após o ataque térmico as amostras foram observadas no microscópio óptico da marca LECO, modelo 500. As medidas foram realizadas através do programa de análise de imagem LECO IA32. A microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para obtenção de imagens de grãos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização da matéria prima e os resultados experimentais obtidos no processamento das pastilhas de urânia-gadólínia serão descritos nesse capítulo. A matéria prima utilizada nesse trabalho limita a realização de atividades experimentais às instituições nas quais existe licenciamento para manuseio de materiais nucleares. Portanto, as atividades experimentais foram executadas no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP).

O pó de UO_2 utilizado nos experimentos não possui o enriquecimento adequado para a utilização em reatores nucleares de potência, mas tal característica não impossibilita sua utilização para estudos.

O ^{235}U é o único material físsil que ocorre na natureza em quantidades significantes. O urânio natural consiste de 0,711% em peso de ^{235}U e aproximadamente 99,28% em peso de ^{238}U , sendo os outros isótopos constituintes negligenciáveis (BENEDICT; PIGFORD; LEVI, 1981). A composição isotópica do material utilizado neste trabalho foi informada pelo fornecedor como sendo de 0,2 por cento de ^{235}U . Este teor, confirmado por análise por Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry-ICP-MS), é

inferior ao encontrado na natureza e é usualmente chamado de urânio empobrecido ou “depletado”, do inglês *depleted*.

Apesar do combustível nuclear $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ possuir especificação rigorosa para sua fabricação, tanto no que se refere aos pós de partida, UO_2 e Gd_2O_3 , quanto ao produto final, os resultados obtidos neste trabalho não serão confrontados diretamente com esta especificação. Deve ser mencionado, porém, que em linhas gerais todos os resultados obtidos estão compatíveis com tal especificação.

6.1 Resultados da Caracterização Química e Física

Considerando que o conceito da Curva Mestre de Sinterização é aplicado a compactados provenientes de um mesmo pó, é necessário o conhecimento das características físicas e químicas deste. Além disso, o combustível nuclear é submetido a diversas mudanças quando ocorrem as fissões no núcleo do reator. Suas propriedades físicas e químicas são alteradas, sendo importante o controle de diversos parâmetros, tanto na matéria prima quanto nas pastilhas, antes destas serem introduzidas no núcleo do reator, visando desempenho durante irradiação, inclusive no que se refere à segurança.

6.1.1 Caracterização Química

A caracterização química dos materiais de partida deve ser realizada, pois a concentração de impurezas, o teor de urânio, a relação oxigênio/urânio (O/U), entre outros parâmetros, têm grande influência no combustível. Por exemplo, a presença de impurezas pode levar a formação de fases que podem acarretar em alterações no combustível ou mesmo nas varetas. Contaminações com elementos que possuam elevada seção de choque de absorção de nêutrons, quando não incorporados de forma programada e controlada, como no caso do combustível $\text{UO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$, comprometem o combustível.

A relação oxigênio/urânio quando fora de determinada faixa altera a condutividade térmica, a resistência mecânica, o módulo de elasticidade, a fluência e outras propriedades do combustível. O enriquecimento e o teor de urânio são determinados em função do projeto e variam em função deste.

As análises químicas para os pós de UO_2 e Gd_2O_3 foram realizadas considerando o produto final, ou seja, as pastilhas combustíveis $\text{UO}_2\text{.7\%Gd}_2\text{O}_3$, para o desenvolvimento deste trabalho.

A tabela 6.1 apresenta os resultados analíticos de teor de urânio, relação O/U, teor de carbono e flúor, impurezas gerais e umidade, obtidos para o pó de UO_2 .

Tabela 6.1 – Caracterização química do pó de UO₂ - LH002-BN06

| Teor de Urânio – ICP-OES | |
|---|------------------------------------|
| Elemento | LH002-BN06 |
| U | 88,58 ± 0,41 |
| <i>Resultado em % de massa com respectivo desvio padrão.</i> | |
| Estequiometria (O/U) - Polarografia | |
| O/U | 2,25±0,01 |
| <i>Resultado adimensional com respectivo desvio padrão</i> | |
| Teor de Gd – ICP-OES | |
| Gd | < 0,006 |
| <i>Resultado em µgGd/gU</i> | |
| Teor de Carbono e Fluoreto – Combustão Direta | |
| Elemento | UO₂ - LH002-BN06 |
| C | 74,04 ± 1,00 |
| Fluoreto | 15,27±0,01 |
| <i>Resultado em µg/gU com respectivos desvios padrão.</i> | |
| Impurezas gerais – ICP-OES | |
| Elemento | Teor |
| Al | < 0,025 |
| B | < 0,045 |
| Ca | 0,091 + 0,002 |
| Fe | 2,149 ± 0,038 |
| Ni | < 0,051 |
| Si | 4,177 ± 0,103 |
| <i>Resultados em µg/gU com seus respectivos desvios padrão</i> | |
| Umidade UO₂ - LH002-BN06 – Método Karl Fisher | |
| Teor (%) | 0,54±0,01 |
| <i>Resultado em % com respectivo desvio padrão</i> | |

Da mesma forma o pó de gadolína deve ser caracterizado para sua incorporação ao pó de UO_2 . Os resultados analíticos obtidos para o pó de gadolína são apresentados na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Caracterização química do pó de gadolína.

| Fluoreto e Cloreto – Cromatografia de Íons | |
|---|-------------|
| F ⁻ | 1,54±0,07 |
| Cl ⁻ | 19,57±0,24 |
| <i>Resultados em µg/g Gd com respectivos desvios padrão</i> | |
| Umidade Gd₂O₃ – Karl Fisher | |
| Teor | 0,47±0,2 |
| <i>Resultado em % com respectivo desvio padrão</i> | |
| Impurezas Gerais – ICP-OES | |
| Elemento | Teor |
| Boro | < 0,0056 |
| Silício | < 0,0091 |
| Cálcio | < 0,0244 |
| Fe | < 0,0089 |
| Ni | < 0,0200 |
| Cádmio | < 0,0050 |
| Tório | < 0,0051 |
| Samário | 27,4±1,9 |
| Európio | 15,8±3,7 |
| Térbio | < 0,0359 |
| Disprósio | 14,8±2,0 |
| Itérbio | < 0,0593 |
| <i>Resultados em µg/g Gd com respectivos desvios padrão</i> | |

6.1.2 Caracterização Física

Da mesma forma, a caracterização física fornece as fases presentes, assim como o conhecimento da morfologia, do tamanho e distribuição de tamanho de partículas e da área de superfície específica, sendo que todos estes parâmetros têm influência na sinterização do material.

Sendo a compactação o processo que define a densidade a verde do material, e sendo esta última um requisito importante para o levantamento da Curva Mestre de Sinterização, as características do pó, no que se refere a escoabilidade e a densidade solta devem ser determinadas. Estas características são relacionadas à morfologia e a distribuição do tamanho de partícula.

Os ensaios de dilatométrica foram realizados para estudo do comportamento de adensamento das pastilhas sinterizadas. Os dados obtidos foram trabalhados para serem utilizados na construção da Curva Mestre de Sinterização. As densidades sinterizadas foram obtidas utilizando o método geométrico e hidrostático.

As características microestruturais foram analisadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. A verificação da homogeneidade das pastilhas foi realizada através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva.

6.1.2.1 Determinação das Fases Presentes

A análise do difratograma do pó de dióxido de urânio, figura 6.1, identificou a fase UO_2 , sistema cúbico de face centrada (CFC) e a presença de U_3O_8 , sistema hexagonal, em concentração muito baixa. A análise dos difratogramas não indicou a presença de nenhum outro composto, resultado coerente com a caracterização química, uma vez que os teores de impurezas detectados nessa última foram abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios-X.

O pó de dióxido de urânio utilizado neste trabalho pertence a um lote de produção de pastilhas de UO_2 puro. O U_3O_8 é incorporado à massa como agente formador de poros com a função de controlar a densidade da pastilha de UO_2 sinterizada. A quantificação do teor de U_3O_8 foi feita pelo método Rietveld apresentando um teor de 2,5%.

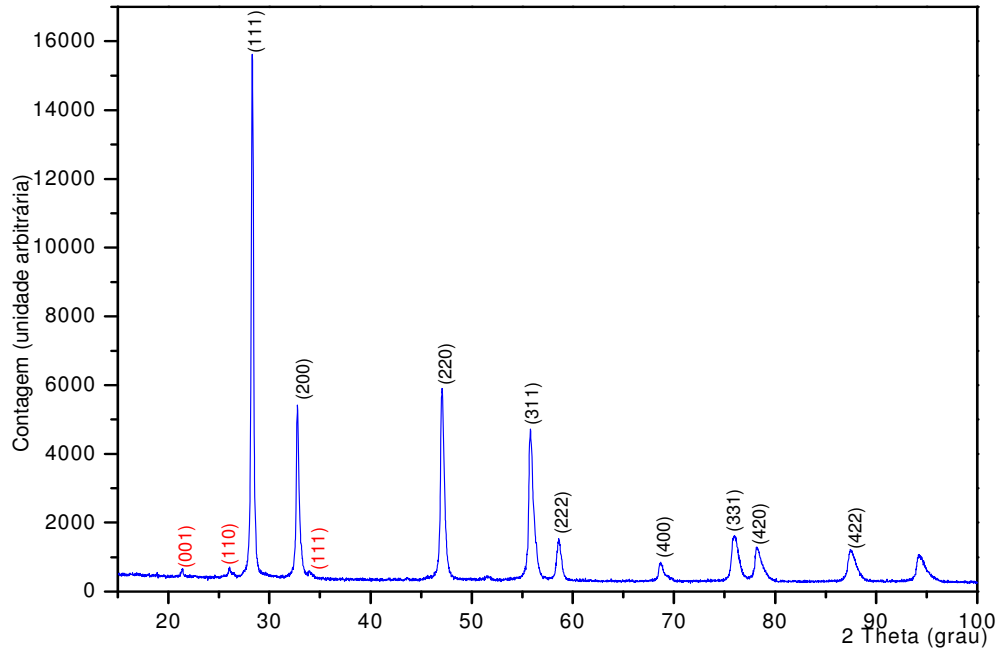


Figura 6.1 - Espectro de difração de raios X do pó de dióxido de urânio. Foram identificadas as fases UO_2 , sendo esta predominante e U_3O_8 indexada em vermelho.

A análise do óxido de gadolínio indicou somente a presença da fase Gd_2O_3 , sistema cúbico de corpo centrado, resultado também coerente com a caracterização química, sendo o seu difratograma apresentado na figura 6.2.

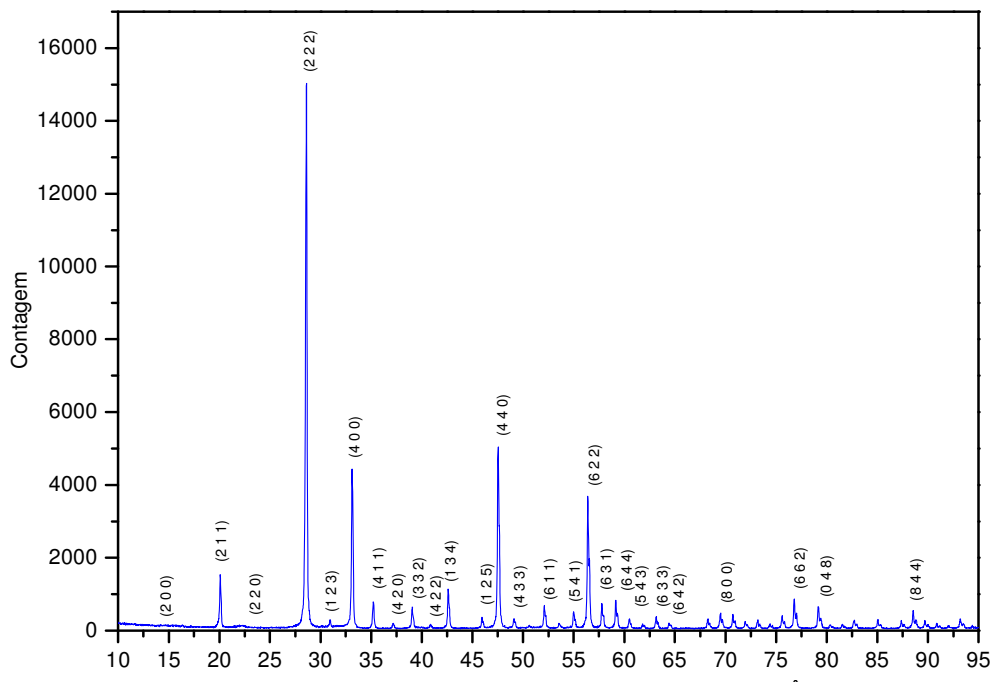


Figura 6.2 - Espectro de difração de raios X do pó de gadolína utilizado como matéria prima nos experimentos. Todos os picos foram identificados como gadolína cúbica de corpo centrado.

6.1.2.2 Determinação da Morfologia das Partículas

As imagens dos pós de dióxido de urânio e gadolínia foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando tensão entre 15 kV a 20 kV e aumentos de 500 e 8000 vezes. Conforme pode ser observado nas figuras 6.3 e 6.4, o pó de UO_2 apresenta partículas com cantos arredondados e arestas na proporção 1:3 ou 1:1, característica típica de pó proveniente do TCAU. O pó de Gd_2O_3 é composto por partículas irregulares e muito angulares, figuras 6.5 e 6.6. Na gadolínia foram observados aglomerados, formados por partículas muito finas. Esses aglomerados são minimizados no processo de homogeneização, através da secagem e pelo impacto na grade existente no interior do vaso utilizado para realização da mistura.

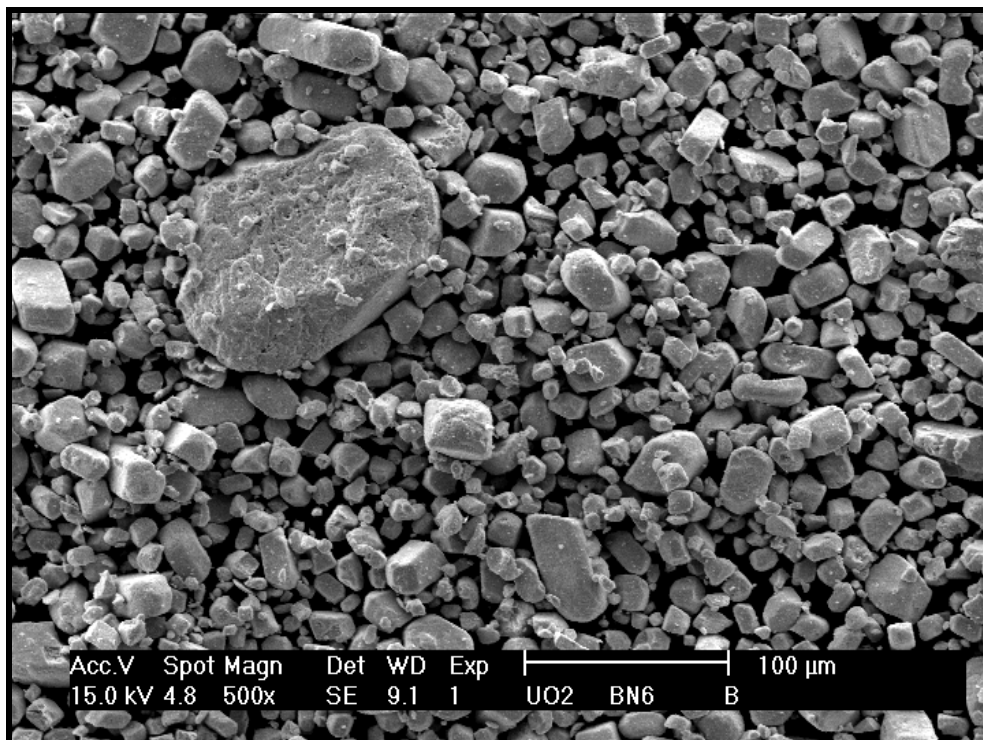


Figura 6.3 – Micrografia do pó de UO_2 como recebido, obtida por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários.

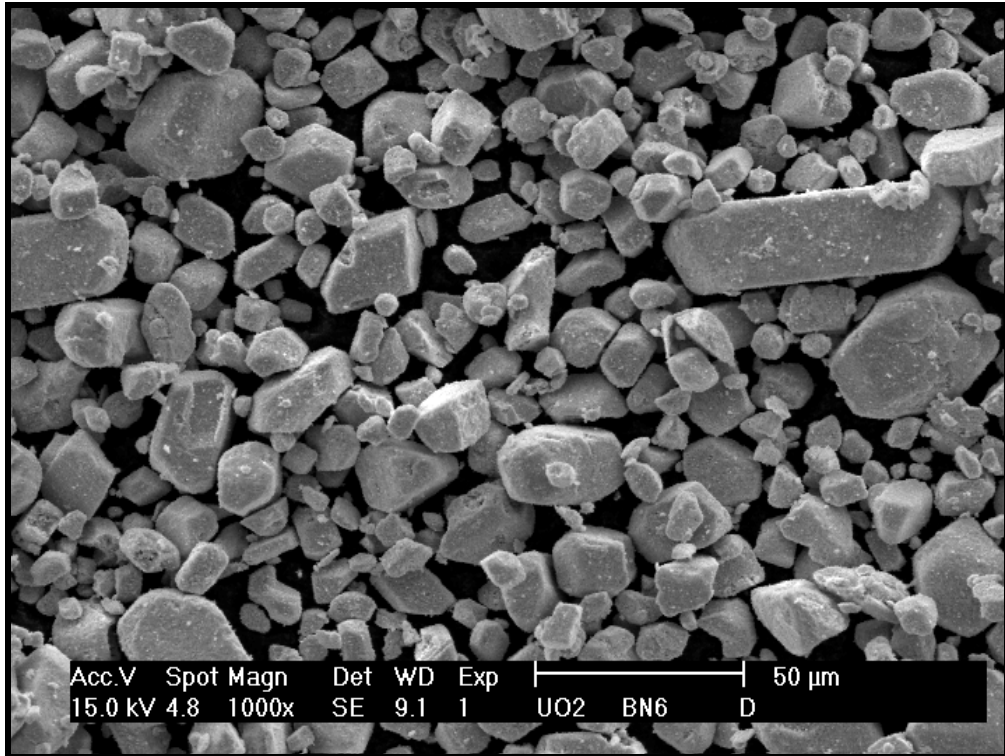


Figura 6.4 – Micrografia do pó de UO_2 . Destaque para a morfologia das partículas.

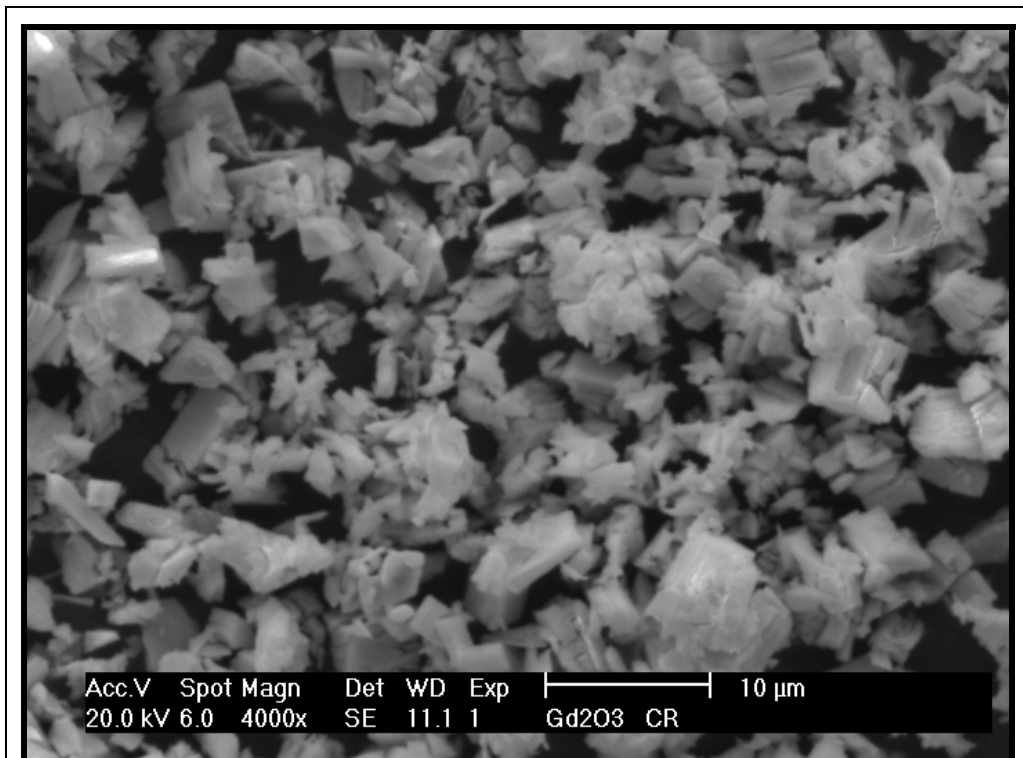


Figura 6.5 - Micrografia do pó de gadolínia como recebido, obtida por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários.

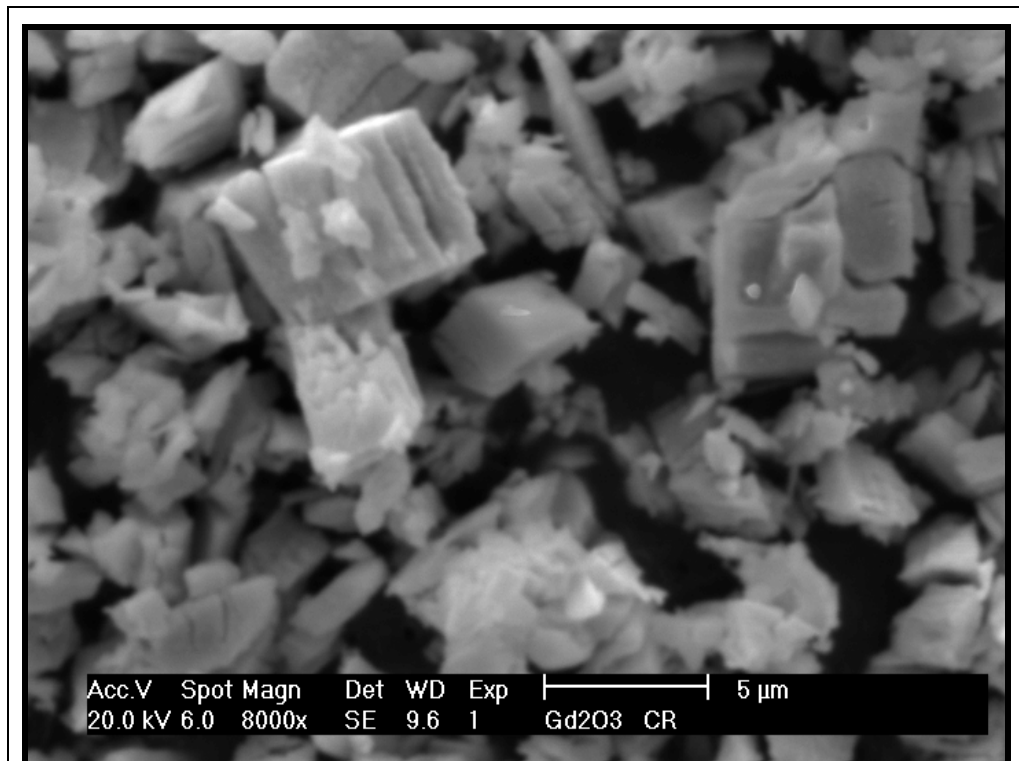


Figura 6.6 - Micrografia do pó de gadolína. Destaque para a morfologia das partículas.

6.1.2.3 Determinação do Tamanho Médio de Partícula

A determinação do tamanho médio de partículas dos pós, pela técnica de difração de laser, indicou valores de $21,52 \pm 0,33 \mu\text{m}$ para o UO_2 e $3,90 \pm 0,03 \mu\text{m}$ para o Gd_2O_3 . A tabela 6.3 apresenta as frações percentuais, referentes à massa acumulada de pó cujas partículas se apresentam com diâmetros em μm , iguais ou menores ao valor indicado.

Tabela 6.3 - Distribuição Granulométrica Acumulada (μm) - Frações percentuais referentes à massa acumulada de pó com partículas de diâmetros (μm) iguais ou menores aos indicados.

| Material | 10% | 50% | 90% |
|--------------------------------|------|-------|-------|
| UO ₂ | 8,18 | 20,74 | 35,74 |
| Gd ₂ O ₃ | 0,34 | 3,77 | 7,33 |

As figuras 6.7 e 6.8 apresentam a distribuições granulométricas dos pós de UO₂ e de Gd₂O₃ respectivamente.

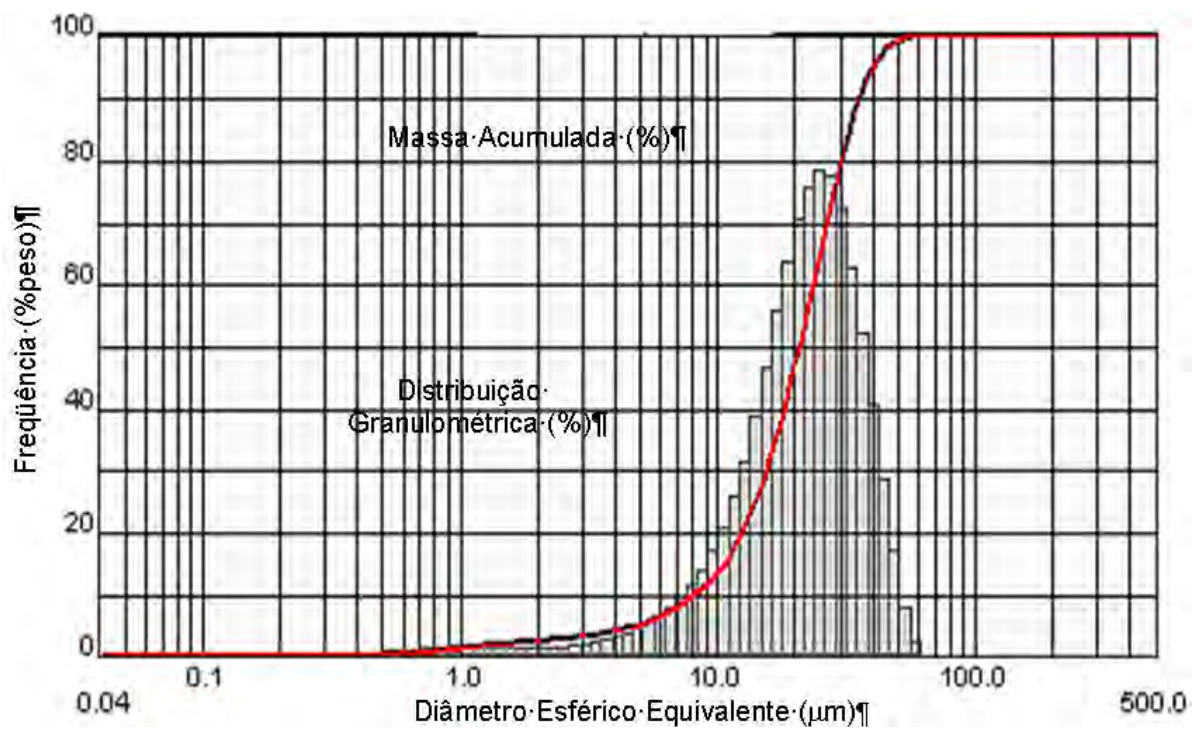


Figura 6.7: Distribuição granulométrica do pó de UO₂ pela técnica de difração de laser.

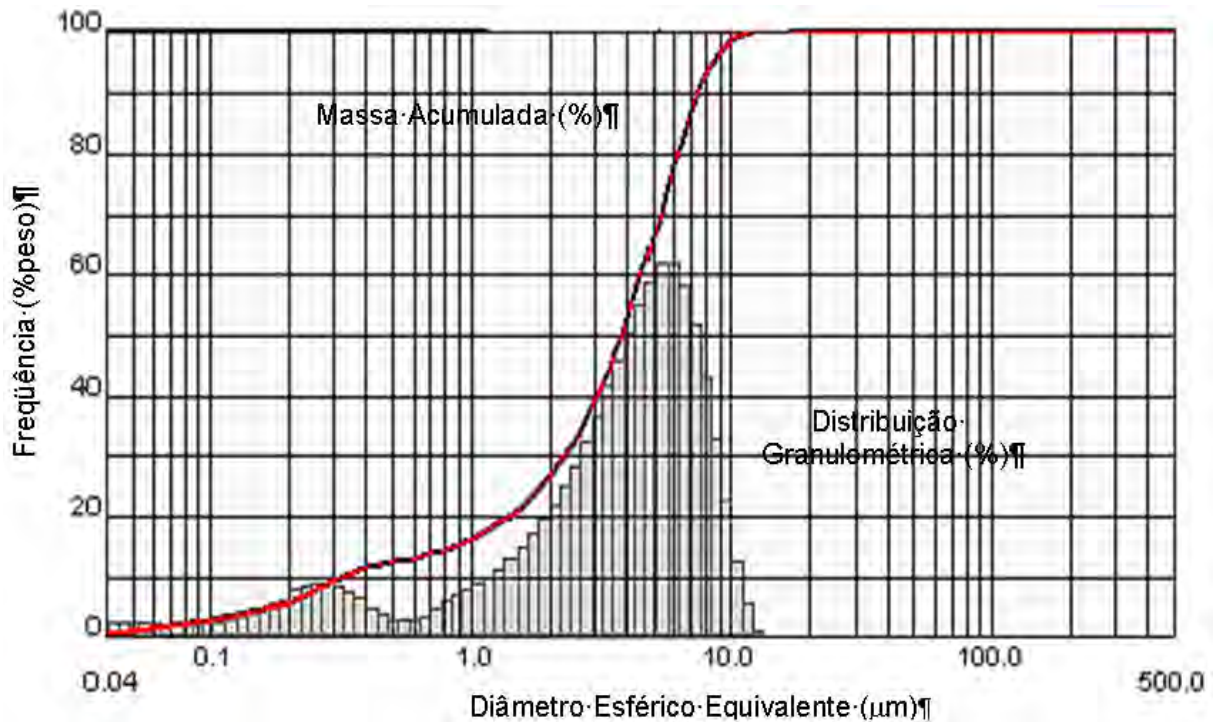


Figura 6.8: Distribuição granulométrica do pó de Gd_2O_3 pela técnica de difração de laser.

O tempo ideal para desaglomeração por ultrassom varia para cada material. Após o desenvolvimento da análise, o tempo de 120 s foi adotado para o UO_2 . Para a realização do ensaio no pó de Gd_2O_3 o tempo de ultrassom é ajustado em função do acompanhamento da concentração, através do software, sendo que quando a concentração atinge um valor estável a análise é iniciada. Para a gadolína a estabilização ocorre entre 120 e 480 segundos.

Conforme observado por microscopia de varredura, a gadolína apresenta muitos aglomerados e também muitos finos, aspectos esses que influenciam no resultado da análise granulométrica. A existência de aglomerados justifica a necessidade da otimização do tempo de ultrassom, e a existência de partículas finas, explica a distribuição granulométrica bimodal.

A não desaglomeração ou um tempo muito reduzido de ultrassom pode levar a uma condição não eficiente de análise, assim como tempos muito extensos

podem provocar a re-aglomeração das partículas pelo carregamento eletrostático da superfície.

6.1.2.4 Determinação da Área Superficial

Os resultados relativos às análises de determinação da área de superfície específica dos pós apresentaram valores de $5,34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o pó de UO_2 e $1,20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o pó de Gd_2O_3 .

A área de superfície específica do pó de UO_2 pode ser definida na etapa de obtenção do material precursor, o TCAU, através do controle de injeção do UF_6 , da temperatura de precipitação e do tipo de agitação utilizada na precipitação (BRANDBERG, 1973).

6.1.2.5 escoabilidade, Densidade Solta e Densidade Batida

O pó de dióxido de urânio apresentou escoabilidade, densidade solta e densidade batida adequadas às etapas de mistura e compactação. O fato do UO_2 ser proveniente do processo de conversão do TCAU favorece a presença de partículas com boa escoabilidade e alta densidade solta e ausência de necessidade de granulação e/ou moagem, permitindo assim compactação direta, sem

necessidade de pré compactação (ASSMANN; DÖRR; PEEHS, 1984). Os resultados são apresentados na tabela 6.4.

Tabela 6.4: Resultados dos ensaios de escoabilidade, densidade solta e densidade batida do UO_2 .

| Material | Escoabilidade (gs^{-1}) | Densidade Solta (gcm^{-3}) | Densidade Batida (gcm^{-3}) |
|-----------------|--|---|--|
| UO_2 | $4,00 \pm 1$ | $2,34 \pm 0,01$ | $2,38 \pm 0,05$ |

6.1.2.6. Determinação do Teor de Gadolína na Mistura $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

A análise química para determinação do teor de gadolína na mistura dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 apresentou um valor de $7,032 \pm 0,115\%$, indicando que a homogeneização foi eficiente uma vez que o desvio em relação à composição nominal não foi significativo.

A homogeneidade é um fator fundamental, uma vez que a heterogeneidade do absorvedor de nêutrons pode provocar diferenças na distribuição de temperatura na pastilha em uso no reator, em função da diferença de condutividade térmica e do número de fissões ocorridas localmente.

6.1.2.7 Determinação de Fases na Mistura

A análise qualitativa por difração de raios-X da mistura indicou a presença das fases UO_2 e Gd_2O_3 . Os picos mais intensos relativos à fase Gd_2O_3 são muito próximos aos da fase UO_2 , havendo sobreposição, conforme pode ser observado na figura 6.9.

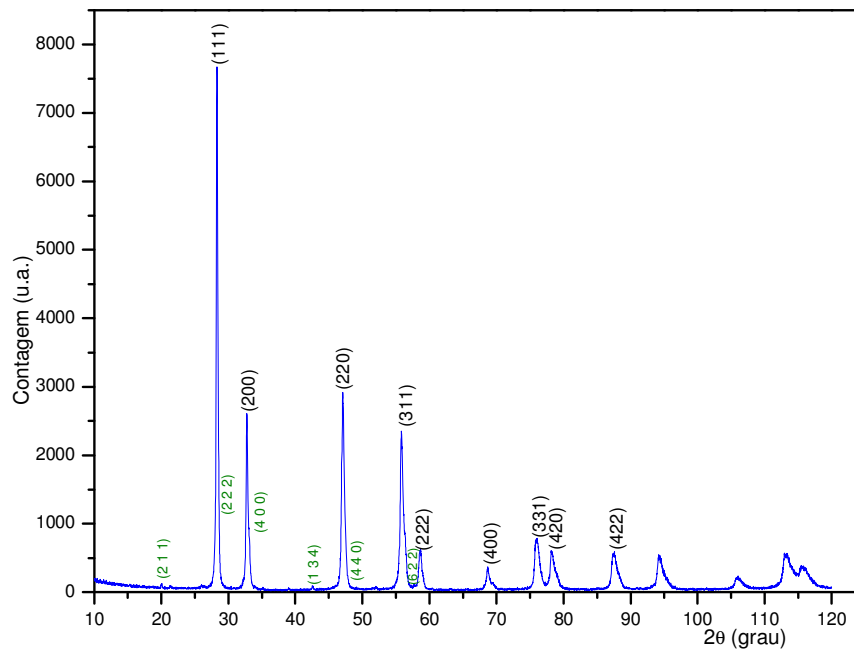


Figura 6.9 – Difratograma da mistura dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 obtida por mistura mecânica.

6.2 Obtenção dos Corpos de Prova

Na etapa de compactação da mistura foram obtidas pastilhas a verde com densidade geométrica de $51,46 \pm 0,49\%$ da densidade teórica. A densidade a verde

pode ser alterada, variando a pressão de compactação, sendo que a morfologia e a distribuição granulométrica do pó são características que influenciam esse processo.

Tendo em vista que o pó de partida é o mesmo, variações na densidade do compactado se devem a flutuações de carga inerentes à prensa utilizada. A designação das pastilhas foi dada tendo como referência a taxa de sinterização a que seriam submetidas posteriormente. A tabela 6.5 apresenta a média e o desvio padrão das densidades a verde das pastilhas utilizadas nos ensaios dilatométricos.

Tabela 6.5 – Densidades verdes para pastilhas obtidas na compactação da mistura.

| Taxa* Kmin ⁻¹ | Densidade a verde gcm ⁻³ | DT % |
|------------------------------------|---|----------------|
| 5 | 5,449 | 51,40 |
| 7,5 | 5,427 | 51,20 |
| 10 | 5,509 | 51,97 |
| 12,5 | 5,383 | 50,79 |
| 15 | 5,404 | 50,98 |
| 30 | 5,510 | 51,98 |
| 45 | 5,499 | 51,88 |
| Média | 5,455 | 51,46 |
| Desvio Padrão | 0,052 | 0,49 |

* Identificação definida em função da taxa a ser adotada na sinterização.

O desvio em relação ao valor médio da densidade a verde é função de limitação de processo. Este é um fator que pode influenciar o comportamento de adensamento do material na sinterização. Como citado anteriormente, o método da Curva Mestre de Sinterização é desenvolvido para compactados do mesmo material e obtidos através do mesmo processamento cerâmico. Segundo Su & Jonhson (1996) diferentes densidades a verde podem levar a inconsistências em diferentes estudos de sinterização realizados com o mesmo material, mesmo quando as condições de sinterização são mantidas.

6.3 Sinterização das Pastilhas de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$

Os ciclos de sinterização adotados, só diferiram em relação à taxa de aquecimento. A figura 6.10 apresenta os sete ciclos térmicos empregados, referentes às taxas de aquecimento de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 30 e de 45 Kmin^{-1} .

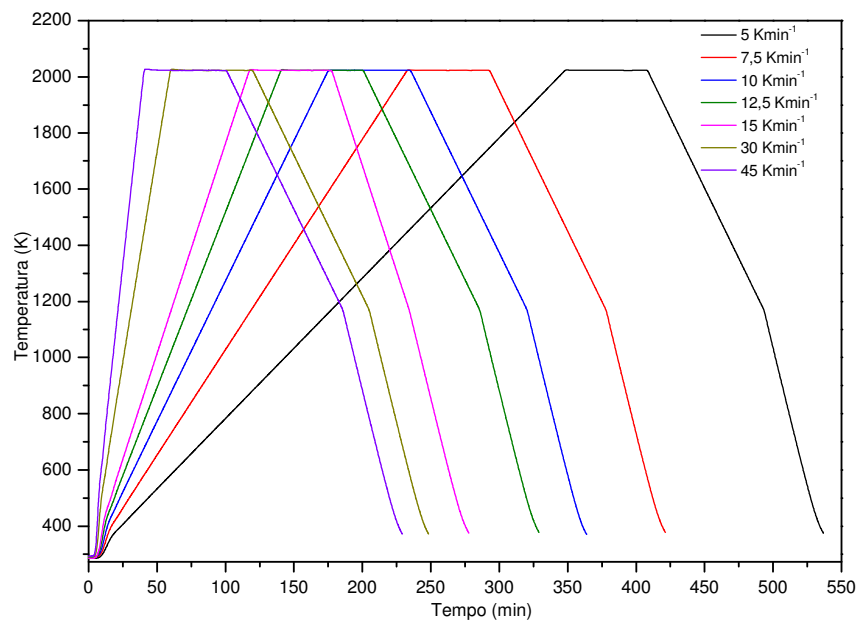


Figura 6.10 – Ciclos de sinterização adotados para os ensaios.

A tabela 6.6 indica o tempo total de cada ciclo de sinterização adotado, não considerando etapas preliminares de purga do sistema para eliminação de umidade e oxigênio.

Tabela 6.6 - Tempo total dos ciclos de sinterização

| Taxa Kmin^{-1} | Tempo (min) | | | | Total |
|----------------------------|-------------|---------|-----------------|-----------------|--------|
| | aquecimento | patamar | arrefecimento 1 | arrefecimento 2 | |
| 5 | 364,4 | 60 | 85 | 44 | 553,40 |
| 7,5 | 231 | 60 | 85 | 44 | 420,00 |
| 10 | 173,2 | 60 | 85 | 44 | 362,20 |
| 12,5 | 139 | 60 | 85 | 44 | 328,00 |
| 15 | 115,5 | 60 | 85 | 44 | 304,50 |
| 30 | 57,7 | 60 | 85 | 44 | 246,70 |
| 45 | 38,5 | 60 | 85 | 44 | 227,50 |

As figuras 6.11 e 6.12 mostram as curvas de adensamento e as curvas de taxa de adensamento, respectivamente, em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento. Nestas figuras os dados são relativos às etapas de aquecimento e isoterma, não sendo mostrados os dados relativos ao arrefecimento.

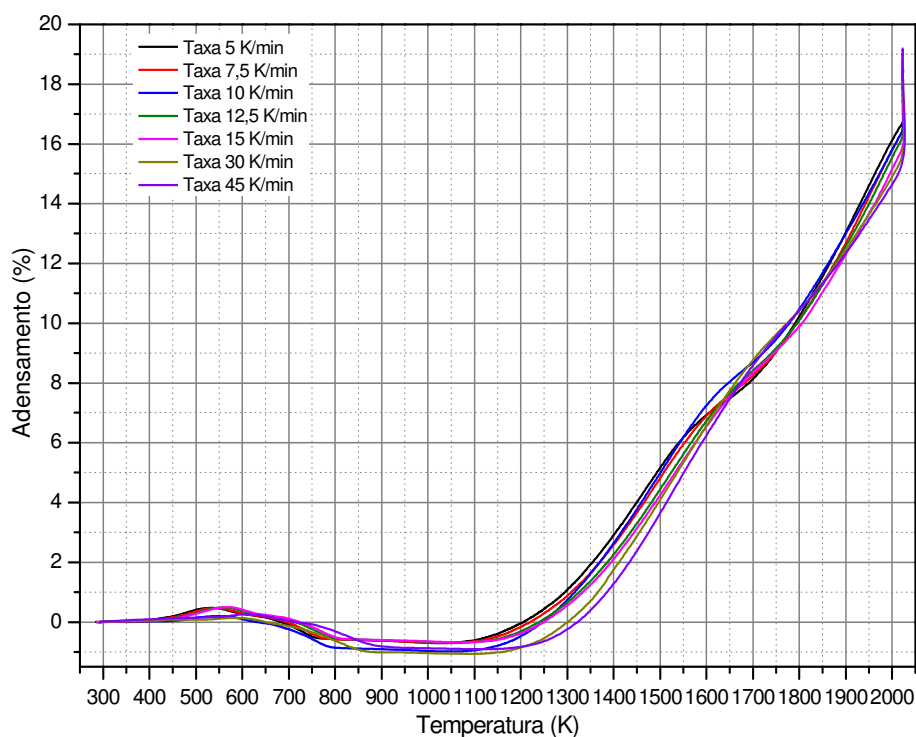


Figura 6.11 – Curvas de adensamento em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento. Os dados são relativos às etapas de aquecimento e isoterma.

A figura 6.11 indica que o adensamento das amostras sinterizadas com taxas 5; 7,5; 10; 12,5 e 15 Kmin^{-1} tem início em temperaturas na faixa de 1120 a 1150 K, enquanto nas amostras submetidas a taxas mais altas, 30 e 45 Kmin^{-1} o adensamento é iniciado a aproximadamente 1180 K.

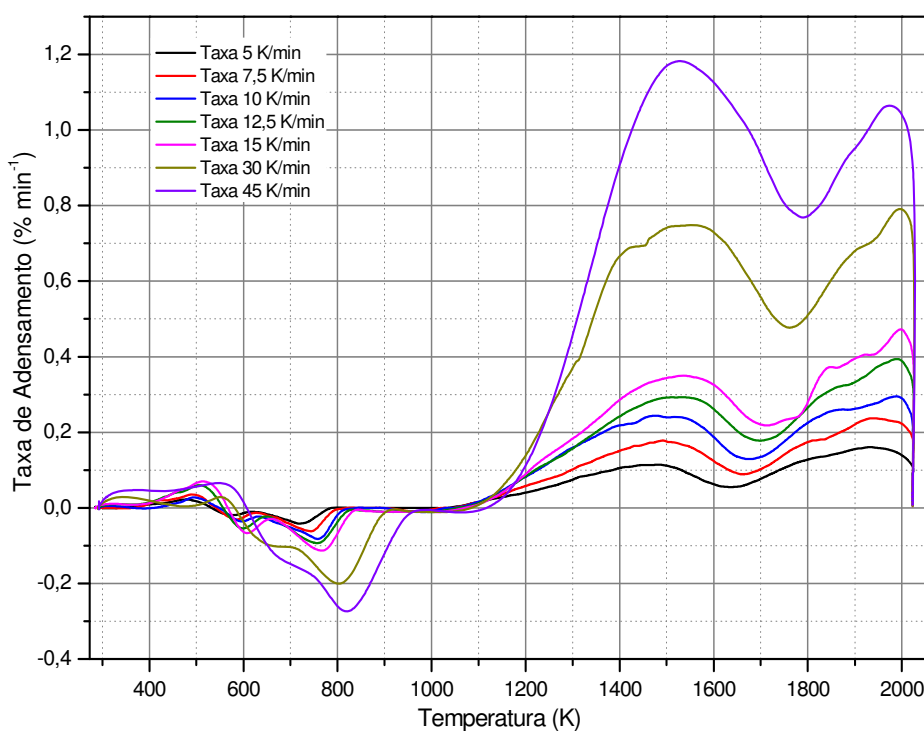


Figura 6.12 – Curvas de taxa de adensamento em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento. Os dados são relativos às etapas de aquecimento e isoterma.

Na figura 6.12 fica bastante evidenciada a diminuição da evolução do adensamento para todas as taxas. É possível observar que a máxima taxa de adensamento para a amostra sinterizada com taxa de aquecimento de 45 Kmin^{-1} ocorre a aproximadamente 1525 K . Um segundo aumento na taxa é iniciado em torno de 1800 K .

No caso das taxas de aquecimento 5 a 30 Kmin^{-1} as curvas indicam um primeiro pico da taxa de adensamento em torno de 1525 K , como no caso anterior, porém as maiores taxas acontecem na faixa de 1970 a 2000 K .

Os resultados obtidos estão de acordo com Manzel (1988), uma vez que é observado um retardamento do adensamento em torno de 1525 K para todas as taxas de aquecimento adotadas.

As figuras 6.13 e 6.14 apresentam as curvas de adensamento e taxa de adensamento, respectivamente, em função do tempo. Estas curvas permitem uma melhor visualização da influência da taxa de aquecimento no adensamento das pastilhas de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$.

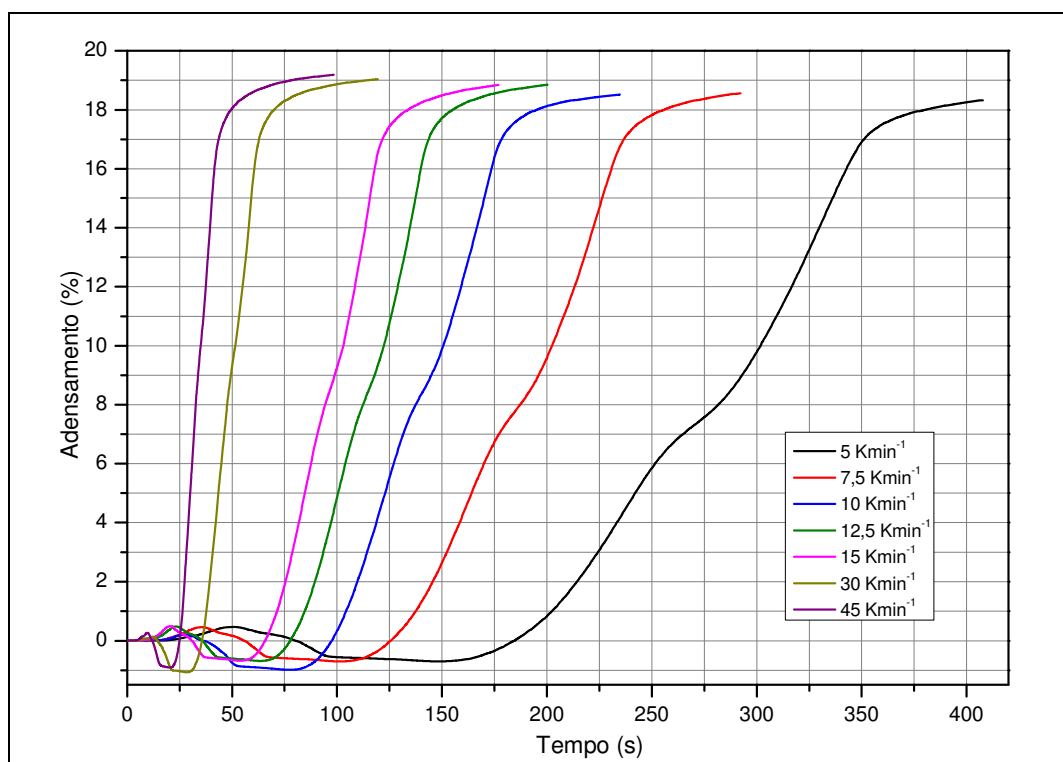


Figura 6.13 – Curvas de adensamento em função do tempo para as diferentes taxas de aquecimento. Os dados são relativos às etapas de aquecimento e isoterma.

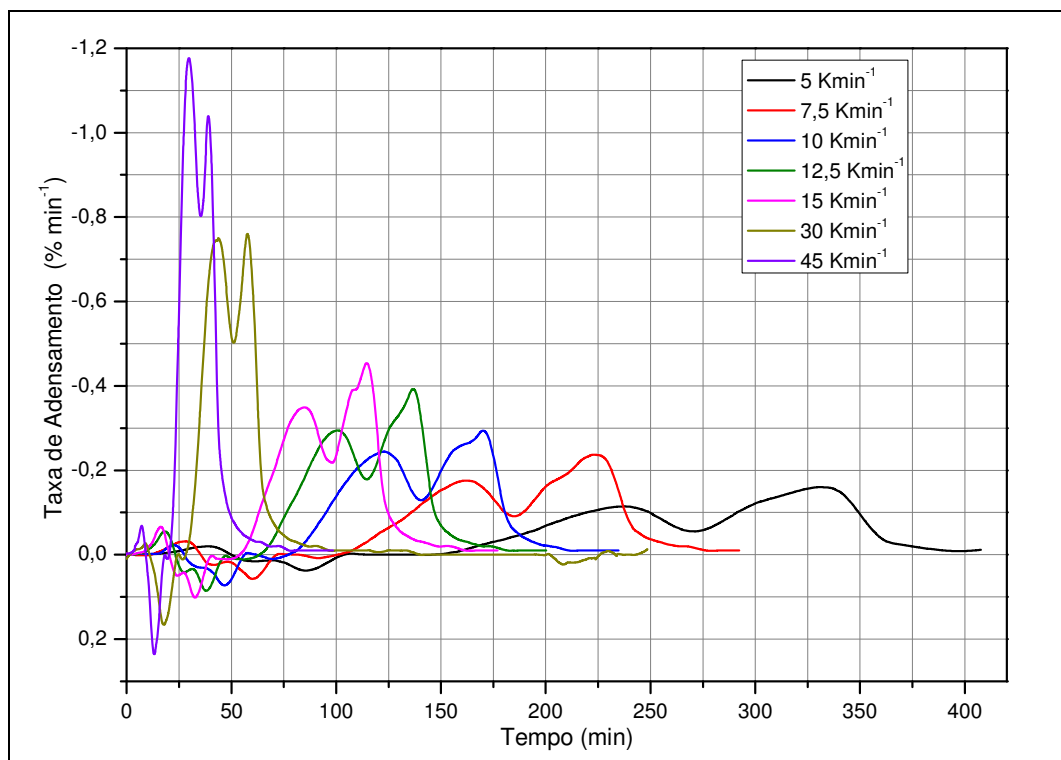


Figura 6.14 – Curvas de taxa de adensamento em função do tempo para as diferentes taxas de aquecimento. Os dados são relativos às etapas de aquecimento e isoterma.

Foram calculadas as densidades das pastilhas sinterizadas pelo método geométrico e hidrostático. Os resultados são apresentados nas tabelas 6.7 e 6.8 respectivamente. O valor da densidade teórica foi determinado a partir da equação 4 (IAEA, 1995).

Tabela 6.7 – Densidade Sinterizada – Método Geométrico.

| Taxa Kmin ⁻¹ | Densidade do Sólido gcm ⁻³ | %DT |
|----------------------------|---|-------|
| 5 | 9.646 | 89.99 |
| 7,5 | 9.649 | 90.03 |
| 10 | 9.623 | 89.78 |
| 12,5 | 9.664 | 90.16 |
| 15 | 9.563 | 89.22 |
| 30 | 9.688 | 90.39 |
| 45 | 9.668 | 90.20 |

Tabela 6.8 – Densidade Sinterizada – Método Hidrostático

| Taxa | Densidade do Sólido | %DT |
|--------------------|---------------------|-------|
| Kmin ⁻¹ | g/cm ³ | % |
| 5 | 9.92 | 92.52 |
| 7,5 | 9.86 | 92.01 |
| 10 | 9.96 | 92.96 |
| 12,5 | 9.95 | 92.86 |
| 15 | 9.97 | 93.05 |
| 30 | 10.07 | 93.95 |
| 45 | 10.03 | 93.54 |

A figura 6.15 apresenta os gráficos das densidades geométrica e hidrostática, obtidas para as pastilhas sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento.

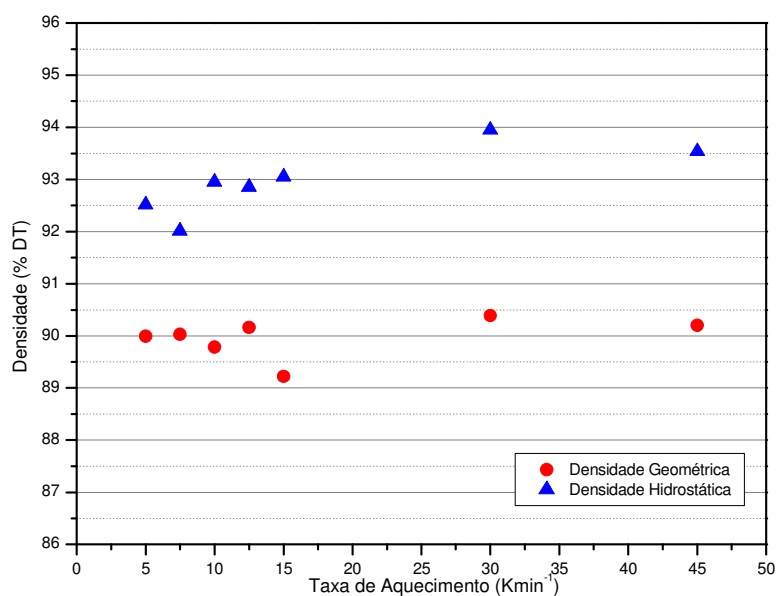


Figura 6.15 - Influência da taxa de sinterização na densidade final das pastilhas.

A diferença no valor obtido na determinação da densidade geométrica e na densidade hidrostática, conforme apresentado na figura 6.15, se deve basicamente ao princípio das medidas. Na determinação da densidade geométrica

são consideradas as dimensões das amostras, a altura e o diâmetro, e também a massa, não sendo considerada a porosidade aberta residual presente na pastilha. No método hidrostático esta porosidade aberta é considerada no cálculo da densidade, conforme apresentado no item 5.5.1.

As propriedades da pastilha a verde são alteradas pela sinterização. Existem parâmetros que permitem o monitoramento do processo de sinterização, tais como o acompanhamento da razão do tamanho do pescoço no estágio inicial de sinterização, a diminuição da área de superfície, a redução dimensional e similarmente o índice de sinterização (Ψ).

O índice de sinterização é definido como a mudança da densidade, partindo do compactado a verde dividido pela máxima alteração possível na densidade. Este índice permite uma comparação dos resultados em bases equivalentes, sendo definido como (GERMAN, 1984):

$$\Psi = \frac{d_s - d_v}{d_{teo} - d_v} \quad (23)$$

Sendo: d_v - densidade a verde

d_s - densidade sinterizada (método hidrostático) e

d_{teo} - densidade teórica.

O gráfico apresentado na figura 6.16 apresenta a variação do índice de sinterização para as taxas de aquecimento de 5, 10, 12,5, 15 e 30 Kmin⁻¹. Foram desconsiderados os valores do índice de sinterização obtidos para as taxas de 7,5 e

45 Kmin^{-1} . No caso da taxa de 7,5 Kmin^{-1} , o valor foi desconsiderado por apresentar um desvio que não condiz com a tendência da reta obtida. No caso da taxa de 45 Kmin^{-1} uma investigação deverá ser feita para confirmar se a diminuição do valor do índice de sinterização ocorreu devido à falha na medida de densidade ou a uma tendência de diminuição da densidade para taxas muito altas.

A reta ajustada para os dados na figura 6.16 mostra um fator de correlação de 0,9934, sendo a equação desta reta apresentada no próprio gráfico. Portanto é possível, pelo índice de sinterização, afirmar que o aumento da taxa de aquecimento até 30 Kmin^{-1} favorece o adensamento do material.

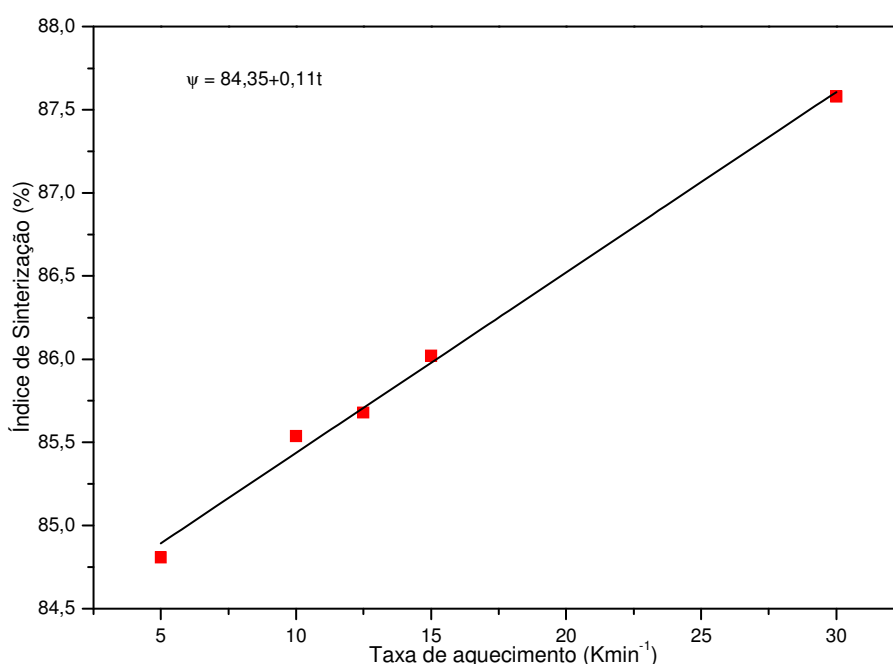


Figura 6.16 – Índice de Sinterização em função da taxa de aquecimento.

A partir dos dados de adensamento e de densidade foi feita uma conversão para valores de porcentagem da densidade teórica ou porcentagem relativa.

Considerando as medidas finais de massa específica, ρ_f , de comprimento, L_f e de variação relativa de comprimento, Δx_f , dada pelo dilatômetro, temos Δx para todo o intervalo de tempo e temperatura, sendo que esta variação relativa expressa em termos do comprimento inicial, L_o . A relação entre a densidade relativa com Δx , é dada por:

$$L = L_o(1 + \Delta x) \text{ e } L_f = L_o(1 + \Delta x_f), \text{ mas}$$

$L_o = \frac{L}{(1 + \Delta x)}$, o que nos permite substituir na equação anterior, obtendo:

$$L_f = L \frac{(1 + \Delta x_f)}{(1 + \Delta x)}. \text{ Rearranjando obtém-se:}$$

$$L = L_f \frac{1 + \Delta x}{1 + \Delta x_f} \quad (24)$$

Como o volume é proporcional ao cubo da dimensão linear, $\frac{1 + \Delta V}{1 + \Delta V_f}$ é proporcional a $\left(\frac{1 + \Delta x}{1 + \Delta x_f}\right)^3$, então $V = V_f \left(\frac{1 + \Delta x}{1 + \Delta x_f}\right)^3$ e, ainda, $\rho = \rho_f \left(\frac{1 + \Delta x_f}{1 + \Delta x}\right)^3$, pois a massa específica é proporcional ao inverso do volume. Dividindo ambos os lados desta equação pela massa específica teórica, ρ_T , que é conhecida, temos a relação entre a densidade e a variação relativa de comprimento:

$$d = \frac{\rho_f}{\rho_T} \left(\frac{1 + \Delta x_f}{1 + \Delta x}\right)^3 \quad (25)$$

Exemplificando:

Sejam a variação relativa de comprimento ao final do ciclo, dada pelo dilatômetro, Δx_f , igual a -20% (ou -0,20); a massa específica ao final do ciclo, ρ_f , medida pelo ensaio de imersão, $9,50 \text{ g.cm}^{-3}$; e a massa específica teórica, ρ_T , dada pela equação da IAEA (1995: p. 26), $10,7184 \text{ g.cm}^{-3}$. Assim,

$$d = \frac{9,50}{10,7184} \left(\frac{1-0,20}{1+\Delta x} \right)^3 = 0,8863 \left(\frac{0,80}{1+\Delta x} \right)^3 \quad (26)$$

As figuras 6.17 e 6.18 mostram as densidades relativas determinadas continuamente por dilatometria durante a sinterização em função da temperatura e do tempo.

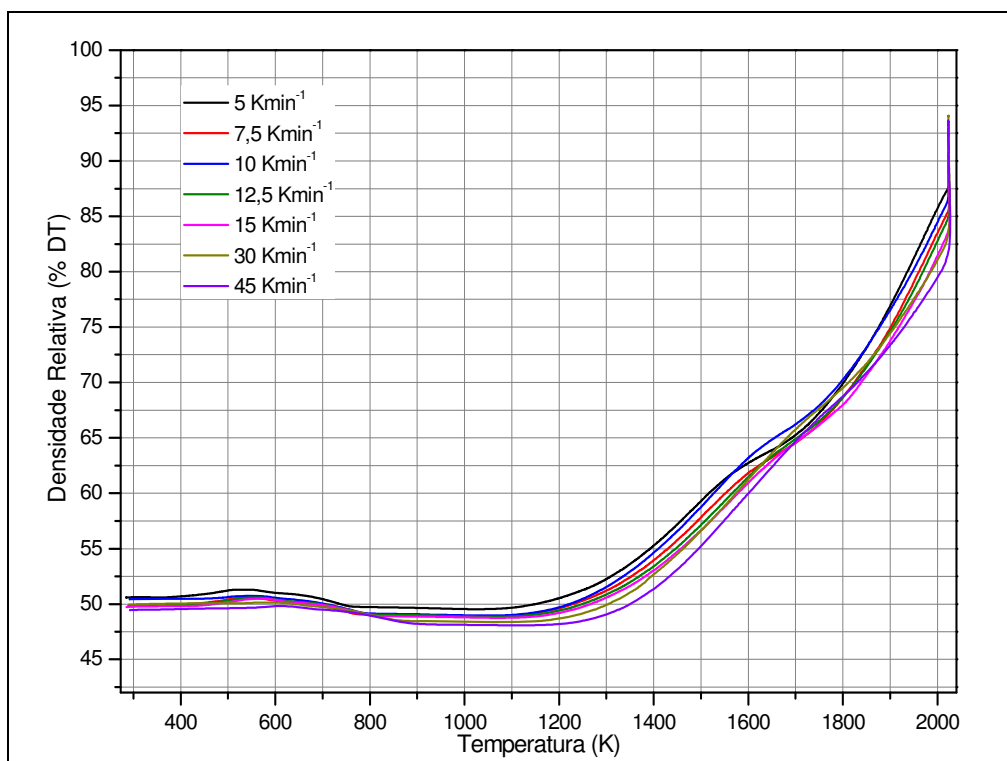


Figura 6.17 – Densidade relativa em função da temperatura. Os dados são relativos às etapas de aquecimento e isoterma.

A taxa de aquecimento teve influência na densidade, conforme mostrado na figura 6.17. As taxas menores levaram as amostras a maiores valores de densidade.

A partir de 1550 K até em torno de 1825 K ocorre uma diminuição na evolução das densidades para todas as taxas, porém para amostras sinterizadas com taxas maiores de aquecimento o retardamento da evolução da densidade ocorre em temperaturas mais altas. Ao final do ciclo, as pastilhas que foram sinterizadas com as maiores taxas apresentaram maior densidade final, porém este resultado só foi atingido após a isoterma de 1 hora.

A presença da gadolínia tem um efeito acentuado na sinterização criando um parâmetro extra para estudo. Uma possível explicação para o retardamento no adensamento seria a formação da solução sólida que pode levar a formação de porosidade em regiões com concentração de partículas de gadolínia, o chamado efeito Kirkendall (DURAZZO, 2001).

A figura 6.18 apresenta as curvas de densidade relativa em função do tempo para as condições de sinterização adotadas. O tempo total de sinterização é acentuadamente diferente em função da taxa de aquecimento, sendo o resultado da evolução da densidade, até a temperatura que antecede o patamar, compatível com a proposta de Kutty et al., (2003), segundo o qual quanto maior taxa de aquecimento, menor a densidade atingida, uma vez que taxas mais baixas favorecem o adensamento em temperaturas mais baixas em função de um maior tempo disponível para o transporte e difusão de massa.

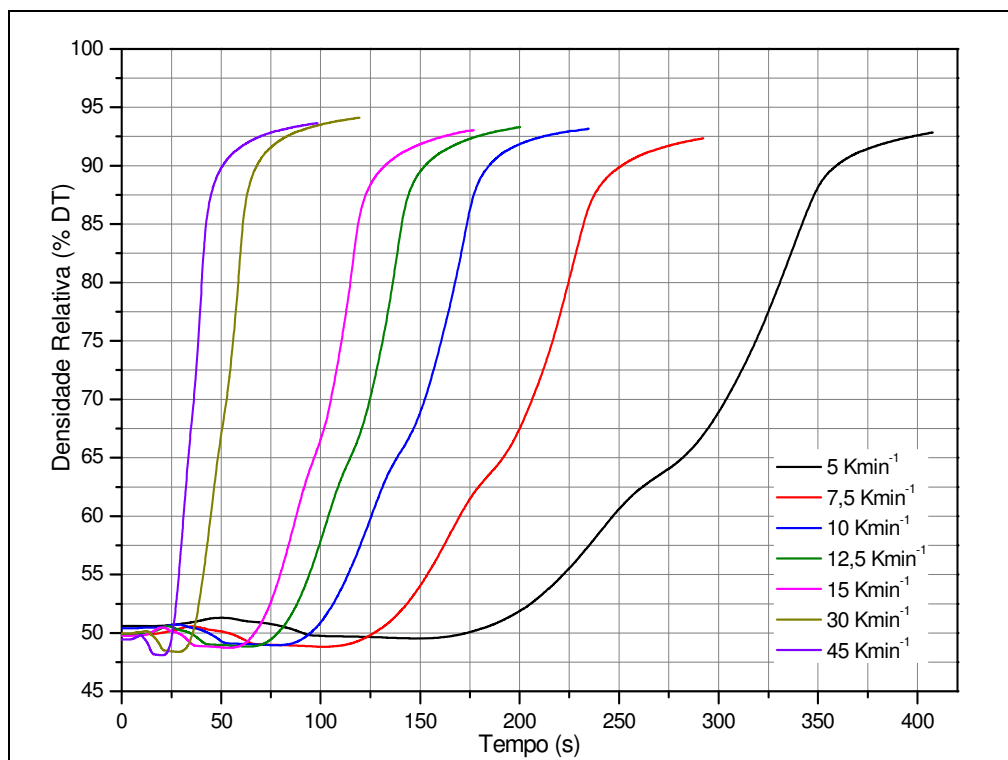
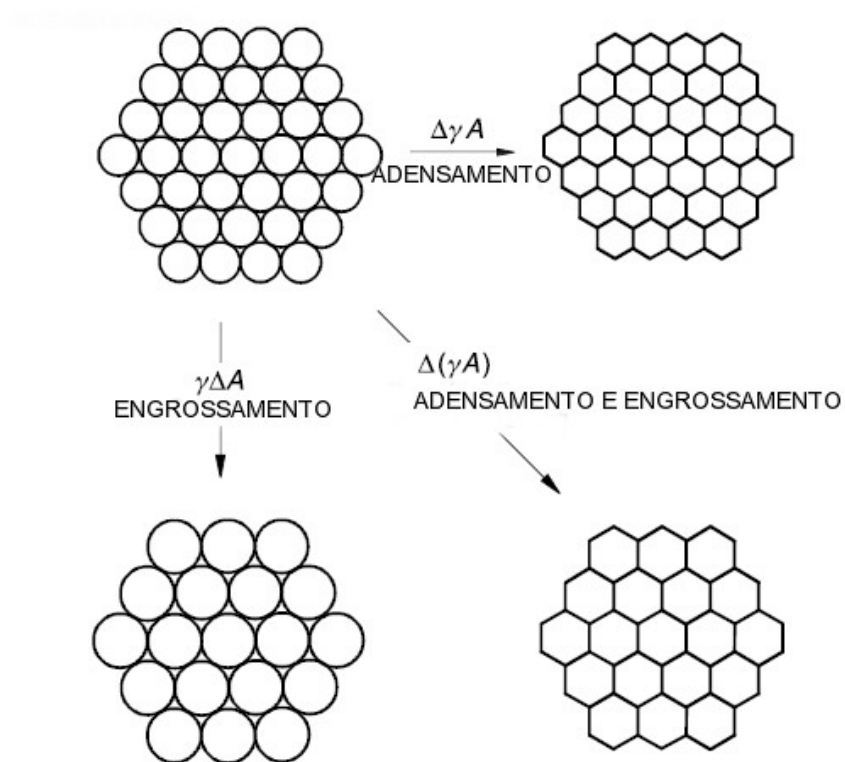


Figura 6.18 – Densidade relativa em função do tempo. Os dados são relativos às etapas de aquecimento e isoterma.

Balakrishna et al., (2001) avaliaram o efeito da taxa de aquecimento em pastilhas de UO_2 . O aquecimento rápido evita a redução da energia livre de superfície, provocada pelo engrossamento que ocorre no primeiro estágio da sinterização. O engrossamento é caracterizado pela diminuição da área de superfície interna de um compactado sem aumentar sua densidade, enquanto o adensamento provoca o aumento da densidade. Considerando que a energia de superfície total de um compactado é dada por γA , sendo γ a energia superficial e A a área total da superfície do compactado, a redução da energia total é expressa por:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \quad (27)$$

A figura 6.19 apresenta um diagrama com fenômenos de engrossamento e de adensamento (KANG, 2005).



Fonte: Kang (2005)

Figura 6.19 - Diagrama dos fenômenos de engrossamento e de adensamento.

As figuras 6.20a a 6.20f apresentam gráficos de densidade relativa em função da temperatura e do tempo para as amostras sinterizadas com as taxas 5; 7,5; 12,5; 15; 30 e 45 Kmin^{-1} .

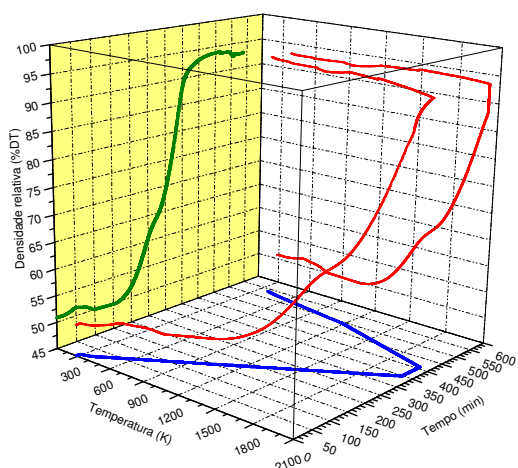


Figura 6.20a - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 5 Kmin⁻¹

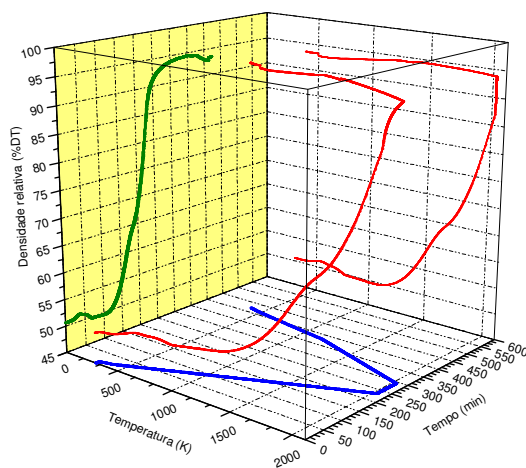


Figura 6.20b - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 7,5 Kmin⁻¹

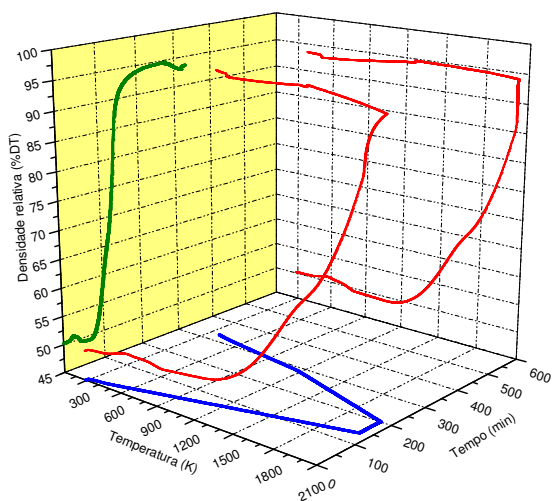


Figura 6.20c - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 12,5 Kmin⁻¹

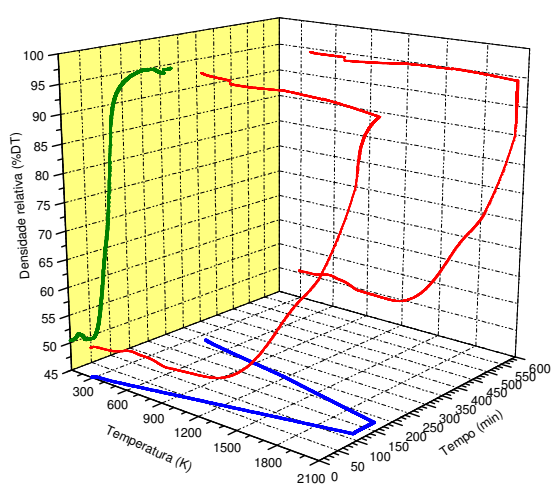


Figura 6.20d - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 15 Kmin⁻¹

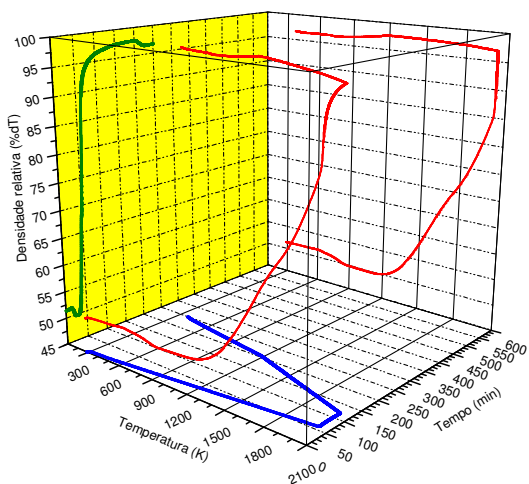


Figura 6.20e - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 30 Kmin⁻¹

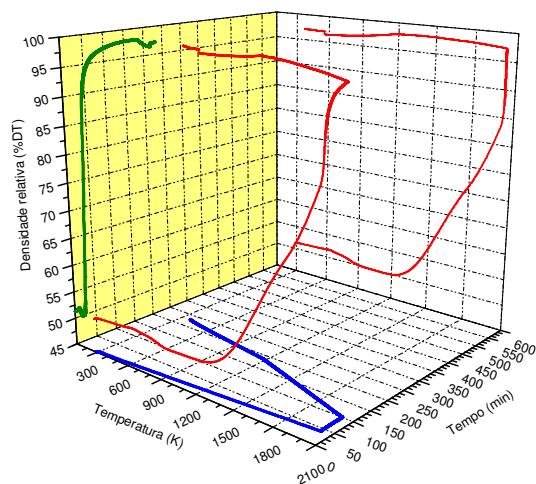


Figura 6.20f - Densidade relativa em função da temperatura e do tempo - Taxa 45 Kmin⁻¹

De forma complementar, foram realizados ensaios para determinação de teor de gadolínia nas pastilhas, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura com sistema de espectroscopia de energia dispersiva acoplado. Tal determinação teve como objetivo a verificação da homogeneidade da distribuição de Gd_2O_3 nas pastilhas sinterizadas. As figuras 6.21a, 6.21b, 6.21c e 6.21d apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras de $UO_2.7\%Gd_2O_3$ sinterizadas com taxas de 5; 10; 15 e 45 $Kmin^{-1}$.

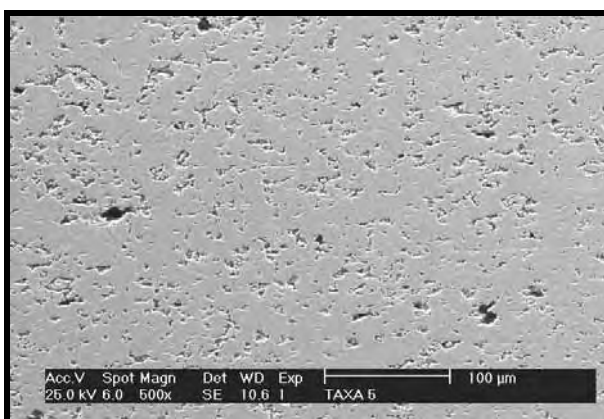


Figura 6.21a - Micrografias obtidas por MEV da amostras de $UO_2.7\%Gd_2O_3$ sinterizada com taxa de aquecimento de 5 $Kmin^{-1}$.

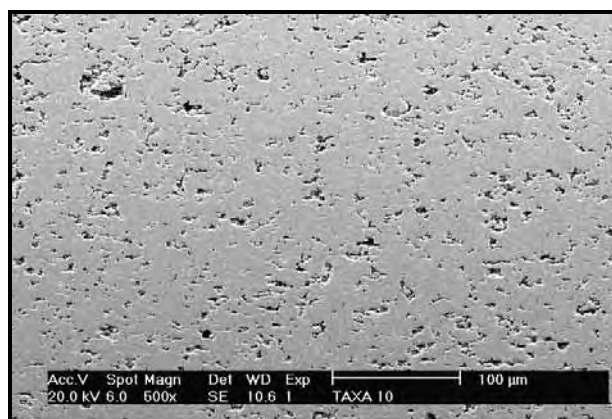


Figura 6.21b - Micrografias obtidas por MEV da amostras de $UO_2.7\%Gd_2O_3$ sinterizada com taxa de aquecimento de 10 $Kmin^{-1}$.

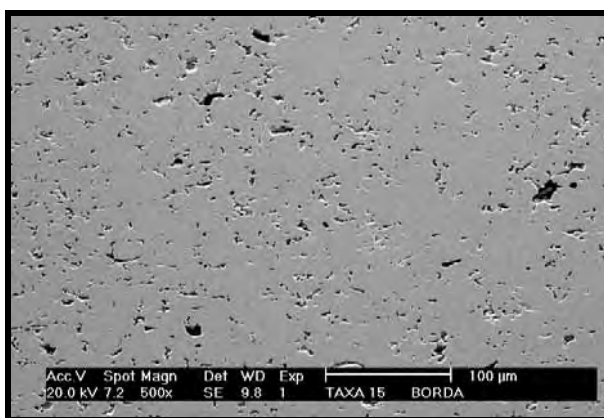


Figura 6.21c - Micrografias obtidas por MEV da amostras de $UO_2.7\%Gd_2O_3$ sinterizada com taxa de aquecimento de 15 $Kmin^{-1}$.

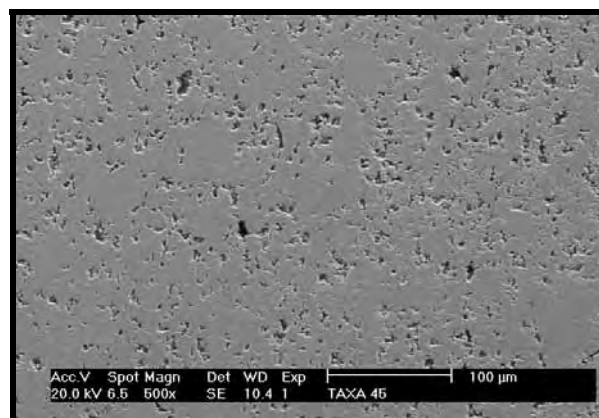


Figura 6.21d - Micrografias obtidas por MEV da amostras de $UO_2.7\%Gd_2O_3$ sinterizada com taxa de aquecimento de 45 $Kmin^{-1}$.

As micrografias indicaram que não houve uma variação acentuada na microestrutura das pastilhas, sendo que em análise preliminar o tamanho médio dos poros para todas as pastilhas ficou bastante próximo.

A tabela 6.9 mostra os resultados de concentração de Gd_2O_3 obtidos por espectroscopia de energia dispersiva para as pastilhas sinterizadas nas sete taxas de aquecimento.

Tabela 6.9 – Análise da Concentração de Gd_2O_3 nas amostras de $UO_2.7\%Gd_2O_3$ sinterizadas

| Taxa $Kmin^{-1}$ | Teor de Gd_2O_3 (%) |
|---------------------|-----------------------|
| 5 | 7,14±0,70 |
| 7,5 | 7,06±0,66 |
| 10 | 7,00±0,62 |
| 12,5 | 7,16±0,58 |
| 15 | 7,15±1,13 |
| 30 | 7,29±1,25 |
| 45 | 7,00±0,68 |

A distribuição de gadolína nas pastilhas sinterizadas apresentou desvios relativamente altos em relação ao valor médio para algumas amostras. Desvio no teor de gadolína pode afetar o comportamento de adensamento durante a sinterização. Esta relativa heterogeneidade deve ser evitada em produção, para garantir o bom desempenho da pastilha no reator.

Para a construção da Curva Mestre de Sinterização é determinante que o material seja o mais homogêneo possível, para que a resposta seja coerente.

Outro fator importante para validar a CMS é o fato do crescimento exagerado de grão levar a não convergência dos dados. O tamanho médio de grão

das pastilhas de $\text{UO}_2.7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas foi avaliado, sendo o resultado apresentado na figura 6.22.

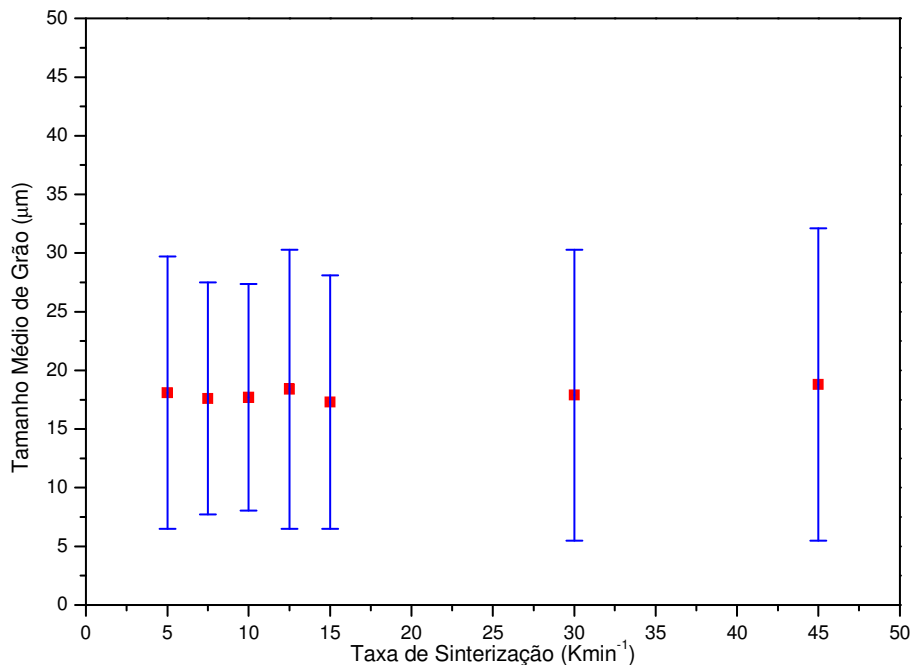


Figura 6.22 – Tamanhos médios de grãos das pastilhas de $\text{UO}_2.7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ em função da taxa de aquecimento.

Os resultados apresentados na figura 6.22 não revelaram valores de tamanho médio de grão considerados altos, estando inclusive dentro da faixa de especificação adotada para fabricação do combustível $\text{UO}_2.7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$. O fator de crescimento exagerado de grão não ocorreu na sinterização, portanto este parâmetro não deve influenciar a Curva Mestre de Sinterização.

Foram feitas algumas micrografias das pastilhas sinterizadas em diferentes taxas de aquecimento com grãos revelados após ataque térmico. Estas micrografias são mostradas nas figuras 6.23a, 6.23b, 6.23c, e 6.23d.

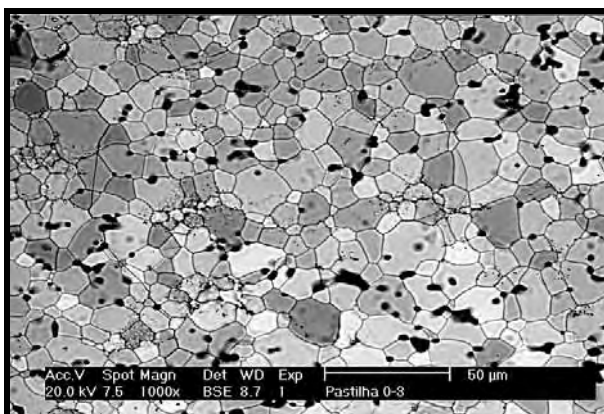


Figura 6.23a – Micrografia apresentando estrutura de grãos da amostra sinterizada com taxa de aquecimento de 10 Kmin^{-1}

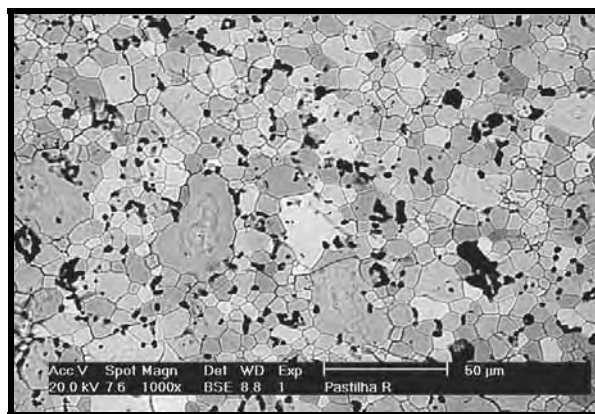


Figura 6.23b – Micrografia apresentando estrutura de grãos da amostra sinterizada com taxa de aquecimento de $12,5 \text{ Kmin}^{-1}$.

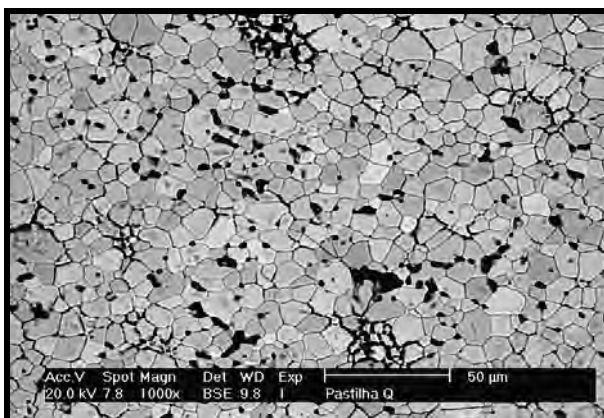


Figura 6.23c – Micrografia apresentando estrutura de grãos da amostra sinterizada com taxa de aquecimento de 15 Kmin^{-1} .

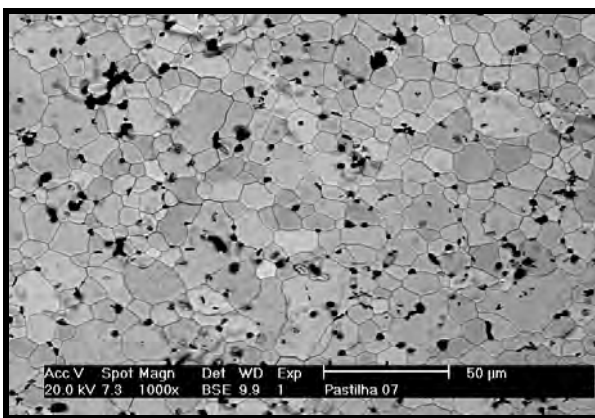


Figura 6.23d – Micrografia apresentando estrutura de grãos da amostra sinterizada com taxa de aquecimento de 45 Kmin^{-1} .

6.4 Montagem da Curva Mestre de Sinterização

Para a montagem da Curva Mestre de Sinterização são necessários os dados de temperatura, do tempo e do adensamento, relativos aos ensaios de sinterização para as diferentes taxas de aquecimento. A figura 6.24 apresenta a forma dos dados iniciais para utilização na construção da CMS.

| CR Time PS | CR dDISPL PS 5 | CR temp taxa 5 | CR DISPL PS 5 | CR Time PU 7,5 | CR dDISPL PU 7,5 | CR temp taxa 7,5 | CR DISPL PU 7,5 | CR Time 0-3 10 | CR dDISPL 0-3 10 | CR DISPL 0-3 10 | Temperature 0-3 10 |
|------------|----------------|----------------|---------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|--------------------|
| /s | /%/min | K | /% | /s | /%/min | K | /% | /s | /%/min | /% | /K |
| taxa 5 | | | | taxa 7,5 | | | | CR Taxa 10 | | | |
| 12213,5 | -0,080 | 1300,64 | -1,08 | 9582,9 | -0,18 | 1475,52 | -4,23 | 8455,5 | -0,13 | -8,46 | 1681,26 |
| 12220 | -0,080 | 1301,18 | -1,09 | 9588 | -0,18 | 1476,16 | -4,25 | 8460 | -0,13 | -8,46 | 1682,01 |
| 12226,5 | -0,080 | 1301,72 | -1,1 | 9593,1 | -0,18 | 1476,8 | -4,26 | 8464,5 | -0,13 | -8,47 | 1682,75 |
| 12233 | -0,080 | 1302,26 | -1,11 | 9598,2 | -0,18 | 1477,44 | -4,28 | 8469 | -0,13 | -8,48 | 1683,5 |
| 12239,5 | -0,080 | 1302,81 | -1,12 | 9603,3 | -0,18 | 1478,08 | -4,29 | 8473,5 | -0,13 | -8,49 | 1684,25 |
| 12246 | -0,080 | 1303,35 | -1,13 | 9608,4 | -0,18 | 1478,72 | -4,31 | 8478 | -0,13 | -8,5 | 1685 |
| 12252,5 | -0,080 | 1303,89 | -1,13 | 9613,5 | -0,18 | 1479,37 | -4,32 | 8482,5 | -0,13 | -8,51 | 1685,76 |
| 12259 | -0,080 | 1304,43 | -1,14 | 9618,6 | -0,18 | 1480,01 | -4,34 | 8487 | -0,13 | -8,51 | 1686,51 |
| 12265,5 | -0,080 | 1304,97 | -1,15 | 9623,7 | -0,18 | 1480,64 | -4,35 | 8491,5 | -0,13 | -8,52 | 1687,26 |
| 12272 | -0,080 | 1305,51 | -1,16 | 9628,8 | -0,18 | 1481,29 | -4,37 | 8496 | -0,13 | -8,53 | 1688,01 |
| 12278,5 | -0,080 | 1306,05 | -1,17 | 9633,9 | -0,18 | 1481,93 | -4,38 | 8500,5 | -0,13 | -8,54 | 1688,75 |
| 12285 | -0,080 | 1306,59 | -1,18 | 9639 | -0,18 | 1482,57 | -4,4 | 8505 | -0,13 | -8,55 | 1689,51 |
| 12291,5 | -0,080 | 1307,13 | -1,18 | 9644,1 | -0,17 | 1483,2 | -4,41 | 8509,5 | -0,13 | -8,56 | 1690,26 |
| 12298 | -0,080 | 1307,67 | -1,19 | 9649,2 | -0,17 | 1483,85 | -4,43 | 8514 | -0,13 | -8,57 | 1691,01 |
| 12304,5 | -0,080 | 1308,21 | -1,2 | 9654,3 | -0,17 | 1484,48 | -4,44 | 8518,5 | -0,13 | -8,58 | 1691,76 |
| 12311 | -0,080 | 1308,75 | -1,21 | 9659,4 | -0,17 | 1485,12 | -4,46 | 8523 | -0,13 | -8,59 | 1692,51 |
| 12317,5 | -0,080 | 1309,29 | -1,22 | 9664,5 | -0,18 | 1485,76 | -4,47 | 8527,5 | -0,13 | -8,6 | 1693,27 |
| 12324 | -0,080 | 1309,83 | -1,23 | 9669,6 | -0,18 | 1486,4 | -4,49 | 8532 | -0,13 | -8,61 | 1694,02 |
| 12330,5 | -0,080 | 1310,36 | -1,24 | 9674,7 | -0,18 | 1487,04 | -4,5 | 8536,5 | -0,13 | -8,62 | 1694,77 |
| 12337 | -0,080 | 1310,91 | -1,24 | 9679,8 | -0,17 | 1487,67 | -4,52 | 8541 | -0,13 | -8,63 | 1695,53 |
| 12343,5 | -0,080 | 1311,45 | -1,25 | 9684,9 | -0,17 | 1488,31 | -4,53 | 8545,5 | -0,13 | -8,64 | 1696,28 |
| 12350 | -0,080 | 1311,98 | -1,26 | 9690 | -0,18 | 1488,94 | -4,55 | 8550 | -0,13 | -8,65 | 1697,03 |
| 12356,5 | -0,080 | 1312,52 | -1,27 | 9695,1 | -0,17 | 1489,58 | -4,56 | 8554,5 | -0,13 | -8,66 | 1697,78 |
| 12363 | -0,080 | 1313,06 | -1,28 | 9700,2 | -0,17 | 1490,21 | -4,58 | 8559 | -0,13 | -8,67 | 1698,54 |
| 12369,5 | -0,080 | 1313,61 | -1,29 | 9705,3 | -0,18 | 1490,85 | -4,59 | 8563,5 | -0,13 | -8,68 | 1699,29 |

Figura 6.24 – Dados obtidos por dilatometria para montagem da Curva Mestre de Sinterização.

A construção da CMS é empírica sendo montada a partir da equação 12. Para tanto, a energia de ativação deve ser conhecida ou estimada. A energia de ativação para o adensamento é uma característica quantitativa que permite avaliar os mecanismos de difusão ao longo do processo de sinterização.

Neste trabalho será utilizada inicialmente a energia de ativação obtida por Pagano (2009), para amostras de $UO_2.7\%Gd_2O_3$ através de ensaios pela técnica SID (Stepwise Isotherma Dilatometry), sendo o valor de $296kJmol^{-1}$. Vale notar que esta medida foi feita para pós com características físicas distintas daquelas dos pós usados no presente estudo e, ainda, este valor é válido para um intervalo estreito de temperaturas, definido como o estágio intermediário de sinterização.

A integração é calculada sobre todo o intervalo de tempo do ciclo térmico de sinterização, incluindo: a rampa, com taxa constante para cada caso, elevando a temperatura da ambiente até a temperatura de patamar; a isoterma do patamar; e o

arrefecimento. O cálculo foi feito por método numérico para cada taxa de aquecimento. A massa específica teórica, expressa em g/cm^{-3} , é dada pela equação 4 (IAEA, 1995):

$$\rho = 10,962 - 0,0348\omega = 10,7184 \text{ g/cm}^{-3} \quad (28)$$

onde ω é a fração mássica de Gd_2O_3 em percentagem, no caso 7% em massa. A constante dos gases é $R = 8,314510 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

A figura 6.25 apresenta a tabela de cálculos para levantamento das curvas de densidade em função de $\Theta(t, T(t))$. Vale notar que a tabela apresentada na figura 6.25 é montada para cada taxa de aquecimento adotado.

| CR temp taxa 5 | T Inverso | -Q/RT | exponencial | tempo | integrando | Teta | Log Teta | densidade relativa | displacement | Log Teta Interpolated X1 | Densidade Relativa Interpolated |
|----------------|--------------|-------------|--------------|---------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|--------------|--------------------------|---------------------------------|
| K | K' | Q=289kJ/mol | exp(Col(C)) | s | B*D (K ⁴) | integFemE(sK ⁴) | Log(sK ⁴) | % DT | % | Log(sK ⁴) | % DT |
| taxa 5 | | | | | | | | | | | |
| 2023 | 4,9431537E-4 | -17,1816671 | 3,4522067E-8 | 21866 | 1,7064788E-11 | 3,9555317E-8 | -7,4027951 | 90,6124723 | -17,66 | -22,3121884 | 50,4807754 |
| 2023 | 4,9431537E-4 | -17,1816671 | 3,4522067E-8 | 21872,5 | 1,7064788E-11 | 3,9666239E-8 | -7,401579 | 90,6454943 | -17,67 | -22,3028966 | 50,4785903 |
| 2023,01 | 4,9431293E-4 | -17,1815822 | 3,4524999E-8 | 21879 | 1,7066153E-11 | 3,9777164E-8 | -7,4003662 | 90,6454943 | -17,67 | -22,2936047 | 50,4696681 |
| 2023,02 | 4,9431049E-4 | -17,1814972 | 3,4527932E-8 | 21885,5 | 1,7067519E-11 | 3,9888099E-8 | -7,3991567 | 90,6454943 | -17,67 | -22,2843129 | 50,4631651 |
| 2023,04 | 4,943056E-4 | -17,1813274 | 3,4533797E-8 | 21892 | 1,7070249E-11 | 3,9999046E-8 | -7,3979504 | 90,6785324 | -17,68 | -22,275021 | 50,4641009 |
| 2023,05 | 4,9430316E-4 | -17,1812424 | 3,453673E-8 | 21898,5 | 1,7071615E-11 | 4,0110007E-8 | -7,3967473 | 90,6785324 | -17,68 | -22,2657291 | 50,461806 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 21905 | 1,707298E-11 | 4,0220977E-8 | -7,3955474 | 90,6785324 | -17,68 | -22,2564373 | 50,4525734 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 21911,5 | 1,707298E-11 | 4,0331952E-8 | -7,3943508 | 90,6785324 | -17,68 | -22,2471454 | 50,4466944 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 21918 | 1,707298E-11 | 4,0442926E-8 | -7,3931574 | 90,7115865 | -17,69 | -22,2378536 | 50,4475431 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 21924,5 | 1,707298E-11 | 4,05539E-8 | -7,3919674 | 90,7115865 | -17,69 | -22,2285617 | 50,4501179 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 21931 | 1,707298E-11 | 4,0664875E-8 | -7,3907806 | 90,7115865 | -17,69 | -22,2192699 | 50,4494298 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 21937,5 | 1,707298E-11 | 4,0775849E-8 | -7,389597 | 90,7446567 | -17,7 | -22,209978 | 50,4420254 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 21944 | 1,707298E-11 | 4,0886823E-8 | -7,3884166 | 90,7446567 | -17,7 | -22,2006861 | 50,4335708 |
| 2023,05 | 4,9430316E-4 | -17,1812424 | 3,453673E-8 | 21950,5 | 1,7071615E-11 | 4,0997793E-8 | -7,3872395 | 90,7446567 | -17,7 | -22,1913943 | 50,4315307 |
| 2023,05 | 4,9430316E-4 | -17,1812424 | 3,453673E-8 | 21957 | 1,7071615E-11 | 4,1108759E-8 | -7,3860656 | 90,777743 | -17,71 | -22,1821024 | 50,4338062 |
| 2023,04 | 4,943056E-4 | -17,1813274 | 3,4533797E-8 | 21963,5 | 1,7070249E-11 | 4,121972E-8 | -7,384895 | 90,777743 | -17,71 | -22,1728106 | 50,4354804 |
| 2023,04 | 4,943056E-4 | -17,1813274 | 3,4533797E-8 | 21970 | 1,7070249E-11 | 4,1330677E-8 | -7,3837275 | 90,777743 | -17,71 | -22,1635187 | 50,4311624 |
| 2023,04 | 4,943056E-4 | -17,1813274 | 3,4533797E-8 | 21976,5 | 1,7070249E-11 | 4,1441633E-8 | -7,3825631 | 90,8108454 | -17,72 | -22,1542268 | 50,4216429 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 21983 | 1,707298E-11 | 4,1552599E-8 | -7,3814018 | 90,8108454 | -17,72 | -22,144935 | 50,4176694 |
| 2023,05 | 4,9430316E-4 | -17,1812424 | 3,453673E-8 | 21989,5 | 1,7071615E-11 | 4,1663569E-8 | -7,3802435 | 90,8108454 | -17,72 | -22,1356431 | 50,4189561 |
| 2023,05 | 4,9430316E-4 | -17,1812424 | 3,453673E-8 | 21996 | 1,7071615E-11 | 4,1774534E-8 | -7,3790884 | 90,8108454 | -17,72 | -22,1263513 | 50,4137467 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 22002,5 | 1,707298E-11 | 4,1885504E-8 | -7,3779363 | 90,8439639 | -17,73 | -22,1170594 | 50,4043363 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 22009 | 1,707298E-11 | 4,1996478E-8 | -7,3767871 | 90,8439639 | -17,73 | -22,1077676 | 50,4010927 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 22015,5 | 1,707298E-11 | 4,2107453E-8 | -7,375641 | 90,8439639 | -17,73 | -22,0984757 | 50,4032293 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 22022 | 1,707298E-11 | 4,2218427E-8 | -7,374498 | 90,8770984 | -17,74 | -22,0891838 | 50,4053043 |
| 2023,06 | 4,9430071E-4 | -17,1811575 | 3,4539663E-8 | 22028,5 | 1,707298E-11 | 4,2329402E-8 | -7,3733579 | 90,8770984 | -17,74 | -22,079892 | 50,401837 |

Figura 6.25 – Cálculos para levantamento das curvas de densidade em função de $\Theta(t, T(t))$.

A partir dos dados obtidos foram levantadas as curvas de densidade versus $\Theta(t, T(t))$ para cada taxa de aquecimento, conforme apresentado na figura 6.26. Estas são as Curvas Mestre de Sinterização para a energia de ativação de 296 kJmol^{-1} .

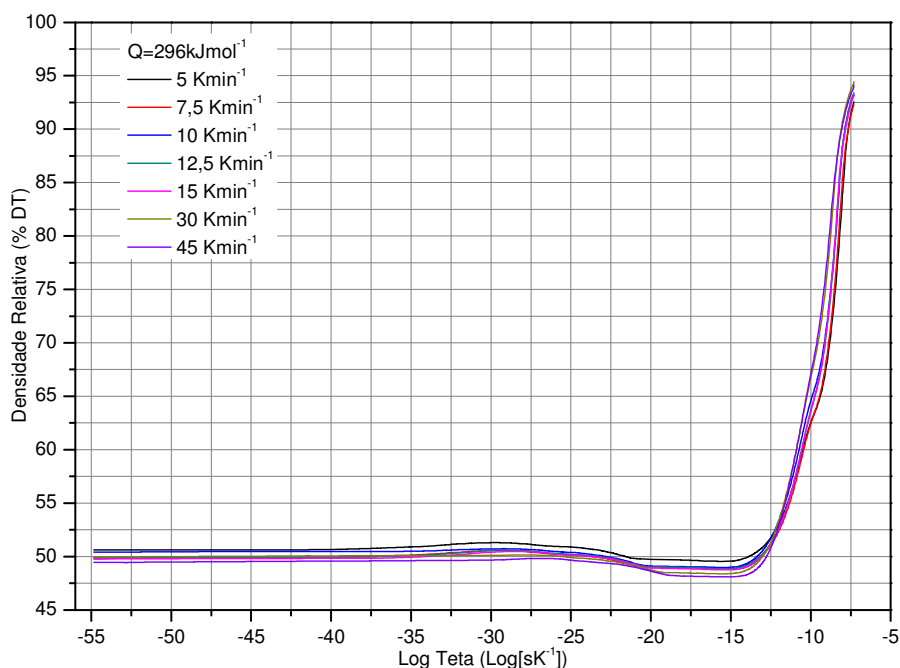


Figura 6.26 - Curvas densidade versus $\Theta(t, T(t))$ para $Q=296 \text{ kJmol}^{-1}$.

Teoricamente, as curvas da figura 6.26 deveriam coincidir, mesmo utilizando taxas de aquecimento diferentes, já que $\Theta(t, T(t))$ deveria ser único para uma dada densidade. A explicação para esta diferença reside na energia de ativação usada no cálculo de $\Theta(t, T(t))$, cujo valor é influenciado pela taxa.

Dependendo da taxa de aquecimento empregada, o material permanece por tempo maior, ou menor, na região de baixa temperatura, onde predominam as reações de engrossamento em detrimento do adensamento. O seu efeito está no maior peso que a energia de ativação da difusão superficial terá sobre a energia de ativação aparente, em detrimento do peso da energia de ativação da difusão volumétrica ou por contorno de grão (TRÜMMER; THOMMA, 1967). Por esta razão foi construída uma Curva Mestre Média, fruto da ponderação das curvas obtidas para várias taxas, conforme sugerido por Su e Johnson (1996), apresentada na figura 6.27.

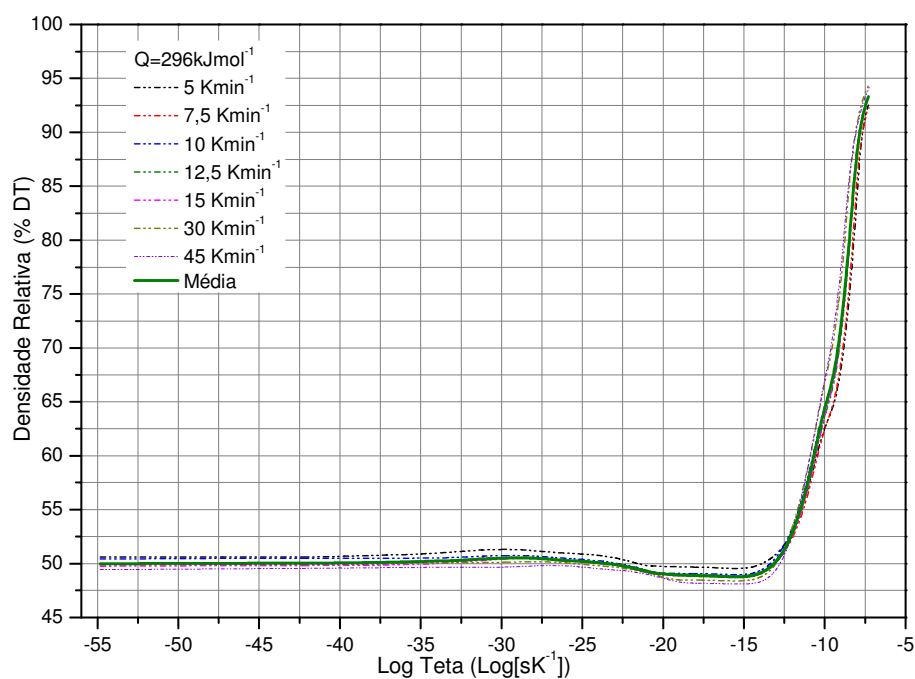


Figura 6.27 – Curva Mestre de Sinterização para $Q=296 \text{ kJmol}^{-1}$

Uma visualização ampliada da figura 6.27, conforme mostra a figura 6.28, permite observar que os dados obtidos para as taxas mais baixas apresentam valores de densidade menores que os obtidos para as taxas mais altas. Este resultado pode ser interpretado como sendo relativo ao efeito da difusão de superfície, cujo efeito é mais acentuado para as taxas mais baixas.

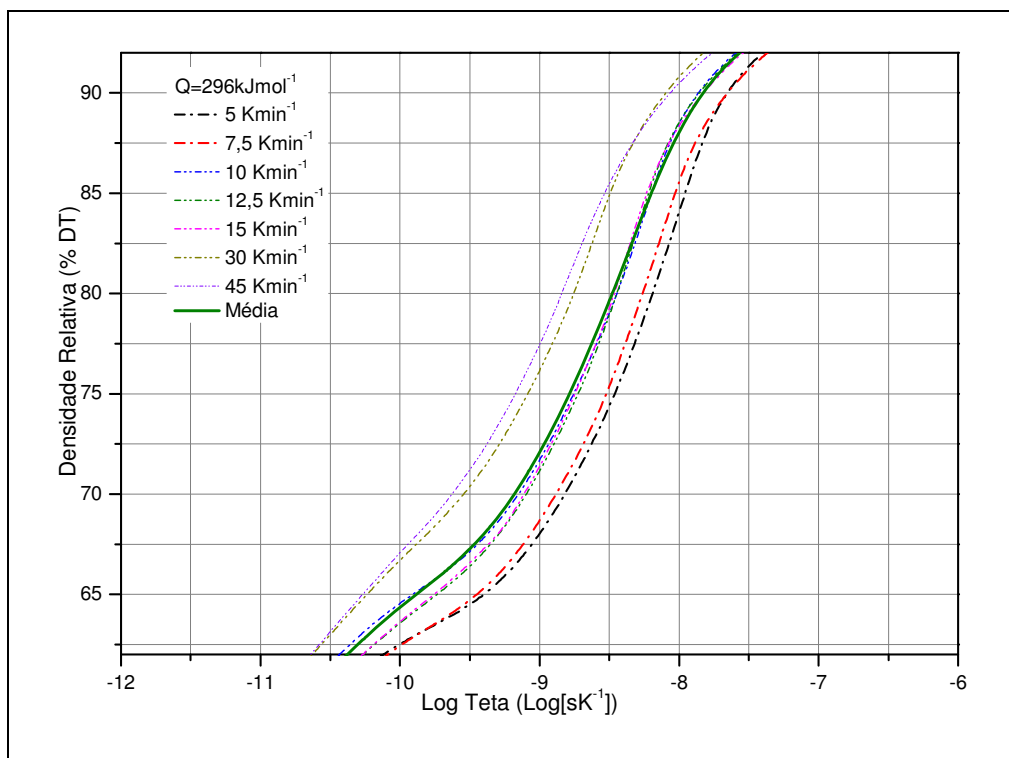


Figura 6.28 – Visualização ampliada da Curva Mestre de Sinterização para $Q=296 \text{ kJmol}^{-1}$.

Houve uma convergência relativa das curvas, porém conforme descrito no item 4.2 é possível refinar a energia de ativação. Para isso, outras energias de ativação foram escolhidas e os cálculos repetidos. A convergência de cada curva média obtida para cada energia de ativação pode ser quantificada através da soma dos resíduos ao quadrado dos pontos em relação a essa curva média, sendo o valor da soma dividido pelo número de pontos usado para a montagem do gráfico para determinação da energia de ativação. Algumas curvas médias obtidas para diferentes energias de ativação são apresentadas nas figuras 6.29a, 6.29b e 6.29c.

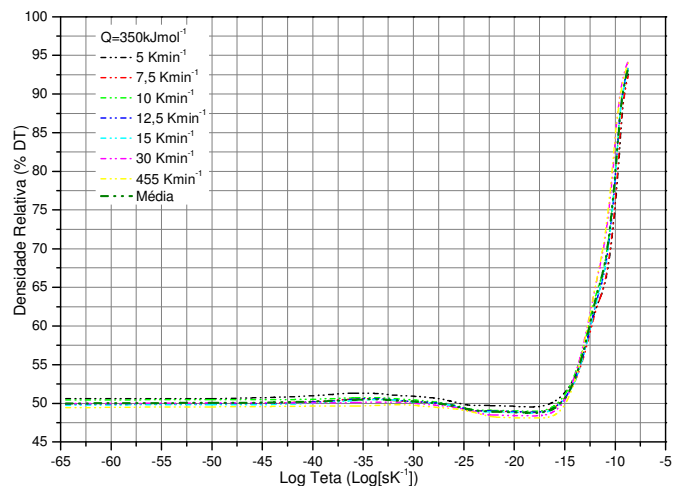
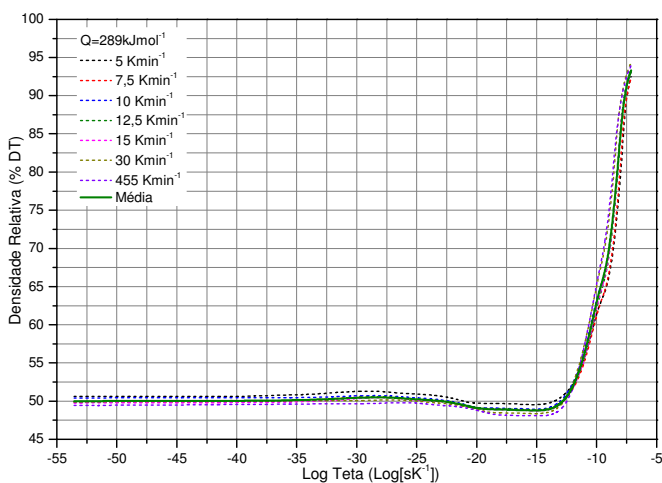


Figura 6.29a - Curvas densidade versus $\Theta(t, T(t))$ para $Q=289 \text{ kJmol}^{-1}$.

Figura 6.29b - Curvas densidade versus $\Theta(t, T(t))$ para $Q=350 \text{ kJmol}^{-1}$.

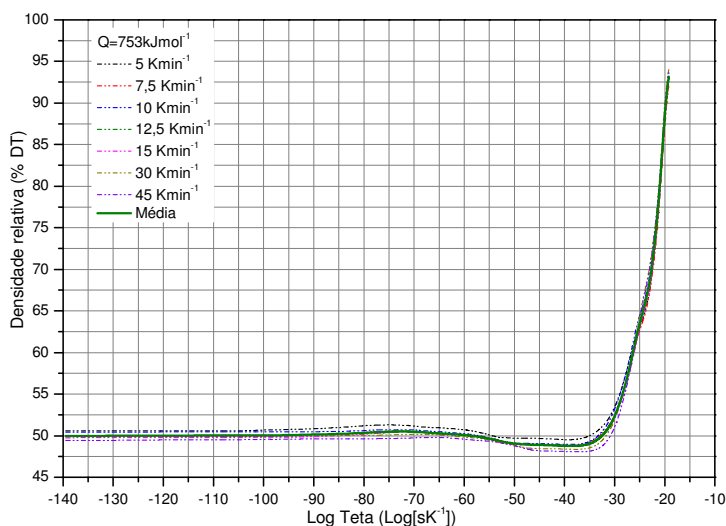


Figura 6.29c - Curvas densidade versus $\Theta(t, T(t))$ para $Q=753 \text{ kJmol}^{-1}$.

A energia de ativação é estimada pelo valor mínimo obtido no gráfico de mínimo residual quadrado em função da energia de ativação, conforme descrito em 4.2.

Com as curvas médias descritas acima, não foi possível se obter um valor definido na montagem do gráfico de mínimo residual quadrado em função da energia de ativação. Apesar de haver uma melhor convergência das curvas para maiores

valores de energia de ativação, conforme mostrado nas figuras 6.29a, 6.29b e 6.29c, os valores de mínimo residual quadrado estabilizaram, sem definir um valor mínimo no qual a energia de ativação pudesse ser determinada.

Uma explicação para a não obtenção desse valor mínimo seria a existência de mais de um mecanismo atuando, ou ainda diferentes mecanismos em função das diferentes condições de aquecimento. Porém o fato das curvas médias terem sido levantadas para todas as etapas de sinterização, ou seja, aquecimento, patamar e arrefecimento, também pode ter influenciado.

Foi tentado então o cálculo de energia de ativação utilizando somente algumas taxas de aquecimento, sem adotar os valores extremos. Foram selecionadas então somente as taxas de aquecimento intermediárias, para as quais o comportamento de adensamento e de evolução da densidade foi semelhante. Foram adotadas as taxas de aquecimento de 10; 12,5 e 15 Kmin^{-1} .

Novamente todos os cálculos foram feitos utilizando diferentes energias de ativação e uma nova curva de mínimos residuais quadrados em função da energia de ativação foi levantada, conforme mostra a figura 6.30.

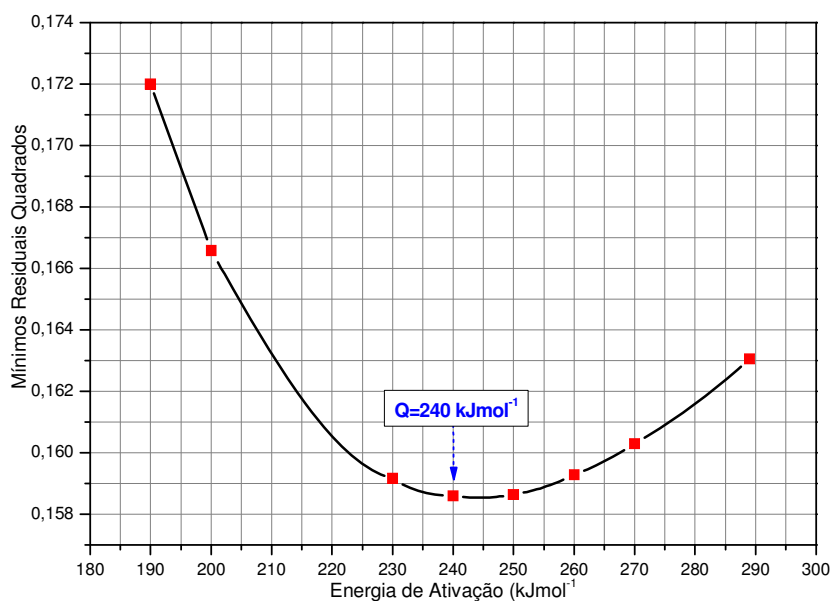


Figura 6.30 - Mínimos residuais quadrados em função de energia de ativação.

O menor valor de mínimo residual quadrado foi determinado para o valor de energia de ativação de 240 kJmol⁻¹. Determinado o valor da energia de ativação, a Curva Mestre de Sinterização foi obtida e é apresentada na figura 6.31.

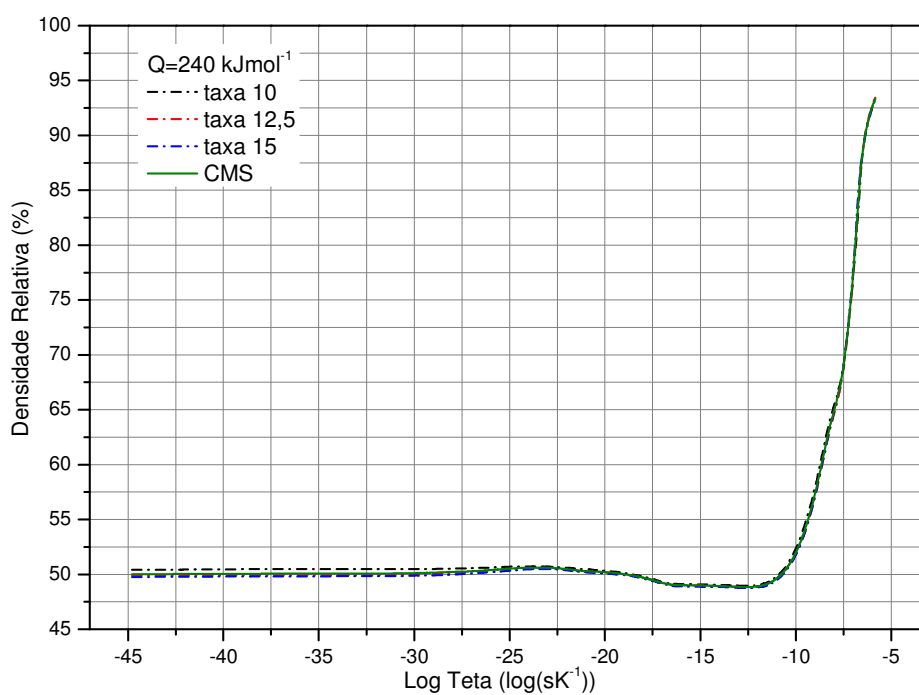


Figura 6.31 - Curva Mestre de Sinterização para $Q=240 \text{ kJmol}^{-1}$.

Considerando que todos os pontos das três taxas de aquecimento convergem para uma única curva, a menos dos pontos gerados na primeira etapa da sinterização, ou seja, para baixas temperaturas, pode ser um indicativo de difusão de superfície ou transporte por fase vapor, sendo que ambos podem retardar o processo de sinterização levando ao engrossamento.

A figura 6.31 apresenta valores de $\Theta(t, T(t))$ variando acentuadamente de 10^{-44} a 10^{-5} , porém mesmo com a variação da taxa de aquecimento houve uma convergência das curvas, indicando a existência de uma curva média definida como a Curva Mestre de Sinterização.

6.4.1 Validação da Curva Mestre de Sinterização

Um ensaio para verificar a aplicação da CMS foi realizado com base na energia de ativação de 240 Kmin^{-1} , determinada para as amostras de $\text{UO}_2.7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$.

Uma amostra obtida a partir do mesmo material foi sinterizada com taxa de aquecimento 12 Kmin^{-1} e isoterma 55 minutos a uma temperatura de 1923 K. O valor da densidade a verde desta pastilha foi 1,5% inferior à média das densidades das pastilhas utilizadas para levantamento das curvas de densidade versus $\Theta(t, T(t))$. Deve ser reiterado que esta variação na densidade a verde é devida a limitação de processo.

A densidade sinterizada final foi determinada pelo método hidrostático, sendo o valor obtido de $9,74 \text{ gcm}^{-3}$, ou 90,90 % DT.

A integração da equação 12 foi calculada, utilizando a energia de ativação de 240 kJmol^{-1} e a densidade em função do tempo prevista foi obtida na CMS da figura 6.31. A figura 6.32 apresenta a sobreposição da curva obtida para a amostra de validação e a Curva Mestre de Sinterização.

A densidade experimental apresentou um desvio de 1% em relação à densidade prevista. Considerando que a especificação para a fabricação de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ define uma faixa de densidade, cujo desvio em torno de um valor médio é de 1,5%, o desvio obtido para a validação do método é completamente aceitável.

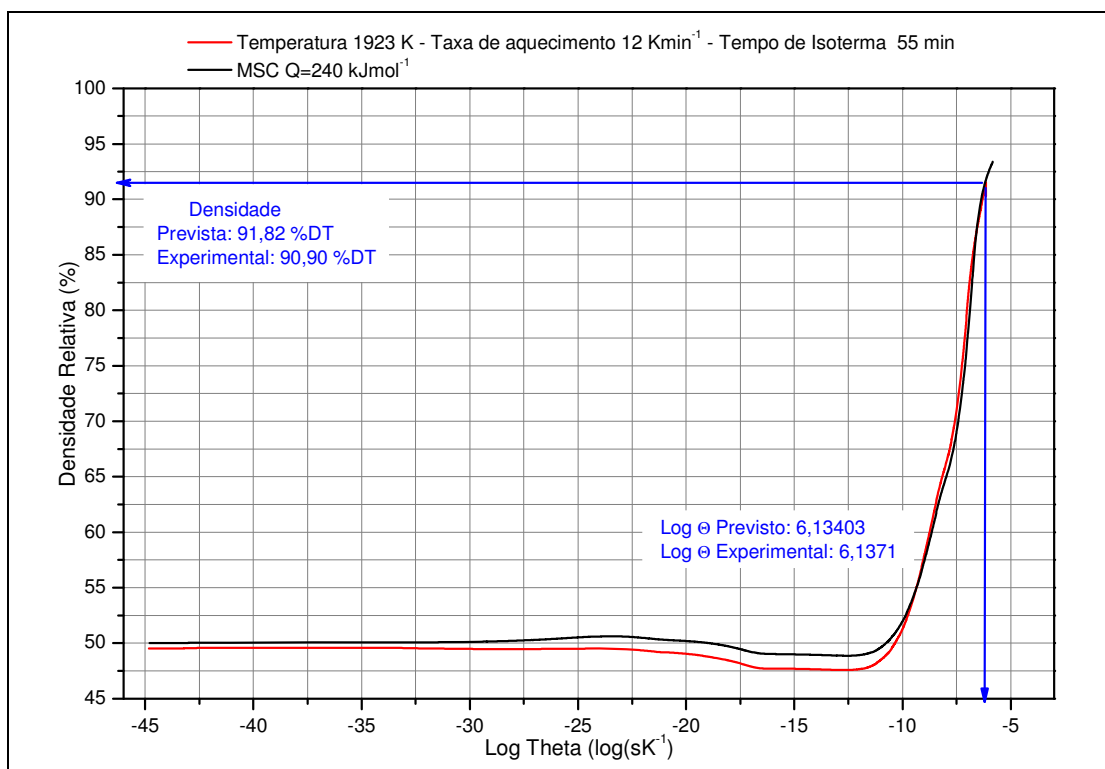


Figura 6.32 – Validação da Curva Mestre de Sinterização.

Este resultado indica que a Curva Mestre de Sinterização pode ser utilizada para prever a densidade final de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ obtidas a partir

de um mesmo pó de partida e de um mesmo processamento. Por outro lado, no caso da densidade final ser conhecida, é possível se obter o valor de Θ (teta) na CMS, o que permitirá definir um planejamento da sinterização.

Assim, o melhor perfil térmico para atingir a densidade de interesse pode ser definido, permitindo uma economia no tempo e conseqüentemente no custo do processo.

7 CONCLUSÕES

O modelo da Curva Mestre de Sinterização foi desenvolvido e aplicado em pastilhas combustíveis de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ obtidas a partir de mistura de pós (via seca) e faixa de densidade a verde estreita. As amostras foram sinterizadas a 2023 K com taxas de aquecimento de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 30 e 45 Kmin^{-1} .

O comportamento de sinterização das pastilhas foi verificado, sendo possível observar que taxas de aquecimento mais baixas levam a melhor evolução de densidade até o início da isoterma, devido ao maior tempo disponível para o transporte e difusão de massa. As pastilhas sinterizadas com maiores taxas determinam maiores densidades somente na isoterma.

A amostra sinterizada submetida a 45 Kmin^{-1} apresentou densidade final menor que a sinterizada com taxa de 30 Kmin^{-1} . Este evento pode ser explicado pelo ciclo muito rápido, não disponibilizando tempo suficiente para um completo adensamento.

A Curva Mestre de sinterização pode ser utilizada para prever e controlar a densidade final de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$, independentemente do ciclo térmico.

O conceito da CMS provou ser adequado para prever a densidade final de pastilhas de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$, mesmo sendo este um sistema no qual a formação da fase sólida tem grande influência. Esta condição não faz parte do modelo original desenvolvido por Su e Johnson (1996), porém a abordagem da CMS obteve boa concordância entre valor previsto e experimental de densidade sinterizada, com desvio de apenas 1%.

Por fim, a energia de ativação para a sinterização de pastilhas produzidas a partir dos lotes determinados foi calculada, tendo um valor de 240 kJmol^{-1} .

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Metals. **Materials characterization**. V. 10, 1996, p. 325-343.

ANDERSON, W. K. & THEILACKER, J.S., **Neutron absorber materials for reactor control**. Naval Reactors, Division of Reactor Development, U.S. Atomic Energy Commission Washington, 1962.

ARAI, Y.; OHMACHI, T.; FUKUSHIMA, S.; HANDA, M., **Electrical conductivity of near-stoichiometric (U,Gd)O solid solutions**. J. Nucl. Mater., 150: 233-239, 1987.

ASSMANN, H & BAIRIOT, H., **Process and product control of oxide powder and pellets for reactor fuel application**. Guidebook on quality control of water reactor fuel. IAEA Technical reports series 221, Vienna, 1983.

ASSMANN, H. & PEEHS, M., **Survey of binary oxide fuel manufacturing and quality control**. J. Nucl. Mater., V. 153, 1988, p. 115-126.

ASSMANN, H.; DORR, W.; PEEHS, M., **Oxide fuels with controlled microstructure**. J. Am. Ceram. Soc. V. 67, 1984, p. 631-636.

BALAKRISHNA, P.; MURTY, B. N.; CHAKRABORTHY, K. P.; JAYARAJ, R. N.; GANGULY, C., **Coarsening - densification transition temperature in sintering of uranium dioxide**. Journal of Nuclear Materials, V. 297, 2001, p. 35-42.

BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**. McGraw Hill Book Company, New York, 1997. p.331-346.

BEALS, R. J. & HANDWERK, J. H., **Solid solutions in the system urania-rare-earth oxides: I, UO₂-GdO**. J. Am. Ceram. Soc. V. 48, 1965, p. 271-274.

BEALS, R. J.; HANDWERK, J. H.; WRONA, B. J., **Behavior of urania-rare-earth oxides at high temperatures.** J. Am. Ceram. Soc. V. 52, 1969, p. 578-581.

BELLE, J., **Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications.** U.S. Government Office, Washington, 1961, p.1-30.

BENEDICT, M.; PIGFORD T.H.; LEVI H.W. **Nuclear Chemical Engineering.** McGraw Hill Book Company, New York, 1981. p.10-119.

BLANPAIN, P.; HAAS, D.; MOTTE, F., **High rated and burnup gadolinia fuel irradiated in the BR3 17X17 PWR.** IAEA, Improvements in water reactor fuel technology and utilization: proceedings of a symposium. Vienna, 1987, p. 15-19.

BOHM, W.; KIEHLMANN, H.D.; NEUFERT, A.; PEEHS, M., **Gd₂O₃ up to 9 weight percent, an established burnable poison for advanced fuel management in pressurized water reactors.** Kerntechnik, V. 50, n. 4, 1987, p. 234-240.

BRANDBERG, S. G., **The conversion of uranium hexafluoride to uranium dioxide.** Nuclear Technology. V.18, 1973.

CINTRA, W. S. H., **Engenharia nuclear.** Universidade de São Carlos, 1978, p.58.

CULLITY, B. D., **Elements of X-Ray Diffraction.** Addison-Wesley Publishing Co. Inc., USA 1967, p. 138-204

D. Li et al., **Densification evolution of TiO₂ ceramics during sintering based on the master sintering curve theory,** Mater. Lett. (2007).

DRUMM, C. R., **Gadolinium burnable absorber optimization by the method of conjugate gradients.** Nucl. Sci. Eng., V 96, 1987, p17-29.

DURAZZO, M.; **Estudo do Mecanismo de Bloqueio da Sinterização no Sistema UO₂-Gd₂O₃,** 2001 Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – IPEN, S.P., Cap. 4.

ELETRONUCLEAR, **Energia nuclear: Custos de uma alternativa.** Disponível em: <http://www.eletronuclear.br>. Acessado em setembro de 2009.

FLIPOT, A. J.; DELBRASSINE, A; GILISSEN, R., **Burnable poison dispersion in UO₂ fuel.** Nucl. Eng. Int. V. 4, 1970, p. 345-349.

FRANK, F. J. & SCHERPEREEL, L. R., **Incentives for improved burnable absorber designs.** Trans. Am. Nucl. Soc., V. 40. 1982, p. 191-194.

FUKUSHIMA, S.; OHMACHI, T.; MAEDA, A.; WATANABE, H., **The effect of gadolinium content on the thermal conductivity of near-stoichiometric (U,Gd)O solid solutions.** J. Nucl. Mater., V. 105, 1982, p. 201-210.

GERMAN, RANDALL M., **Powder Metallurgy Science.** Metal Powder Industries Federation. USA, 1984. p. 146-174.

GERMAN, RANDALL M., **Fundamentals of Sintering.** Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses. ASM International, 4, 1991, p. 260-269.

GLASSTONE, S. AND SESONSKE, A., **Nuclear Reactor Engineering.** D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1955, p. 418-419, 618-640.

GOLDSTEIN, L. & STRASSER, A. A., **A comparison of gadolinia and boron for burnable poison application in pressurized water reactors.** Nucl. Technol., V. 60, 1983, p. 352-360.

GRAVES H.W., **Nuclear Fuel Management,** John Wiley & Sons, New York, 1979, p. 14-17.
HALLDAHL, L. & ERICSSON, S., **Characterization of homogeneity in (U,Gd)O-pellets.** J. Nucl. Mater. V. 153, 1988, p. 66-70.

HELLSTRAND, E., **Burnable poison reactivity control and other techniques to increase fuel burnup in LWR fuel cycles.** Trans. Am. Nucl. Soc., V.40, 1982, 181-182.

HO, S. M. & RADFORD, K. C., **Structural chemistry of solid solutions in the UO₂-Gd₂O₃ system.** Nucl. Technol., V. 73, 1986, p. 350-360.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, **Characteristics and use of uranium-gadolinia fuels.** TECDOC-844. Vienna, 1995.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, **Review of Fuel Element Developments for Water Cooled Nuclear Power Reactors.** Technical Report Series. N^o 299, Vienna, 1989.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Nuclear reactors in the world.** Reference Data Series No. 2, Vienna, 2006, p. 8-9.

KANG, S. L. **Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure.** Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 265p.

KINGERY, W. D., BOWEN H. K. AND UHLMANN D. R., **Introduction to Ceramics**. 2. ed. John Wiley & Sons, N.Y., 1976. 2.

KOPELMAN, B., **Materials for Nuclear Reactors**. McGraw Hill Book Company Inc., New York, 1959, Cap. 1-3.

KUTTY, T. R. G., Khan, K. B., Hegde, P.V. **Determination of Activation Energy of Sintering of $\text{ThO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ Pellets Using the Master Sintering Curve Approach**, Science of Sintering, 35 (2003) 125-132.

LAMARSH, J. R., **Introduction to Nuclear Engineering**, Addison-Wesley Publishing Co., New York, 1982. p. 45-275.

LECO Corporation, **CS-444 Carbon & Sulfur Determinator System 787-000** - Instruction Manual, LECO Corporation, 1990, p. 5.1-5.30, 7.1-7.5.

LITTLECHILD, J. E.; BUTLER, G. G.; LESTER, G. W., **The production of burnable poison oxide fuel**. Nuclear fuel performance proceedings of the international conference. London, 1973, p. 65.1-65.4.

MANZEL, R. & DORR, W. O., Manufacturing and irradiation experience with **UO₂/Gd₂O₃ fuel**. Ceram. Bull., V. 59, 1988, p. 601-616.

MCAFEE, Jr. R. J. **A Study of Microstructural Evolution During Sintering Using Tessllation**, Ph. D. Thesis, Univ. of Pittsburgh (2004).

MENCZEL, J. D., **Thermal analysis of polymers, fundamentals and applications**. John Wiley & Sons Inc., NY, 2008, p. 319-329.

MITCHELL, B. S., **An introduction to materials engineering and science**. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey. P. 189-191, 713-717.

MURGATROYD, R. A. & KELLY, B. T. **Technology and Assessment of Neutron Absorbing Materials**. Atomic Energy Review 15, Vienna, 1977, p. 3 -74.

Nuclear Power Plants, disponível em <http://ciencia.hsw.uol.com.br/usina-nuclear-angra2.htm>. Acesso em setembro de 2009.

O, S. M. & RADFORD, K. C., **Structural chemistry of solid solutions in the UO₂-Gd₂O₃ system**. Nucl. Technol., V. 73, 1986, p. 350-360

OHMICH, T.; FUKUSHIMA, S.; MAEDA, A.; WATANABE, H., **On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution.** J. Nucl. Mater., V.102, 1981, p. 40 - 46.

PAGANO Jr., L., **Efeitos de aditivos na sinterização do combustível nuclear $UO_2.Gd_2O_3$.** 2009, 106f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento de Processos Químicos) – UNICAMP, S.P, Cap. 5.

PERROTTA, J.A., **Introdução à energia nuclear, IPEN/CNEN-S.P,** SP, 1999.

POUCHLY, V., MACA, K., **Master sintering curves of two different alumina powder compacts,** Processing and Application of Ceramics, 3 [4] (2009) 177-180.

RAY, W. E., **The lanthanons as nuclear control materials.** Nucl. Eng. Des.; V. 17, 1971, p. 377-396.

RIELLA, H. G.; DURAZZO, M.; HIRATA, M.; NOGUEIRA, R. A., **$UO_2-Gd_2O_3$ solid solutions formation from wet and dry processes.** J. Nucl. Mater., V. 178, 1991, p. 204-211.

RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis.** San Diego: Academic Press, Inc., 1996. 961p.

ROTH-SEEFRIED, H. & FITZ, J. G., **First core design of a 1300 Mw (e) PWR with gadolinium.** Trans. Am. Nucl. Soc., V 31, 1979, p. : 233-234.

SCHOLZ, E., **Novos avanços na titulação pelo método de Karl Fischer.** Revista de Química Industrial. V. 206, (2005), p.206-209.

SIMNAD, M. T., **A brief history of power reactor fuels.** Journal of Nuclear Materials. V. 100, 1981, p. 93-107.

SKOGEN, F. B.; NIELSEN, L. A.; GRUMMER, R. G., **Operating experience with EXXON nuclear supplied gadolinia in pressurized water reactors.** Trans. Am. Nucl. Soc. V. 40, 1982, p. 194-198.

SOFER, G. A., **Technology of burnable absorber reactivity control and other techniques to increase fuel burnup in LWR fuel cycles.** Trans., Am. Nucl. Soc., V. 40, 1982, 183 -184.

SOMAYAJULU, G. V. S. R. K.; BALARAMAMOORTHY, K.; CHANDRAMOULI, V. A., **PHWR/BWR fuel manufacturing experience in India.** IAEA Improvements in water reactor fuel technology and utilization. Vienna, 1987, p. 15-19.

STRASSER A. A. AND SHEPPARD, K. D., **Light Water Reactor Reactivity Control**, Nuclear Energy. V. 23, 1984, p. 169-178.

STRASSER, A.; YARIO. W., **Control Rod Materials and Burnable Poisons. An Evaluation of the state of the art and needs for technology development**. Electric Power Research Institute, 1981, Cap. 2, 4, 8.

SU, H.; JOHNSON, D. L., **Master sintering curve: a practical approach to sintering**. Journal of the American Ceramic Society, V. 79, n. 12, 1996, p. 3211-3217.

TAYLOR, L.R., PAPP, R.B., POLLARD, B.D., **Instrumental Methods for Determining Elements**. VHC eds. (1994) Cap. 4.

TERREMOTO, L. A. A & KOSAKA, N., **Fundamentos de tecnologia nuclear – Reatores nucleares**. Vol. II, IPEN/CNEN-S.P., S.P., 1996, p.86-98.

THORNTON, T. A. & EWANICH, J. A., **Thermal conductivity of sintered urania-gadolinia**. Trans. Am. Nucl. Soc., V. 43, 1982, p. 348-349.

TRÜMMLER, F.; THOMMA, W., **The sintering process**. Metallurgical Reviews, V. 12, 1967, p. 69-103.

UNE, K. & OGUMA, M., **Oxygen potential of $U_{0.96}Gd_{0.04}O_2$ (UO_2 -3wt% Gd_2O_3) solid solution**. J. Nucl. Mater., V. 131, 1985, p. 88-91.

UNE, K. & OGUMA, M., **Oxygen potentials of (U,Nd)O + solid solutions in the temperature range 1000-1500° C**. J. Nucl. Mater., V. 118, 1983, p. 189-194.

UNE, K. & OGUMA, M., **Thermodynamic properties of nonstoichiometric urania-gadolinia solid solutions in the temperature range 700-1100° C**. J. Nucl. Mater., V.110, 1982, p. 215-222.

UNE, K., **Effect of oxygen potential on the initial sintering of UO_2 and UO_2 - Gd_2O_3 compacts**. J. Nucl. Mater., V.158, 1988, p. 210-216.

WADA, T.; NORO, K., **Behaviour of UO -Gd O fuel**. Nuclear fuel performance: proceedings of the international conference. London. 1973, p 63.1-63.3.

YUDA, R. & UNE, K., **Effect of sintering atmosphere on the densification of UO -Gd O compacts**. J. Nucl. Mater., V. 178, 1991, p. 193-203.