

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – FEQ

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

Desenvolvimento de Processos Químicos – ACDPQ

**EFEITOS DE ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO DO COMBUSTÍVEL
NUCLEAR $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$**

Autor: Luciano Pagano Junior

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro, 2009

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

P14e Pagano Junior, Luciano
Efeitos de aditivos na sinterização do
combustível nuclear $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ / Luciano Pagano
Junior. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Gustavo Paim Valença.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Sinterização. 2. Combustíveis nucleares. 3.
Urânio. 4. Gadolínio. 5. Terras raras. I. Valença,
Gustavo Paim. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Effects of additives on the sintering of $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ nuclear
fuel

Palavras-chave em Inglês: Sintering, Nuclear fuel, Uranium, Gadolinia,
Burnable poison

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

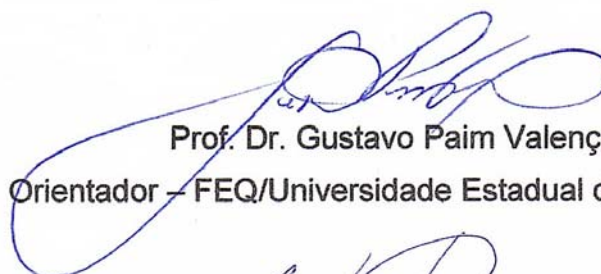
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: João Manoel Losada Moreira, Andrea Paesano Júnior,
Wagner dos Santos Oliveira, Maria Alvina Krahenbühl

Data da defesa: 27/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Luciano Pagano Junior e aprovada em 27 de fevereiro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



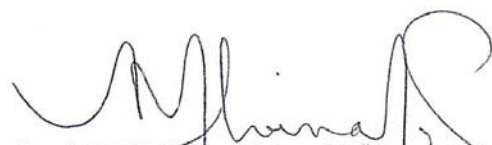
Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
Orientador – FEQ/Universidade Estadual de Campinas



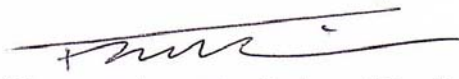
Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Titular – Universidade Estadual de Maringá




Prof. Dr. João Manuel Losada Moreira
Titular – Universidade Federal do ABC



Prof. Dr. Maria Alvina Krähenbühl
Titular – FEQ/Universidade Estadual de Campinas

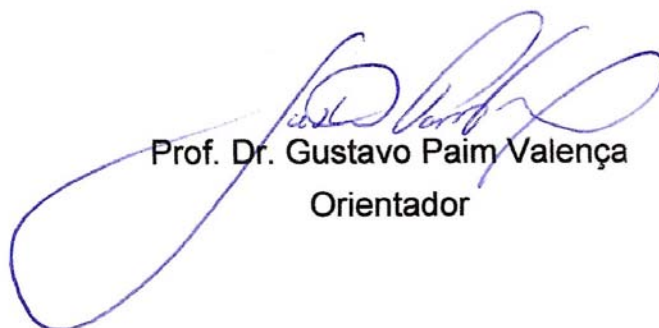


Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo
Titular – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira
Titular – FEQ/Universidade Estadual de Campinas

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – Aramar, pelo suporte institucional que permitiu a execução dos experimentos e ensaios integrantes deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton, pela utilização de uma de suas linhas de difração de raios X.

Aos colaboradores do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, em especial ao Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior, pelos resultados de Espectroscopia Mössbauer e pelas lições sobre esta técnica analítica.

Ao Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pelas idéias e contribuições para a concepção deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelo estímulo e exemplo.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Materiais Nucleares de Aramar, parceiros de tantos anos e tantos projetos, pelo apoio experimental e discussões conceituais. Dentre estes, agradeço especialmente ao M.Sc. Ricardo Gonçalves Gomide, Dr. Lauro Roberto dos Santos, Eng^a Ana Elis Lopes Cláudio, Eng^o Pedro Carlos Rodrigues Nunes, Física Selma Luiza Silva, Química Iêda Souza Silva, Química Adriana M. Martins da Silva e aos Técnicos José Marcelo Soares, Cláudio Padovani, Carina Melaré e Sandra Cristina da Silva.

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença, pela orientação segura e pela confiança em mim depositada.

À Eliana, Morena e Raira, pela compreensão e apoio incondicional a mais esse projeto.

RESUMO

O efeito dos aditivos TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 , Fe_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$, em concentração de 0,5% em massa, na cinética sinterização do combustível nuclear $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ em atmosfera de H_2 a 99,999% foi investigada por *stepwise isothermal dilatometry*. Este combustível, usado como veneno queimável em reatores nucleares de potência, apresenta uma barreira de difusão por volta de 1.573 K, o que dificulta a obtenção da densidade final requerida. O auxílio dos aditivos TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Nb_2O_5 e Fe_2O_3 foi eficaz em adensar o material, o mesmo não acontecendo para a composição dopada com SiO_2 .

A energia de ativação para o estágio intermediário de sinterização foi calculada pelo método *stepwise isothermal dilatometry* e mostrou uma correlação positiva com a densidade do corpo sinterizado. O método se revelou válido para parte do estágio intermediário de sinterização, entre 1.200 K e 1.700 K para as composições dopadas e sem aditivo, à exceção daquela com SiO_2 , e entre 1.500 K e 1.900 K para esta última. Esta correlação também não se mostrou válida para a composição dopada com SiO_2 , cujo efeito foi o de reduzir a densidade final. Seu comportamento anômalo pode ser explicado pela excessiva perda de Si, por volatilização de óxidos menores, no estágio inicial de sinterização, isto é, em temperatura menor que 1.173 K. Perda similar, mas não tão intensa, também foi observada para a composição dopada com $\text{Al}(\text{OH})_3$ para o intervalo de temperatura entre 1.173 K e 1.573 K. A redução da concentração de Si a valores residuais, da ordem de dezenas de partes por milhão, pode explicar o seu comportamento anômalo.

A correlação positiva entre energia de ativação e densidade do corpo sinterizado pode ser explicada pelo papel inibidor dos aditivos TiO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ nos mecanismos de difusão promotores do engrossamento. Desta forma, os mecanismos de adensamento são favorecidos na competição pela energia livre de superfície. O modelo *coarsening densification transition temperature*, originalmente proposto para o sistema UO_2 , se mostrou aplicável ao presente caso.

O cálculo das ordens de reação, também pelo método *stepwise isothermal dilatometry*, mostrou que os mecanismos de difusão promotores do engrossamento predominam em baixas temperaturas, até 1.650 K para a composição dopada com SiO_2 , até 1.550 K para as composições dopadas com Nb_2O_5 , Fe_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ e sem aditivo, e até 1.450 K para aquela dopada com TiO_2 . A partir destas temperaturas de transição, os mecanismos de adensamento crescem de importância e, no final do intervalo de validade do método, passam a predominar.

A análise microestrutural por difração de raios X das composições dopadas com TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ indicou a presença de óxido de nióbio, provavelmente NbO ou NbO_2 , em corpos sinterizados a 2.023 K por 4 h. Foi identificado o acúmulo preferencial de Ti nos contornos de grãos do corpo sinterizado por espectroscopia por dispersão de energia. A análise de espectroscopia Mössbauer mostrou que o Nb não influencia diretamente a difusão de Gd^{+3} e não há Gd_2O_3 livre após a conclusão do processo de sinterização a 2.023 K por 4 h.

Palavras chave: Sinterização. Combustíveis nucleares. Urânio. Gadolínio. Terras raras.

ABSTRACT

The addition of 0.5wt% TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 , Fe_2O_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ in the $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ nuclear fuel and the effect on its sintering kinetics under a 99.999% H_2 atmosphere were investigated by *stepwise isothermal dilatometry*. This fuel, used as burnable poison in nuclear power plants, presents a diffusion barrier around 1573 K that impairs densification. The aid of the sintering additives TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Nb_2O_5 and Fe_2O_3 turned out to be effective to obtain the required final density, unlike the effect observed for the SiO_2 -doped composition.

The activation energy for the intermediate sintering stage was calculated by *stepwise isothermal dilatometry* method and a positive correlation with the sintered body density was found. The method was valid for part of the intermediate sintering stage, in the range from 1200 K to 1700 K for the doped compositions and with no additive, except for the SiO_2 -doped one, whose validity range was between 1500 K and 1900 K. The energy-density correlation was not valid for the SiO_2 -doped composition, whose effect was to reduce the final density. This anomalous behavior may be attributed to the intense loss of Si mass, probably due to lower oxides volatilization, during the initial sintering stage at temperatures lower than 1173 K. Similar loss, but no so intense, was observed for the $\text{Al}(\text{OH})_3$ -doped composition in the temperature interval from 1173 K to 1573 K. The Si concentration decrease to residual values of dozens of parts per million may explain its anomalous behavior.

The positive correlation between activation energy and sintered body density may be explained by the inhibitor role played by the TiO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ additives on the diffusion mechanisms that enhance the coarsening regime. As a consequence, the densification mechanisms are favored in the competition for the surface free energy. The coarsening-densification transition temperature model, originally suggested for the UO_2 system, turned out to be valid for the $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ system.

The reaction order calculation, also performed by the *stepwise isothermal dilatometry* method, showed that the coarsening diffusion mechanisms prevails at low

temperatures, up to 1650 K for the SiO_2 -doped composition, up to 1550 K for the compositions doped with Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ and no additive, and for the TiO_2 -doped one, up to 1450 K. From these temperatures on, the densification enhancing mechanisms become steadily more important and, in the end of method validity range, they become predominant.

The microstructural analysis performed by X-ray diffraction of the TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ doped compositions, sintered at 2023 K for 4 h, revealed the presence of niobium oxide, probably NbO or NbO_2 . It was identified Ti segregation at grain boundaries by energy-dispersive spectroscopy. The Mössbauer spectroscopy showed that Nb does not directly affect the Gd^{+3} diffusion and there is no free Gd_2O_3 after the sintering cycle is concluded at 2023 K for 4 h.

Keywords: Sintering. Nuclear fuel. Uranium. Gadolinia. Burnable poison.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama do processo de fabricação do combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$	8
Figura 2- Estágios do processo de compactação c/ umidade relativa de 92% e 33%	9
Figura 3- Diagrama demonstrativo do ângulo diedro	14
Figura 4- Geometria do poro em função do ângulo diedro	15
Figura 5- Formação de pescoços entre partículas no estágio inicial da sinterização: (a) sem adensamento; e (b) com adensamento	16
Figura 6- Morfologia de poros nos estágios intermediário e final da sinterização	17
Figura 7- Estágios da sinterização de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3+0,5\% \text{TiO}_2$	18
Figura 8- Descolamento do poro do contorno de grão em movimento: (a) poro no contorno em condição de equilíbrio; (b) e (c) crescimento de grão e movimento do seu contorno com o arraste do poro; e (d) descolamento do poro do contorno	22
Figura 9- Diagrama dos fenômenos de engrossamento e adensamento	24
Figura 10- Variação da área superficial (m^2g^{-1}) com a densidade para UO_2	25
Figura 11- Variação da densidade com a temperatura para UO_2	26
Figura 12- Perfil térmico da preparação das amostras dopadas com SiO_2 , TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, e Nb_2O_5 para testes de difração de raios X em difratômetro de pó	38
Figura 13- Perfil térmico da preparação das amostras dopadas com Nb_2O_5 para testes de difração de raios X em luz síncrotron	39
Figura 14- Difrátograma do pó $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ coprecipitado, obtido no difratômetro de pó	41
Figura 15- Micrografia obtida com elétrons secundários de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3+0,5\%\text{TiO}_2$..	44
Figura 16- Adensamento e taxa de adensamento do combustível UO_2 e do veneno queimável $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$	46
Figura 17- Gráfico SID para a composição $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ sem aditivo	47
Figura 18- Isotermas de dilatométrica SID para a composição $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo ..	49
Figura 19- Influência da temperatura na constante de velocidade específica	50
Figura 20- Diagrama de energia para os isótopos emissor e absorvedor na ressonância nuclear	52

Figura 21- Alargamento das linhas de emissão e absorção da ressonância nuclear devido ao efeito Doppler	53
Figura 22- Diagrama do aparato experimental para EM	53
Figura 23- Difrátogramas de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo, sinterizadas a 2.023 K por 4 h em H_2	56
Figura 24- Difrátogramas de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo e $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ coprecipitado, sinterizados a 2.023 K por 4 h em H_2	57
Figura 25- Concentração elementar de aditivo, base metal, nas composições $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopadas, em função da temperatura e tempo de sinterização	58
Figura 26- Taxa de adensamento em função do tempo e temperatura para as composições dopadas com 0,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$, 0,5% de SiO_2 e s/ aditivo	60
Figura 27- Difrátograma, obtido com luz síncroton, da composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopada com 0,5% Nb_2O_5 não tratada termicamente	61
Figura 28- Difrátograma, obtido com luz síncroton, da composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ sem aditivo sinterizada até 1.573 K em H_2	63
Figura 29- Distribuição de Ti na microestrutura de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$	65
Figura 30- Distribuição de Nb na microestrutura de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$	66
Figura 31- Distribuição de Al na microestrutura de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Al}(\text{OH})_3$	67
Figura 32- Distribuição de Si na microestrutura de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{SiO}_2$	68
Figura 33- (a) Distribuição de Ti; (b) Contornos de grão; (c) Distribuição de U em $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$ sinterizada a 2.023 K, 1 h, em H_2	71
Figura 34- EM de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, sinterização até 1.173K	72
Figura 35- EM de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, sinterização até 1.573K	73
Figura 36- EM de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, sinterização até 2.023K por 4h	73
Figura 37- EM de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo, sinterização até 1.173K	74
Figura 38- EM de pó de Gd_2O_3 não sinterizado	74
Figura 39- EM de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo, sinterização até 2.023K por 4 h	75
Figura 40- Diagrama de fases do sistema $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$	76
Figura 41- Diagrama de fases do sistema $\text{UO}_2 \cdot \text{GdO}_{1,5}$	76
Figura 42- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopado com 0,5% de TiO_2	78
Figura 43- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopado com 0,5% de Nb_2O_5	79

Figura 44- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopado com 0,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$	79
Figura 45- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopado com 0,5% de SiO_2	80
Figura 46- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopado com 0,5% de Fe_2O_3	80
Figura 47- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivos	81
Figura 48- Variação do índice de sinterização com a energia de ativação do estágio intermediário, com os desvios de medida	82
Figura 49- Taxa de adensamento em função do tempo e temperatura para as composições dopadas com 0,5% de Nb_2O_5 , 0,5% de Fe_2O_3 e s/ aditivo	85
Figura 50- Taxa de adensamento em função do tempo e temperatura para as composições dopadas com 0,5% de TiO_2 , 0,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e s/ aditivo	85
Figura 51- Ordem da reação em função da temperatura para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo e com 0,5% de TiO_2 e com 0,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$	86
Figura 52- Ordem da reação em função da temperatura para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo e com 0,5% de Nb_2O_5 , 0,5% de Fe_2O_3 e 0,5% de SiO_2	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Relação entre a ordem da equação e o mecanismo de transferência de massa controlador do processo de sinterização	20
Tabela 2- Características físico-químicas dos pós de UO_2 e de Gd_2O_3	35
Tabela 3- Principais contaminantes dos pós de UO_2 e de Gd_2O_3	36
Tabela 4- Distribuição granulométrica acumulada, em μm , dos pós de aditivos	37
Tabela 5- Concentração elementar, base Ti, no contorno e no interior dos grãos	65
Tabela 6- Concentração elementar, base Nb, no contorno e no interior dos grãos	66
Tabela 7- Concentração elementar, base Al, no contorno e no interior dos grãos	67
Tabela 8- Concentração elementar, base Si, no contorno e no interior dos grãos	68
Tabela 9- Testes de hipótese para a segregação microestrutural dos aditivos	70
Tabela 10- Energias de ativação, densidade e intervalo de aplicação do método SID ..	82
Tabela 11- Temperaturas de transição do regime de engrossamento para o de adensamento	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo geral	3
2.2	Objetivos específicos	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	O combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$	4
3.2	Processos de obtenção do pó de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$	7
3.3	Compactação	8
3.4	Sinterização	11
3.5	Modelo CDTT	23
3.6	Aditivos de sinterização	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Preparação das amostras	34
4.2	Difração de raios X	40
4.3	Espectroscopia por dispersão de energia	43
4.4	Dilatometria convencional	45
4.5	Dilatometria SID	47
4.6	Espectroscopia Mössbauer ^{155}Gd	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Análise microestrutural	56
5.2	Cinética do processo de sinterização	75
6	CONCLUSÕES.....	91
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
8	REFERÊNCIAS.....	96
	GLOSSÁRIO	105

1 INTRODUÇÃO

O veneno queimável¹ homogêneo com base em gadolínio, também conhecido como combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$, é largamente utilizado em reatores nucleares comerciais. No Brasil, a usina de Angra II já emprega este material na proporção $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ em massa, enquanto que Angra I deve adotá-lo por ocasião da modernização de seu núcleo prevista para os próximos anos.

A obtenção da densidade e microestrutura requeridas em especificação são desafios tecnológicos da sinterização do combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$. Este desafio é particularmente intenso se os teores de Gd_2O_3 (gadolinia) forem superiores a 5% em massa, como no caso em questão. Acima deste limite, a dissolução completa, ou quase, do gadolínio na matriz de UO_2 requer temperaturas ou tempos de sinterização mais altos, onerando a sua fabricação industrial. A adição de Gd_2O_3 por via seca, adotada comercialmente, também torna o adensamento do combustível mais difícil, exigindo condições de tratamento térmico mais drásticas e dispendiosas. Uma alternativa para evitar este aumento de custos é o emprego de aditivos de sinterização. Assim, o presente estudo se concentra na investigação de aditivos que favoreçam o adensamento do combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ e analisa o papel desempenhado por eles no processo de sinterização.

O emprego de aditivos no sistema $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ tem sido pouco registrado na literatura especializada e apenas quatro referências foram encontradas sobre o assunto. Portanto, a seleção de compostos a serem testados como potenciais aditivos recaiu dentre aqueles já utilizados e reportados para o sistema UO_2 puro: TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 , Fe_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$. Embora os comportamentos dos dois sistemas, com e sem Gd_2O_3 , sejam substancialmente distintos, a existência de registros da influência destes aditivos na matriz de UO_2 constituiu importante base de comparação.

A dilatometria, convencional e *stepwise isothermal dilatometry* (SID), foi empregada como principal técnica experimental para comparar a influência de cada aditivo e para obter parâmetros cinéticos. Tais parâmetros permitiram inferir, dentro de certos limites, o papel daqueles compostos no processo de sinterização. Como apoio

¹ Vide glossário

complementar, difração de raios X, espectroscopias Mössbauer (EM) e por dispersão de energia (EDS) foram também empregadas para reunir evidências experimentais sobre o suposto mecanismo de atuação dos aditivos investigados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Identificar a influência individual dos aditivos SiO_2 , Al(OH)_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 e Fe_2O_3 em concentrações de 0,5% em massa, na cinética do processo de sinterização do combustível $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ em massa.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar o efeito de cada aditivo na densidade final do corpo sinterizado.

Avaliar o efeito de cada aditivo na energia de ativação da sinterização.

Investigar o efeito de cada aditivo no mecanismo de sinterização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$

A utilização de combustível nuclear do tipo pastilhas de UO_2 em reatores comerciais data da década de 1960 e permanece, até hoje, como o padrão da indústria núcleo-elétrica. A experiência operacional que qualificou este material evidenciou, também, a tendência mundial de aumento de produtividade no setor que busca, sobretudo, enfrentar a concorrência da geração termoelétrica. Para tanto, se tornou necessário o desenvolvimento de combustível de UO_2 de alto *burnup*, ainda no formato de pastilhas, que permita ciclos de recargas mais longos e maior eficiência energética (Böhm et al., 1987).

Os patamares atuais de *burnup* das usinas brasileiras devem ser elevados de 35 GWd/t para 60 GWd/t, seguindo a tendência de aumento de produtividade observado na Europa e nos EUA, onde já se atinge o limite de 100 GWd/t. Aquele incremento exigirá o emprego de veneno queimável, cuja queima é da mesma ordem de grandeza da do combustível regular, isto é, do UO_2 puro. Esforços têm sido envidados no desenvolvimento de combustíveis do tipo pastilhas de UO_2 , enfocando o emprego de aditivos para a melhoria do seu desempenho em serviço. Os parâmetros adotados para a quantificação, ainda que indireta, da melhoria do desempenho são o tamanho do grão e a resistência à interação com o revestimento.

Desde a década de 1950, quando o primeiro reator nuclear entrou em operação, várias formas de controle da reatividade do núcleo têm sido propostas. A maioria delas destaca a utilização de elementos absorvedores de nêutrons, cujas principais aplicações são o controle e a segurança de reatores nucleares, bem como a redução do excesso de reatividade inicial por meio do emprego de veneno queimável.

No caso de aplicações em barras de controle, os absorvedores ajustam o fluxo de nêutrons no reator, mantendo a reatividade nos níveis desejados. Para desempenhar esta função, o absorvedor deve ter uma seção de choque para absorção de no mínimo 100 barns, no caso de reatores térmicos, e em torno de 1 barn para reatores rápidos. É de interesse, neste caso, a utilização de elementos que transmutem

para isótopos que possuam seção de choque para absorção significativa, fornecendo uma maior vida útil das barras. Os materiais mais usados em barras de controle são ligas de prata-índio-cádmio, compostos de boro e óxidos de háfnio, cádmio e európio.

Na função de segurança, os absorvedores são utilizados em varetas para desligamento do reator, tanto em situações normais de operação, quanto em situações de emergência. As varetas são inseridas no núcleo do reator tornando-o subcrítico, com uma margem de reatividade negativa que é estabelecida por critérios de projeto. O material absorvedor pode estar em componentes mecânicos, denominados elementos de segurança, ou pode, ainda, ser adicionado em solução no refrigerante primário do reator. Os principais elementos usados para desempenhar esta função são boro, cádmio, háfnio e alguns lantanídeos.

Como veneno queimável, os absorvedores são utilizados para controlar o excesso de reatividade positiva do núcleo no início da sua vida útil. Os principais requisitos de um veneno queimável são uma alta seção de choque para absorção de nêutrons e os isótopos, produtos da transmutação, devem ter uma seção de choque para absorção desprezível para esta aplicação. O veneno queimável pode ser utilizado de forma homogênea ou heterogênea (Vanderberg et al., 1979).

Na forma heterogênea, ou dispersa, o material usado como veneno queimável é posicionado em varetas separadas daquelas com combustíveis. As varetas com o veneno queimável podem ser partes integrantes do elemento combustível, ou podem ser colocadas em separado, fixadas a um conjunto de barras de controle. Na forma homogênea, o veneno é uniformemente misturado ao combustível. Os principais materiais usados nesta função são boro, e seus compostos, e alguns lantanídeos ou terras raras.

Em reatores LWR, o veneno queimável normalmente utilizado é uma solução sólida de óxido de gadolínio em óxido de urânio, i.e., $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$. Esta configuração foi inicialmente empregada em reatores BWR e posteriormente em reatores PWR. O óxido de gadolínio, ou gadolínio, é um excelente veneno queimável, devido à sua estabilidade físico-química e à elevada seção de choque do isótopo ^{155}Gd para absorção de nêutrons térmicos, correspondendo a 255.000 barns para nêutrons com energia de 0,025 eV. O seu emprego proporciona várias vantagens adicionais (Flipot et al. 1970):

- ✓ a carga inicial do núcleo pode ser aumentada, o que permite uma vida útil mais prolongada para o núcleo;
- ✓ o veneno queimável pode ser introduzido em quantidades suficientes para diminuir a reatividade inicial do núcleo, diminuindo, assim, a quantidade de barras de controle envolvidas;
- ✓ o veneno queimável é colocado em posições específicas do núcleo, com a finalidade de nivelar a densidade de potência no reator;
- ✓ baixos custos de fabricação e de tratamento do rejeito.

A comparação do Gd_2O_3 aos absorvedores à base de boro, evidencia as seguintes vantagens em favor do primeiro:

- ✓ maior facilidade do processamento dos rejeitos;
- ✓ a sua adição reduz o inchamento sob irradiação da vareta;
- ✓ devido à sua alta seção de choque para absorção de nêutrons térmicos, cerca de sessenta e cinco vezes maior do que a do boro, o combustível tem maior eficiência no início da queima, com menor perda da reatividade do reator no final do ciclo;
- ✓ maior flexibilidade no projeto de queima do combustível nuclear;
- ✓ redução do custo do ciclo do combustível.

A experiência industrial existente, resultado de duas décadas de operação de reatores nucleares com veneno queimável $UO_2 \cdot Gd_2O_3$, credencia esta opção para o seu emprego mais disseminado na indústria nuclear. No Brasil, o reator de Angra II utiliza esta opção de controle de reatividade desde o início de sua operação, por conta de seu projeto neutrônico.

O reator de Angra I, de concepção mais antiga, teve seu núcleo remodelado por meio de projeto cooperativo entre as Indústrias Nucleares do Brasil, estatal responsável pela produção industrial do combustível nuclear no País, a Westinghouse Co., projetista e fabricante do reator, e a KEPCO, empresa sul-coreana proprietária de uma usina irmã (CORI-1). O projeto teve como objetivo aumentar a produtividade de Angra I e, para tanto, se fez necessário especificar o emprego de veneno queimável homogêneo com gadolínio no novo núcleo. O carregamento do novo combustível deve ocorrer nos próximos anos, quando for realizada a troca dos seus geradores de vapor.

3.2 Processos de obtenção do pó $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$

Os processos descritos na literatura para obtenção do pó misto $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ são o de mistura mecânica a seco dos pós de UO_2 e de Gd_2O_3 (Manzel; Dörr, 1980), o processo de coprecipitação (Miyake et al., 1986) e o *sol/gel* (Gündüz et al., 1995; Gündüz; Uslu, 1996). Como apenas o primeiro é utilizado comercialmente, todo o trabalho experimental desta pesquisa se concentrou nesta rota de obtenção.

A mistura mecânica a seco entre os pós de UO_2 e Gd_2O_3 é o processo utilizado industrialmente na fabricação do veneno queimável. As vantagens da adoção deste processo consistem na sua elevada reprodutibilidade, menor geração de rejeitos e menor investimento, quando comparado aos demais processos (Manzel; Dörr, 1980).

O processo a seco pode, eventualmente, requerer a preparação de uma mistura matriz com relação 1:1, o que facilita a introdução de dopantes, tais como aditivos de sinterização e lubrificantes de compactação. A etapa de mistura, ou homogeneização, requer que as suas condições de processo sejam determinadas cuidadosamente, evitando segregação por eletricidade estática e geração de finos por quebra do pó. Assim, o tempo, a carga e a rotação do homogeneizador devem ser tais que assegurem a uniformidade e a integridade dos pós.

O controle de qualidade do pó de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ é praticamente o mesmo utilizado para o pó de UO_2 . Os testes normalmente realizados para controle de qualidade são aqueles sugeridos na especificação da *American Society for Testing and Materials*. Os principais ensaios para o UO_2 são: razão O/U, umidade, capacidade de escoamento, impurezas metálicas, superfície específica, densidade e teor de fluoreto (ASTM, 1999). Para o pó de Gd_2O_3 , são incluídos os seguintes ensaios: perda de voláteis na calcinação, superfície específica, impurezas e tamanho de partícula (ASTM, 1990).

O diagrama da Figura 1 apresenta as etapas do processamento do veneno queimável pela rota da mistura mecânica a seco dos pós, desde as matérias-primas até o produto acabado. Os aditivos são adicionados à mistura matriz e, posteriormente, diluídos em pó de UO_2 na etapa de homogeneização para obtenção da proporção desejada. A uniformidade da concentração de aditivos e Gd_2O_3 é verificada pela retirada de amostras em pontos distintos do vaso de homoneizador durante o processo

de mistura. Quando não houver diferença estatisticamente significativa entre os pontos de tomada de amostra, a mistura é considerada uniforme (Reed, 1995: p. 342-346).

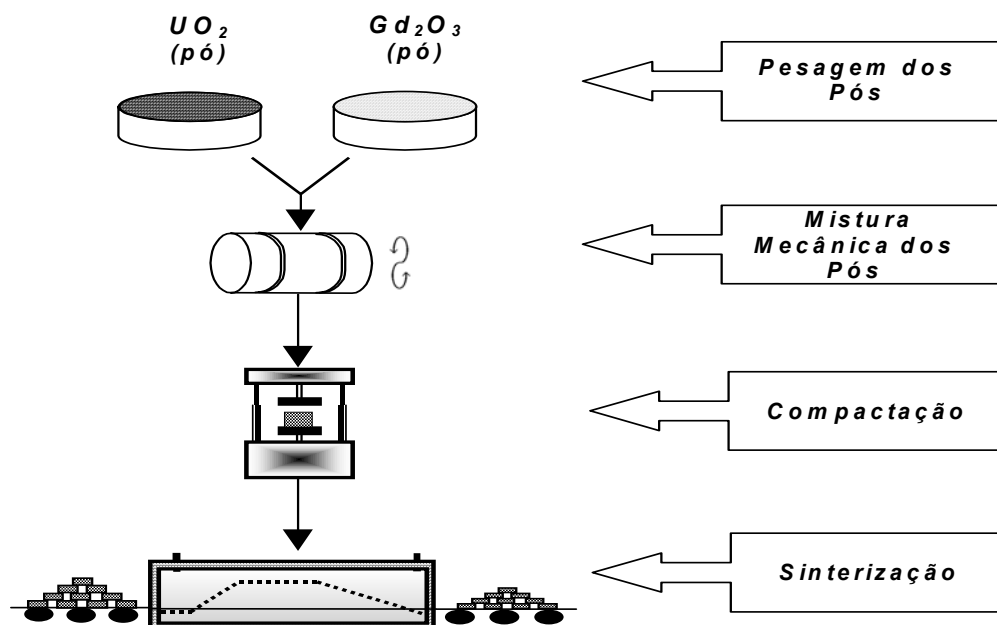
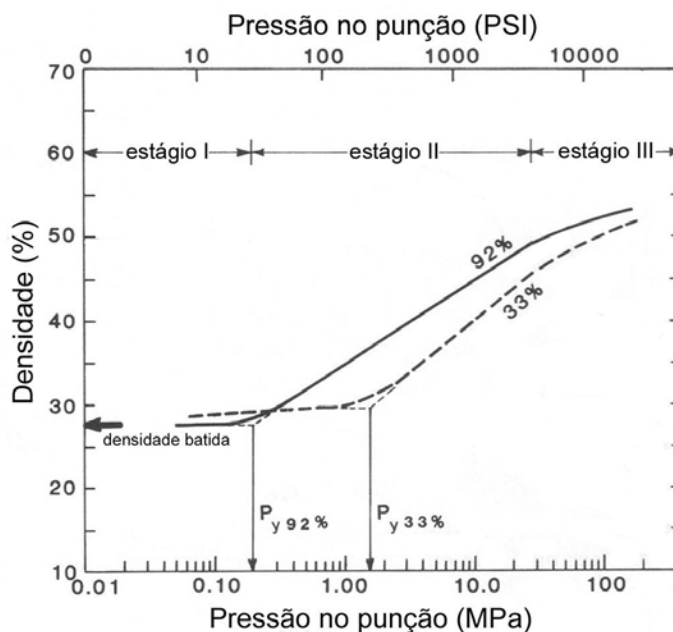


Figura 1- Diagrama do processo de fabricação do combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$

As condições de processo das etapas anteriores à sinterização, bem como as propriedades dos pó utilizados, influenciam as características do corpo sinterizado. Por esta razão, é desejável que as amostras utilizadas em estudos de sinterização sejam oriundas de um mesmo lote de fabricação.

3.3 Compactação

Compactação é o processo simultâneo de compressão e conformação de um pó confinado em uma matriz rígida ou molde flexível (Reed, 1995: p. 418). Tipicamente, o processo pode ser dividido em três estágios, conforme apresentados na Figura 2. O intervalo de pressões que definem cada estágio depende das condições específicas de operação, tais como umidade relativa e acabamento superficial da matriz, e das características do pó, e.g., morfologia das partículas, distribuição granulométrica, suas dureza, ductilidade e rugosidade superficial.



Fonte: Reed (1995: p. 427)

Figura 2- Estágios do processo de compactação c/ umidade relativa de 92% e 33%

O primeiro estágio é constituído pelo escoamento do pó para a cavidade da matriz e introdução do punção. O primeiro contato entre o punção e o pó induz uma pressão inicial, o que provoca o rearranjo das partículas dentro da matriz. O aumento de densidade do material particulado, neste estágio, é muito pequeno, mas os pontos de contato entre partículas aumentam sobremaneira (Reed, 1995: p. 427).

O segundo estágio se inicia com a deformação, no caso de materiais dúcteis, ou a fragmentação das partículas, no caso de materiais frágeis. Isto ocorre quando a pressão aplicada atinge a tensão de escoamento ou de ruptura (P_y), no caso de materiais frágeis. O material deformado, ou fragmentado, ocupa o espaço (ou parte dele) antes ocupado pelos poros entre partículas, em decorrência da pressão aplicada pelo punção e transmitida pelo contato entre partículas. Para tanto, o punção deve ser construído de forma a permitir a liberação dos gases, normalmente ar, do interior da cavidade para a atmosfera. Um intenso aumento de densidade ocorre neste estágio (Reed, 1995: p. 427-430).

No terceiro estágio, o material compactado tem sua densidade aumentada pela deformação do corpo como um todo, fruto da deformação plástica do conjunto de

partículas (German, 1994: p. 207). Para o caso de materiais frágeis, tal como a cerâmica $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$, este aumento de densidade é muito pequeno, já que depende da ruptura adicional das partículas e da acomodação dos fragmentos menores nos poros restantes. Entretanto, a fragmentação ulterior do material na cavidade aumenta a fricção entre partículas, requerendo pressões ainda maiores para o incremento de densidade do material (Reed, 1995: p. 430-432). O aumento excessivo de pressão, além de requerer prensas mais potentes e caras, desgasta de forma mais acelerada matrizes e punções, e agrava os defeitos de compactação decorrentes do *springback*.

A deformação elástica, apesar de pequena em cerâmicas, se inicia no segundo estágio da compactação e se intensifica no terceiro. A energia elástica armazenada no material é liberada por ocasião da extração do compactado da cavidade da matriz. Neste momento, a relaxação provocada pela eliminação da pressão (causada pelo conjunto punção e paredes da cavidade da matriz) faz com que o corpo aumente de dimensões, isto é, cesse a deformação elástica. Este efeito é chamado de *springback* (Reed, 1995: p.435).

Durante a extração do compactado da matriz, parte do corpo fora da cavidade já se dilatou, fruto do *springback*, enquanto a parcela do material ainda dentro da cavidade ainda está sob deformação elástica. Esta condição induz tensões cisalhantes que, dependendo da sua magnitude, podem fragmentar o corpo compactado (Reed, 1995: p. 440). Embora materiais cerâmicos sejam capazes de admitir reduzida deformação elástica, a sua capacidade de suportar as tensões cisalhantes causadas pelo *springback* são proporcionalmente pequenas. Como consequência, as pressões para compactação são limitadas a valores tais que o fenômeno de *springback* não motive a fragmentação do material compactado.

O pó uniforme de $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ é compactado em prensa rotativa ou uniaxial, de forma similar ao processo usado para produção de UO_2 puro. Normalmente se faz necessária a adição de lubrificantes de compactação, pois a adição de Gd_2O_3 ao pó de UO_2 reduz a sua capacidade de escoamento, dificultando a compactação da mistura. A lubrificação reduz, também, a fricção entre partículas o que permite uma melhor acomodação e ocupação do espaço, isto é, maior densidade a verde para uma mesma pressão de compactação (German, 1994: p. 228).

3.4 Sinterização

O processo de sinterização é largamente utilizado na indústria para produzir materiais com características macroestruturais e microestruturais predeterminadas. A sua aplicação para a obtenção de corpos cerâmicos é particularmente vantajosa, pois permite consolidar materiais com ponto de fusão muito alto, tais como UO_2 ou $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$, cuja liquefação ocorre a 3.073 K em ambos os casos. Tais materiais não poderiam ser consolidados, de forma prática e econômica, por meio de fundição. Mesmo ligas metálicas, adequadas ao processo clássico de fusão e solidificação, podem ser obtidas por meio da sinterização, com o emprego de temperaturas menores do que as de fusão. Adicionalmente, a incorporação de elementos de liga pode ser realizada de forma controlada e menos sujeita à segregação de microconstituintes, problema comum em processos de fundição.

A definição adotada para o processo de sinterização no presente estudo é a proposta por German (1996: p. 8): “sinterização é um tratamento térmico para unir partículas em uma estrutura predominantemente sólida e coerente, através de eventos de transporte de massa que geralmente ocorrem em escala atômica²”.

A literatura registra outras definições, com ligeiras variações do conceito. Brook (1996: p. 85) assim define o processo: “sinterização pode ser considerada como a mudança coordenada do formato das partículas em um corpo constituído pela compactação de um pó, a fim de permitir o seu rearranjo de maneira a ocupar melhor o espaço³”.

Analogamente, Callister Jr. (2000: p. 571) define o processo de sinterização: “coalescência de partículas de um agregado pulverizado por difusão, que é realizada por cozimento a uma temperatura elevada”.

A definição formal da língua portuguesa, de acordo com Ferreira (1986: p. 1592), é: “processo em que duas ou mais partículas sólidas se aglutinam pelo efeito do aquecimento a uma temperatura inferior à de fusão, mas suficientemente alta para possibilitar a difusão dos átomos das duas redes cristalinas”.

² Tradução nossa

³ Tradução nossa

Por conseguinte, pode haver sinterização sem que ocorra o adensamento do corpo. Em muitas circunstâncias, adensar o compacto é um dos objetivos da sinterização, como no caso do veneno queimável $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$. A fabricação de filtros de metal sinterizado é uma exceção à regra. Neste caso, o objetivo é manter a porosidade do corpo sinterizado.

A redução de energia livre de interface é a força motriz do processo de sinterização, através do qual a interface entre grãos, ou contornos de grãos, e a interface entre sólido e atmosfera de sinterização são substituídas por ligações sólido-sólido, termodinamicamente mais estáveis. A redução de energia livre de sistemas monocomponentes associada ao processo de sinterização, sem pressão externa aplicada, é expressa por (Ring, 1996: p. 786-787; German et al., 1996: p. 4):

$$dG = \gamma_s dA_s + \gamma_b dA_b \quad (1)$$

onde γ_s é a tensão superficial da interface gás sólido em Jm^{-2} , A_s é a área de interface gás sólido em m^2 , γ_b é a tensão superficial do contorno de grão em Jm^{-2} , A_b é a área de contorno de grão em m^2 . As tensões superficiais γ_s e γ_b podem ser entendidas como a energia necessária para a criação de uma unidade de área de interface sólido gás e de contorno de grão, respectivamente (Kang, 2005: p.10).

Alguns autores apontam ainda para a existência de uma terceira parcela, cuja contribuição seria mais significativa do que a das demais, constituída pela energia livre associada aos defeitos cristalinos do material. Quanto menor o tamanho médio do cristalito⁴, maior a energia livre disponível para a sinterização (Mohan et al., 1979; Trümmel; Thomma, 1967). Entretanto, este termo depende das condições de fabricação do pó e, para os de mesma origem, a sua contribuição é idêntica. Por esta razão, estudos comparativos que utilizam pós originários de um mesmo processo não consideram esta parcela.

A primeira parcela da Equação (1) é proporcional à área dos poros, internos e externos, do material recém-compactado, enquanto a segunda depende da distribuição dos tamanhos de partícula do pó compactado. Pós com menores partículas tendem a

⁴ Vide glossário

formar, pelo menos no início do processo, grãos menores com maiores áreas de interface gás sólido e intergranular.

De fato, é possível obter corpos sinterizados mais densos para um dado tratamento térmico ou, inversamente, reduzir a temperatura ou o tempo de sinterização e obter a mesma densidade final por meio do emprego de pós mais finos (Ring, 1996: p. 782-783). As dificuldades de manuseio industrial de pós submicrométricos, tais como baixa capacidade de escoamento, tendência à oxidação e formação de aglomerados devida à eletricidade estática, estabelecem um limite inferior ao tamanho médio de partícula. Para o pó de UO_2 , este limite prático reside entre $5 \times 10^{-6} \text{ m}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ m}$.

A força motriz do processo de sinterização está, portanto, associada à interface do material, isto é, à presença de poros e de contorno de grãos. Fenômenos que reduzem a área de contorno de grãos e a superfície da interface gás sólido, sem diminuir a porosidade, não contribuem para o adensamento do material. A redução da rugosidade superficial e o crescimento de grão, ou *Ostwald ripening*, são fenômenos deste tipo. Como os contornos de grão são uma via rápida para a difusão de lacunas, poros e espécies atômicas, a sua redução restringe ainda mais o transporte de massa e, por consequência, o adensamento do material (Shewmon, 1989: p. 190). Balakrishna e colaboradores (2001) definem o efeito da redução da área superficial sem adensamento como *coarsening*, cuja tradução “engrossamento” (Taylor, 1985: p. 53) será adotada aqui.

Por outro lado, a redução de porosidade é responsável pelo aumento de densidade. Como o crescimento de grão e a eliminação de poros progridem à custa da área interfacial, força motriz do processo de sinterização, tais reações são concorrentes (Shaw, 1989a). Por conseguinte, se o objetivo principal da sinterização for adensar o material, como no caso do combustível nuclear, o engrossamento deve ser controlado para que a energia disponível para adensamento não seja exaurida do sistema.

Nos processos de sinterização sem o emprego de pressão externa, como no caso da produção industrial do veneno queimável $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$, deve ser adicionada a componente referente à energia livre de formação da nova fase, seja a solução sólida ou uma fase intermediária:

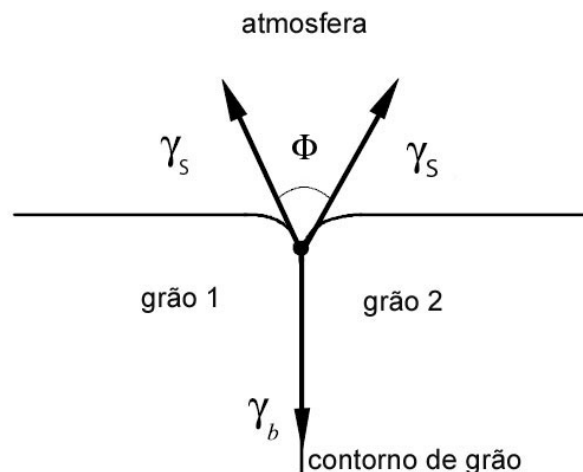
$$dG = \gamma_s dA_s + \gamma_b dA_b + dG_f$$

onde dG_f é a energia livre de formação da nova fase e os demais termos como definidos anteriormente.

O processo de sinterização é usualmente dividido em três estágios: inicial, intermediário e final (German, 1994: p. 250-259; King, 1996: p. 783-785). O primeiro é caracterizado pelo aumento dos pontos de contato entre partículas e pela sua reordenação, obtida por meio de movimentos translacionais e rotacionais. Quando a temperatura for alta o suficiente para ativar os mecanismos de transferência de massa, os poros e os contornos de grãos tenderão para o equilíbrio determinado pela compensação das tensões superficiais. O ângulo diedro, Φ , caracteriza este equilíbrio e é determinado pela razão entre estas tensões (Brook, 1996: p. 85-86):

$$\cos\left(\frac{\Phi}{2}\right) = \frac{\gamma_b}{2\gamma_s}$$

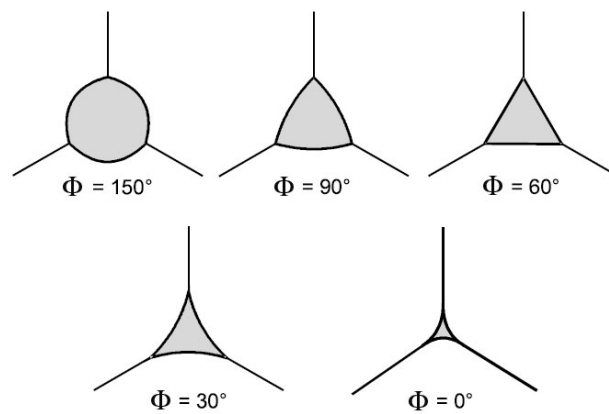
onde γ_b e γ_s são as tensões superficiais no contorno de grão e na interface gás sólido, expressas em Jm^{-2} , conforme indicado na Equação (1). É possível interpretar estas tensões, que são, na verdade, energia por unidade de área, como vetores que determinam o equilíbrio entre as fases sólida e gasosa. A Figura 3 apresenta de forma diagramática este equilíbrio no contorno de grão e na interface atmosfera sólido, ou seja, na interface poro grão (Kang, 2005: p. 20-21).



Fonte: Kang (2005: p. 21)

Figura 3- Diagrama demonstrativo do ângulo diedro

A Figura 4 mostra diagramaticamente a morfologia dos poros em função do ângulo diedro. Quanto menor o ângulo diedro, mais estáveis serão os poros pequenos. Esta correlação decorre do fato de que, quanto menor o poro, menor será o seu número de coordenação e, por consequência, menores serão a área de interface entre poro e grãos e a energia associada a ela (Kang, 2005: p. 141-142). A definição de “poros pequenos” é, naturalmente, relativa e está identificada com a razão entre os tamanhos médios dos poros e dos grãos.



Fonte: Kang (2005: p. 25)

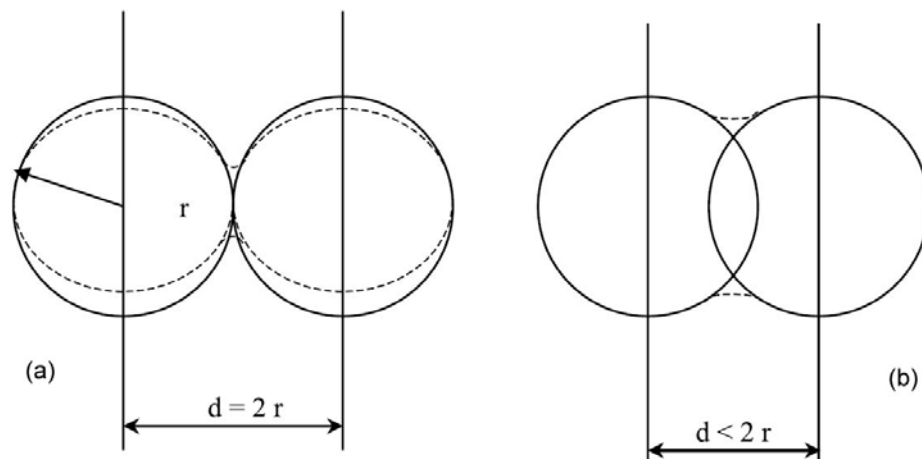
Figura 4- Geometria do poro em função do ângulo diedro

Para a maioria dos óxidos puros o valor de Φ é cerca de 150° , mas a presença de impurezas, ou aditivos, podem alterar significativamente a relação entre as tensões superficiais, alterando o seu valor. A adição de 30 ppm de carbono à matriz de UO_2 , por exemplo, reduz o seu ângulo diedro de 90° (Matsuda et al., 1998) para 88° (Kingery, 1976: p. 486-487).

Na ausência de restrições cinéticas, como o efeito Zener (Reed-Hill, 1992: p. 262), o equilíbrio termodinâmico faz com que os pontos e as áreas de contato se alarguem até que o ângulo Φ seja atingido. Como consequência, o número de coordenação cresce e a curvatura dos contornos de grão se transforma de convexa para côncava. A rugosidade superficial é atenuada e a área de interface gás sólido reduzida, como medidas de adsorção de nitrogênio (Brook, 1996: p. 86) e fotos de microscopia eletrônica de varredura demonstram (Kingery, 1976: p. 483). Brook (1996:

p.86) reporta que, para estruturas densas, o número de coordenação entre 12,5 e 14,5 é achado ao final do primeiro estágio, após o qual nenhum rearranjo adicional entre partículas é possível.

A variação de densidade do material é de apenas alguns pontos percentuais (Ring, 1996: p. 799-800), mas a área superficial pode ser significativamente reduzida. O primeiro estágio é considerado concluído quando as partículas adjacentes estão conectadas, o crescimento de grão se inicia (Ring, 1996: p. 800) e o ângulo diedro é atingido (Coble, 1961). A Figura 5 apresenta de forma diagramática a formação da ligação metalúrgica entre duas partículas, i.e., a formação de pescoços, sem e com adensamento. No primeiro caso, o material é transferido da superfície para a região dos pescoços, sem que os centros geométricos das partículas se aproximem. No segundo, o transporte de material ocorre com a aproximação dos centros, o que resulta em adensamento da amostra.



Fonte: Balakrishna e colaboradores (2001)

Figura 5- Formação de pescoços entre partículas no estágio inicial da sinterização: (a) sem adensamento; e (b) com adensamento

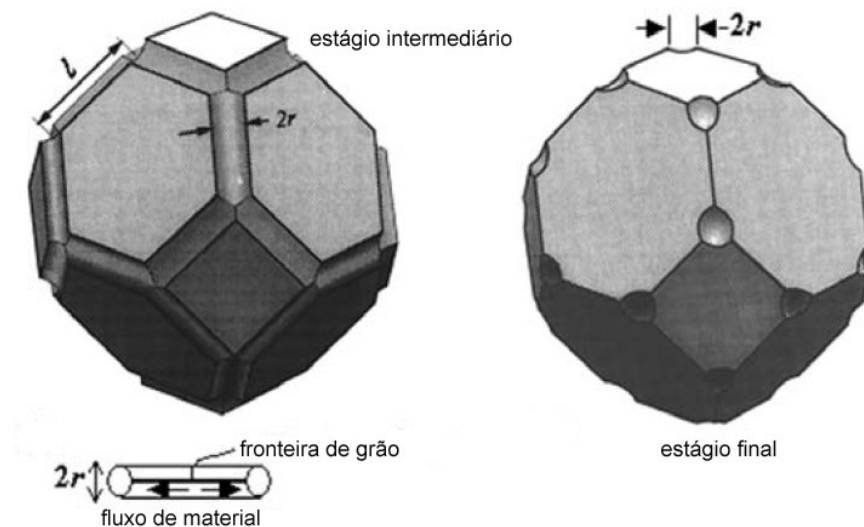
No estágio intermediário, as partículas estão em contato com suas vizinhas, não sendo mais possível o movimento de uma partícula individual. O adensamento do material só pode ocorrer por meio de transferência de massa, via difusão volumétrica ou contorno de grão, das partículas para os poros (Ring, 1996: p. 786, 791). De um modo geral, a difusão superficial ou evaporação-condensação são mecanismos de transporte

de massa muito mais rápidos do que a difusão de contorno de grão e volumétrica, embora não contribuam para o adensamento. Portanto, estas últimas costumam controlar o processo de sinterização. Ao final do estágio intermediário, os poros formam uma contínua rede interconectada (Brook, 1996: p. 86-89).

No estágio final, a rede interconectada de poros colapsa, isolando os poros nos contornos de grão, onde gases insolúveis podem, eventualmente, permanecer retidos (Brook, 1996: p. 87-88). Razão pela qual, o adensamento completo requer o emprego de vácuo para desgaseificação da amostra (German, 1994: p. 256) e, eventualmente, a sua posterior pressurização em prensa isostática a quente. A aplicação de pressão fornece energia adicional, na forma de trabalho, para o adensamento do material.

A eliminação da porosidade residual dependerá, entretanto, da sua associação ao contorno de grão. Portanto, alta velocidade de crescimento de grão favorece a retenção de poros no volume interior dos grãos, dificultando o adensamento final do material (Shaw, 1989b). Esta é uma condição determinada pela cinética do processo.

A Figura 6 apresenta de forma ilustrativa a morfologia dos poros nos estágios intermediário e final da sinterização.



Fonte: Kang (2005: p. 58)

Figura 6- Morfologia de poros nos estágios intermediário e final da sinterização

A Figura 7 apresenta, a título de ilustração, os três estágios da sinterização. Embora a curva em lide tenha sido obtida para a composição $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$, ela reproduz o comportamento típico dos processos de sinterização e pode ser considerada como representativa do caso geral.

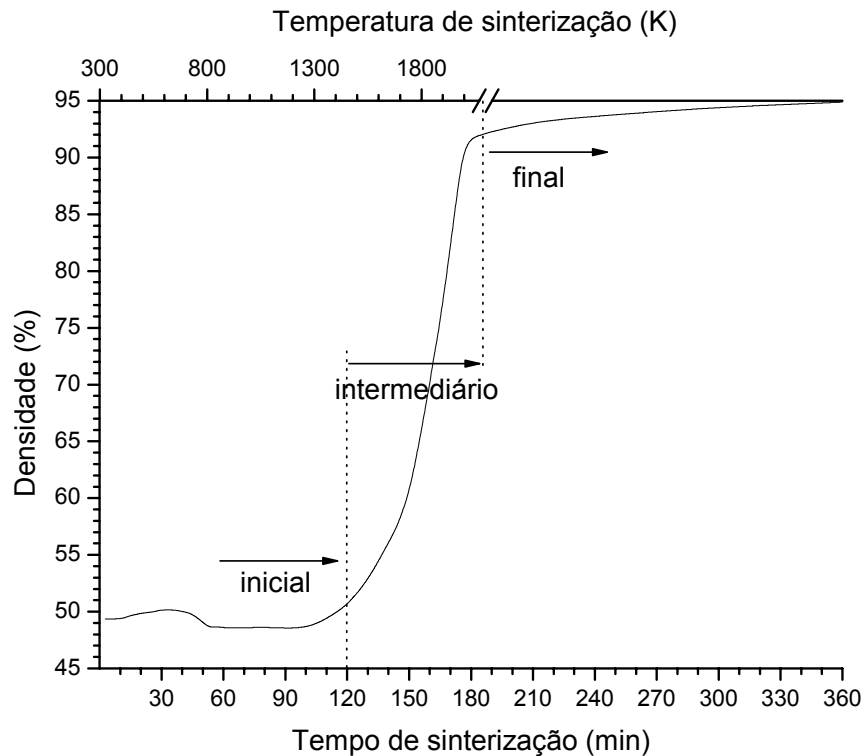


Figura 7- Estágios da sinterização de $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$

Os limites entre os estágios de sinterização não são facilmente identificáveis neste tipo de gráfico, posto que não existe correspondência biunívoca entre os pontos de inflexão da curva e o início, ou fim, de cada estágio (Kang, 2005: p. 37). Não obstante, os limites estão sempre próximos aos pontos de inflexão. A sua identificação depende de análise microestrutural que revele a morfologia da porosidade do material.

O perfil assintótico observado no estágio final da curva é consequência do esgotamento progressivo da força motriz do processo. Na medida em que o adensamento evolui, a porosidade residual diminui. Como a força motriz reside na redução da área superficial dos poros, a sua drástica diminuição desfavorece o

adensamento ulterior. Por esta razão, a obtenção de corpos totalmente densos por meio da sinterização normalmente requer temperaturas ou tempos extremos ou, ainda, o emprego alternado de baixa e alta pressão, ou de aditivos de sinterização.

Por outro lado, a termodinâmica mostra que a tensão, σ , expressa em Pa, sobre poros esféricos localizados no interior de um grão é calculada pela equação de Laplace (German, 1996: p. 75):

$$\sigma = \frac{2\gamma_s}{r}$$

onde r , em m, é o raio do poro e γ_s , em Jm^{-2} , é a tensão superficial na interface gás sólido.

Embora a experiência demonstre que poucos poros são, de fato, esféricos, esta relação mostra que superfícies curvas sofrem pressão e sua tendência ao colapso é tão maior quanto menor for o seu raio de curvatura. Superfícies planas, cujos raios de curvatura são próximos do infinito, estarão livres de tensões, enquanto poros menores estarão submetidos a tensões compressivas maiores do que aquelas associadas a poros grandes. Quanto maior o poro, mais difícil a sua remoção ao final da sinterização.

Fatores cinéticos são determinantes nas propriedades finais do corpo sinterizado. A condição de menor energia é a de adensamento completo, sem porosidade residual, com microestrutura composta de um único grão. A experiência demonstra que esta condição é raramente obtida. Por esta razão, a determinação dos parâmetros cinéticos, energia de ativação e ordem de reação, é fundamental na investigação do processo de sinterização.

Os modelos cinéticos de sinterização mais usados procuram relacionar variáveis macroscópicas facilmente mensuráveis, tais como temperatura, tempo e adensamento, com parâmetros cinéticos do processo. A expressão desses modelos, com algumas variações, é dada por (Trümmeler; Thomma, 1967; Wang et al., 1998):

$$\frac{\Delta L}{L_o} = [K(T)t]^n \quad (2)$$

onde $K(T)$ é a constante de velocidade específica, dependente da temperatura (T), t é o tempo de sinterização, ΔL é a variação do comprimento da amostra, cujo valor inicial é L_o , e o parâmetro n é a ordem da equação.

A constante de velocidade específica segue a Lei de Arrhenius (German, 1994: p. 252; Sørensen, 1992), onde o fator pré-exponencial é determinado por propriedades do material (Hansen et al., 1992). A ordem da equação, n , está relacionada ao mecanismo de transporte de massa controlador do processo de sinterização (Trümmeler; Thomma, 1967), como mostrado na Tabela 1. A aplicação com sucesso da correlação entre a ordem da equação e o mecanismo dominante tem sido reportada na literatura (Holková et al., 2003; Yan et al., 2006).

Tabela 1- Relação entre a ordem da equação e o mecanismo de transferência de massa controlador do processo de sinterização

mecanismo de transferência de massa controlador	ordem da equação, n
difusão superficial	0,286
difusão por contorno de grão	0,333
difusão volumétrica	0,400
evaporação – condensação	0,666
escoamento visco-plástico	1,000

Em materiais iônicos, cátions e ânions devem difundir simultaneamente, em caminhos diferentes, mas com a taxa semelhante. O íon mais lento determinará a taxa do processo (Brook, 1996: p. 92). Se as velocidades de difusão das espécies iônicas apresentarem diferença significativa, pode ocorrer o efeito Kirkendall (Shewmon, 1989), permitindo o aparecimento de porosidade causada pela condensação de lacunas. Este fenômeno foi observado no sistema $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ (Durazzo et al., 2004b), onde as difusividades de Gd^{+3} e U^{+4} são ordens de grandeza diferentes.

A sinterização, nos seus estágios intermediário e final, está sempre relacionada ao crescimento de grão, cujos efeitos deletérios para o adensamento são o aumento do percurso de difusão, a diminuição da força motriz e a redução dos contornos de grão, que são vias rápidas para a difusão (Kingery, 1976: p. 251).

Para o combustível UO_2 , em atmosfera de H_2 na faixa de temperatura entre 1.771 K e 1.970 K, o coeficiente de difusão por contorno de grão é cinco ordens de magnitude maior do que o coeficiente de difusão volumétrica (Sabioni et al., 2000).

Assim, o crescimento de grão é um fenômeno concorrente e concomitante ao adensamento do material durante a sinterização. A evolução do tamanho de grão durante um processo isotérmico pode ser descrita pela seguinte expressão (Brook, 1996: p. 93):

$$\frac{dG}{dt} = \frac{\gamma_b M_b}{G^m}$$

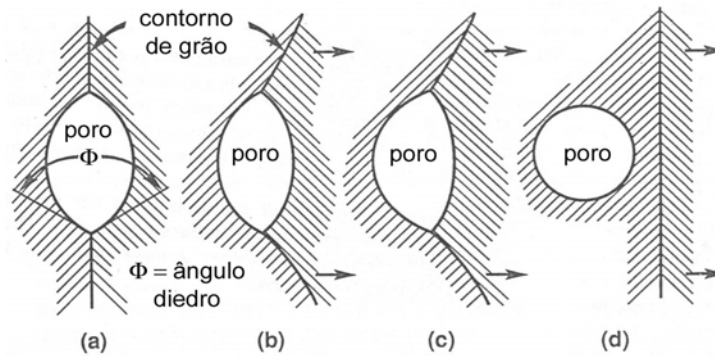
onde G é o tamanho de grão, M_b é a mobilidade do contorno de grão, t é o tempo de tratamento térmico, γ_b é a tensão superficial no contorno de grão e m é uma constante.

A dedução teórica desta expressão demonstra que m deveria ser igual a 2, tornando-a uma relação parabólica. Na prática, entretanto, o valor de m está próximo a 2,6. Essa discrepância pode ser explicada pela dependência da força motriz não ser estritamente proporcional a G^{-1} , a mobilidade M_b não ser constante, e pela presença de impurezas ou aditivos que alteram os valores de M_b e γ_b (Kingery, 1976: p. 458).

Os poros estão concentrados nas junções dos grãos e o seu crescimento ocorre à custa do desaparecimento dos menores, provocando a coalescência daqueles remanescentes, sendo um fenômeno similar ao *Ostwald ripening*, cuja ocorrência explica o crescimento anormal de grãos (Kingery, 1976: p. 425).

Um poro deixado para trás por um contorno de grão em movimento permanecerá isolado no interior do grão e o mecanismo de transferência de massa para a sua eliminação, e consequente adensamento do material, deverá ser exclusivamente o da difusão volumétrica. Este, por sua vez, costuma ser o mais lento deles (Brook, 1996: p. 93-95). Como resultado, o crescimento de grão constitui um processo inibidor da redução da porosidade.

A Figura 8 apresenta um digrama do descolamento do poro do contorno de grão em movimento.



Fonte: German (1996: p. 113)

Figura 8- Descolamento do poro do contorno de grão em movimento: (a) poro no contorno em condição de equilíbrio; (b) e (c) crescimento de grão e movimento do seu contorno com o arraste do poro; e (d) descolamento do poro do contorno

Em resumo, é possível concluir que o crescimento do tamanho de grão no processo de sinterização tem efeito deletério ao adensamento, objetivo maior da sinterização do combustível $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$. A presença de aditivos influencia a dinâmica do processo de crescimento do tamanho de grão.

Na pastilha sinterizada de $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$, as técnicas utilizadas para controle de qualidade são as mesmas daquelas utilizadas na pastilha de UO_2 , acrescida da relação entre as fases presentes (Assmann et al., 1988; Stehle, 1988). São estabelecidos critérios para a concentração máxima admissível da fase livre de Gd_2O_3 , com o objetivo de reduzir o efeito de autoblindagem no veneno queimável. Por esta razão, o processo de sinterização deve produzir uma pastilha com elevado grau de homogeneidade, conforme quantificado pela *International Atomic Energy Agency* (IAEA, 1995).

A solução sólida $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ apresenta estrutura cúbica de face centrada (IAEA, 1995: p.17), onde o parâmetro de rede da matriz de UO_2 é reduzido com o aumento do teor de Gd_2O_3 solubilizada. Esta variação pode ser expressa pela equação abaixo, válida até 30% em massa de Gd_2O_3 para composições estequiométricas (Wada et al., 1973).

$$a = 0,54704 - 0,0237 \xi$$

onde a é o parâmetro de rede da solução sólida $(\text{U,Gd})\text{O}_2$, em nm, e ξ é a fração em massa de Gd_2O_3 . Para a composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$, ξ equivale a 0,07 e a torna-se igual a $5,45381 \times 10^{-8} \text{ m}$.

3.5 Modelo CDTT

Balakrishna e colaboradores (2001) investigaram a influência da taxa de aquecimento no adensamento do combustível nuclear UO_2 , mas suas conclusões podem ser estendidas a outros sistemas. Esta investigação foi motivada pela observação de que pós de um mesmo lote, portanto com as mesmas características físico-químicas, apresentam microestruturas e densidades distintas entre si, se submetidos a diferentes taxas de aquecimento até uma mesma temperatura de sinterização.

Durante a sinterização, reações concorrentes reduzem a energia livre de superfície, força motriz do processo de adensamento. O balanço entre a energia consumida para o engrossamento da estrutura e aquela utilizada para o adensamento determina as propriedades finais do corpo sinterizado (Shaw, 1989c).

As temperaturas envolvidas nos estágios iniciais e intermediários da sinterização são as mais baixas do processo e, nesse momento, os mecanismos de transferência de massa superficiais predominam. Tais mecanismos, ao contrário da difusão volumétrica e por contorno de grão, não contribuem para o adensamento do material (Shewmon, 1989: p. 208; Ring, 1996: p. 786).

Entretanto, os coeficientes de difusão superficial são, normalmente, ordens de grandeza maiores que os coeficientes de difusão volumétrica. Para o caso do UO_2 , onde a difusão da espécie mais lenta, U^{+4} , controla o processo (Balakrishna et al. 2001):

$$D_v = 6,5 \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{-129.000}{RT}\right) \text{ e } D_s = 50 \times \exp\left(\frac{-108.000}{RT}\right)$$

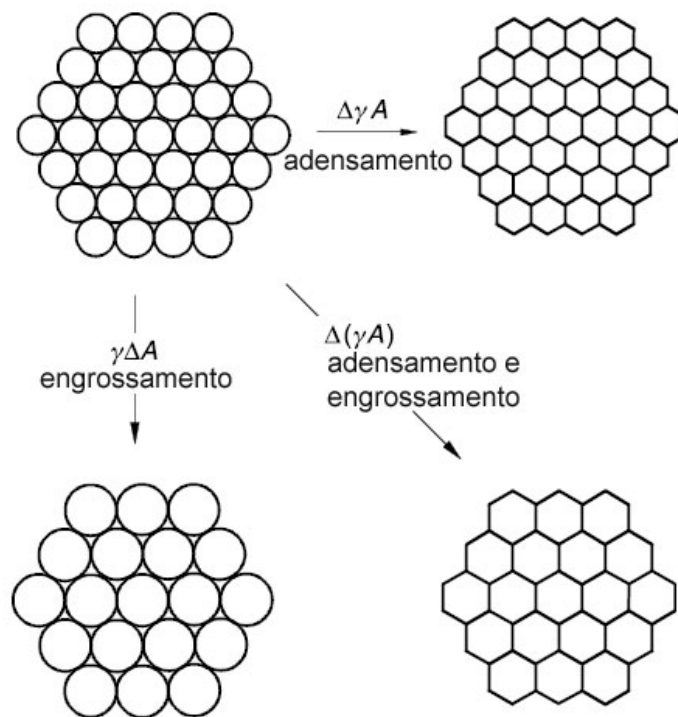
onde D_v e D_s são, respectivamente, os coeficientes de difusão volumétrica e superficial expressos em m^2s^{-1} , T é a temperatura em K e R a constante universal dos gases. A razão entre estes coeficientes permite avaliar a importância relativa da difusão superficial frente à difusão volumétrica com o aumento da temperatura.

$$\frac{D_s}{D_v} = 7,7 \times 10^5 \times \exp\left(\frac{21.000}{RT}\right)$$

O aumento de temperatura faz com que o quociente diminua, logo, a difusão

volumétrica cresce de importância com o aquecimento. Esta conclusão, obtida para o sistema UO_2 , pode ser estendida a outros sistemas (Kingery, 1976: p. 250). Portanto, a transferência de massa superficial, que não contribui para o adensamento, predomina em regime de baixas temperaturas e concorre para a redução da força motriz do adensamento. Engrossamento e adensamento são fenômenos concorrentes e o primeiro prevalece durante o estágio inicial, bem como no início do estágio intermediário da sinterização (German, 1996: p. 118-121).

No estágio inicial, ocorre a redução de área de interface à custa da redução da porosidade, sem o aumento significativo do tamanho de grão, o que favorece o aumento de densidade. No estágio intermediário, ocorre a redução da área de interface à custa do aumento do tamanho de grão, sem redução da porosidade, o que dificulta o aumento de densidade. Normalmente, uma combinação de ambos os fenômenos é observada em sistemas reais. A predominância de um, ou de outro, determinará as características do corpo sinterizado. A Figura 9 apresenta um diagrama que ilustra os fenômenos de adensamento e engrossamento.

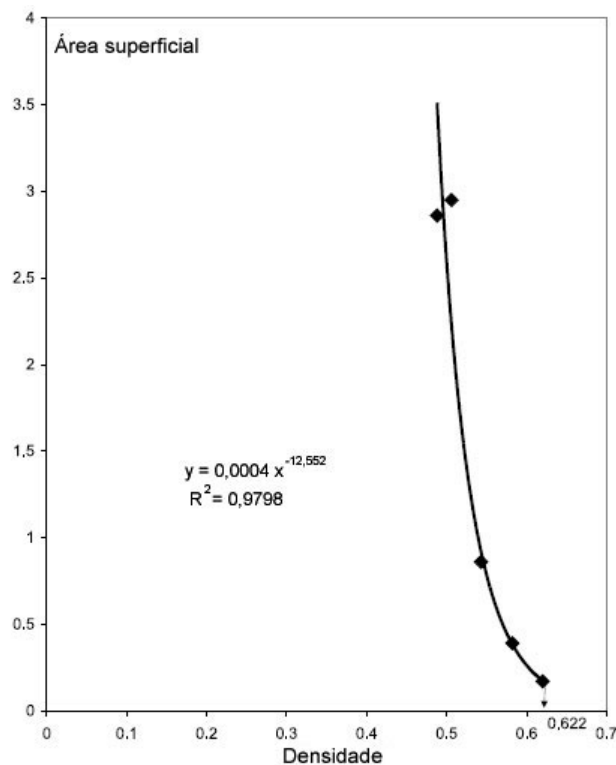


Fonte: Kang (2005: p. 7)

Figura 9- Diagrama dos fenômenos de engrossamento e adensamento

A idéia proposta por Balakrishna e colaboradores (2001) é a existência de uma temperatura de transição entre os regimes de engrossamento e adensamento. O aquecimento rápido do material até este ponto evitaria que a energia livre de superfície fosse reduzida pelas reações de engrossamento, dominantes em temperaturas mais baixas, e estivesse disponível para o adensamento que ocorre em temperaturas mais altas. A questão central torna-se, então, identificar esta temperatura de transição.

O processo de engrossamento é caracterizado pela drástica redução da área superficial com pouco, ou nenhum, adensamento. O ponto em que a diminuição da área superficial corresponde a um aumento significativo da densidade marca a mudança de um regime para outro. A área superficial e a densidade podem ser medidas em amostras parcialmente sinterizadas. A densidade correspondente à mudança de regime está relacionada à temperatura de transição entre os regimes de engrossamento e de adensamento, ou *coarsening-densification transition temperature* (CDTT). A Figura 10 apresenta um exemplo construído para o combustível UO_2 sinterizado em H_2 .

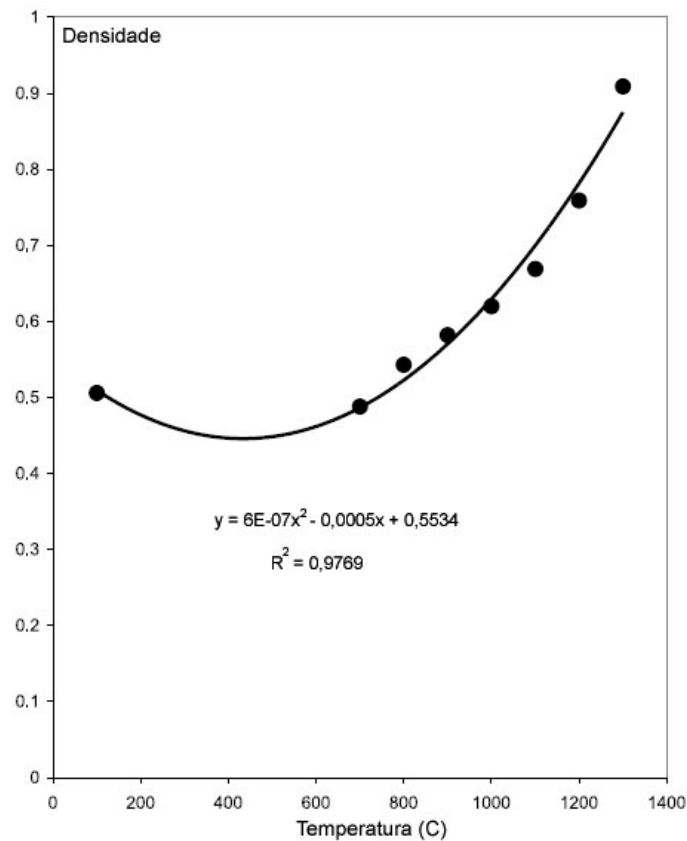


Fonte: Balakrishna e colaboradores (2001)

Figura 10- Variação da área superficial (m^2g^{-1}) com a densidade para UO_2

A variação da densidade com a temperatura de sinterização é, normalmente, conhecida e obtida a partir de ensaios de dilatométrica. A densidade correspondente à transição entre os regimes de engrossamento e de adensamento pode ser lida diretamente na curva ou calculada pela função ajustada, conforme indicado na ilustração (Balakrishna et al., 2001).

Na Figura 11, a temperatura de transição pode ser lida diretamente da curva ou, também, calculada pela função ajustada aos pontos experimentais. Nesse caso, a temperatura de transição, ou CDTT, para o UO_2 sinterizado em H_2 é 953°C ou 1.226 K (Balakrishna et al., 2001).



Fonte: Balakrishna e colaboradores (2001)

Figura 11- Variação da densidade com a temperatura para UO_2

A CDTT não é uma propriedade do material, pois depende das condições de fabricação do pó, tais como morfologia de partícula, área superficial e granulometria. As condições de compactação e de sinterização, e.g. a atmosfera do forno, também afetam

o seu valor. Todavia, a CDTT deve ser reproduzível para pós com as mesmas características e oriundos de um mesmo processo de fabricação. As condições de processamento, para uma dada fábrica, normalmente são estabelecidas pela infraestrutura instalada e não são rotineiramente alteradas.

A identificação da CDTT permite projetar medidas que favoreçam o adensamento do material, já que este é um dos objetivos da sinterização do combustível nuclear $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$. A primeira é o aumento da taxa de aquecimento até o patamar de sinterização. Assim, o material passaria rapidamente pelo regime de engrossamento, sem que houvesse tempo para redução excessiva de área superficial.

Esta estratégia, proposta por Balakrishna e colaboradores (2001), apresenta restrições de cunho prático. Fornos industriais usados na área nuclear têm sua taxa de aquecimento restrita, por razões construtivas, ao intervalo entre 5 K/min e 10 K/min. Não seria possível alterar esta característica sem modificar de forma drástica o projeto e a construção dos equipamentos hoje empregados. Ademais, o aquecimento abrupto da carga aumentaria sobremaneira a probabilidade de choque térmico e o surgimento de trincas nos corpos sinterizados.

A segunda medida, não aventada por Balakrishna e colaboradores (2001), é o emprego de aditivos de sinterização que reduzam a CDTT. Aditivos podem alterar propriedades do material, tais como a tensão superficial e a mobilidade de contorno de grão, influenciando na cinética de transferência de massa. Um efeito colateral indesejável desta estratégia é dado pelos requisitos de pureza química do combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ que limitam o teor máximo de impurezas, ou de aditivos, a 0,05% em massa⁶.

O efeito da adição de 0,5% em massa de TiO_2 , Nb_2O_5 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 e Fe_2O_3 na transição do regime de engrossamento e para o de adensamento do sistema $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ será investigado neste trabalho. A revisão bibliográfica sobre o emprego destes aditivos no sistema $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ não identificou referências na literatura sobre o seu efeito na temperatura de transição. Devido, possivelmente, ao fato do conceito de CDTT ter sido introduzido recentemente.

Por esta razão, a revisão foi estendida aos aditivos usados no sistema UO_2 e seus efeitos na densidade e tamanho de grão do produto final.

⁶ O teor de 0,5%, adotado neste estudo, visa ampliar os efeitos dos aditivos para melhor identificá-los.

3.6 Efeitos de aditivos de sinterização

O combustível nuclear UO_2 tem sido empregado na indústria de geração núcleo-elétrica desde a década de 1960. Existe farta literatura sobre o seu processo de sinterização, o que inclui a utilização de aditivos. Esta situação não se reproduz para o combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$, sobre o qual poucas referências foram encontradas reportando o uso de aditivos de sinterização. Por conta dos dois sistemas serem compostos majoritariamente por urânio, ainda que seus comportamentos durante a sinterização sejam substancialmente distintos, a seleção de compostos para o presente estudo foi baseada na lista de aditivos já empregados no sistema UO_2 . Assim, foi realizada uma pesquisa bibliográfica para identificar os compostos mais empregados como aditivos de sinterização no sistema UO_2 , bem como os seus resultados.

Belle (1961: p. 325) registrou a investigação de compostos como candidatos a aditivos de sinterização sob atmosfera redutora para o combustível UO_2 : TiO_2 , Nb_2O_5 , CaO , ZrO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , NiO , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , MoO_2 , CeO_2 e SiC . Dentre estes, os dois primeiros foram considerados os mais adequados, pois favoreceram os aumentos de densidade e do tamanho de grão do corpo sinterizado.

Matzke (1966) estudou a adição de 0,1% de TiO_2 , em massa, na matriz de UO_2 sinterizada em atmosfera de argônio até 2.223 K. Embora TiO_2 e UO_2 formem um eutético a 1.918 K, considerou que a sinterização por fase líquida não constitui o mecanismo por meio do qual a titânia favorece o adensamento, pois a sua maior influência ocorre a 1.573 K, muito antes da formação de eutético. Adicionalmente, não encontrou sinais de líquido no exame metalográfico realizado nas amostras sinterizadas. Concluiu que o Ti estaria solubilizado na matriz, sendo, portanto, solúvel até pelo menos 0,1% em mol e estaria ocupando posições intersticiais na estrutura do UO_2 . Dessa forma, o Ti favoreceria a difusão volumétrica do urânio por meio de um mecanismo de difusão intersticial.

Ainscough e colaboradores (1974) analisaram o efeito da incorporação de TiO_2 , em teores até 0,33% em massa, na densidade e no tamanho de grão do sistema UO_2 sinterizado em H_2 até 1.923 K. Concluíram que ambos crescem com o teor de titânia até o seu limite de solubilidade, situado entre 0,07% e 0,13% em massa, permanecendo

constantes após este ponto. O excesso de TiO_2 formaria um eutético entre 1.873 K e 1.923 K que promove o aumento de um e de outro. Caso a sinterização seja realizada em temperatura inferior a 1.873 K, o excesso de titânia inibiria tanto o crescimento de grão, quanto o adensamento.

Kingery e co-autores (1976: p. 286-287) reportaram que a adição de 1% em massa de TiO_2 ao combustível UO_2 favorece o seu adensamento, devido à formação de eutético. O líquido formado promoveria a sinterização em fase líquida.

Ali e Lorenzelli (1979) estudaram os efeitos da adição de Nd_2O_3 no estágio inicial da sinterização da UO_2 sob atmosfera de Ar com 10% de H_2 . Concluíram que o coeficiente de difusão é significativamente reduzido por aquele aditivo.

Assmann e colaboradores (1981) investigaram a contribuição da adição de 0,5% em massa de Nb_2O_5 na sinterização do UO_2 em atmosferas oxidante e redutora, com patamares de 1.373 K e 2.023 K, respectivamente. Seus resultados mostraram que esta adição reduziu a liberação de gases de fissão durante a irradiação, bem como a densidade do corpo sinterizado, e aumentou seu tamanho de grão.

Radford & Pope (1983) investigaram a influência da adição individual de TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 e da adição conjunta de CaO com TiO_2 , em concentrações de até 0,5% em mol de metal, no tamanho de grão e na massa específica do combustível UO_2 sinterizado sob atmosfera de H_2 . Os resultados encontrados indicaram que todos os aditivos favorecem o aumento do tamanho de grão, mas reduzem a massa específica.

Zawidzki e co-autores (1984) estudaram a influência da adição de 20 a 200 ppm de S no tamanho de grão do combustível UO_2 sinterizado em atmosfera redutora. Concluíram que a presença de S aumenta o tamanho de grão e, ainda, favorece o seu crescimento anormal.

Une e colaboradores (1987) examinaram a liberação de Xe em combustíveis UO_2 , dopados com 0,5% em massa de Nb_2O_5 e com o mesmo teor de TiO_2 , sob irradiação. Concluíram que a liberação é aumentada em ambos os casos, se comparada à do combustível UO_2 puro. O primeiro aumenta a liberação em cinquenta vezes, enquanto que a composição dopada com TiO_2 cresce a emissão em sete vezes. A influência destes aditivos na densidade e tamanho de grão não foi abordada pelos autores.

Hälldahl & Eriksson (1988) registraram o emprego industrial de pequenas adições de TiO_2 ou de Al(OH)_3 ao combustível $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$ para promover a difusão durante a sinterização e aumentar o grau de homogeneidade da distribuição de Gd no corpo sinterizado. Todavia, não quantificaram os teores de aditivos usados.

Une (1988) estudou o estágio inicial da sinterização do sistema $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$ com teores de Gd_2O_3 entre 5% e 10% em massa, variando o potencial de oxigênio da atmosfera de sinterização. Concluiu que, em atmosfera úmida de H_2 , com razão entre pressões parciais de vapor e hidrogênio, $p_{\text{H}_2\text{O}} : p_{\text{H}_2}$, de 10^{-3} , a energia de ativação para a difusão para o UO_2 e $\text{UO}_2 \cdot 10\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ são 377 kJmol^{-1} e 488 kJmol^{-1} , respectivamente. Como as medidas foram efetuadas para o estágio inicial e, não, para o intermediário de sinterização e a atmosfera adotada era úmida, tais valores não podem ser diretamente comparados àqueles obtidos no presente estudo. Une (1988) inferiu ainda que, para atmosferas mais redutoras, a interdifusão diminui e que o aumento do teor de gadolínio produz o mesmo efeito. Por fim, concluiu que a difusão por contorno de grão é favorecida pelo aumento do potencial de oxigênio.

Park & Olander (1992) concluíram que a espécie Gd^{+3} não forma complexos para difundir na matriz de UO_2 , o que está compatível com os resultados de espectroscopia Mössbauer apresentados no presente trabalho. Em contrapartida, Eu^{+3} forma complexo com uma lacuna de anion entre 1.273 K e 1.773 K para a difusão na matriz de UO_2 .

Tsuji e co-autores (1993) estudaram a adição de 0,7% em massa de TiO_2 ao UO_2 e concluíram que o coeficiente de difusão volumétrica do urânio na matriz dopada é seis vezes maior do que no combustível puro a 1.773 K. Esta diferença tende a desaparecer em temperaturas mais altas, isto é, a partir de 1.873 K. A difusão volumétrica, etapa controladora para o processo de adensamento do UO_2 , é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão volumétrica do urânio. Esses pesquisadores mostraram, também, que a dopagem de UO_2 com 0,1% molar de La_2O_3 ou de Y_2O_3 reduz o coeficiente de difusão volumétrica do urânio a 1.673 K, desfavorecendo o adensamento do material. Esta conclusão foi ampliada pelos autores a cátions +3 em geral, o que permite sua aplicação à adição de gadolínio.

Park (1994) construiu modelo para a difusão de neodímio em UO_2 dopado com

Nd_2O_3 a 1.523 K. Concluiu que o neodímio se difunde pela matriz por meio da formação de complexos de Nd^{+3} com O^{-2} intersticiais ou lacunas.

Gündüz e colaboradores (1995) compararam o comportamento dos sistemas UO_2 , $\text{UO}_2 \cdot 10\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ e $\text{UO}_2 \cdot 10\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,1\% \text{TiO}_2$, percentuais em massa. As três composições foram preparadas por *sol/gel* e sinterizadas a 1.900 K e 1.950 K em 85% N_2 e 15% H_2 . Concluíram que o Gd_2O_3 retarda a sinterização em relação ao UO_2 puro, atingindo densidade final menor. Por outro lado, a adição de titânia favoreceu o adensamento, obtendo densidades finais de 95,81% e 98,56% para temperaturas máximas de sinterização de 1.900 K e 1.950 K, respectivamente.

Especialistas reunidos pela *International Atomic Energy Agency* recomendaram pequenas adições de TiO_2 ou Al_2O_3 ao combustível $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$ para aumentar sua densidade, tamanho de grão e condutividade térmica (IAEA, 1995: p.52). Contudo, não quantificaram as “pequenas adições”.

Harada (1996) estudou a influência da adição de Nb_2O_5 e NbO_2 , 0,5% em massa, na sinterização de UO_2 a 1.923 K em H_2 com o objetivo de identificar as condições mais favoráveis para os aumentos da densidade e do tamanho de grão. Concluiu que aquela é maior quando a pressão parcial de oxigênio está acima da pressão de equilíbrio para Nb^{+4} .

Matsuda e colaboradores (1998) testaram a adição de Al_2O_3 em conjunto com SiO_2 , totalizando 0,5% em massa, para a sinterização de UO_2 em atmosfera de NH_3 a 1.673 K e reportaram que este composto favorece o adensamento.

Marsh e co-autores (1998) investigaram o efeito da adição de Nb_2O_5 , na razão 0,24% em massa de Nb:U, na sinterização de UO_2 . Concluíram que o aditivo favorece o crescimento de grão, bem como o adensamento, reduzindo a liberação de gases de fissão.

Yoo e colaboradores (2000) doparam UO_2 com AlOOH na faixa 0,06-0,5% em massa e observaram o acúmulo de Al nos contornos de grão das amostras sinterizadas em H_2 até 2.023 K. Constataram, ainda, a redução da densidade final e aumentos da porosidade aberta e do tamanho de grão, o que indica engrossamento do material. O aumento da porosidade aberta é deletério ao desempenho do combustível, pois estimula a corrosão interna do revestimento e a liberação de gases de fissão.

Hirai e co-autores (2000) examinaram o efeito da adição de até 0,7% em massa de Al-Si-O, Nb₂O₅, TiO₂ e Ti-Si-O na sinterização do UO₂ em atmosfera de H₂. Concluíram que todos os aditivos contribuíram para o aumento do tamanho de grão e para a redução da liberação de gases de fissão.

Bourgeois e colaboradores (2001) estudaram a dopagem do UO₂ com até 0,4% em massa de Cr₂O₃ durante a sinterização até 1.973 K em atmosfera redutora. A adição acima do limite de solubilidade, como neste caso, favorece o adensamento e o crescimento de grão, inclusive o anormal, provavelmente por conta da formação de eutético a 1.823 K que enseja a sinterização por fase líquida.

Ohâi (2003) investigou a influência dos aditivos Cr₂O₃, Nb₂O₅, TiO₂ na densidade do UO₂, sinterizado a 1.973 K em H₂. Obteve, para a proporção em massa de 99,5:0,5 urânio:metal as densidades de 10,75 gcm⁻³, 10,75 gcm⁻³ e 10,70 gcm⁻³, respectivamente. Esta informação é contraditória ao reportado por outros autores, cujas conclusões atestam que o efeito do TiO₂ no adensamento do UO₂ é mais intenso do que aquele observado para o Nb₂O₅.

Kim e colaboradores (2004) pesquisaram o efeito da adição de Li₂O ao combustível UO₂ sinterizado até 1.973 K em atmosfera redutora. Foram testadas as adições de 0,02%, 0,05%, 0,07% e 0,1% em massa de Li₂O. Os autores concluíram que as três primeiras composições reduzem tanto a densidade, quanto o tamanho de grão. O teor de 0,1%, por sua vez, favorece o aumento de ambos.

Arborelius e co-autores (2006) apresentaram os resultados do combustível UO₂ dopado com Cr₂O₃, MgO, Al₂O₃ e suas combinações, desenvolvido pela Westinghouse Electric Sweden. A soma dos aditivos usados em cada composição não excedeu 0,1% em massa. Concluíram que todos os aditivos reduziram a liberação de gases de fissão sob irradiação para o *burnup* de 30 GWd/tU. O tamanho de grão de todas as composições dopadas cresceu, bem como a densidade das pastilhas sinterizadas a 2.073 K sob atmosfera de H₂ e CO₂.

Rhee e colaboradores (2007) investigaram o efeito na densidade e no tamanho de grão da adição de até 0,1% de MnO em massa ao combustível UO₂·10%Gd₂O₃. Concluíram que este último cresceu duas vezes e meia a mais para o combustível dopado em comparação à composição sem aditivo. A densidade obtida pela

composição dopada, após sinterização em atmosfera de H_2 com 3% de CO_2 com taxa de aquecimento de 5 K/min até patamar de 4 h em 2.003 K, foi maior do que aquela obtida pela composição sem aditivo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental para obtenção dos objetivos, geral e específicos, está baseado na caracterização de pastilhas de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{X}$ em massa parcialmente sinterizadas, onde X é um aditivo. Os aditivos escolhidos foram aqueles usados para o combustível UO_2 sem Gd_2O_3 . Assim, foram escolhidos como aditivos: SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 , Nb_2O_5 e Fe_2O_3 . Amostras foram retiradas em diferentes etapas do ciclo de térmico e caracterizadas, permitindo identificar a extensão da reação de sinterização, medida pela densidade, em função do tempo e da temperatura.

A caracterização das amostras e matérias-primas foi realizada por meio das técnicas de granulometria por sedimentação ou por difração de laser, conforme indicado em cada tabela, difração de raios X, espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivo acoplado (ICP-OES), densidades geométrica e hidrostática, espectroscopia Mössbauer ^{155}Gd , microscopia eletrônica de varredura, dilatometria convencional e SID.

4.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir da mistura seca dos pós de UO_2 e de Gd_2O_3 , previamente calcinado a 1.173 K por 2 h, na proporção mássica $\text{UO}_2:\text{Gd}_2\text{O}_3$ 93:7. O aditivo foi adicionado a esta mistura na proporção 99,5:0,5 e, então, 0,2% de estearato de zinco foi misturado como aditivo de compactação. A homogeneização foi realizada em um misturador tipo túrbula, girando a 32 rpm por 1 h, com a carga sob atmosfera de N_2 . Amostras de diferentes pontos do vaso de homogeneização foram retiradas e analisadas para verificar a uniformidade da dispersão do aditivo e do Gd_2O_3 . As composições, após homogeneização, foram peneiradas em malha 100, com abertura de $1,5 \times 10^{-4} \text{ m}$, para a quebra de aglomerados.

A compactação foi efetuada em prensa marca Farex, modelo PHR4C-06, com capacidade de 6 t e extração controlada, a 400 MPa. As dimensões das amostras de formato cilíndrico são em torno de $1,09 \times 10^{-2} \text{ m}$ de diâmetro e $1,33 \times 10^{-2} \text{ m}$ de altura, com densidade a verde geométrica no intervalo de 51,4% a 55,6% da densidade teórica. O lubrificante mais utilizado industrialmente é o estearato de zinco, razão pela

qual este sal é usado para lubrificar a operação de compactação no presente trabalho. É importante notar que não é possível realizar o ensaio de densidade hidrostática nas pastilhas a verde, razão pela qual foi adotada a densidade geométrica como referência.

A pastilha compactada é obtida com densidade a verde em torno de 53% da densidade teórica, tal como no caso do UO_2 puro. O valor exato da densidade foi determinado experimentalmente após os ensaios de compactação, por meio do método da densidade geométrica. O seu valor depende das características do pó, tais como distribuição de diâmetro de partícula e sua morfologia. No presente trabalho, os pós de UO_2 e de Gd_2O_3 são de um mesmo lote de fabricação, mas os pós de aditivos diferem entre si no que tange àquelas características.

A proporção dos aditivos usada foi de apenas 0,5% em massa, mas se mostrou suficiente para resultar em densidades a verde distintas, embora próximas, ainda que uma mesma pressão de compactação tenha sido usada na preparação das amostras. A reprodutibilidade do processo de compactação faz com que não seja possível, no equipamento usado, obter densidades idênticas. Esta dificuldade foi contornada pela normalização de resultados, por meio do cálculo de contração relativa nos ensaios de dilatometria e pelo emprego do índice de sinterização.

As características físico-químicas dos lotes de pós, de UO_2 e de Gd_2O_3 , são apresentadas na Tabela 2 com as respectivas técnicas analíticas usadas para a sua medição.

Tabela 2- Características físico-químicas dos pós de UO_2 e de Gd_2O_3

característica	pó de UO_2	pó de Gd_2O_3	técnica analítica
umidade (%)	0,62 ^a	0,23 ± 0,06 ^b	Karl Fischer ^a , balança ^b
área específica (m^2g^{-1})	5,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	adsorção de N_2
razão O/U	2,17 ± 0,03	não aplicável	termogravimetria
diâmetro médio (μm)	12,0 ± 0,6	10,3 ± 0,7	sedimentação
fase cristalográfica	cúbica de face centrada	cúbica de corpo centrado	difração de raios X

As análises químicas de ambos os pós, realizadas por ICP-OES identificou os contaminantes mais abundantes daqueles materiais, apresentados na Tabela 3. O

efeito destas impurezas na sinterização não foi estudado, pois esta investigação exigiria o emprego de pós ultra-puros, não disponíveis para o presente estudo. Adicionalmente, a indústria nuclear utiliza pós com este nível de pureza para a fabricação comercial do veneno queimável $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$.

Tabela 3- Principais contaminantes dos pós de UO_2 e de Gd_2O_3

pó	concentração dos principais contaminantes (ppm)
UO_2	N 1250; C 300; Ca 64; F 50; Si 17; Fe 11
Gd_2O_3	C 371; Ca 64; Al 57; Mo 52; Nb 35; Ti 19

Os pós usados como aditivos são de procedência comercial. O de SiO_2 foi fornecido pela Camargo Correia Metals, pureza de 99,5% em massa, sob o nome comercial de Ecopowder G-96, lote 15-09-04-E1. Os pós de TiO_2 , lote 13463-67-7, e de Nb_2O_5 , lote 1313-96-8, pela Aldrich Chemical Company Inc. com pureza de 99,4% e 99,9% em massa, respectivamente. Os pós de $\text{Al}(\text{OH})_3$, lote K27412891, e de Fe_2O_3 , lote 2463582, foram fornecidos pela Merck Co., com pureza de 99,8% e 99% em massa, respectivamente.

A Tabela 4 apresenta a distribuição granulométrica dos aditivos medida por granulômetro por difração de laser em meio líquido, modelo 1064, marca Cilás. Os pós foram dispersos em água com hexametáfosfato de sódio, usado como dispersante, e submetidos a 60 s no banho de ultra-som para a separação de aglomerados. As frações percentuais referem-se ao volume acumulado de pó cujas partículas possuem diâmetro menor ou igual ao valor indicado na tabela, expressos em 10^{-6} m .

Como referência usual, adota-se o volume a 50% como o diâmetro médio das partículas de um determinado pó. Vale observar que valores de diâmetros médios obtidos por técnicas distintas podem ser substancialmente diferentes (Reed, 1995, p. 102-104). Assim, os diâmetros medidos para os aditivos, apresentados na Tabela 4, não podem ser diretamente comparados aos diâmetros dos pós de UO_2 e de Gd_2O_3 mostrados na Tabela 2.

Tabela 4- Distribuição granulométrica acumulada, em μm , dos pós de aditivos

pó	10%	50%	90%
TiO ₂	0,22 ± 0,00	0,32 ± 0,00	0,50 ± 0,00
Fe ₂ O ₃	0,48 ± 0,00	1,64 ± 0,00	15,33 ± 0,63
SiO ₂	4,69 ± 0,01	14,24 ± 0,09	24,20 ± 0,51
Al(OH) ₃	3,23 ± 0,07	18,61 ± 0,13	44,72 ± 0,64
Nb ₂ O ₅	2,89 ± 0,10	19,80 ± 0,13	48,10 ± 0,18

As pastilhas a verde, isto é, os compactados cilíndricos, foram sinterizadas em atmosfera de H₂ a 99,999% grau UP fornecido pela White Martins sem purificação adicional, com vazão de 3 L/h, à taxa de 10 K/min até 2.023 K. A partir deste ponto, a temperatura foi mantida constante por 3 h, quando o aquecimento foi desligado e a carga resfriada por convecção natural dentro do forno. Algumas amostras foram retiradas antes da conclusão do ciclo térmico, portanto parcialmente sinterizadas, para que informações sobre a cinética do processo fossem obtidas. Os ensaios de dilatometria foram feitos com patamar de apenas 1 h a 2.023 K.

A massa específica teórica da pastilha mista sinterizada, sem qualquer porosidade residual, com até 12% em massa de Gd₂O₃, pode ser calculada pela equação (IAEA, 1995: p. 26; Ho; Radford, 1986):

$$\rho = 10,962 - 3,48 \xi \quad (3)$$

onde ρ é a massa específica teórica, em gcm⁻³, e ξ é a fração em massa de Gd₂O₃. Assim, para a composição UO₂·7%Gd₂O₃, $\xi = 0,07$ e $\rho = 10,718$ gcm⁻³. Este valor foi usado para cálculo da densidade, definida como a razão entre a massa específica da amostra (medida) e a massa específica teórica.

Para os ensaios de difração de raios X, pelo método do pó, amostras do veneno queimável UO₂·7%Gd₂O₃ em massa sem aditivo foram preparadas, pelas rotas da mistura mecânica e da coprecipitação, e usadas como padrão para comparação com as amostras dopadas. Estas foram preparadas pela rota da mistura mecânica, com a adição individual de 0,5% em massa dos aditivos SiO₂, TiO₂, Al(OH)₃, e Nb₂O₅. A

compactação de todas as amostras foi realizada em prensa hidráulica sob pressão de 400 MPa e a sinterização feita em forno Degussa sob atmosfera de H_2 a 99,999% grau UP sem sistema de purificação adicional.

O seguinte perfil térmico foi adotado: de 298 K a 1.173 K com taxa de aquecimento de 5 K/min, patamar de 1 h a 1.173 K, de 1.173 K a 1.573 K com taxa de aquecimento de 5 K/min, patamar de 1 h a 1.573 K, de 1.537 K a 2.023 K com taxa de aquecimento de 5 K/min e patamar de 4 h a 2.023 K. A Figura 12 mostra os pontos do tratamento térmico em que amostras, parcialmente sinterizadas, foram retiradas para os testes de difração de raios X em difratômetro de pó.

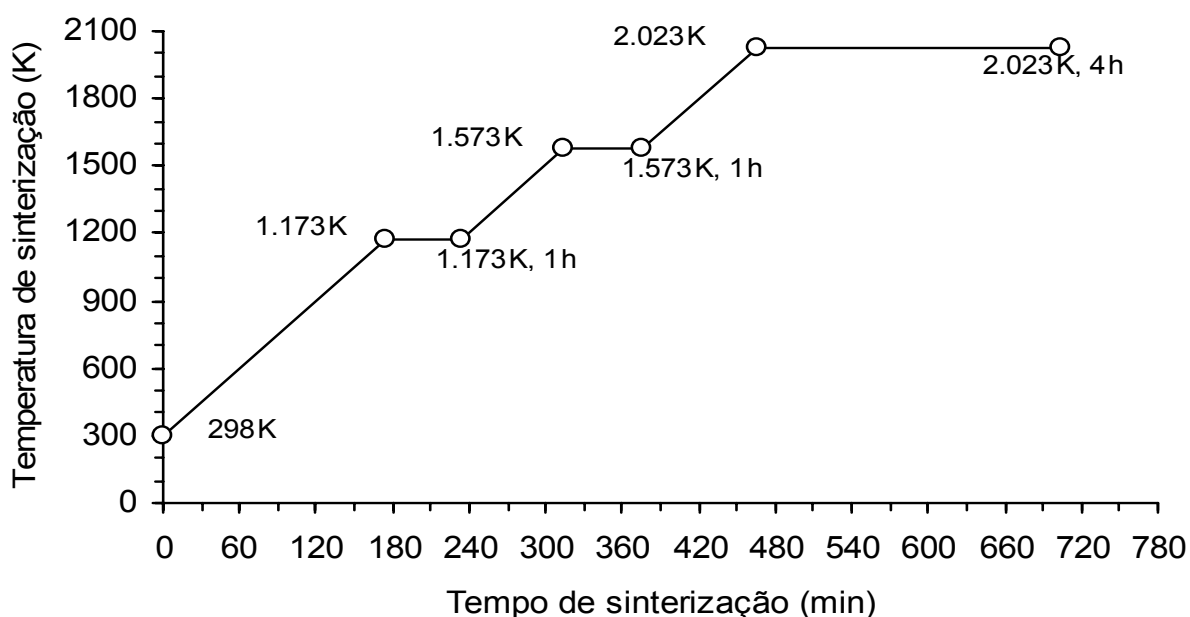


Figura 12- Perfil térmico da preparação das amostras dopadas com SiO_2 , TiO_2 , $Al(OH)_3$, e Nb_2O_5 para testes de difração de raios X em difratômetro de pó

Para a análise de concentração dos aditivos em função da temperatura, por meio de ICP-OES, foram preparadas amostras parcialmente sinterizadas em atmosfera de H_2 a 99,999% grau UP com vazão de 3 L/h, sem purificação adicional. A rampa de aquecimento foi de 10 K/min e aplicado patamares de 1 h nas temperaturas de 1.573 K e 2.023 K.

Para ensaios de difração de raios X em luz síncroton, amostras preparadas pela rota da mistura mecânica, com a adição individual de 0,5% em massa de Nb_2O_5 , foram compactadas a 400 MPa e parcialmente sinterizadas em H_2 a 99,999% grau UP com vazão de 3 L/h, sem purificação adicional, com rampa de 10 K/min até as temperaturas de 773 K, 1.173 K, 1.173 K com patamar de 1 h, 1.573 K, 1.573 K com patamar de 1 h, 1.773 K, 2.023 K e 2.023 K com patamar de 1 h. A Figura 13 apresenta os pontos do tratamento térmico em que amostras, parcialmente sinterizadas, foram retiradas para os testes de difração de raios X em luz síncroton.

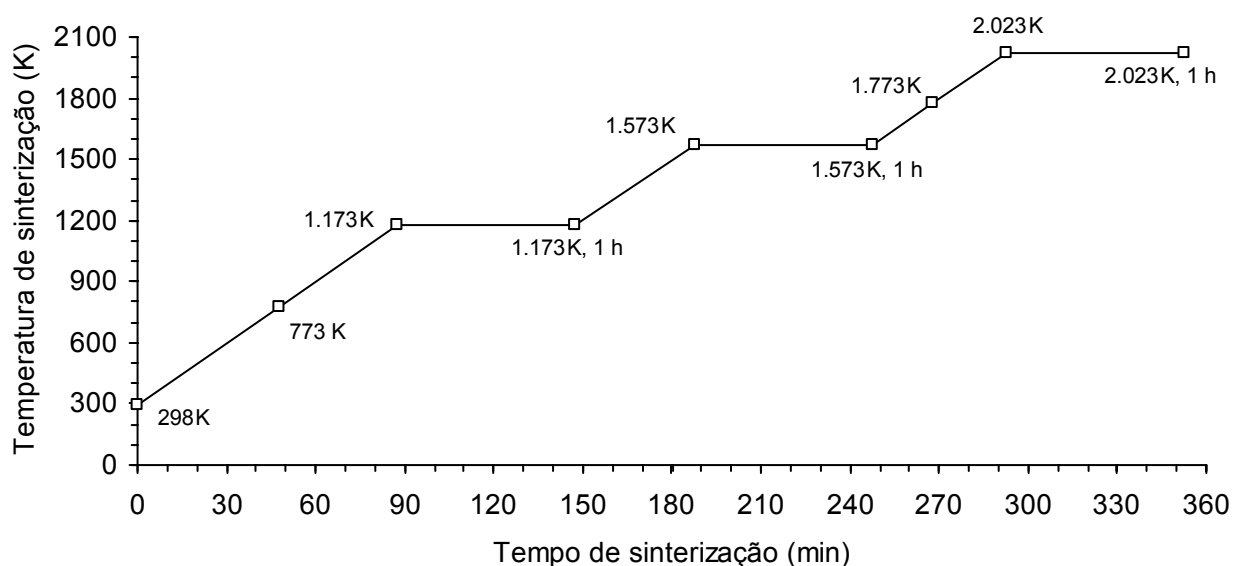


Figura 13- Perfil térmico da preparação das amostras dopadas com Nb_2O_5 para testes de difração de raios X em luz síncroton

Para os ensaios de EDS, amostras dopadas com TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 e Nb_2O_5 foram sinterizadas em H_2 a 99,999%, com rampa 10 K/min, até 2.023 K com 1 h nesta isoterma. As amostras foram cortadas, polidas com lixa d'água, de 100 a 400, e pasta de diamante, e atacadas a 1.573 K com CO_2 para revelar os contornos de grão. Nesta temperatura, o O_2 gerado pela decomposição parcial do CO_2 promove o ataque preferencial dos contornos.

Para os ensaios de dilatométrica, convencional e SID, amostras dopadas com 0,5% em massa de TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , Fe_2O_3 e Nb_2O_5 foram compactadas a 400 MPa

e submetidas aos testes. Amostras da composição, sem aditivo, também foram preparadas por prensagem a 400 MPa para estes mesmos ensaios.

Para os ensaios de EM, foram preparadas três tipos de amostras, totalizando seis amostras. Cinco foram compactadas a 400 MPa e sinterizadas parcialmente em H_2 a 99,999% grau UP com vazão de 3 L/h, sem purificação adicional, com rampa de 10 K/min. A sexta amostra, composta de Gd_2O_3 em pó, sem aditivos e sem UO_2 , não foi tratada termicamente. As seis amostras testadas foram preparadas nas seguintes condições:

- (a) $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3 + 0,5\%Nb_2O_5$, parcialmente sinterizada, com ciclo interrompido a 1.173 K;
- (b) $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3 + 0,5\%Nb_2O_5$, parcialmente sinterizada, com ciclo interrompido a 1.573 K;
- (c) $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3 + 0,5\%Nb_2O_5$ sinterizada com ciclo completo, após patamar de 2.023 K por 4 h;
- (d) $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3$, sem aditivos, parcialmente sinterizada, com o ciclo interrompido a 1.173 K;
- (e) $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3$, sem aditivos, sinterizada com ciclo completo, após patamar de 2.023 K por 4 h; e
- (f) pó de Gd_2O_3 , sem urânio, sem aditivos e sem sofrer qualquer tratamento térmico.

4.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X, método do pó, foi usada para determinar as presenças da fase Gd_2O_3 livre e de aditivos não solubilizados. O instrumento usado foi um difratômetro de pó marca Philips, modelo PW3710 X-Pert, com geometria convencional Θ - 2Θ , tubo de Cu e monocromador curvo de grafite. Esperava-se que todo Gd_2O_3 estivesse solubilizado na matriz de UO_2 após o ciclo completo de sinterização (Beals; Handwerk, 1965).

O ângulo de Bragg, Θ , marca a posição angular do feixe incidente de raios X que promove a interferência coerente construtiva com a estrutura cristalina da amostra. Este ângulo satisfaz a Lei de Bragg (Cullity, 1978: p. 87):

$$n\lambda = 2d\sin(\Theta)$$

onde n é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e d é o espaçamento entre planos cristalográficos da estrutura cristalina da amostra. A Figura 14 apresenta um difratograma típico para amostras sinterizadas a 2.023 K por 3 h, em H_2 a 99,999% UP sem sistema de purificação específico. O eixo das abscissas corresponde ao dobro dos ângulos de Bragg.

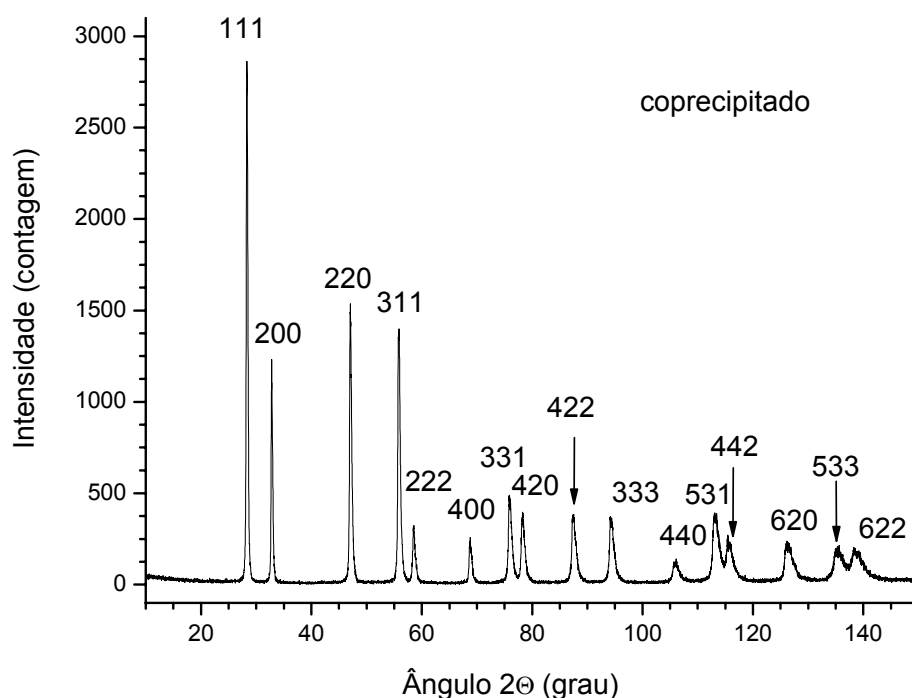


Figura 14- Difratograma do pó $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3$ coprecipitado, obtido no difratômetro de pó

As reflexões observadas são todas da fase cúbica de face centrada do UO_2 com deslocamento do pico por conta da redução do parâmetro de rede, fruto da dissolução do Gd na matriz de UO_2 . O processo de coprecipitação fornece um pó com Gd em solução sólida (Leyva et al., 2002).

Os difratogramas obtidos para as amostras dopadas foram comparados com aqueles obtidos para as amostras de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ sem aditivo, preparadas pela mistura mecânica de pós e por coprecipitação. Esta comparação visou identificar picos relativos aos aditivos e seus óxidos menores, cuja ocorrência comprovaria a existência destas fases no corpo sinterizado.

Como a concentração de aditivos é baixa, se comparada à da fase cúbica do UO_2 , a intensidade esperada destes picos, se existirem, é pequena. Estas reflexões foram procuradas em ângulos onde não ocorrem picos intensos das fases de UO_2 e de Gd_2O_3 para evitar a superposição de picos. Os espectros foram indexados com base nas referências de McClune (2001).

A resolução inerente ao difratômetro de pó, utilizado no método do pó para os ensaios de difração, não permitiu a identificação exaustiva da presença dos aditivos no combustível $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$. A baixa concentração dos aditivos, inferiores aos típicos limites de detecção desta técnica, usualmente em torno de 2 a 3% (Hälldahl; Eriksson, 1988), a sua dispersão quase uniforme pelas amostras e a blindagem aos raios X proporcionada pelo urânio dificultam o reconhecimento de outras fases na matriz.

Por esta razão, foram realizados ensaios adicionais na linha D12A-XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), cujas intensidade e maior resolução, devido ao monocromatismo do seu feixe, poderiam permitir a identificação da presença de fases de aditivos não dissolvidos, se existentes, além das cúbicas de face centrada do UO_2 e de corpo centrado e monoclinica do Gd_2O_3 . Assim, amostras parcialmente sinterizadas foram examinadas por difração de raios X, método do pó, com luz síncrotron no LNLS, visando identificar a presença de aditivos durante o processo de sinterização.

As condições experimentais adotadas no LNLS foram: passo de $0,02^\circ$, tempo de aquisição por passo de 2 s, energia do feixe de 8,0457 keV com incerteza de 4,1 eV. Foi instalada fenda de Pb na entrada do detetor para reduzir o ruído de fundo. A calibração do feixe foi efetuada com os planos (1,1,1) e (3,3,3) de um monocristal de Si. As amostras foram encapsuladas em capilares de vidro de boro com 0,3 mm de diâmetro, segundo o procedimento usual do LNLS para esta linha. Não foi usado o

analisador monocristalino de Ge, plano (1,1,1), para evitar a redução acentuada de intensidade do feixe que o seu emprego causaria.

4.3 Espectroscopia por dispersão de energia

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de EDS foram usadas para identificar a distribuição espacial dos aditivos na microestrutura resultante da sinterização. O objetivo dos ensaios foi identificar regiões de acúmulo preferencial de aditivos ao final da sinterização. As amostras foram examinadas, medindo por EDS o teor do aditivo no interior de vários grãos e nos seus respectivos contornos. Como a técnica de EDS obtém informação de um volume de interação dentro da amostra, a análise realizada no contorno do grão trouxe, também, informações sobre o interior dos grãos vizinhos.

De forma análoga, a análise realizada no interior de um grão pode ter trazido informação de um contorno de grão localizada abaixo do grão examinado e não visível no MEV, pois a sua imagem é bidimensional. Por fim, o teor de cada aditivo nas amostras está próximo do limite de detecção do instrumento, tipicamente da ordem de 0,1% em massa (Goldstein et al., 1992: p. 369, 501), o que torna mais difícil a identificação segura da sua presença. A solução adotada para contornar ambas as dificuldades foi realizar um número grande de medidas por EDS. Se houver uma diferença estatisticamente significativa entre as concentrações de aditivo no contorno e no interior do grão, esta tendência será identificada.

Entretanto, se fez necessário estimar o volume de interação do feixe eletrônico dentro das amostras antes da realização dos ensaios, para evitar a sobreposição de resultados, isto é, dois ensaios medindo a concentração de aditivo em um mesmo volume. Portanto, os pontos de incidência do feixe eletrônico para a análise EDS devem estar distantes duas vezes o raio do volume de interação.

O raio do volume de interação, R_{KO} , expresso em μm , pode ser estimado pela Equação de Kanaya-Okayama (Goldstein et al., 1992: p. 89):

$$R_{KO} = \frac{0,0276AE^{1,67}}{Z^{0,89}\rho}$$

onde A, E, Z, ρ são, respectivamente, o peso atômico do composto da amostra em $gmol^{-1}$, a energia do feixe eletrônico em keV , o número atômico do material da amostra em $u.m.a.$ e a sua massa específica em gcm^{-3} .

$$A = 0,93 \times (238 + 2 \times 16) + 0,07 \times (2 \times 64 + 3 \times 16) \cong 263,4 gmol^{-1}$$

$$\rho = 10,36 gcm^{-3}, \text{ valor medido,}$$

$$Z = 92 u.m.a., \text{ considerando apenas a contribuição dos átomos de urânio,}$$

$$E = 20 keV,$$

Assim,

$$R_{KO} \cong 1,87 \mu m$$

Dessa forma, os pontos de incidência do feixe para os ensaios EDS foram escolhidos distantes $4 \mu m$ entre si para evitar a superposição entre as medidas. A Figura 15 apresenta uma micrografia típica com uma seleção de quatro grãos, onde medidas EDS foram tomadas no seu interior e nos seus contornos.

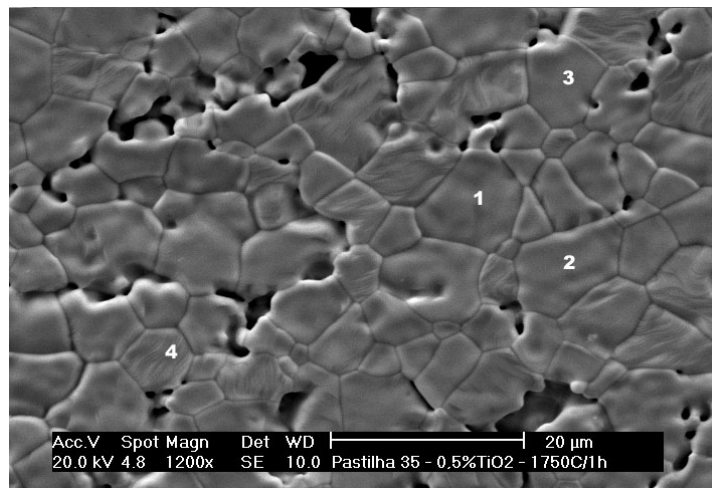


Figura 15- Micrografia obtida com elétrons secundários de $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3 + 0,5\%TiO_2$

O sistema EDS utilizado, da marca EDAX, está acoplado a um microscópio eletrônico de varredura de fabricação Philips, modelo XL30, com detetor de silício dopado com lítio e a energia usada para o feixe foi de 20 keV.

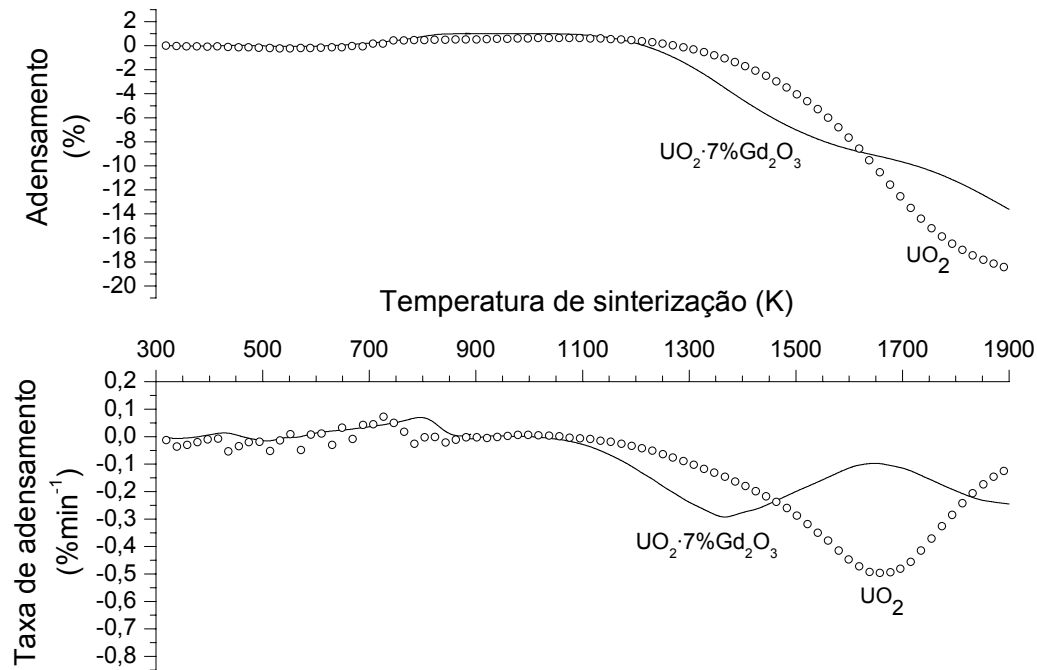
4.4 Dilatometria convencional

A investigação da cinética do processo de sinterização é usualmente realizada através da técnica de dilatometria e suas variações. Ensaios dilatométricos permitem realizar medidas diretas do adensamento do material em função da temperatura. Como medida derivada, pode-se obter a taxa de adensamento em relação à temperatura. Esses ensaios procuram reproduzir o comportamento do material em um forno de sinterização industrial.

No caso específico do combustível nuclear, as condições de sinterização são normalmente limitadas pelo tipo de forno industrialmente usado (tipo túnel). As taxas de aquecimento, também chamadas de “rampas”, estão limitadas à faixa de 5 a 10 K/min. A atmosfera do forno tem forte caráter redutor, sendo composta de H_2 ou uma mistura de H_2 com N_2 . Por estas razões, os ensaios de dilatometria convencional do presente estudo foram realizados com rampa de 10 K/min.

Os testes foram realizados em dilatômetro vertical TMA da Setaram, modelo Setsys 24, montado com suporte de alumina e termopar W-Re, com carga de 1 grama, fluxo de H_2 a 99,999% a 3 L/h sem purificação adicional. A rampa de aquecimento foi de 10 K/min até atingir 873 K, onde foi feito um patamar de 10 min para garantir a eliminação de voláteis. Findo o patamar, nova rampa de 10 K/min foi realizada até atingir 1.973 K, onde a temperatura foi mantida constante por 3 h, constituindo o patamar final de sinterização. Após esta última isoterma, o aquecimento foi desligado e as amostras resfriadas por convecção natural dentro do dilatômetro, sob atmosfera de H_2 a 99,999% grau UP sem sistema adicional de purificação, com taxa média de arrefecimento de 20 K/min.

O adensamento é definido como a variação do comprimento relativo $(\Delta L/L_0)$ da amostra. A Figura 16 apresenta curvas típicas de adensamento e taxa de adensamento versus temperatura para o combustível UO_2 puro, sinterizado em H_2 a 99,999% com rampa de 10 K/min e para o veneno queimável $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3$ sem aditivos, preparado pela rota da mistura mecânica dos pós (Restivo; Pagano Jr., 2004). É oportuno notar que o aumento relativo de massa específica do material é inversamente proporcional à variação do seu comprimento relativo, ou $\Delta \rho / \rho_0 \sim (\Delta L / L_0)^{-1}$, onde ρ é a massa específica.



Fonte: Restivo & Pagano Jr. (2004)

Figura 16- Adensamento e taxa de adensamento do combustível UO_2 e do veneno queimável $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$

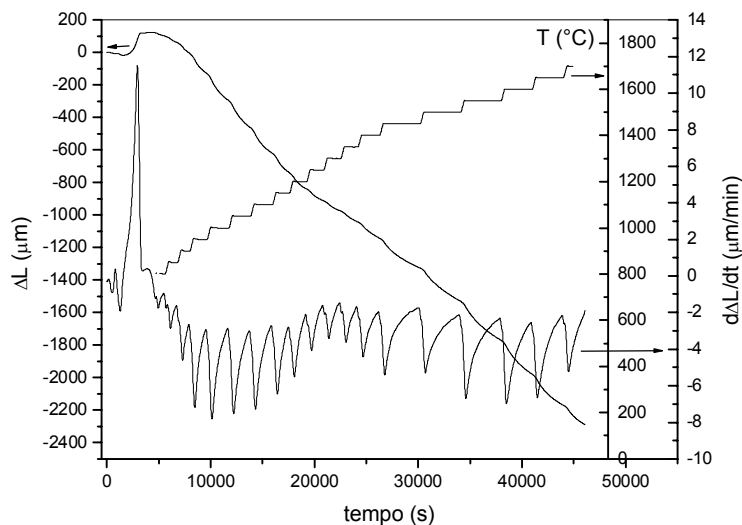
O veneno queimável inicia seu adensamento de forma mais intensa, isto é, sua taxa é maior em temperaturas mais baixas, entre 1.200 K e 1.450 K, do que aquela encontrada para o sistema UO_2 puro. Por outro lado, o comportamento se inverte entre 1.450 K e 1.800 K para, a partir deste ponto, voltar a se modificar.

Por razões que serão discutidas posteriormente, o veneno queimável $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$, preparado a partir da rota da mistura mecânica dos pós, atinge sempre densidades menores do que aquelas obtidas pelo combustível UO_2 puro, dadas as mesmas condições de sinterização. A diferença no comportamento durante o tratamento térmico está compatível com as observações registradas na literatura (Manzel; Dörr, 1980). Como consequência, a sinterização do $\text{UO}_2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$ requer tempos mais longos ou temperaturas mais elevadas para atingir a densidade mínima requerida ou, ainda, o emprego de aditivos.

4.5 Dilatometria SID

O ajuste das medidas obtidas de ensaios de dilatometria a modelos já testados na literatura permite estimar a energia de ativação (Restivo; Sørensen, 2000) e, em alguns casos, a ordem de reação. Os métodos adotados são a dilatometria convencional (Dehault et al., 2001) e o SID (Yan et al., 2006; Bellon, 1991; Ali; Sørensen, 1988; Ali; Sørensen, 1985a; Ali; Sørensen, 1985b; Ali et al., 1982; Sørensen, 1981). O método SID tem produzido bons resultados quanto à determinação de parâmetros cinéticos: energia de ativação (Restivo; Pagano Jr., 2003; Yan et al., 2006) e a ordem de reação n , esta última relacionada com o mecanismo de transferência de massa (Meng; Sørensen, 1989). A literatura registra, inclusive, o emprego desta técnica ao sistema UO_2 (Restivo; Sørensen, 2000).

Os dados adquiridos em cada isoterma, onde o equilíbrio termodinâmico é supostamente atingido, fornecem informações sobre o mecanismo de sinterização (Restivo et. al., 2004). A ordem de reação, calculada em cada isoterma, pode ser relacionada ao mecanismo predominante de transferência de massa (Trümmel; Thomma, 1967). Um típico gráfico SID, mostrando a variação do comprimento da amostra (ΔL) com o tempo, é apresentado na Figura 17 (Restivo; Pagano Jr., 2003).



Fonte: Restivo & Pagano Jr. (2003)

Figura 17- Gráfico SID para a composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ sem aditivo

O método SID “forçado” é usado nesse trabalho com isotermas a cada 50 K, enquanto que a taxa de adensamento não é controlada (Husum; Sørensen, 1987). A equação básica do método proposto por Sørensen (1992) é a Equação (2), apresentada anteriormente:

$$y = \frac{\Delta L}{L_o} = [K(T)t]^n$$

onde $K(T)$ é a constante de velocidade específica, dependente da temperatura (T); ΔL é a variação do comprimento da amostra, cujo valor inicial é L_o , e o parâmetro n é a ordem da reação. Diferenciando a expressão em relação ao tempo:

$$\frac{dy}{dt} = nK(T)[K(T)t]^{n-1}$$

Como $y^{1/n} = K(T)t$, para $n \neq 0$, então:

$$\frac{dy}{dt} = nK(T) \frac{[K(T)t]^n}{K(T)t} = nK(T) \frac{y}{y^{1/n}} \text{ para } K(T), t \neq 0 \quad (4)$$

Aplicando logaritmo neperiano:

$$\ln\left[\frac{dy}{dt}\right] = \ln[nK(T)] + \ln[y] - \frac{1}{n} \ln[y], \text{ ou } \ln\left[\frac{dy}{dt}\right] = \ln[nK(T)] + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \ln[y]$$

Em cada isoterma, o gráfico $\ln[dy/dt]$ versus $\ln[y]$ tem como coeficiente angular uma função de n , enquanto que o valor de $K(T)$ para esta isoterma é calculado pelo coeficiente linear. O conjunto de valores de $K(T)$, para as demais isotermas, permite traçar um gráfico do tipo Arrhenius, $\ln[K(T)]$ versus T^{-1} e determinar a energia de ativação E .

Uma forma normalizada para a Equação (2) pode ser obtida (Wang et al., 1998) por meio da substituição da retração linear relativa, isto é o adensamento $(\Delta L/L_o)$, pela retração volumétrica relativa, $(V_o - V_t)/(V_t - V_f)$, também chamada de volume dinâmico, e pela introdução da variável adimensional Y , definida como:

$$Y = \frac{L_o^3 - L_t^3}{L_o^3 - L_f^3}$$

onde os subscritos **o**, **t** e **f** representam os comprimentos da amostra no início, no tempo t e no final da sinterização.

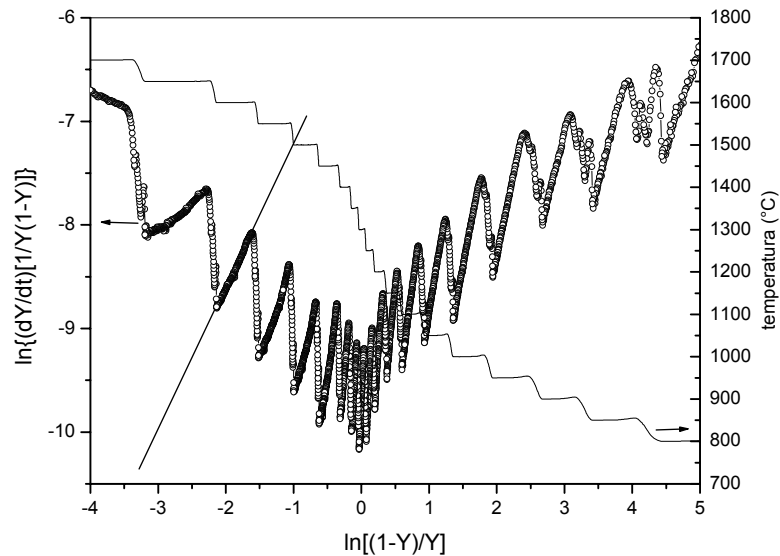
Assumindo, ainda, que a variação dimensional e o adensamento são isotrópicos, pode ser deduzido que (Yan et al., 2006):

$$\frac{Y}{1-Y} = \frac{V_0 - V_t}{V_t - V_f}$$

Assim, a Equação (4) pode ser reescrita na forma normalizada, conhecida como equação de Makipirtti-Meng (Liu et al., 2002):

$$\frac{dY}{dt} = nK(T)Y(1-Y)\left(\frac{1-Y}{Y}\right)^{1/n} \quad (5)$$

O gráfico $\ln\left[\frac{(dY/dt)}{Y(1-Y)}\right]$ versus $\ln\left[\frac{(1-Y)}{Y}\right]$ produz uma linha reta em cada isoterma, da qual $K(T)$ e n podem ser calculados (Trümmel; Thomma, 1967; Wang et al., 1998). Um gráfico deste tipo pode ser exemplificado pela Figura 18 (Restivo; Pagano Jr., 2003). A reta traçada em cada isoterma fornece um par de pontos $[\ln(K), 1/T]$ do gráfico de Arrhenius, permitindo calcular a energia de ativação a partir do seu coeficiente angular.



Fonte: Restivo & Pagano Jr. (2003)

Figura 18- Isotermas de dilatometria SID para a composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo

A Figura 19 apresenta um típico gráfico de Arrhenius do método SID. Os pontos extremos do gráfico, marcados com símbolo vazado, não são considerados para o ajuste. Nessas regiões, alta e baixa temperaturas, o modelo não se aplica, por conta do não alinhamento dos pontos. Este fato decorre, provavelmente, do emprego da função logaritmo neperiano no termo $(1-Y)/Y$ da Equação (5). No início da sinterização, o adensamento é muito pequeno e Y é próximo de zero, fazendo o termo tender ao infinito. No final, o adensamento tende a um, fazendo o termo tender a zero e o seu logaritmo a menos infinito.

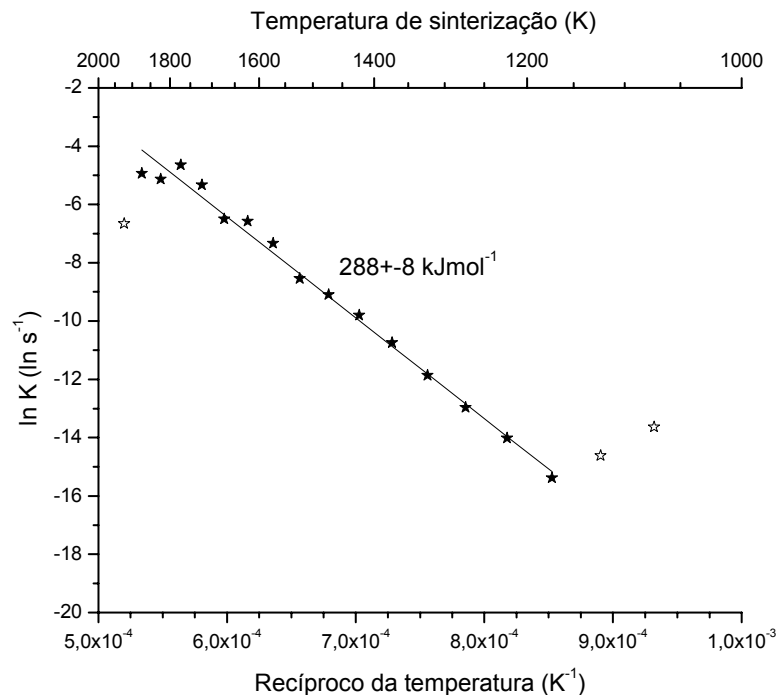


Figura 19- Influência da temperatura na constante de velocidade específica⁷

Os ensaios de dilatometria SID foram realizados em dilatômetro vertical TMA da Setaram, modelo Setsys 24, montado com suporte de alumina e termopar W-Re, com carga de 1 grama, fluxo de H₂ a 99,999% grau UP a 3 L/h, sem purificação adicional. A

⁷ A diferença entre a energia de ativação observada na Figura 19 e aquela da Figura 47 se deve ao fato de que os ensaios foram realizados com amostras diferentes, embora de mesma composição. A diferença está dentro da incerteza observada.

rampa de aquecimento foi de 10 K/min até atingir 873 K, onde foi feito um patamar de 30 min para garantir a eliminação de voláteis.

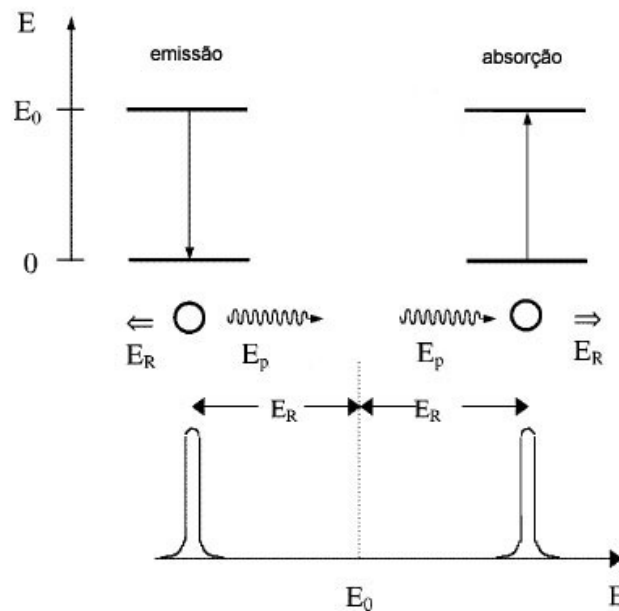
Findo o primeiro patamar, nova rampa de aquecimento de 10 K/min foi realizada até a temperatura atingir 1.073 K. A partir deste ponto, patamares de 15 min foram mantidos a cada 50 K. A rampa de aquecimento entre um dado patamar e o seu subsequente foi de 10 K/min. Este ciclo foi mantido até a temperatura atingir 1.973 K com patamar final de 30 min nesta temperatura. Após este último patamar, o aquecimento foi desligado e as amostras foram resfriadas por convecção natural dentro do dilatômetro, sob atmosfera de H_2 , sob taxa média de arrefecimento de 20 K/min.

4.6 Espectroscopia Mössbauer ^{155}Gd

Ensaio de EM ^{155}Gd foram realizados para estimar a influência dos aditivos no mecanismo de sinterização. Esta técnica informa quais são os átomos mais próximos do isótopo ^{155}Gd presentes na amostra (Mössbauer, 2000), bem como a fase cristalográfica. Espera-se que, no início do processo de sinterização, os vizinhos mais próximos deste isótopo sejam átomos de oxigênio, correspondendo à fase Gd_2O_3 livre. Com a evolução do processo de sinterização, átomos de urânio passam, também, a ocupar os sítios mais próximos do isótopo ^{155}Gd . Se os átomos dos metais, contidos nos aditivos, tivessem alguma influência no processo de difusão do gadolínio dentro da matriz de UO_2 , o espectro Mössbauer deveria mostrar a presença desses átomos em posições vicinais às do ^{155}Gd , indicando a formação de algum tipo de complexo para difusão preferencial. A intensidade desta presença, bem como a temperatura em que ela começaria a ser fazer notar, seriam informações preciosas para a construção de um modelo cinético.

Os ensaios de EM foram realizados usando a transição de 86,5 keV do núcleo de ^{155}Gd , com o espectro adquirido a 5 K, por meio de resfriamento em He líquido. O detector empregado foi o de estado sólido de Ge com alta pureza, calibrado com $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ e lâmina de ferro metálico em temperatura ambiente. Os detalhes da preparação da fonte foram descritos por Pagano e co-autores (2008). Os espectros obtidos foram analisados por Paesano Jr. (2004).

O método está baseado na absorção da radiação γ por meio da ressonância nuclear, definida como a captura por parte de um núcleo atômico, de um fóton emitido por um outro núcleo idêntico. A radiação emitida pelos isótopos $^{155}\text{Gd}^*$ contidos na fonte, por conta da transição do estado excitado para o fundamental, é absorvida pelos isótopos ^{155}Gd contidos na amostra. A energia do fóton gerado pela transição dos isótopos $^{155}\text{Gd}^*$ da fonte, E_p , é igual à diferença de energia entre os estados fundamental e excitado, E_0 , e a energia cinética referente ao recuo do núcleo emissor do fóton, E_R . De forma análoga, a absorção da energia de transição, E_0 , pelos isótopos ^{155}Gd contidos na amostra requer que o fóton incidente tenha uma energia de E_0 mais E_R , suficiente para a transição de estado e recuo do núcleo do isótopo absorvedor. A Figura 20 apresenta o diagrama de energia para os isótopos emissor e absorvedor de fóton para o fenômeno de ressonância nuclear.

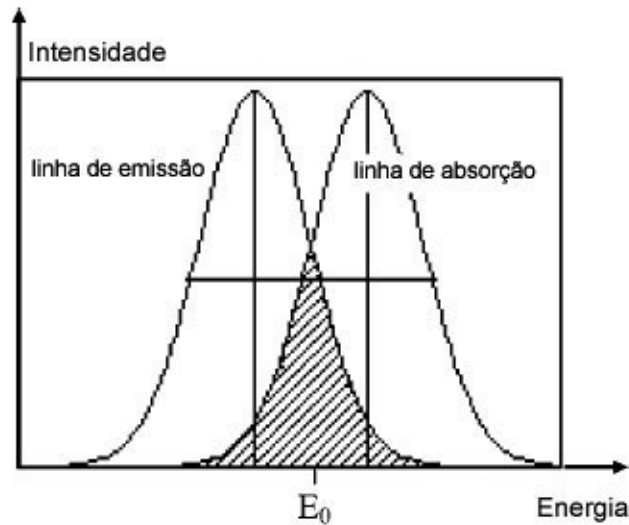


Fonte: Mössbauer (2000)

Figura 20- Diagrama de energia para os isótopos emissor e absorvedor na ressonância nuclear

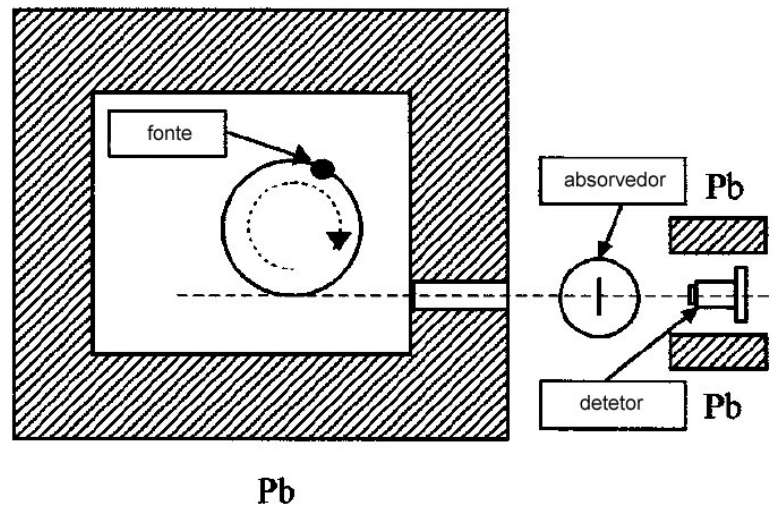
Como consequência, haverá uma diferença de energia, igual a duas vezes E_R , entre as linhas de absorção e de emissão. Por outro lado, E_R é proporcional ao quadrado de E_p , o que torna este efeito importante para radiações γ , e menos

relevante para raios X (Mössbauer, 2000). Para que as medidas de energia absorvida sejam feitas tendo como referência o valor conhecido de E_0 , a fonte é deslocada a uma certa velocidade em relação ao alvo, alargando as linhas de emissão e absorção, por conta do efeito Doppler. A medida é feita, então, na linha E_0 . A Figura 21 ilustra este efeito. O aparato experimental para a medida é mostrado na Figura 22, indicando a posição relativa da fonte e amostra (material absorvedor).



Fonte: Mössbauer (2000)

Figura 21- Alargamento das linhas de emissão e absorção da ressonância nuclear devido ao efeito Doppler



Fonte: Mössbauer (2000)

Figura 22- Diagrama do aparato experimental para EM

A inovação introduzida por Mössbauer na técnica foi, além de empregar o efeito Doppler, reduzir a energia de recuo E_R de forma que as linhas de absorção e de emissão praticamente coincidam. Por esta razão, a técnica desenvolvida por ele é conhecida como “medida da absorção nuclear ressonante sem recuo”. O efeito é obtido pelo resfriamento da fonte, da amostra, ou de ambos. Medidas de EM com ^{155}Gd requerem que amostra e fonte sejam resfriadas a 5 K com He líquido. Ensaio EM com ^{57}Fe , por sua vez, são realizados a temperatura ambiente, condição suficiente para ocorrência da ressonância nuclear.

O espectro obtido correlaciona a intensidade absorvida, medida pelo detetor de Ge, com a velocidade da fonte. Esta última está associada ao deslocamento das linhas de espectrais que, por sua vez, trazem a informação da vizinhança química do isótopo ^{155}Gd absorvedor. Muita embora as ligações químicas sejam estabelecidas nas camadas mais externas da eletrosfera, o núcleo é envolvido e penetrado pela nuvem eletrônica, interagindo eletrostaticamente com ela. A valência exerce, portanto, influência no estado de energia do núcleo, refletindo este fato nas energias envolvidas nas transições nucleares. O deslocamento de uma linha de transição, por conta da valência, é chamado de *isomer shift* (Wertheim, 1964: p. 49), ou deslocamento isomérico, e revela a presença dos átomos vizinhos do isótopo ^{155}Gd nas estruturas cristalinas presentes da amostra.

Os ensaios, bem como a interpretação dos espectros, foram realizados pela equipe do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá – UEM (Paesano Jr., 2004; Pagano Jr. et al., 2008).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O combustível $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ apresenta algumas características peculiares durante a sua sinterização, se comparado ao combustível UO_2 puro: *a)* no início do processo, até próximo de 1.073 K, o adensamento é similar ao deste último; *b)* entre 1.073 K e 1.473 K, a taxa de adensamento se torna mais intensa do que a do UO_2 puro, passando por um máximo local em 1.373 K; *c)* entre 1.473 K e 1.823 K a taxa decresce significativamente, permanecendo menor do que a do UO_2 puro; e *d)* entre 1.823 K e 1.900 K, taxa volta a crescer e se torna novamente maior do que a do UO_2 puro.

Este comportamento foi apresentado na Figura 16 e é normalmente atribuído à ocorrência de uma barreira de difusão na interface entre as partículas de Gd_2O_3 e as de UO_2 , seja pela formação de uma fase intermediária (Manzel; Dörr; 1980; Song et al. 2001), seja pelo efeito Kirkendall (Durazzo et al.; 2004b, Song et al., 2001). A primeira hipótese supõe que a fase $\text{UGd}_6\text{O}_{11}$, prevista no diagrama de fases, atuaria como uma barreira à difusão. Entretanto, há evidências experimentais de que esta fase, mesmo sendo formada, não reduziria a interdifusão (Durazzo et al., 2004a).

A ocorrência do efeito Kirkendall causaria o surgimento de poros adicionais àqueles inicialmente contidos no material e o adensamento seria reduzido (Durazzo et al., 2004b). A mudança de fase do Gd_2O_3 , misturado mecanicamente à matriz de UO_2 , pode também provocar a formação de poros. A alteração do volume específico que acompanha a transição a 1.523 K da fase cúbica de corpo centrado para a monoclinica, cujas massas específicas são respectivamente $7,64 \text{ gcm}^{-3}$ (Curtis; Johnson, 1957) e $8,348 \text{ gcm}^{-3}$ (Haglund; Hunter, 1973), pode gerar poros grandes o suficiente para permanecerem estáveis durante o estágio final da sinterização. Qualquer que seja a explicação, a densidade final do veneno queimável $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ é sempre menor do que a obtida para o combustível UO_2 , dadas as mesmas condições de sinterização.

O emprego de aditivos altera sobremaneira a microestrutura e a densidade dos corpos sinterizados. A cinética do adensamento, medida por dilatometria, também é significativamente modificada. Os resultados experimentais obtidos foram analisados, visando identificar as alterações microestruturais ocorridas durante a sinterização e relacioná-las com as medidas macroscópicas de adensamento. Desta correlação, foram

feitas algumas inferências sobre o papel dos aditivos TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 , Fe_2O_3 e Al(OH)_3 na sinterização do combustível $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$.

5.1 Análise microestrutural

A análise dos espectros obtidos em um difratômetro de pó, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, mostrou que não há Gd_2O_3 livre, dentre os limites de resolução da técnica, após a conclusão do ciclo térmico. O resultado foi o mesmo para todas as composições testadas, isto é, aquelas dopadas com 0,5% em massa dos aditivos SiO_2 , TiO_2 , Al(OH)_3 , e Nb_2O_5 . A Figura 23 mostra os difratogramas da composição dopada com 0,5% de Al(OH)_3 e daquela sem aditivo para fins de comparação.

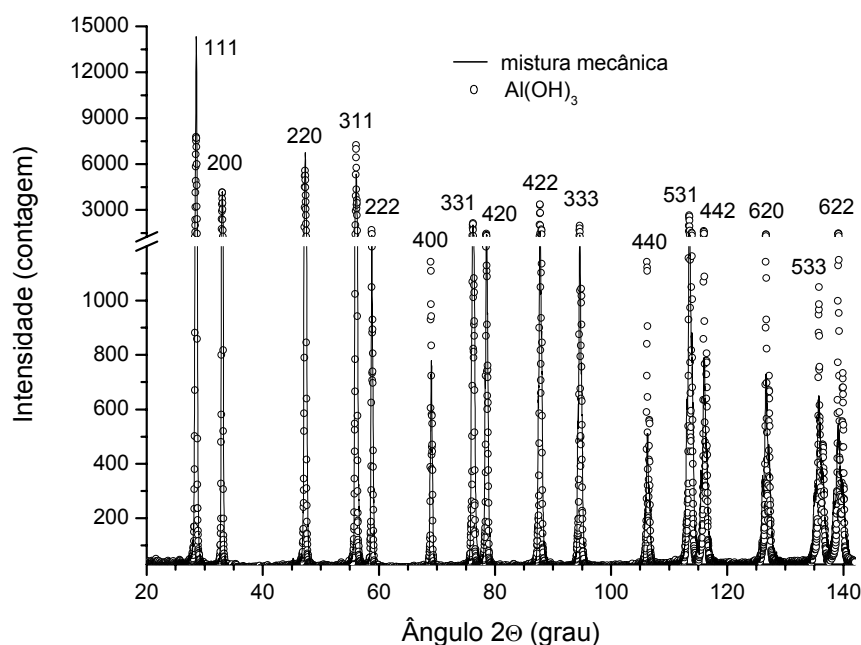


Figura 23- Difratogramas de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Al(OH)}_3$ e $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo, sinterizadas a 2.023 K por 4 h em H_2

O exame dos difratogramas das demais composições mostrou ainda que, dentre os aditivos, só foi possível identificar a presença de óxido de Nb livre. Isto não significa que os outros aditivos testados, TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 e Al(OH)_3 , tenham se

dissolvido integralmente na matriz. É provável que o difratômetro de pó não tenha detectado uma quantidade tão pequena de material disperso. Os limites de solubilidade destes compostos, bem como os do Fe_2O_3 , são inferiores a 0,5% em massa na matriz de UO_2 o que sugere a existência de óxido não dissolvido. A Figura 24 apresenta os difratogramas parciais da composição dopada com 0,5% de Nb_2O_5 , daquela sem aditivo, ambas preparadas pela mistura mecânica de pós, e da composição sem aditivo coprecipitada para fins de comparação.

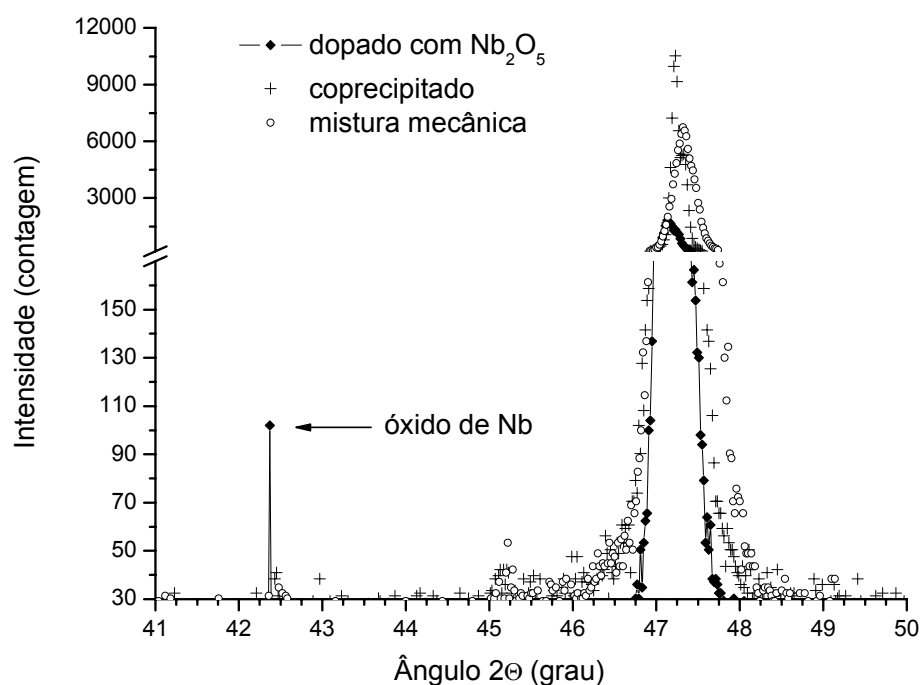


Figura 24- Difratogramas de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo e $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ coprecipitado, sinterizados a 2.023 K por 4 h em H_2

A reflexão observada em ângulo 2θ igual a $42,37^\circ$ não é relativa às estruturas do Gd_2O_3 ou do UO_2 , tampouco à solução sólida $(\text{U},\text{Gd})\text{O}_2$. Por outro lado, o Nb_2O_5 pode ter sido reduzido a NbO_2 , cuja estrutura tetragonal apresenta reflexões de 16% e 11% de intensidades relativas em ângulos 2θ iguais a, respectivamente, $42,886^\circ$ e $41,638^\circ$, conforme arquivo 85-379 (McClune, 2001). A redução do Nb_2O_5 a NbO_2 por hidrogênio em temperaturas entre 1.073 K e 1.623 K é reportada por Bailar Jr. e co-autores (1973b: p. 593).

É possível, também, que este pico seja decorrente da presença de NbO, cuja estrutura apresenta reflexão de 91% de intensidade relativa em ângulo 2θ igual a $42,931^\circ$, conforme arquivo 78-723 (McClune, 2001). A literatura registra a redução de Nb_2O_5 a NbO por hidrogênio em temperaturas entre 1.573 K e 1.973 K (Bailar Jr. et al., 1973b: p. 592). Ambas as possibilidades, formação de NbO_2 ou NbO, apontam a existência de óxido não dissolvido de Nb na matriz do combustível $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$, mesmo após o patamar de sinterização de 4 h a 2.023 K em H_2 .

Adicionalmente, foi constatada, por meio de análise química em ICP-OES, a perda de massa de alguns aditivos durante a sinterização, o que tornou a sua concentração final menor do que a inicial, dificultando ainda mais a sua detecção por difração de raios X. A Figura 25 apresenta a evolução da concentração dos aditivos com o tempo e a temperatura de sinterização. A marcação no eixo das abscissas indica as temperaturas e os tempos de patamar em que o ciclo térmico foi interrompido para a retirada e análise química das amostras. As barras verticais, de difícil visualização, mostram a incerteza de cada medida. Os pontos iniciais, a 298 K, correspondem à composição inicial de 0,5% em massa de cada aditivo, expressa como concentração equivalente do respectivo metal.

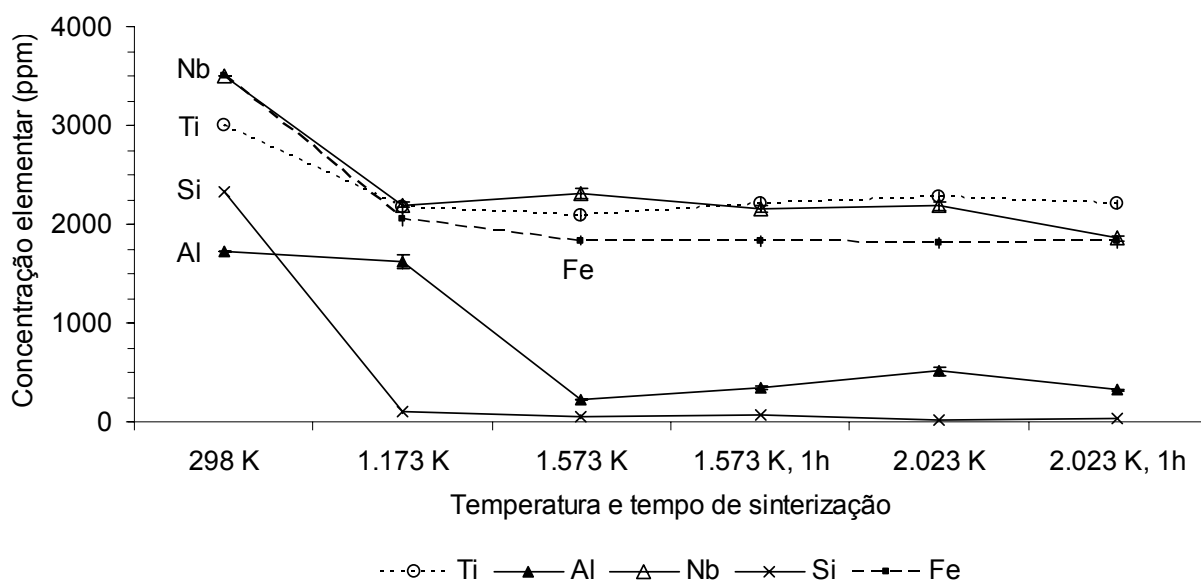


Figura 25- Concentração elementar de aditivo, base metal, nas composições $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopadas, em função da temperatura e tempo de sinterização

Houve perda de massa de aditivo em todas as composições dopadas devido, provavelmente, à formação de compostos voláteis. Há registros de formação de óxidos menores voláteis de Al e Si, especificamente AlO_2 , AlO e Al_2O_2 , em torno de 1.573 K (Lihrmann, 2008; Bailar et al., 1973a: p. 1034; Readey; Kuczynski, 1966) e SiO em 1.423 K (Bailar et al., 1973a: p. 1353). Estas temperaturas, reportadas para a condição de aquecimento de Al_2O_3 e SiO_2 sob H_2 , podem ser alteradas por conta da presença do $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$.

A formação de óxidos voláteis poderia causar a formação de porosidade adicional, fruto dos vazios deixados pelo material sublimado. Esta hipótese, que carece de ensaios posteriores para comprovação, é compatível com o fato de que o aditivo que mais intensamente se volatilizou e em temperaturas mais baixas, SiO_2 , foi aquele que menos contribuiu para o aumento de densidade do material. Na verdade, o seu efeito foi o de inibir o adensamento, conforme será demonstrado no item 5.2 deste trabalho.

O TiO_2 em atmosfera redutora foi provavelmente reduzido a óxidos menores, Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ou mesmo Ti , já que a literatura registra esta possibilidade a partir de 700 K (Bailar Jr. et al., 1973c: p. 512), dependendo do potencial de oxigênio da atmosfera de sinterização. Esta variável não foi medida durante os ensaios, mas a pureza do H_2 utilizado sugere que a pressão parcial de O_2 seria menor do que 1 Pa. Em atmosfera de H_2 , o TiO_2 se transforma em Ti_3O_5 a partir de 1.573 K (Bailar Jr. et al., 1973b: p. 375).

Os teores de Nb, Ti e Fe, após redução inicial, foram mantidos quase constantes. Por outro lado, a concentração de Al se manteve estável até pelo menos 1.173 K para, então, ter o seu valor drasticamente reduzido. A concentração de Si apresentou comportamento similar, caindo abruptamente em temperatura inferior a 1.173 K e mantendo-se em valores residuais até a conclusão do ciclo térmico. Vale notar que o pó de Gd_2O_3 possui contaminação inicial de 17 ppm de Si (vide Tabela 3), que é da mesma ordem de grandeza dos teores de Si obtidos para temperaturas superiores a 1.173 K.

Em ambos os casos, Al e Si, a taxa de adensamento do material aumentou intensamente após, e apesar, da drástica redução das concentrações, conforme apresentado no dilatograma da Figura 26. Este fato sugere que proporções muito

baixas de Al e Si, da ordem de 0,05% e 0,01% em massa, respectivamente, já seriam suficientes para provocar os seus efeitos no processo de sinterização. Assim, concentrações eventualmente mais elevadas não surtiriam efeitos proporcionalmente maiores, caracterizando um fenômeno de saturação. A confirmação desta hipótese depende, também, de ensaios posteriores.

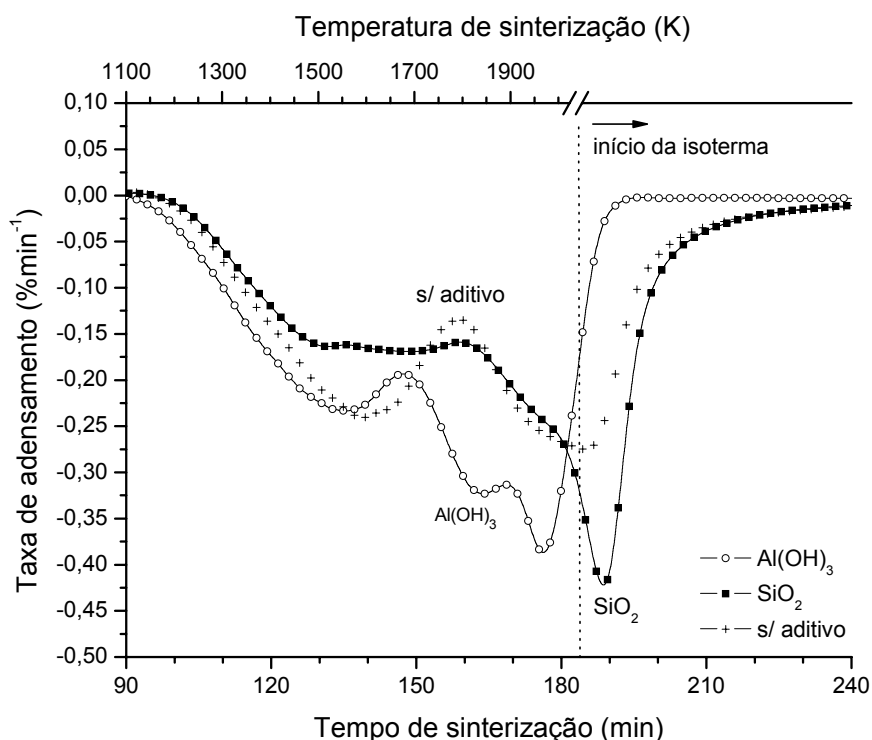


Figura 26- Taxa de adensamento em função do tempo e temperatura para as composições dopadas com 0,5% de Al(OH)₃, 0,5% de SiO₂ e s/ aditivo

Para confirmar a presença de óxido de Nb na composição UO₂·7%Gd₂O₃ dopada com 0,5% de Nb₂O₅ e, assim, ratificar os resultados obtidos pelo difratômetro de pó, foram realizados ensaios adicionais no LNLS. A Figura 27 apresenta o difratograma parcial, obtido com luz síncroton, da composição UO₂·7%Gd₂O₃ dopada com 0,5% de Nb₂O₅ não tratada termicamente, isto é, antes de ser submetida ao processo de sinterização. As reflexões mais intensas do UO₂ e do Nb₂O₅, em 2 θ igual a 28,281° e 24,597°, respectivamente, conforme arquivos 41-1422 e 85-379 (McClune, 2001), podem ser observadas no gráfico.

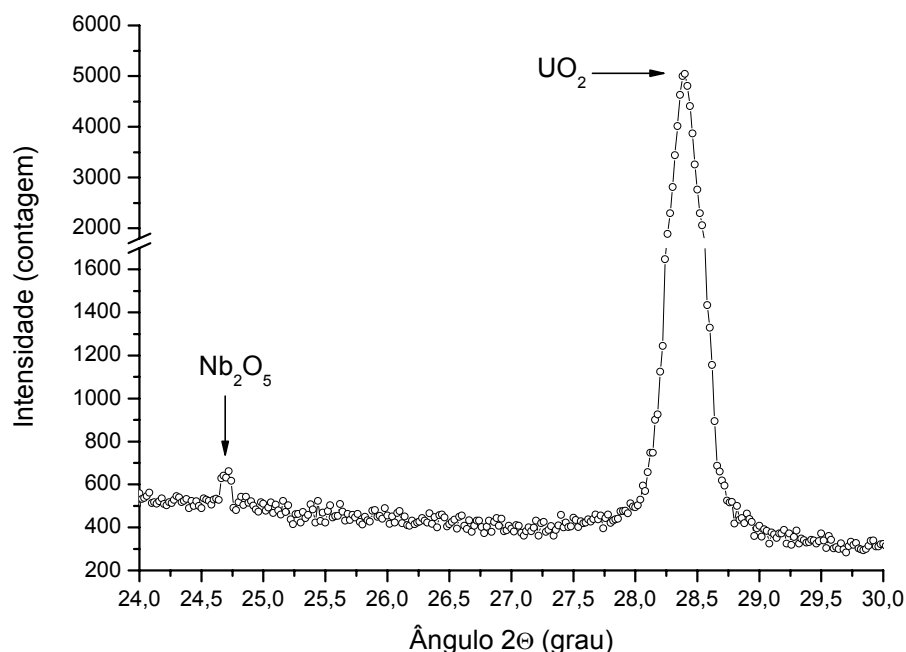


Figura 27- Difratoograma, obtido com luz síncroton, da composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopada com $0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ não tratada termicamente

Nenhuma outra reflexão relativa a óxidos de Nb foi observada nos espectros obtidos por difração de luz síncroton, além daquela mostrada na Figura 27 para a amostra não sinterizada.

O resultado negativo não significa a inexistência daqueles óxidos. Apesar das maiores precisão e intensidade do feixe síncroton, a forte blindagem das amostras aos raios X, constituídas majoritariamente por átomos de U, e o tipo de porta-amostras usado fizeram com que apenas uma pequena fração do material da amostra contribuísse para o resultado do ensaio.

A penetração dos raios X na amostra pode ser estimada pela expressão (Cullity, 1978: p. 135):

$$t = \frac{3,45 \cdot \sin(\theta)}{\mu}$$

onde t, θ, μ são, respectivamente, a espessura de penetração dos raios X incidentes, o ângulo de incidência do feixe e o coeficiente linear de absorção.

Assumindo $\theta = 90^\circ$, é possível calcular a espessura máxima, ou t_{\max} . O coeficiente linear de absorção pode ser obtido da literatura (Cullity, 1978: p. 512) para a energia de 8 keV, próxima daquela usada nos experimentos:

$$\frac{\mu_{\text{urânio}}}{\rho_{\text{urânio}}} = 305,7 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}, \text{ sendo } \rho_{\text{urânio}} = 19,05 \text{ g cm}^{-3}$$

Assim,

$$\mu_{\text{urânio}} = 5.823,6 \text{ cm}^{-1}.$$

Assumindo que a amostra é composta exclusivamente por átomos de urânio, já que a fração de 85% dos átomos da amostra é constituída por urânio, o coeficiente linear de absorção da amostra pode ser estimado. Vale notar que a amostra é composta de pó compactado no capilar e, não, de um sólido massivo. Para corrigir este efeito, emprega-se a equação (Cullity, 1978: p. 133):

$$\mu_{\text{amostra}} = \mu_{\text{urânio}} \left(\frac{\rho_{\text{amostra}}}{\rho_{\text{sólido}}} \right)$$

onde ρ_{amostra} e $\rho_{\text{sólido}}$ são, respectivamente, a massa específica do pó de UO_2 , obtido pela trituração das pastilhas parcialmente sinterizadas, e a massa específica teórica do $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ denso, sem porosidade. A primeira foi adotada como sendo a massa específica do pó de UO_2 usado na compactação, enquanto a segunda foi calculada pela Equação (3). Assim,

$$\mu_{\text{amostra}} = 5.823,6 \times \left(\frac{2,20}{10,718} \right) = 1.195 \text{ cm}^{-1}. \text{ Logo,}$$

$$t_{\max} = \frac{3,45}{1195} = 2,87 \times 10^{-3} \text{ cm} \cong 29 \mu\text{m}$$

Como o diâmetro do capilar usado foi de $3 \times 10^{-4} \text{ m}$, ou $300 \mu\text{m}$, o feixe de raios X penetrou em apenas 10% da espessura disponível para análise, aproximadamente equivalente ao diâmetro médio de duas partículas de pó de UO_2 (vide Tabela 2). Desta forma, apenas as partículas próximas à superfície do capilar contribuíram para a obtenção dos espectros. Como consequência, a presença de aditivo só foi identificada em na amostra não sinterizada. Ademais, a sua concentração é muito menor do que as das fases de UO_2 , Gd_2O_3 e solução sólida $(\text{U,Gd})\text{O}_2$.

Os espectros obtidos no LNLS apresentaram acentuada textura, alterando a intensidade relativa dos picos obtidos para a matriz de UO_2 . Este fato indica que o

número de partículas que foram submetidas ao feixe de raios X foi insuficiente para conferir representatividade estatística ao ensaio. A Figura 28 apresenta o espectro obtido com luz síncroton para a composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ sem aditivo, preparada pela rota da mistura mecânica, sinterizada em H_2 até 1.573 K. A reflexão do plano (1,1,1) deveria ser a mais intensa do espectro e, não, a do plano (3,1,1). Seria esperado que as intensidades dos picos mantivessem a proporção observada entre as reflexões do difratograma da Figura 14, obtidas para a composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ sem aditivo preparada por coprecipitação.

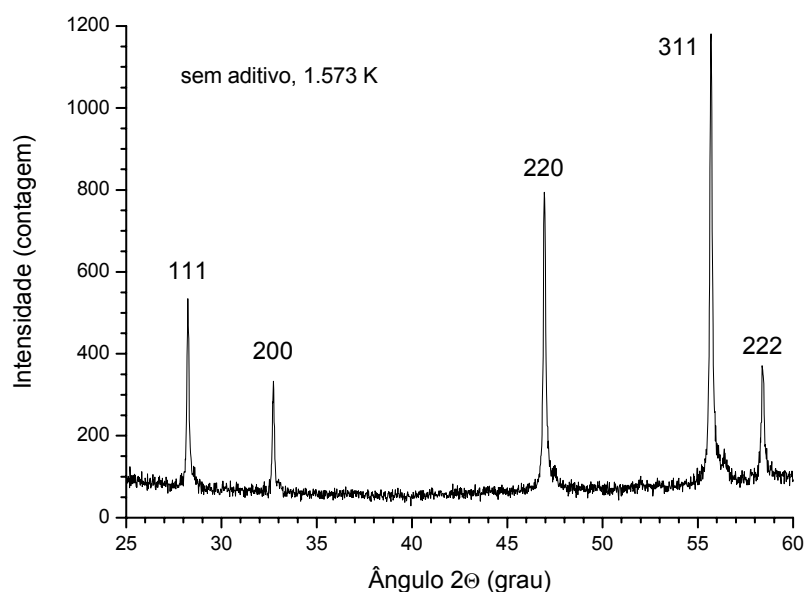


Figura 28- Difratograma, obtido com luz síncroton, da composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ sem aditivo sinterizada até 1.573 K em H_2

A prevenção destes efeitos poderá ser feita em ensaios futuros, através do emprego de porta-amostra plano, do tipo disco, onde a superfície de exposição da amostra ao feixe seja maior do que aquela do capilar. O reduzido diâmetro do capilar, além da sua geometria cilíndrica, fez com que a área exposta ao feixe incidente fosse insuficiente para a obtenção de um espectro representativo, do ponto de vista estatístico, da amostra.

A distribuição dos aditivos na microestrutura do material foi examinada por EDS, visando avaliar a concentração de aditivo em cada região, contorno e interior de grão, para as composições $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{X}$, onde $\text{X} = \text{TiO}_2$, Nb_2O_5 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ e SiO_2 , sinterizadas por 1 h a 2.023 K. A medida individual acurada da concentração de aditivo numa dada região requer o emprego de material de referência, não disponível. Além disso, a concentração média dos aditivos na matriz está próxima ao limite de detecção da técnica, comumente reportado como 0,1% em massa (Goldstein et al., 1992: p. 369, 501). Por isso, foi empregada a correção ZAF (Goldstein et al., 1992: p. 405-413) incorporada ao programa de análise de dados do espectrômetro utilizado.

Não obstante, a correção ZAF requer as seguintes condições para emprego: a amostra deve ser homogênea dentro do volume de interação; a amostra deve ter superfície plana, para que o ângulo de visada do detetor seja aquele usado na calibração do instrumento; e a amostra não deve ser polida quimicamente, pois pode ensejar a lixiviação preferencial, alterando a composição local (Goldstein et al., 1992: p. 415-416). Todas as três condições foram relaxadas no presente trabalho.

As razões que suportam este relaxamento são: (a) o uso da diferença das medidas no contorno e no seio do grão, ao invés das medidas das concentrações individuais; (b) a realização de grande número de medidas aleatórias; (c) interpretação dos resultados obtidos pela técnica EDS como unidades arbitrárias (u.a.), proporcionais à concentração; e (d) a lixiviação preferencial do aditivo tende a reduzir o efeito de concentração preferencial no contorno e, não, realçá-lo.

A primeira permite reduzir erros sistemáticos nas medidas, enquanto que a segunda compensa variações locais de relevo da amostra. A terceira permite prescindir de medidas acuradas da concentração, pois o que importa é o acúmulo do aditivo em determinada região, isto é, a diferença entre as medidas no contorno e no interior do grão. Para tanto, basta que as medidas sejam proporcionais à concentração local. Por fim, a lixiviação preferencial de aditivos, se ocorrer, tenderia a reduzir sua concentração no contorno de grão, região mais atacada pelo polimento químico. A lixiviação preferencial do urânio não alteraria os resultados, dada a sua abundância na matriz.

Os resultados da análise EDS são apresentados nas Tabelas 5 a 8. Estes dados estão dispostos em forma gráfica nas Figuras 29 a 32.

Tabela 5- Concentração elementar, base Ti, no contorno e no interior dos grãos

UO ₂ ·7%Gd ₂ O ₃ com 0,5% de TiO ₂	grão	medida	interior (u.a.)	contorno (u.a.)	diferença (u.a.)
	1	1	1200	3500	2200
	1	2	1600	3300	1700
	1	3	2900	2700	-200
	2	4	1700	3400	1700
	2	5	2700	1500	-1200
	2	6	0	2800	2800
	3	7	1200	1700	500
	3	8	1200	3500	2300
	3	9	1100	1600	500
	4	10	0	3300	3300
	4	11	800	3300	2500
	5	12	800	2000	1200
	5	13	1900	2500	600
	6	14	4000	900	-3100
	6	15	1600	2700	1100
	7	16	1800	2400	600
	7	17	2600	1100	-1500
	8	18	700	2700	2000
	9	19	1900	1600	-300
	média		1568	2447	879
	desvio padrão		993	847	1768

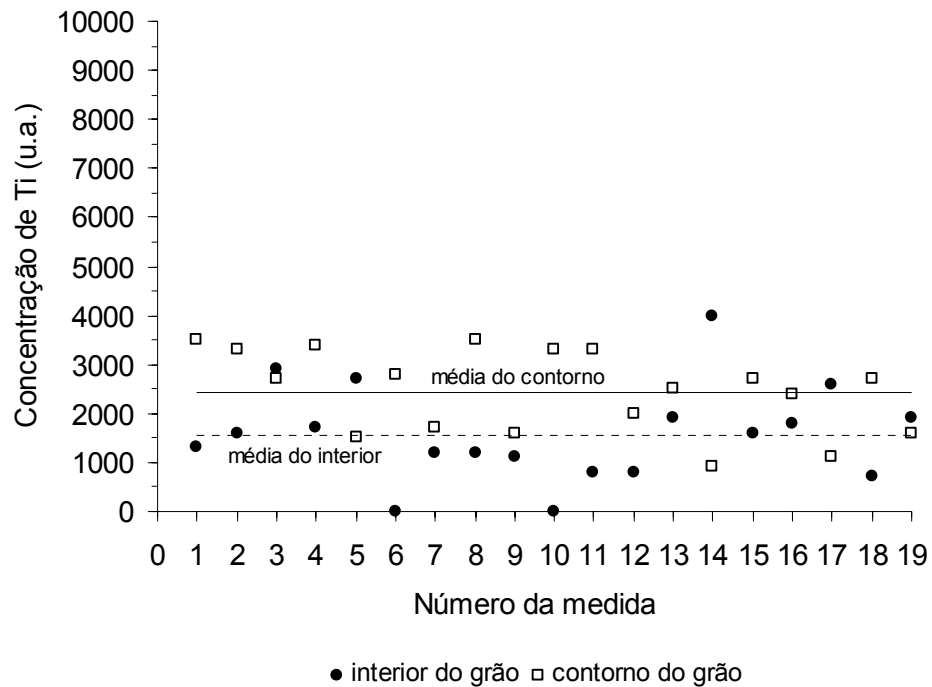
Figura 29- Distribuição de Ti na microestrutura de UO₂·7%Gd₂O₃+0,5%TiO₂

Tabela 6- Concentração elemental, base Nb, no contorno e no interior dos grãos

UO ₂ ·7%Gd ₂ O ₃ com 0,5% de Nb ₂ O ₅	grão	medida	interior (u.a.)	contorno (u.a.)	diferença (u.a.)
	1	1	5300	8500	3200
	2	2	5700	5700	0
	3	3	8900	9600	700
	4	4	7900	8400	500
	5	5	7100	3600	-3500
	6	6	7400	3700	-3700
	7	7	4500	10000	5500
	8	8	6900	7300	400
	9	9	5900	8100	2200
	10	10	7400	1900	-5500
	11	11	6800	6000	-800
	12	12	7600	5200	-2400
	13	13	9400	7600	-1800
	14	14	6200	6700	500
	15	15	8800	7300	-1500
	16	16	7400	7200	-200
	17	17	4700	5600	900
	18	18	6700	8400	1700
	19	19	7900	9100	1200
	20	20	6900	7900	1000
	21	21	7400	4900	-2500
	média		6990	6795	-195
	desvio padrão		1291	2108	4031

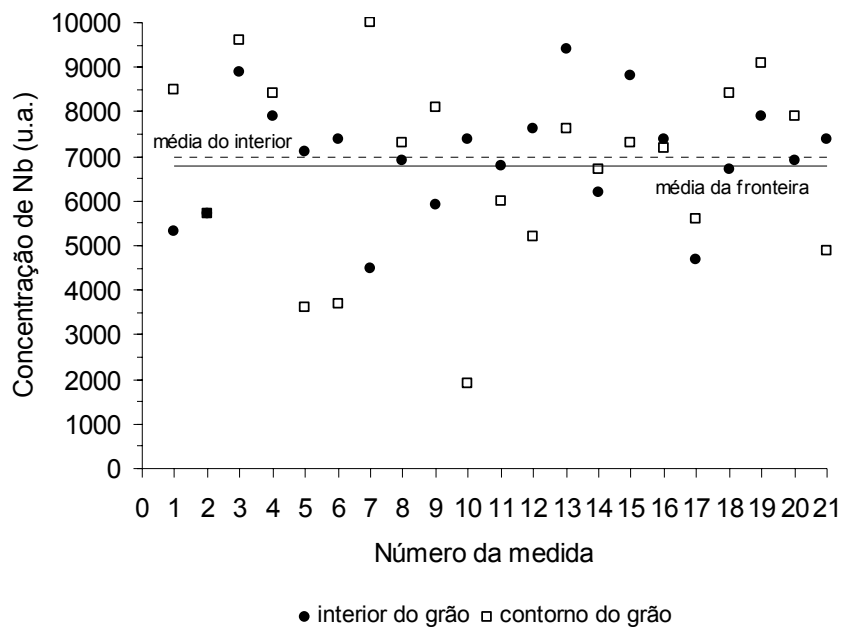
Figura 30- Distribuição de Nb na microestrutura de UO₂·7%Gd₂O₃+0,5%Nb₂O₅

Tabela 7- Concentração elementar, base Al, no contorno e no interior dos grãos

UO ₂ ·7%Gd ₂ O ₃ com 0,5% de Al(OH) ₃	grão	medida	interior (u.a.)	contorno (u.a.)	diferença (u.a.)
	1	1	5100	5400	300
	1	2	3600	1900	-1700
	2	3	3500	4200	700
	3	4	5100	3400	-1700
	3	5	3700	3900	200
	4	6	4000	3200	-800
	4	7	4200	4600	400
	5	8	3700	2900	-800
	6	9	3900	3000	-900
	6	10	2400	4000	1600
	7	11	4300	4000	-300
	8	12	4200	2500	-1700
	9	13	5500	3100	-2400
	9	14	4700	2900	-1800
	10	15	3600	3100	-500
	11	16	2800	4500	1700
	12	17	3600	4600	1000
	13	18	4100	5100	1000
	14	19	3400	1900	-1500
	15	20	4600	5300	700
	15	21	4700	3700	-1000
	média		4033	3676	-357
	desvio padrão		757	1022	919

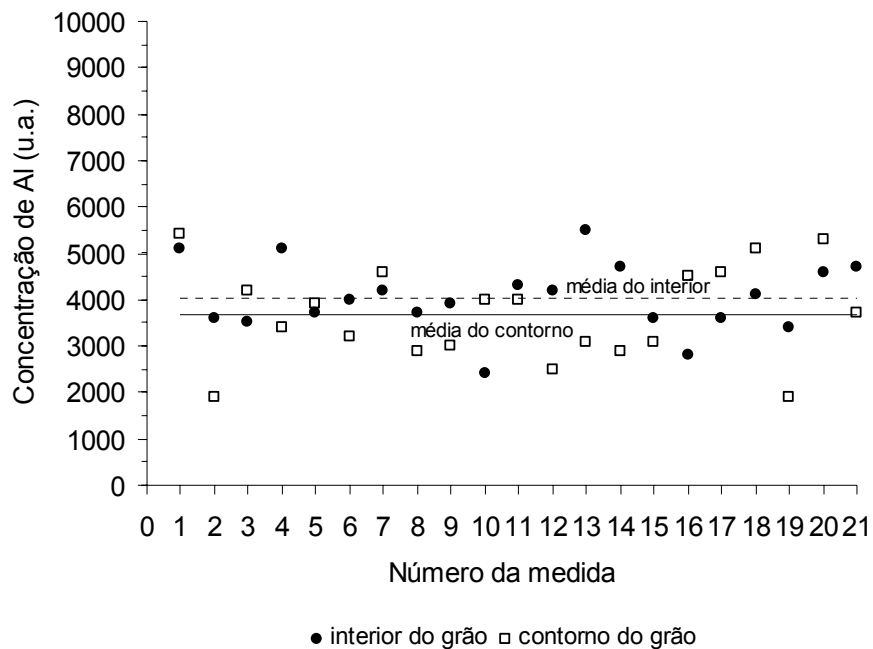
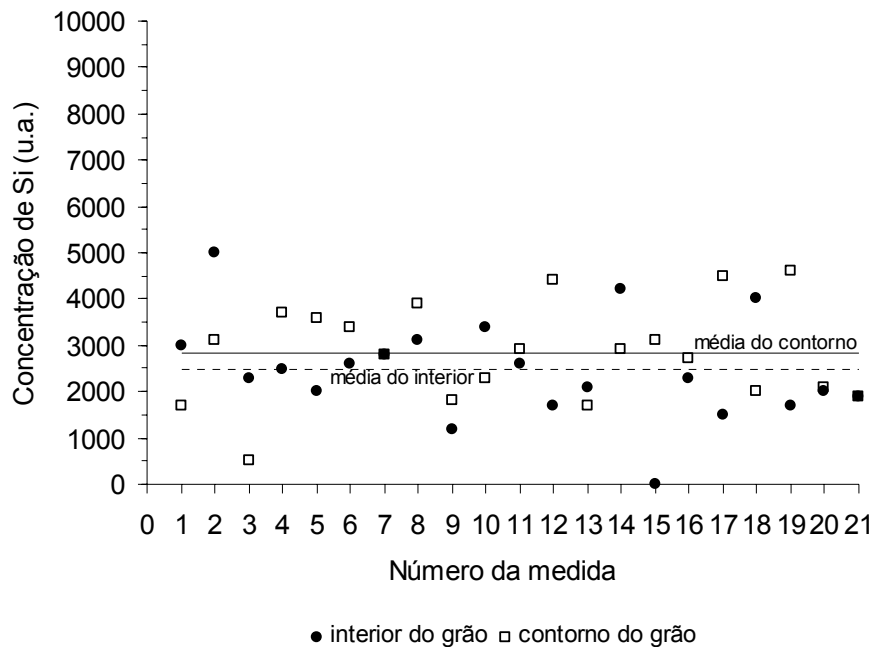
Figura 31- Distribuição de Al na microestrutura de UO₂·7%Gd₂O₃+0,5%Al(OH)₃

Tabela 8- Concentração elementar, base Si, no contorno e no interior dos grãos

UO ₂ ·7%Gd ₂ O ₃ com 0,5% de SiO ₂	grão	medida	interior (u.a.)	contorno (u.a.)	diferença (u.a.)
	1	1	3000	1700	-1300
	2	2	5000	3100	-1900
	3	3	2300	500	-1800
	4	4	2500	3700	1200
	5	5	2000	3600	1600
	6	6	2600	3400	800
	7	7	2800	2800	0
	8	8	3100	3900	800
	9	9	1200	1800	600
	10	10	3400	2300	-1100
	11	11	2600	2900	300
	12	12	1700	4400	2700
	13	13	2100	1700	-400
	14	14	4200	2900	-1300
	15	15	0	3100	3100
	16	16	2300	2700	400
	17	17	1500	4500	3000
	18	18	4000	2000	-2000
	19	19	1700	4600	2900
	20	20	2000	2100	100
	21	21	1900	1900	0
	média		2471	2838	367
	desvio padrão		1101	1067	919

Figura 32- Distribuição de Si na microestrutura de UO₂·7%Gd₂O₃+0,5%SiO₂

Os valores medidos para as concentrações de aditivo no contorno e no interior dos grãos, para cada composição de combustível, foram submetidos a um teste de hipótese para verificar se existe, de fato, uma diferença estatisticamente significativa entre as concentrações de aditivos nas duas regiões. Como a quantidade total de aditivo é fixa, um dado grão com alto teor de aditivo no seu interior tenderia a apresentar baixo teor de aditivo no seu contorno. Assim, as medidas no interior e no contorno de um mesmo grão não podem ser consideradas estatisticamente independentes.

Entretanto, a diferença entre as duas medidas em um mesmo grão, contorno e interior, é uma medida estatisticamente independente e esta série de dados pode ser submetida a um teste de hipótese (Hoel, 1981: p. 219). Este tipo de teste de hipótese é conhecido como teste dos pares combinados (Hoel, 1981: p. 227). Adicionalmente, o erro sistemático decorrente do efeito matriz pode ser reduzido pela análise da diferença, ao invés das concentrações individuais no contorno e no interior do grão.

A hipótese testada, H_o , foi a de que a média das diferenças, μ , (entre contorno e interior do grão) é nula. A hipótese alternativa, H_1 , foi a de que a média é diferente de zero. Assim,

$$H_o : \mu = 0 \text{ e } H_1 : \mu \neq 0$$

A distribuição t de Student foi usada para os testes de hipótese, ao invés da distribuição normal, por ser mais apropriada para amostras de tamanho reduzido (Hoel, 1981: p. 224). O valor de t foi calculado para cada série de medidas, relativas a uma dada composição, de acordo com a expressão:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \sqrt{n}$$

onde \bar{x} , s e n são respectivamente a estimativa da média, o desvio padrão e o número de medidas da série. A hipótese testada, H_o , assume que a média das diferenças é nula, ou $\mu = 0$. O valor $t_{\text{calculado}}$ foi comparado ao $t_{\text{crítico}}$, obtido da distribuição de Student (Hoel, 1981: p. 368). Se $t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$, então H_o será rejeitada em favor de H_1 . Se, por outro lado, $t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$, H_o será aceita em detrimento de H_1 .

O grau de confiança escolhido para os testes foi 97,5%, enquanto que o grau de liberdade de cada teste, ν , é igual ao número de medidas menos 1. A Tabela 9 apresenta o resumo dos testes de hipótese para cada série de medidas e os resultados obtidos.

Tabela 9- Testes de hipótese para a segregação microestrutural dos aditivos

	0,5% TiO ₂	0,5% Nb ₂ O ₅	0,5% Al(OH) ₃	0,5% SiO ₂
\bar{x}	879	-195	-357	367
s	1768	4031	919	919
n	19	21	21	21
ν	18	20	20	20
$t_{calculado}$	2,167	0,222	1,780	1,830
$t_{critico}$	2,101	2,086	2,086	2,086
H_o	rejeita	aceita	aceita	aceita

Portanto, não existem diferenças estatisticamente significativas entre os teores de aditivo no contorno e no interior de grão para as composições dopadas com Nb₂O₅, SiO₂ e Al(OH)₃. Por outro lado, há diferença significativa entre os teores de Ti no contorno e no interior do grão. Como a média da concentração de Ti no contorno é maior do que a sua concentração no interior do grão, é possível concluir que os átomos de Ti ocupam preferencialmente o contorno de grão. Este fato pode ser provavelmente explicado pela baixa solubilidade do TiO₂ na matriz de UO₂, cujo limite superior é 0,13% em massa (Ainscough et al., 1974). O excesso permaneceria segregado nos contornos de grão.

A análise das amostras no modo de elétrons retroespalhados (BSE) no microscópio eletrônico de varredura não identificou concentração preferencial as composições dopadas com Nb₂O₅, SiO₂ e Al(OH)₃. As amostras foram sinterizadas a 2.023 K, patamar de 1 h em H₂, com taxa de aquecimento de 10 K/min. Foi observado o acúmulo preferencial de Ti nos contornos de grão, enquanto que a sua concentração uniforme permanece uniforme no interior dos grãos, reforçando a conclusão da análise por EDS. A distribuição de U é uniforme em toda a região. A Figura 33 apresenta imagens de BSE para Ti e U numa amostra sinterizada de UO₂·7%Gd₂O₃ com 0,5% em

massa de TiO_2 , bem como a micrografia da mesma região mostrando os contornos de grão.

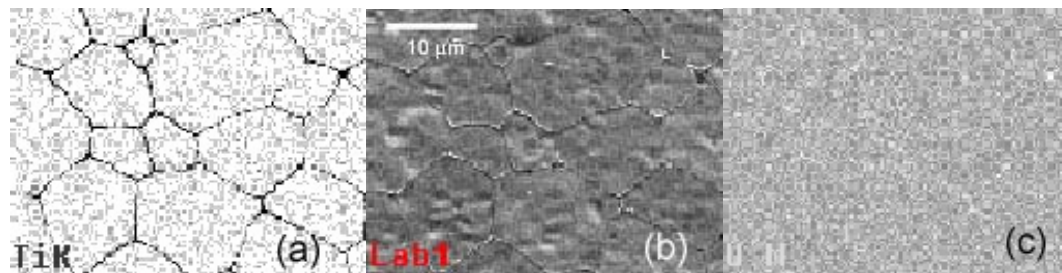


Figura 33- (a) Distribuição de Ti; (b) Contornos de grão; (c) Distribuição de U em $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$ sinterizada a 2.023 K, 1 h, em H_2 .

Os espectros Mössbauer ^{155}Gd não permitiram explicitar a influência do Nb no processo de sinterização. Os ensaios visavam identificar a eventual formação de complexos entre as espécies Gd^{+3} e Nb^{+2} ou Nb^{+4} que favorecessem a difusão volumétrica e, por consequência, o adensamento do material. Este fato não foi constatado e pode-se afirmar que as espécies iônicas de Nb não interferem na difusão dos átomos de Gd.

Por outro lado, a influência do Nb na difusão do U^{+4} ou U^{+6} não pôde ser avaliada nestes ensaios, já que a EM com ^{155}Gd é sensível exclusivamente ao isótopo ^{155}Gd . É importante registrar que a difusão dos átomos de U é muito mais lenta do que a dos de Gd, controlando o processo de interdifusão (Durazzo et al., 2004b). Logo, se um dado aditivo influencia o adensamento, e todos aqueles testados o fazem, o seu efeito deve ser exercido sobre a difusão dos átomos de U ou, ainda, desestimulando reações concorrentes ao adensamento.

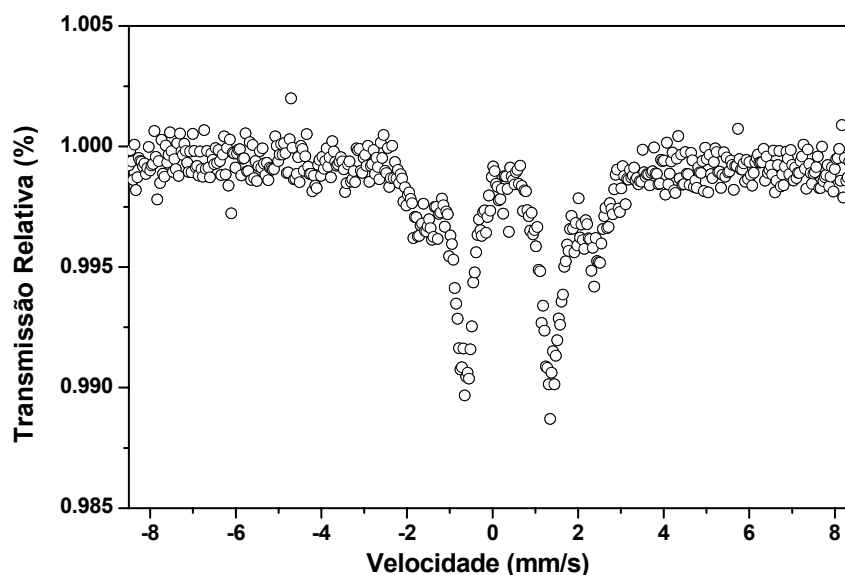
Entretanto, os ensaios EM permitiram afirmar que, ao final do processo de sinterização, com patamar de 4 h a 2.023 K, todo o Gd encontrava-se em solução sólida na matriz de UO_2 para as composições dopadas com Nb_2O_5 e sem aditivo. Este resultado é compatível com a observação feita nos ensaios de difração de raios X que indicou a inexistência da Gd_2O_3 livre, seja na fase cúbica, seja na fase monoclinica. Os difratogramas mostraram a homogeneidade micrométrica da distribuição de Gd, após a

sinterização nas condições descritas, fato esperado e já registrado anteriormente na literatura. Os resultados deste estudo apenas confirmaram o fato esperado.

Embora ensaios de EM sejam inadequados para o controle de qualidade rotineiro do veneno queimável, dada a sua complexidade, os resultados em lide permitiram validar e aferir o ensaio metalográfico, usualmente adotado para este fim (Hammerschmidt; Saiger, 1979). Esta técnica, de execução rápida e barata, depende sobremaneira da perícia do executor, tornando a sua reprodutibilidade discutível.

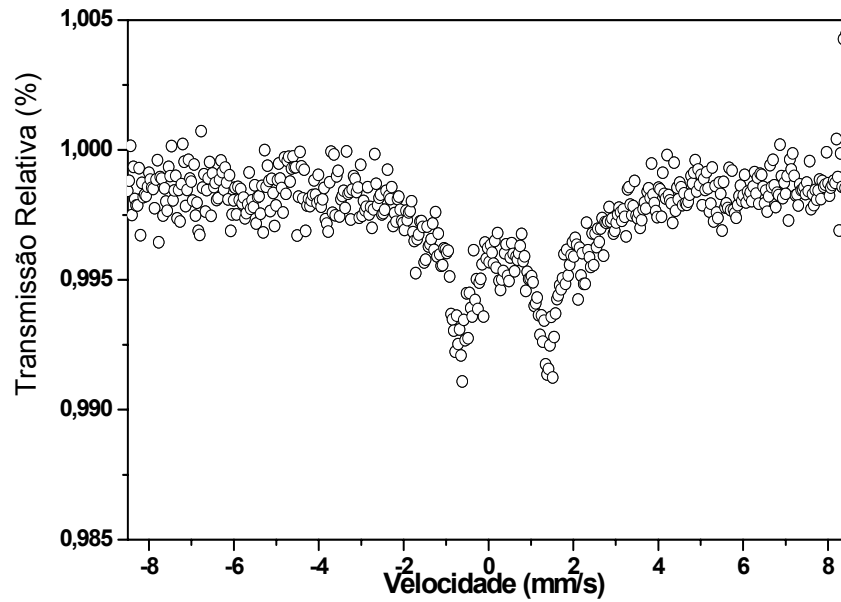
A EM com ^{155}Gd , ao contrário da difração de raios X, é capaz de avaliar em escala nanométrica a homogeneidade do Gd no material. Este resultado constitui uma observação inédita, até o seu registro por Pagano Jr. e co-autores (2008), da homogeneidade nesta escala do combustível $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ sinterizado em H_2 até 2.023 K com patamar de 4 h.

As Figuras 34 a 39 apresentam os espectros Mössbauer ^{155}Gd para as composições $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ sem aditivo e com 0,5% em massa de Nb_2O_5 e para o pó de Gd_2O_3 .



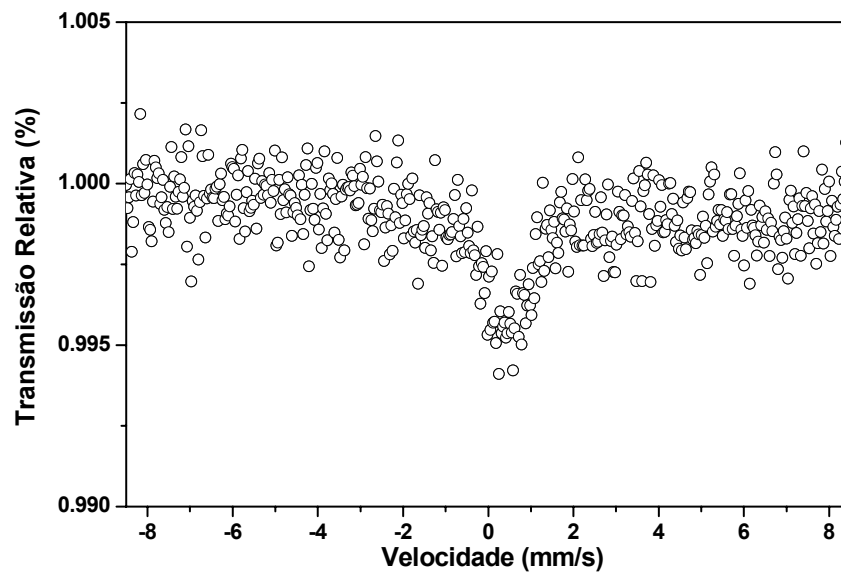
Fonte: Paesano Jr. (2004)

Figura 34- EM de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3+0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, sinterização até 1.173K



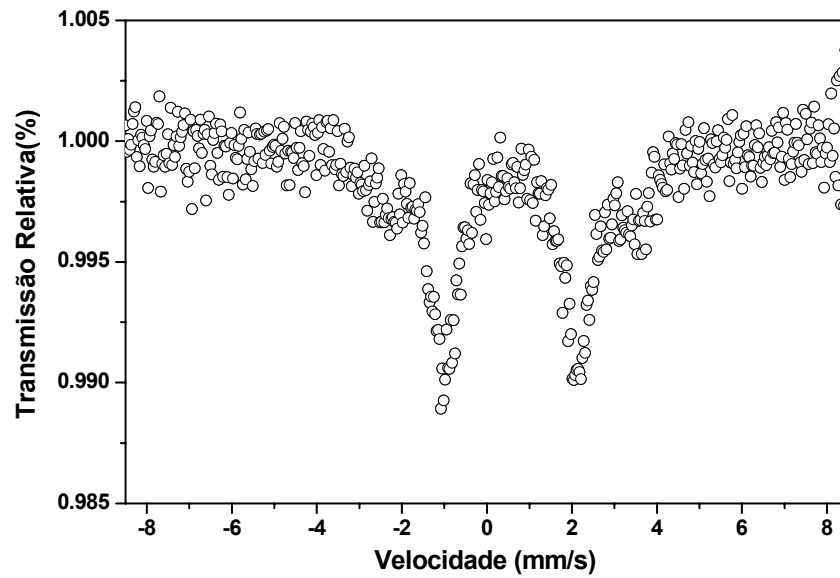
Fonte: Paesano Jr. (2004)

Figura 35- EM de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, sinterização até 1.573K



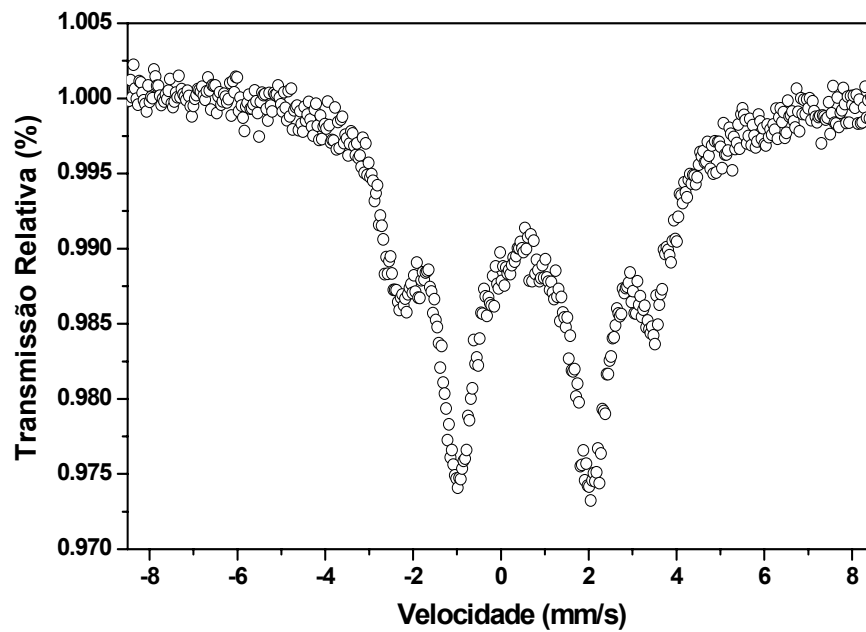
Fonte: Paesano Jr. (2004)

Figura 36- EM de $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, sinterização até 2.023K por 4h



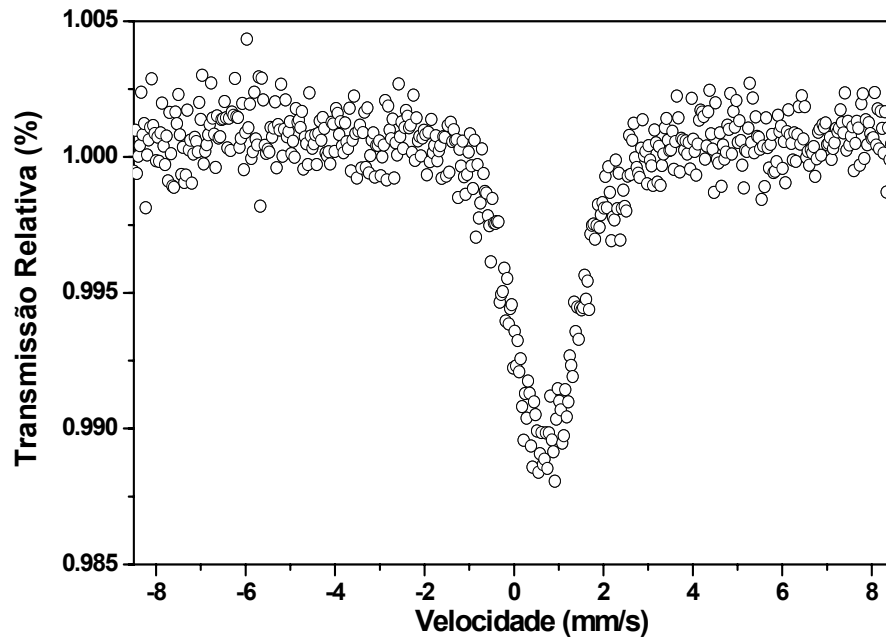
Fonte: Paesano Jr. (2004)

Figura 37- EM de $\text{UO}_2.7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo, sinterização até 1.173K



Fonte: Paesano Jr. (2004)

Figura 38- EM de pó de Gd_2O_3 não sinterizado



Fonte: Paesano Jr. (2004)

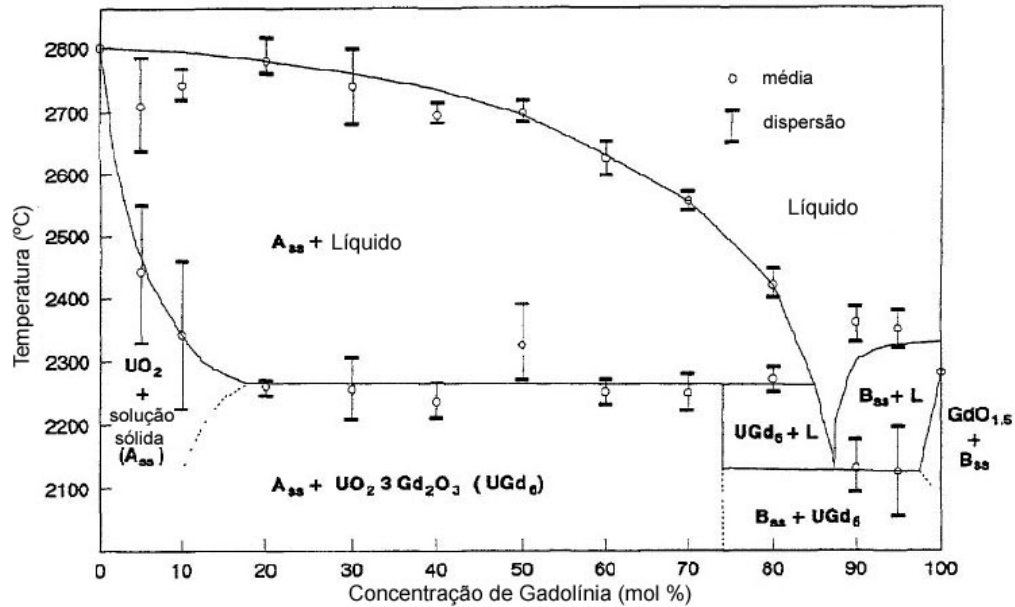
Figura 39- EM de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo, sinterização até 2.023K por 4 h

5.2 Cinética do processo de sinterização

O Gd_2O_3 apresenta polimorfismo, constituído de estruturas cúbica de corpo centrado, monoclinica e hexagonal. A primeira estrutura, com parâmetro de rede de $1,08122 \times 10^{-9}$ m, é a mais estável a pressão atmosférica até 1.523 K, onde ocorre a transformação para a estrutura monoclinica (IAEA, 1995: p. 17-18). A hexagonal é estável em temperaturas acima de 2.200 K (Subbarao; Wallace, 1980: p. 104). O UO_2 exibe estrutura cristalina cúbica de face centrada, tipo fluorita com parâmetro de rede $0,54691 \times 10^{-9}$ m a 298 K, estável até o seu ponto de fusão a 3.073 K (Belle, 1961: p. 173).

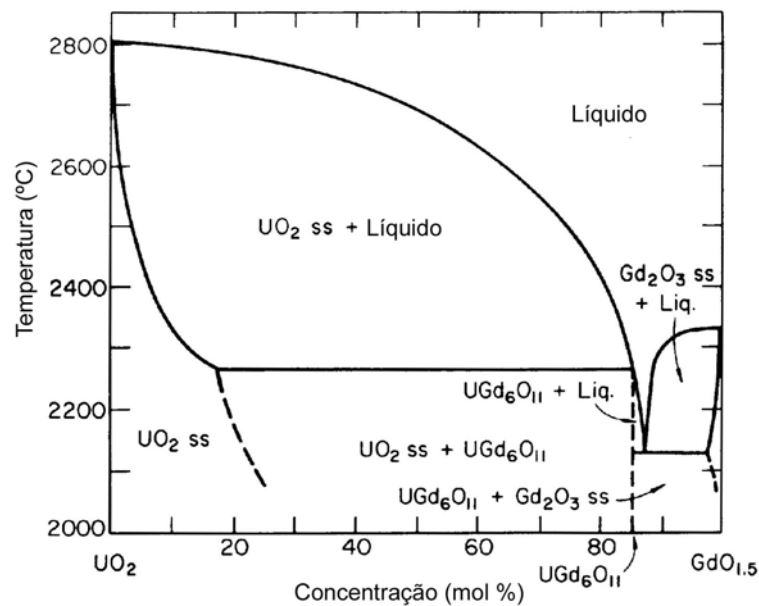
O sistema $\text{UO}_2\cdot\text{Gd}_2\text{O}_3$ ostenta completa solubilidade dos óxidos em até 60% em massa de Gd_2O_3 , ou 45,6% molar, mantendo a estrutura cúbica de face centrada (Beals; Handwerk, 1965). Não obstante, os diagramas de fase disponíveis (IAEA, 1995: p. 35; NIST, 1993) indicam que a solubilidade máxima é de 10% em mol de Gd_2O_3 ou

20% em mol de $\text{GdO}_{1,5}$, conforme Figuras 40 e 41. A concentração objeto deste estudo é de 7% em massa, equivalentes a 5,32% molar, situada dentro dos limites da solução sólida. A sua formação, ou não, dependerá da cinética das reações que ocorrerão durante o processo de sinterização.



Fonte: IAEA (1995: p. 35)

Figura 40- Diagrama de fases do sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$



Fonte: NIST (1993)

Figura 41- Diagrama de fases do sistema $\text{UO}_2\text{-GdO}_{1,5}$

Soluções sólidas entre óxidos de terras raras e urânia são formadas com facilidade, pois os raios iônicos do U^{+4} , U^{+6} e Gd^{+3} , espécies presentes no sistema, são respectivamente $9,7 \times 10^{-11}$ m, $8,0 \times 10^{-11}$ m e $9,7 \times 10^{-11}$ m (IAEA, 1995: p. 34).

Todavia, o material de partida do processo de sinterização é formado pela compactação de pós de UO_2 e de Gd_2O_3 , sendo heterogêneo em escala micrométrica. Os diâmetros médios de partícula destes pós são $1,20 \times 10^{-5}$ m e $1,03 \times 10^{-5}$ m, respectivamente. Assim, a formação da solução sólida deve ocorrer a partir de um par de difusão formado pelas fases puras cúbica de face centrada do UO_2 e cúbica de corpo centrada ou monoclinica do Gd_2O_3 .

Como resultado da interdifusão que ocorre durante a sinterização, a fase intermediária UGd_6O_{11} será formada e, dadas as condições cinéticas adequadas, dissolvida para constituir a solução sólida $(U,Gd)O_2$.

Durazzo e colaboradores (2004a) concluíram que a formação da fase UGd_6O_{11} não é a causa da barreira de difusão observada no sistema $UO_2 \cdot Gd_2O_3$. Por conseguinte, o mecanismo pelo qual os aditivos promovem o adensamento não deve interferir na formação ou dissolução daquela fase. Os difratogramas não indicaram a presença desta fase romboédrica, registrada no banco de dados de difração no arquivo 20-1335 como UGd_6O_{12} (McClune, 2001), no final da sinterização. Isto indica que a fase, se formada, foi dissolvida, dando origem à solução sólida $(U,Gd)O_2$.

A porosidade causada pelo efeito Kirkendall (Durazzo et al., 2004b), ou pela variação de volume específico decorrente da mudança de fase do Gd_2O_3 a 1.523 K, é responsável pelo menor adensamento do combustível nuclear com Gd_2O_3 . A eliminação de poros é, afinal, a forma pela qual o adensamento ocorre. Portanto, o papel dos aditivos será o de intensificar os mecanismos de difusão que reduzem a porosidade ou, inversamente, inibir as reações que concorrem com tais mecanismos pela energia livre interfacial, força motriz do processo.

O efeito de intensificar os mecanismos promotores do adensamento, ou inibir reações concorrentes, causado pelos aditivos deve ser expresso em variações da energia de ativação do processo de sinterização e, ainda, pela ordem da Equação (2). Com o objetivo de identificar tais variações e, se possível, correlacioná-las aos mecanismos de transferência de massa, foram realizados ensaios SID para as

composições dopadas, separadamente, com 0,5% em massa de TiO_2 , Nb_2O_5 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 e Fe_2O_3 . A composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ sem aditivo também foi testada e serviu como padrão de comparação.

A incerteza associada a cada energia de ativação foi calculada pelo ajuste matemático dos pontos à reta mais provável pelo critério dos mínimos quadrados. As incertezas calculadas pelo ajuste apresentam valores sempre menores que 7%, o que indica um bom ajuste. Contudo, a incerteza analítica, associada à replicabilidade do ensaio, não foi determinada.

Conforme esperado e discutido anteriormente, o método SID não se ajustou bem aos estágios inicial e final do processo de sinterização (Restivo; Pagano Jr., 2003), razão pela qual os pontos correspondentes foram desprezados no ajuste.

Os resultados dos ensaios SID para as seis composições são apresentados nas Figuras 42 a 47.

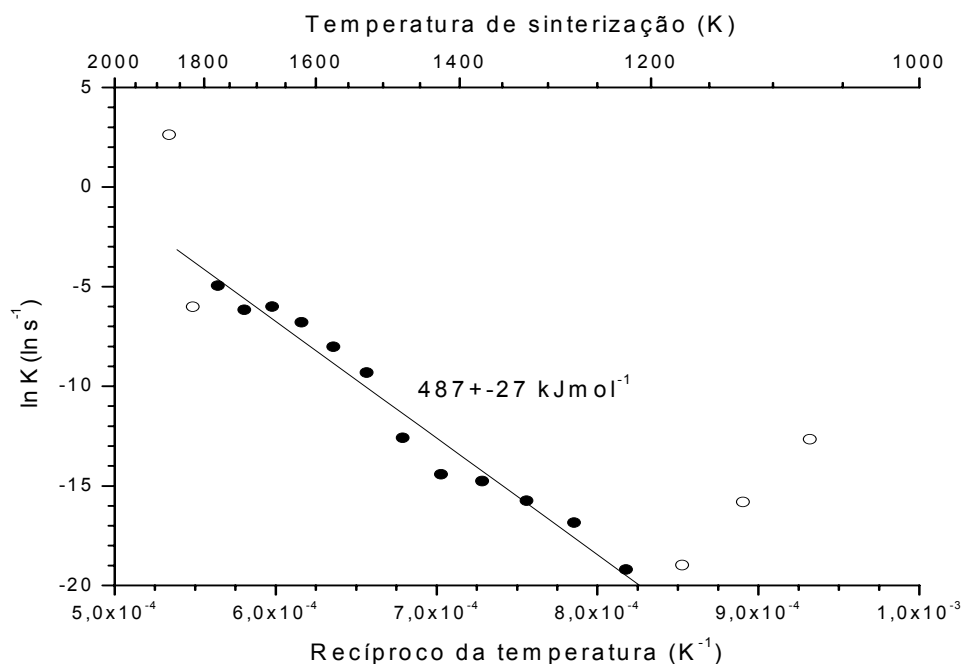


Figura 42- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopado com 0,5% de TiO_2

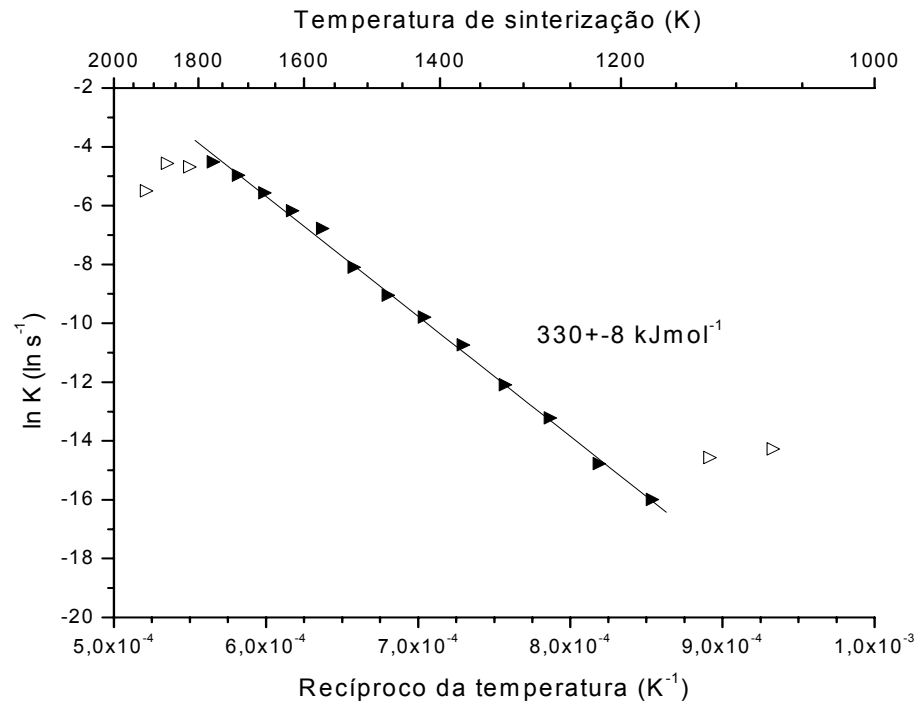


Figura 43- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopado com 0,5% de Nb_2O_5

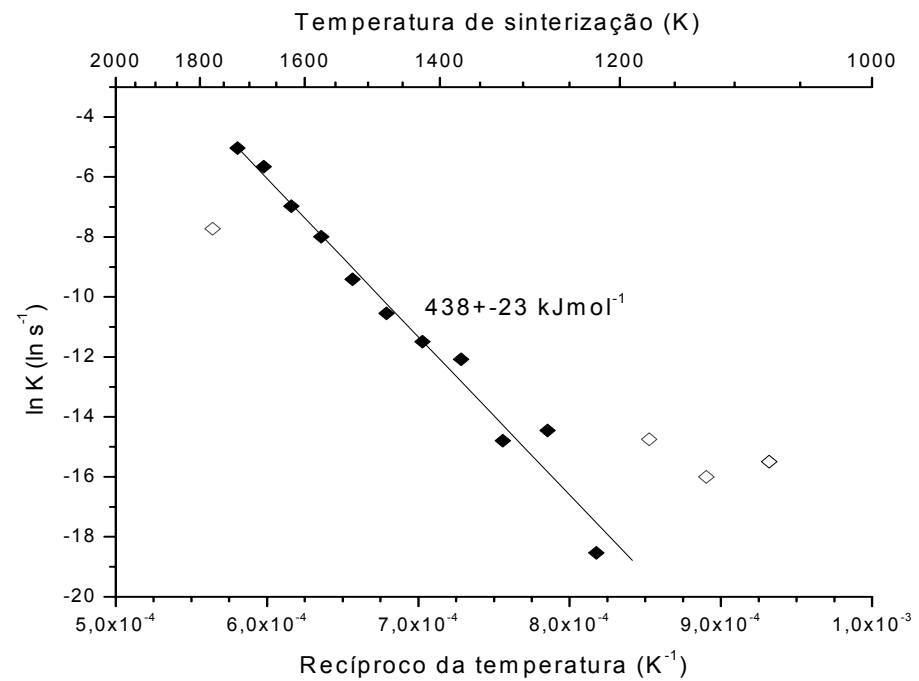


Figura 44- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopado com 0,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$

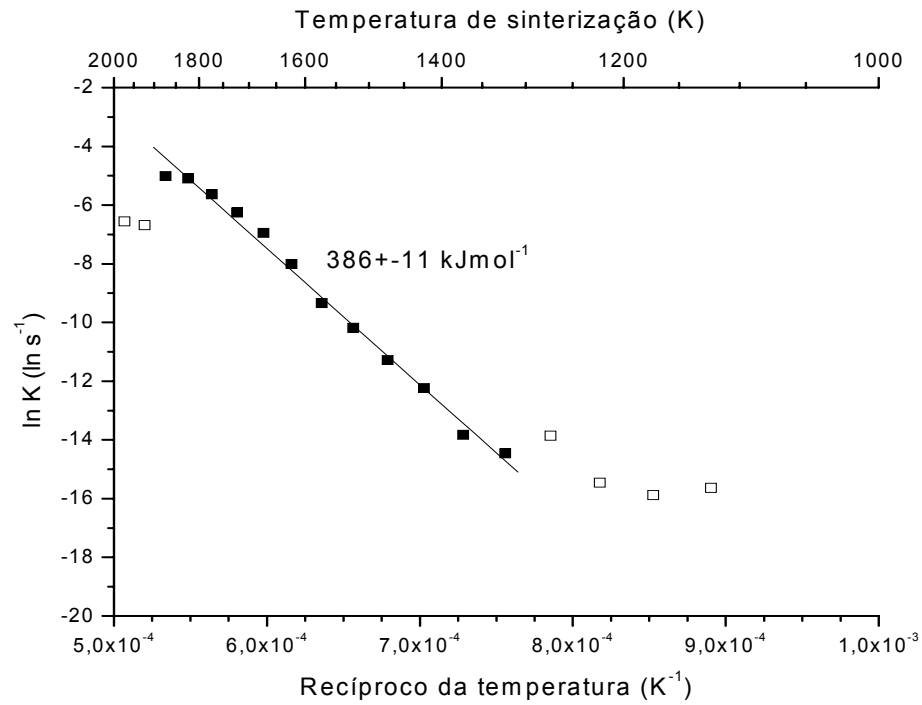


Figura 45- Energia de ativação para $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3$ dopado com 0,5% de SiO_2

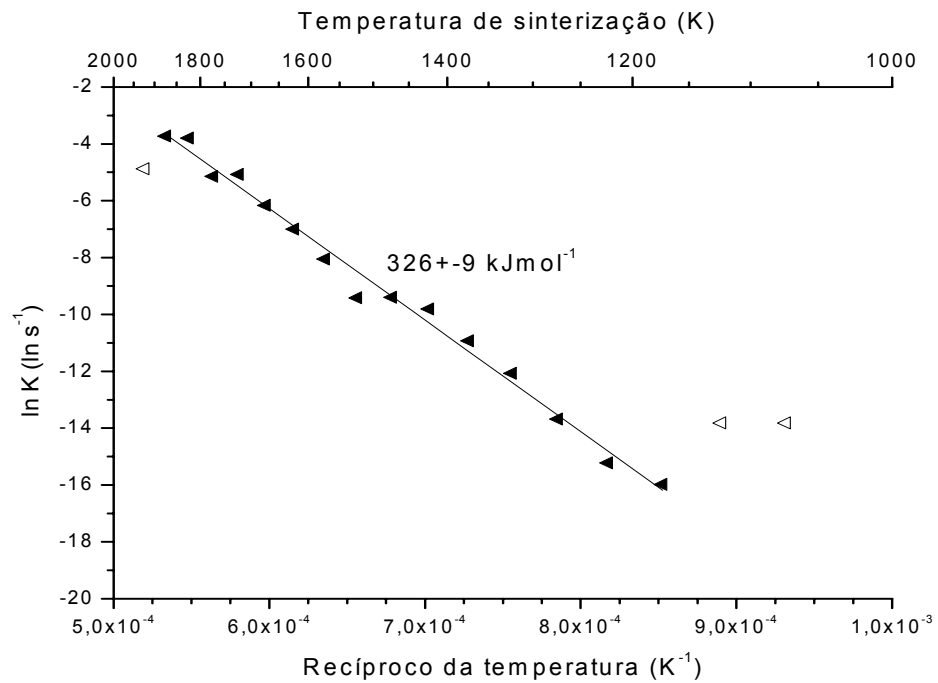


Figura 46- Energia de ativação para $UO_2 \cdot 7\%Gd_2O_3$ dopado com 0,5% de Fe_2O_3

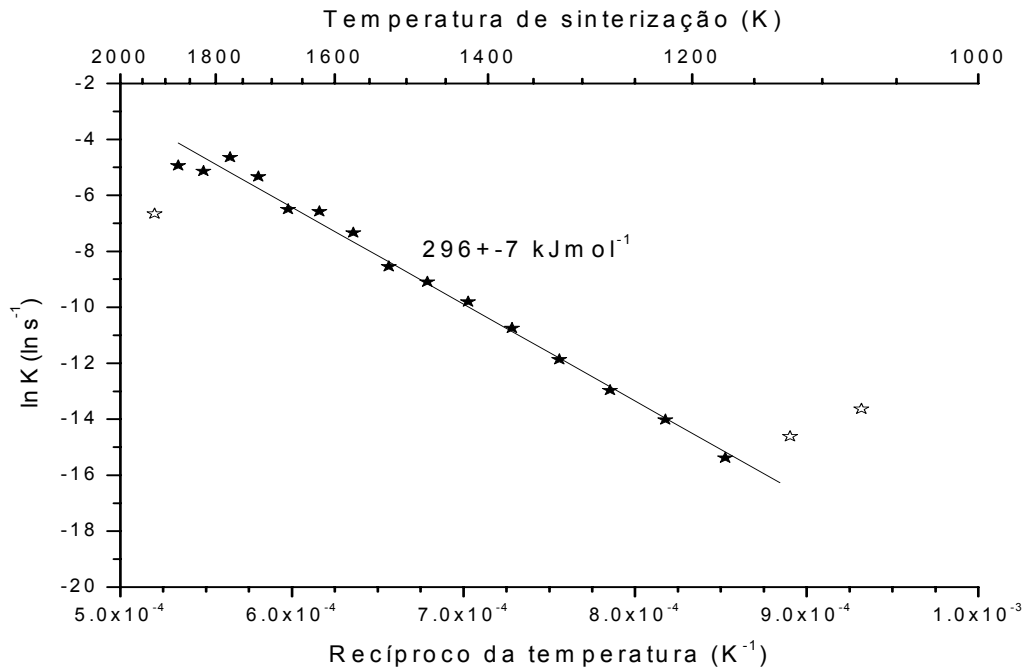


Figura 47- Energia de ativação para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivos

A análise cinética, segundo o método SID, mostra que as composições dopadas com TiO_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$, com maiores energias de ativação, apresentam maiores densidades após sinterização. Por outro lado, composições com menores energias de ativação têm densidades finais menores.

A Tabela 9 resume os valores encontrados para a energia de ativação, E , na faixa de temperatura em que o método SID se aplica, ΔT . Nesta tabela, são também apresentados os valores de densidade (ds) de amostras sinterizadas a 2.023 K sob H_2 a 99,999% por 1 h, rampa de 10 K/min, bem como o índice de sinterização Ψ . Este índice considera a densidade inicial da amostra ou densidade a verde, dv , permitindo comparar os resultados em bases equivalentes. O índice de sinterização é definido como (German, 1994: p. 261; Das; Kulkarni, 1981; Timmermans et al., 1978):

$$\Psi = \frac{ds - dv}{dt - dv}$$

onde ds é a densidade da pastilha sinterizada, medida pelo método hidrostático, dv é a densidade a verde, medida pelo método geométrico, e dt é a densidade teórica,

calculada a partir da massa específica teórica, dada pela Equação (3).

Tabela 10- Energias de ativação, densidade e intervalo de aplicação do método SID

aditivo	E (kJmol ⁻¹)	d_s (%)	Ψ (%)	ΔT (K)
TiO ₂	487	94,0	86,9	1223 – 1773
Al(OH) ₃	438	92,8	84,2	1223 – 1723
SiO ₂	386	83,8	64,0	1523 – 1873
Nb ₂ O ₅	330	88,7	75,2	1173 – 1773
Fe ₂ O ₃	326	87,1	72,3	1173 – 1873
sem aditivo	296	86,9	71,9	1173 – 1873

Os valores de densidade e índice de sinterização são as médias de oito amostras para cada composição testada. A energia foi obtida de um único ensaio SID para cada composição. A Figura 48 mostra a variação do índice de sinterização com a energia de ativação do estágio intermediário. As barras horizontais e verticais indicam, respectivamente, o desvio do ajuste da curva de determinação das energias, mostradas nas Figuras 42 a 47, e o desvio padrão das densidades das oito amostras sinterizadas de cada composição.

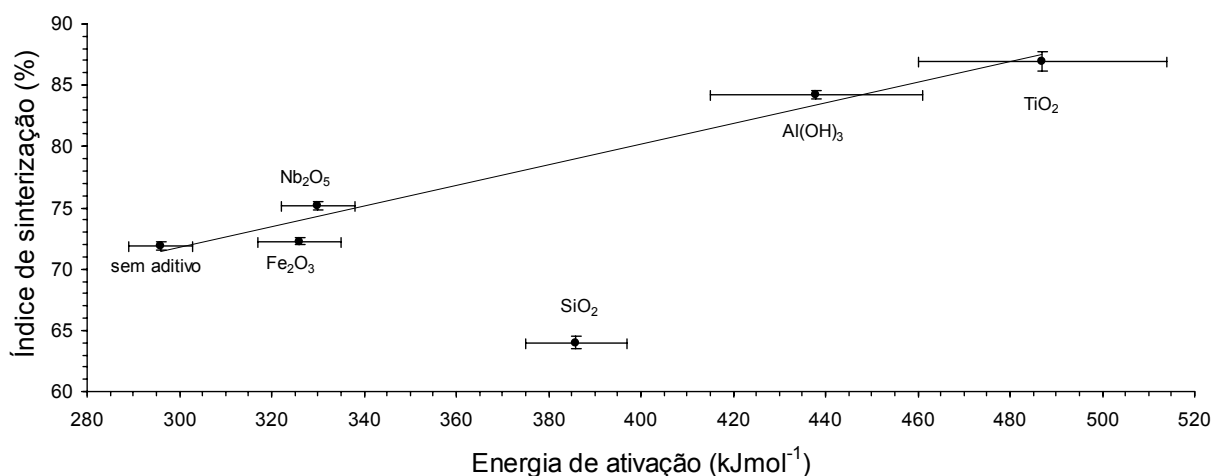


Figura 48- Variação do índice de sinterização com a energia de ativação do estágio intermediário, com os desvios de medida

Pode ser observada a intensa correlação positiva entre energia de ativação e o adensamento, expresso pelo índice de sinterização, para todas as composições à

exceção daquela dopada com SiO_2 . O fator de correlação calculado para o ajuste linear é 0,9754, o que traduz um excelente ajustamento dos dados. Se as incertezas das medidas forem consideradas, é possível constatar ainda que todos os pontos considerados (mais ou menos a incerteza associada) estão muito próximos da reta ajustada. A equação desta reta, que relaciona o índice de sinterização à energia de ativação, é válida para as composições sem aditivo e as dopadas com 0,5% de Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , TiO_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$. A equação é:

$$\Psi = 0,084E + 46,6$$

onde as variáveis têm seu significado como definido anteriormente.

A correlação positiva entre alta energia de ativação e alto adensamento parece contraditória, mas pode ser explicada pelo modelo proposto por Balakrishna e colaboradores (2001). Os resultados obtidos sugerem que este modelo, proposto para o combustível UO_2 puro, sem Gd_2O_3 e sem aditivos, pode ser estendido ao veneno queimável $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ com aditivos.

O modelo proposto estabelece que reações paralelas ocorrem durante processo de sinterização, competindo pela força motriz do processo, dada pela área superficial da amostra. Dentre tais reações, o crescimento metalúrgico de grão e a difusão superficial contribuem para a redução da área superficial, sem adensar o material. Em contrapartida, a difusão volumétrica favorece o adensamento, por meio da eliminação da porosidade e consequente redução de área superficial. As duas primeiras reações predominam em regime de temperaturas mais baixas, enquanto que a última predomina em regime de temperaturas mais altas. Portanto, um aquecimento brando do material faz com que a área superficial seja consumida antes que o material possa se adensar. Inversamente, alta taxa de aquecimento favorece o adensamento.

O papel dos aditivos não seria, portanto, o de promover diretamente o adensamento do material, mas o de inibir as reações dominantes em baixas temperaturas que utilizam a energia livre de interface. Desta forma, evitaria a sua exaustão, permitindo que o adensamento ocorra em temperaturas mais altas por meio da difusão volumétrica e por contorno de grão. O grau de inibição das reações dominantes em baixas temperaturas é dado pela energia de ativação do estágio intermediário da sinterização.

Deve-se, entretanto, notar o comportamento anômalo da composição dopada com SiO_2 , cuja energia de ativação está associada a uma densidade final desproporcionalmente reduzida. O seu efeito sobre a taxa de adensamento se faz notar em temperaturas excessivamente altas, conforme indicado na Figura 26. Um intenso, mas breve, pico no adensamento ocorreu após o início do patamar final de sinterização a 2.023 K, mas não foi suficiente para que o material adensasse de forma significativa. A perda de Si por volatilização, conforme mostrado na Figura 25, pode indicar que a concentração de Si foi insuficiente para obter o adensamento desejado. Esta tese contradiz a interpretação de que haja um efeito de saturação da concentração de Si em torno de 10 ppm. A adição de SiO_2 não só se mostrou insuficiente para adensar o material, como se revelou nociva ao adensamento, já que a densidade final foi menor do que aquela da formulação não dopada, indicando que o modelo CDTT não é válido para este caso.

As demais composições favoreceram o adensamento. As Figuras 49 e 50 apresentam as taxas de adensamento das composições dopadas com Nb_2O_5 , Fe_2O_3 e dopadas com TiO_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente. A taxa para a formulação sem aditivo é mostrada em ambas as figuras para fins de comparação. O exame destas curvas revela que o comportamento das composições dopadas com Nb_2O_5 , Fe_2O_3 é semelhante àquele apresentado pela composição sem aditivo. Nestes três casos, pode ser notada claramente a ocorrência da barreira de difusão, evidenciada pela intensificação da taxa em torno de 1.300 K, seguida de sua redução a partir de 1.500 K, ou próxima deste ponto, com posterior aumento por volta de 1.800 K (vide Figura 16). Este fenômeno foi registrado por Manzel & Dörr (1980) e outros autores (Restivo; Pagano Jr., 2003).

Para as composições dopadas com TiO_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$, este fenômeno é bem menos intenso. Na primeira, responsável pelo maior adensamento obtido, observa-se um retardo, isto é uma leve barreira, a 1.800 K. Na segunda, constata-se dois pequenos retardos a 1.650 K e 1.900 K. Em ambos os casos, a taxa de adensamento assume valores mais altos para temperaturas no limite superior, próximo a 1.750 K, ou acima, do intervalo de validade do método SID (vide Tabela 10), para o qual foram calculados os valores de energia de ativação.

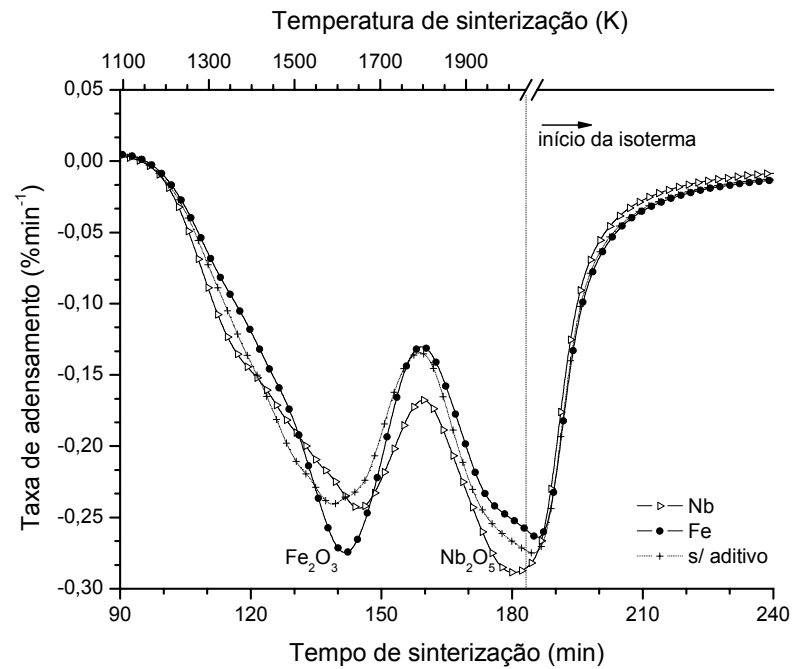


Figura 49- Taxa de adensamento em função do tempo e temperatura para as composições dopadas com 0,5% de Nb₂O₅, 0,5% de Fe₂O₃ e s/ aditivo

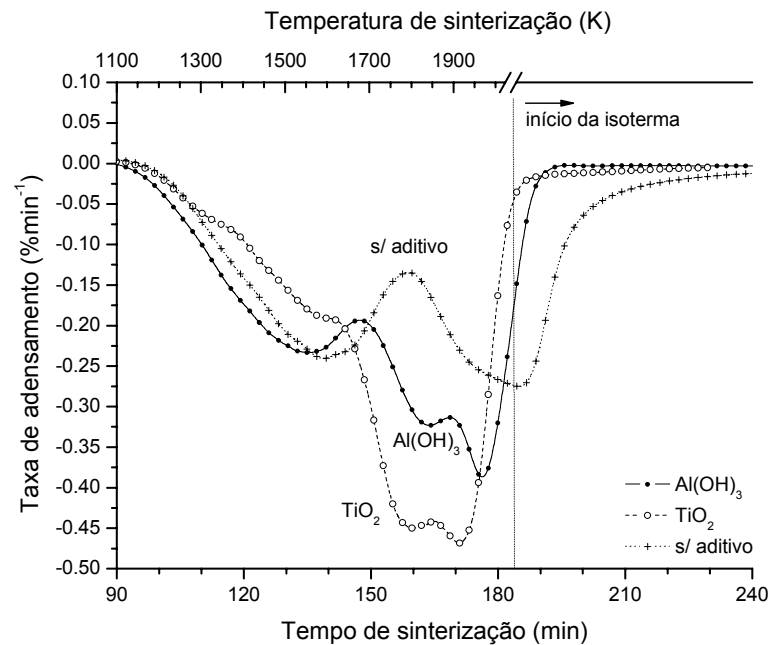


Figura 50- Taxa de adensamento em função do tempo e temperatura para as composições dopadas com 0,5% de TiO₂, 0,5% de Al(OH)₃ e s/ aditivo

A análise anterior mostra que, as composições com maior energia de ativação no intervalo entre 1.223 K e 1.750 K, justamente aquelas dopadas com TiO_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$, têm menor taxa de adensamento no intervalo, se comparadas às demais formulações. Ademais, a taxa cresce intensamente após, ou na fase final, deste intervalo. Esta conclusão corrobora a validade do modelo CDTT para o sistema $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$.

O método SID também fornece informações sobre a ordem da reação que, por sua vez, pode indicar o mecanismo de massa predominante do processo. A ordem da reação para cada composição é apresentada como função da temperatura nas Figuras 51 e 52. Os pontos marcados nos gráficos são aqueles que se encontram dentro do intervalo de temperatura onde o método SID foi considerado válido, conforme mostrado na Tabela 10. Para permitir uma melhor visualização do seu comportamento, as curvas foram agrupadas conforme o efeito do aditivo no adensamento. O primeiro grupo, mostrado na Figura 51, é constituído pelas composições dopadas com TiO_2 e com $\text{Al}(\text{OH})_3$ que favoreceram intensamente o adensamento.

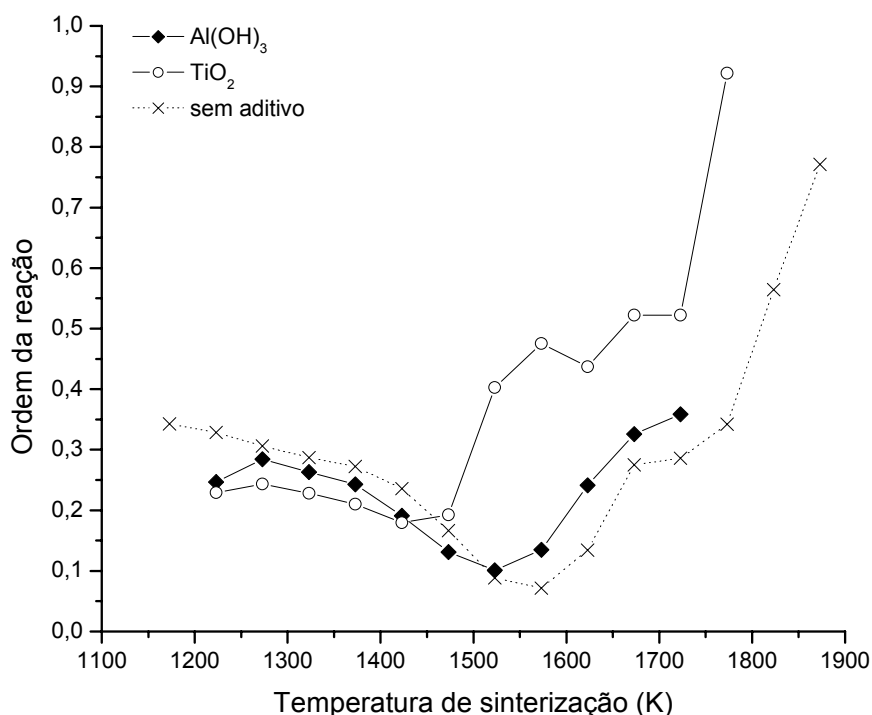


Figura 51- Ordem da reação em função da temperatura para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo e com 0,5% de TiO_2 e com 0,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$

O segundo grupo, mostrado na Figura 52, é formado pelas composições dopadas com SiO_2 , Fe_2O_3 e Nb_2O_5 , cujo efeito não é tão pronunciado. Na verdade, a composição dopada com SiO_2 reduziu a densidade final. A ordem de reação da composição sem aditivo foi traçada para facilitar a comparação entre as curvas.

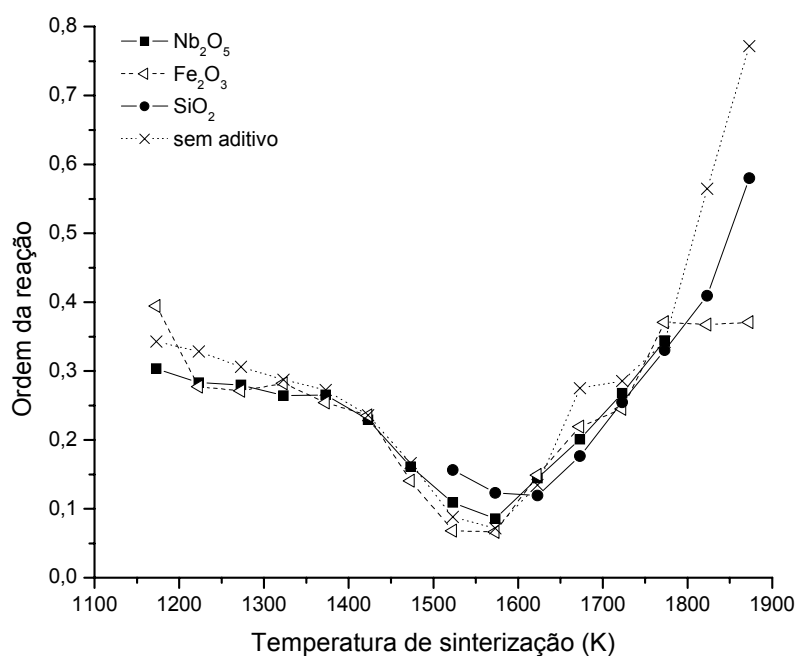


Figura 52- Ordem da reação em função da temperatura para $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ s/ aditivo e com 0,5% de Nb_2O_5 , 0,5% de Fe_2O_3 e 0,5% de SiO_2

As curvas de ordem de reação para as composições Fe_2O_3 , Nb_2O_5 e sem aditivo mostram comportamento semelhante entre 1.150 K e 1.800 K. Este intervalo pode ser subdividido em trechos onde dominam diferentes mecanismos. No primeiro deles, entre 1.150 K e 1.200 K, prevalecem os mecanismos de difusão volumétrica e por contorno de grão que favorecem o adensamento, pois n está entre 0,3 e 0,4. Trata-se de um trecho muito curto, composto por apenas uma medida, cuja contribuição no adensamento final parece ser pequena. No segundo trecho, entre 1.200 K e 1.450 K, predomina o mecanismo de difusão superficial, já que n encontra-se entre 0,2 e 0,3, favorecendo o engrossamento.

A ordem de reação é ainda mais reduzida no trecho entre 1.450 K e 1.700 K, onde não há correlação direta entre os seus valores e os mecanismos dominantes (vide Tabela 1). É possível especular, entretanto, que os mecanismos de adensamento não predominam e reações complexas podem ocorrer no material, já que a barreira de difusão e a mudança de fase do Gd_2O_3 não dissolvido se dão neste trecho. Acima de 1.700 K, a ordem de reação sugere mecanismos de difusão por contorno de grão e volumétrica, pois n assume valores maiores do que 0,3, o que favorece o aumento da densidade.

Portanto, as ordens de reação para as composições sem aditivo e as dopadas com Fe_2O_3 e Nb_2O_5 decrescem no intervalo de validade do modelo, atingindo valores mínimos em torno de 1.550 K para, então, aumentarem progressivamente com o incremento da temperatura. Este comportamento significa que os mecanismos de adensamento tornam-se mais importantes frente aos de engrossamento em temperaturas mais altas. Esta observação é consistente com o modelo CDTT.

A ordem de reação da composição dopada com SiO_2 mostra comportamento similar, aumentando com a temperatura. Esta observação é consistente com a predominância de mecanismos de adensamento em temperaturas mais altas. Entretanto, o intervalo de validade do método SID para esta composição foi restrito a apenas 350 K e deslocado para temperaturas mais altas, entre 1.523 K e 1.873 K. Em contraste com as demais composições, não foi possível avaliar a evolução do processo de sinterização em temperaturas mais baixas. A temperatura de transição, por sua vez, é mais alta do que a das composições dopadas com Fe_2O_3 e Nb_2O_5 , situando-se em torno de 1.650 K.

Para as composições dopadas com $\text{Al}(\text{OH})_3$ e TiO_2 , a majoração da ordem com o aumento da temperatura foi muito mais intensa, especialmente para este último, indicando que os mecanismos de adensamento são favorecidos com o incremento da temperatura. A temperatura de transição destas composições parece estar em torno de 1.550 K e 1.450 K, respectivamente. Assim, é possível afirmar que o comportamento da ordem da reação para estas composições também é consistente com o modelo CDTT.

A Tabela 11 apresenta as temperaturas em que a curva da ordem de reação muda de comportamento, iniciando uma trajetória ascendente. Tais pontos são os

mínimos dos gráficos n versus temperatura de sinterização para cada composição (Figuras 51 e 52) e representam a passagem do regime de engrossamento para o de adensamento. Desta forma, os valores tabelados seriam equivalentes à temperatura de transição definida por Balakrishna e colaboradores (2001), embora calculados por meio do método SID e, não, pela variação da densidade em função da área específica, como proposto originalmente no modelo CDTT. Os índices de sinterização de cada composição também estão listados na Tabela 11, com o objetivo de explicitar a correlação entre a temperatura de transição e este índice.

Tabela 11- Temperaturas de transição do regime de engrossamento para o de adensamento

aditivo	temperatura de transição (K)	índice de sinterização (%)
TiO ₂	1.423	86,9
Al(OH) ₃	1.523	84,2
Nb ₂ O ₅	1.573	75,2
Fe ₂ O ₃	1.573	72,3
sem aditivo	1.573	71,9
SiO ₂	1.623	64,0
UO ₂ ^a	1.226	----

^a temperatura de transição calculada pelo modelo CDTT (Balakrishna et al., 2001)

Os resultados mostram que as temperaturas de transição mais baixas tendem a apresentar maior o índice de sinterização, o que está coerente com o modelo CDTT. Temperaturas de transição menores significam que o regime de adensamento se torna significativo em um intervalo maior de temperatura, sendo assim favorecido na competição com o regime de engrossamento pela força motriz da sinterização.

As temperaturas de transição são calculadas a partir dos resultados SID que, por sua vez, estão baseados em medidas de dilatométrica coletadas em isotermas estabelecidas a cada 50 K. Desta forma, apresentam incerteza de ± 25 K e torna possível afirmar que a adição de TiO₂ causa significativa redução da temperatura de transição, enquanto que a dopagem com SiO₂ produz relevante aumento desta temperatura. As demais temperaturas, à exceção da do UO₂, estão dentro do intervalo

de incerteza e requerem medidas adicionais de ensaios SID, com isothermas mais próximas do que 50 K para que uma análise efetiva seja feita.

Embora o índice de sinterização não tenha sido reportado para o combustível UO_2 testado por Balakrishna e colaboradores (2001), é notório que o veneno queimável adensa menos do que o UO_2 para as mesmas condições de sinterização. Portanto, é esperado que a sua temperatura de transição seja a menor de todas. Vale observar que esta comparação deve ser vista com reservas, já que o pó usado para a obtenção da temperatura de transição do UO_2 é diferente daquele empregado nos testes do presente trabalho. A robustez do método SID e do modelo CDTT às propriedades dos pós ainda não foi avaliada.

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais mostrou que os aditivos TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Nb_2O_5 e Fe_2O_3 em concentrações de 0,5% em massa, influenciam a cinética do processo de sinterização do combustível $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$, aumentando, em ordem decrescente de intensidade, a densidade do corpo sinterizado. O método SID foi usado para calcular a energia de ativação do processo, tendo se mostrado válido para parte do seu estágio intermediário, entre aproximadamente 1.200 K e 1.800 K.

A concorrência entre as reações de adensamento e de engrossamento pela energia livre de superfície, força motriz para ambas, determina se, e quanto, o material se adensará. A promoção das reações de adensamento ou a inibição das de engrossamento são formas de favorecer o aumento de densidade do material, principal objetivo da sinterização do combustível $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$.

Para aquelas composições, foi observada uma correlação positiva entre energia de ativação e densidade final. Esta aparente contradição pode ser explicada pelo papel inibidor desempenhado por aqueles aditivos nas reações concorrentes ao adensamento, isto é, nos mecanismos de transferência de massa promotores do engrossamento. Tais mecanismos predominam em temperaturas mais baixas, onde o coeficiente de difusão superficial é muito maior do que o coeficiente de difusão volumétrica. O aumento de temperatura aumenta a importância relativa deste último em relação ao primeiro, o que promove o adensamento.

A ordem da reação do processo sinterização foi calculada para o intervalo de validade do método SID e, para as composições dopadas com 0,5% de SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Nb_2O_5 e Fe_2O_3 , demonstrou a predominância dos mecanismos de engrossamento até cerca de 1.700 K, ponto em que as reações de adensamento começam a prevalecer. A predominância das reações de engrossamento em temperaturas mais baixas e do adensamento em temperaturas mais altas, bem como a existência de uma temperatura de transição, são observações consistentes com o modelo CDTT, proposto para o sistema UO_2 e aqui estendido ao sistema $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$.

Ao contrário dos demais aditivos, o SiO_2 não favoreceu o adensamento do material, apresentando uma densidade final menor do que aquela da composição sem

aditivos. Todavia, a energia de ativação calculada para a composição dopada com 0,5% de SiO_2 é maior do que aquela da composição $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$. Esta anomalia pode ser explicada pela intensa perda de Si que o material sofre no estágio inicial da sinterização, em temperatura inferior a 1.173 K, tendo sua concentração reduzida em torno de cem vezes. A formação de óxidos voláteis é a provável causa da redução da concentração de Si. Como efeito colateral, a volatilização da maior parte do aditivo poderia ser responsável pela formação de porosidade adicional no material, inibindo ainda mais o processo de adensamento.

Redução semelhante, e menos intensa, de concentração foi observada para a composição dopada com 0,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Entretanto, esta redução ocorreu entre 1.173 K e 1.573 K, já dentro do estágio intermediário da sinterização. Isto significa que o aditivo pode ter exercido o seu papel de inibidor das reações de engrossamento. Neste caso, parece existir um efeito de saturação, segundo o qual, acima de certa concentração, o efeito não seria proporcional à concentração. A confirmação desta hipótese requer ensaios adicionais, mas, se confirmada, a adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ poderia ser feita em teores residuais, da ordem de dezenas de partes por milhão, para obter a densidade desejada.

A análise da ordem da reação do método SID mostrou a predominância do regime de engrossamento em temperaturas mais baixas e a existência de uma temperatura de transição, a partir da qual o regime de adensamento passa a prevalecer. Para as composições dopadas com 0,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$, Nb_2O_5 e Fe_2O_3 esta temperatura de transição está em torno de 1.550 K, enquanto que as composições dopadas com 0,5% de TiO_2 e 0,5% de SiO_2 apresentam a temperatura de transição em torno de 1.450 K e 1.650 K, respectivamente.

O exame da distribuição espacial dos aditivos nos corpos sinterizados, por meio de EDS, mostrou um significativo acúmulo de Ti nos contornos de grão, ao contrário do Si, Al e Nb, para os quais não foram identificadas regiões de acúmulo preferencial. A presença de óxidos de aditivos em corpos sinterizados a 2.023 K por 4 h em H_2 só foi encontrada na composição dopada com 0,5% de Nb_2O_5 , na forma provável de NbO ou NbO_2 .

A análise por EM com ^{155}Gd feita para as composições dopadas com 0,5% de Nb_2O_5 e sem aditivo, mostraram que Gd e U formam uma solução sólida de óxido $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ de estrutura cúbica de face centrada ao final do processo de sinterização a 2.023 K por 4 h em H_2 de pureza 99,999% em ambos os casos. Mostrou ainda que não houve a formação de nenhum complexo preferencial para difusão entre Gd^{+3} e espécies iônicas de Nb.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o planejamento deste trabalho, foi tomada a decisão de comparar a influência de vários aditivos, ao invés de se investigar mais profundamente o efeito de um único composto, na sinterização do veneno queimável $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$. Assim, a presente pesquisa se encaixa melhor na categoria dos estudos exploratórios do que na das investigações exaustivas. A primeira permite formular muitas questões adicionais, decorrentes da amplitude da investigação, enquanto que a segunda responde de forma mais completa a um elenco limitado de questões.

Como consequência da decisão tomada, os resultados obtidos permitiram traçar um perfil comparativo entre os aditivos escolhidos para estudo, mas, dadas a grande quantidade de ensaios e a limitação de tempo, não foi possível aprofundar a análise. Inúmeras questões surgiram e permanecem sem respostas, já que muitos testes adicionais seriam necessários para respondê-las. Estas perguntas têm a sua origem nos resultados obtidos e compõem um cardápio de temas para pesquisas posteriores, ora propostos.

- (a) Testar a hipótese de que os aditivos TiO_2 , Nb_2O_5 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ e Fe_2O_3 exercem um papel inibidor das reações de engrossamento, por meio da repetição dos testes de dilatometria convencional, com taxas menores que 5 K/min, ou com patamares de temperatura final de sinterização abaixo de 1.500 K. Se ela for verdadeira, este efeito deverá ser mais pronunciado em processos de sinterização com taxas de aquecimento mais brandas.;
- (b) Identificar as temperaturas de transição para o $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ dopado com 0,5% de aditivos, conforme o critério estabelecido por Balakrishna e colaboradores (2001), baseado nas variações da área superficial e da densidade, e compará-las com aquelas sugeridas pela mudança de comportamento da ordem de reação, calculada pelo método SID;
- (c) Determinar a dependência entre a concentração de aditivos (TiO_2 , Nb_2O_5 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 e SiO_2), a densidade do corpo sinterizado e a energia de ativação do $\text{UO}_2 \cdot 7\% \text{Gd}_2\text{O}_3$, verificando se há saturação ou se existe uma concentração mínima para que o efeito ocorra;

- (d) Testar a robustez dos resultados SID observados, válidos somente para os pós testados, variando as características físicas dos pós de aditivos, de UO_2 e de Gd_2O_3 , tais como granulometria e área superficial. Para tanto, seria conveniente o emprego da técnica de planejamento experimental;
- (e) Testar combinações de aditivos, verificando se existe superposição, ou mesmo sinergia, de efeitos na sinterização do sistema $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$;
- (f) Medir as energias de ativação das várias composições testadas por meio do método *Master Sintering Curve*, proposto por Su & Johnson (1996), e compará-las com os resultados obtidos neste trabalho, discutindo as limitações e vantagens de cada método;
- (g) Determinar os limites de solubilidade, em função da temperatura e do potencial de oxigênio, dos aditivos TiO_2 , Nb_2O_5 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 e SiO_2 na matriz de UO_2 . Este estudo seria equivalente à determinação dos diagramas de fases binários no canto rico em UO_2 . Tais diagramas já foram determinados, mas não detalham com precisão a faixa de composição de interesse, que seria de até 1% em massa do aditivo;
- (h) Verificar se a correlação positiva entre energia de ativação e adensamento pode ser estendida a outros compostos, utilizando novos aditivos, tais como Al_2O_3 e Cr_2O_3 ;
- (i) Testar a hipótese de que os vazios deixados pela volatilização de SiO são a causa da redução de densidade da composição dopada com SiO_2 , por meio de ensaios de dilatométrica com pós de SiO_2 com diferentes granulometrias. Pós aditivos com diâmetros médios maiores devem causar poros maiores e mais difíceis de remover, reduzindo ainda mais a densidade do corpo sinterizado;
- (j) Testar os efeitos dos aditivos TiO_2 , Nb_2O_5 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 e SiO_2 na sinterização de $\text{UO}_2\cdot 7\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ sob atmosferas com potencial de oxigênio controlado, avaliando a influência da atmosfera no papel daqueles compostos;
- (k) Realizar ensaios de dilatométrica SID com as mesmas composições e com o UO_2 , adotando isothermas distantes entre si de menos do que 50 K. Deste modo, deverá ser possível determinar com maior precisão a temperatura de transição das composições dopadas.

8 REFERÊNCIAS

- AINSCOUGH, J. B.; RIGBY F.; OSBORN, S. C. *The effect of titania on grain growth and densification of sintered UO_2* . Journal of Nuclear Materials, v. 52, p. 191-203, 1974.
- ALI, M. E. S.; LORENZELLI, R. *Kinetics of initial stage of sintering of UO_2 and UO_2 with Nd_2O_3 addition*. Journal of Nuclear Materials, v. 87, p. 90-96, 1979.
- ALI, M. E. S.; SØRENSEN, O. T. *Initial sintering stage kinetics of CeO_2 studied by stepwise isothermal dilatometry*. Technical Report R-518, Riso National Laboratory, Denmark, 1985a. 15p.
- ALI, M. E. S.; SØRENSEN, O. T. *Evaluation of dilatometric techniques for studies of sintering kinetics*. Technical Report R-521, Riso National Laboratory, Denmark, 1985b. 15p.
- ALI, M. E. S.; SØRENSEN, O. T. *Practical application of stepwise isothermal dilatometry for characterization of sinterability of powder compacts*. Technical Report M-2694, Riso National Laboratory, Denmark, 1988. 18p.
- ALI, M. E. S.; SØRENSEN, O. T.; HALLDAHL, L. J. *Quasi-isothermal dilatometric studies of the influence of oxygen pressure on the initial sintering stage of UO_2 powder compacts*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 25, n.1, p. 175-180, 1982.
- ARBORELIUS, J.; BACKMAN, K.; HALLSTADIUS, L.; LIMBÄCK, M.; NILSSON, J.; REBENDORFF, B.; ZHOU, G.; KITANO, K.; LÖFSTRÖM, R.; RÖNNBERG, G. *Advanced doped UO_2 pellets in LWR applications*. Journal of Nuclear Science and Technology, v. 43, n. 9, p. 967-976, 2006.
- ASSMANN, H.; DÖRR, W. O.; GRADEL, G.; MAIER, G.; PEEHS, M. *Doping with niobia, beneficial or not?*. Journal of Nuclear Materials, v. 98, p. 216-220, 1981.
- ASSMANN, H.; PEEHS, M.; ROEPENACK, H. *Survey of binary oxide fuel manufacturing and quality control*. Journal Nuclear Materials, v. 153, p. 115-126, 1988.
- ASTM, *Standard specification for nuclear-grade gadolinium oxide (Gd_2O_3) powder*, C 888-90, American Society for Testing Materials, West Conshohocken, USA, 1990.
- ASTM, *Standard specification for nuclear-grade, sinterable uranium dioxide powder*, C 753-99, American Society for Testing Materials, West Conshohocken, USA, 1999.

- 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, p. 35-42, 2001.
- BAILAR Jr., J. C.; EMELÉUS, H. J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A. F.; *Comprehensive inorganic chemistry*, vol. 1. Oxford: Pergamon Press, 1973a. 1487p.
- BAILAR Jr., J. C.; EMELÉUS, H. J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A. F.; *Comprehensive inorganic chemistry*, vol. 3. Oxford: Pergamon Press, 1973b. 1387p.
- BAILAR Jr., J. C.; EMELÉUS, H. J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A. F.; *Comprehensive inorganic chemistry*, vol. 4. Oxford: Pergamon Press, 1973c. 1010p.
- BEALS, R. J.; HANDWERK, J. H. *Solid solutions in the system urania-rare earth oxides: I, UO_2 - Gd_2O_3* . Journal of the American Ceramic Society, v. 48, n. 5, p. 271-274, 1965.
- BELLE, J. *Uranium dioxide: properties and nuclear applications*. Washington: US Atomic Energy Commission, 1961. 726p.
- BELLON, O. *Dilatometric sintering studies of zirconia toughened ceramics*. Technical Report ENSCI, Riso National Laboratory, Denmark, 1991. 25p.
- BÖHM, W.; KIEHLMANN, H. D.; NEUFERT, A.; PEEHS, M. *Gd_2O_3 up to 9 weight percent, an established burnable poison for advanced fuel management in pressurized water reactors*. Kerntechnik, v. 50, n. 4, p. 234-240, 1987.
- BOURGEOIS, L.; DEHAUDT, Ph.; LEMAIGNAN, C.; HAMMOU, A. *Factors governing microstructure development of Cr_2O_3 -doped UO_2 during sintering*. Journal of Nuclear Materials, v. 297, p. 313-326, 2001.
- BROOK, R. J. *Materials science and technology: a comprehensive treatment, Processing of Ceramics*, vol. 17B. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1996. 378p.
- CALLISTER Jr., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002. 589p. *Título original: Materials science and engineering: an introduction*.
- COBLE, R. L. *Sintering crystalline solids I. Intermediate and final state diffusion models*. Journal of Applied Physics, v. 53, n. 5, p. 787-792, 1961.

- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*, 2.ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. 555p.
- CURTIS, C. E.; JOHNSON, J. R. *Ceramic properties of samarium oxide and gadolinium oxide, X-ray studies of other rare-earth oxides and some compounds*. Journal of the American Ceramic Society, v.40, n. 1, p. 15-19, 1957.
- DAS, P.; KULKARNI, U. D. *The quantitative characterization of sintering of urania powders*. Powder Technology, v. 30, p. 77-79, 1981.
- DEHAULDT, P.; BOURGEOIS, L.; CHEVREL, H. *Activation energy of UO_2 and UO_{2+x} sintering*, Journal of Nuclear Materials. v. 299, p. 250-259, 2001.
- DURAZZO, M.; RIELLA, H. G.; FRAJNDLICH, E. U. C.; LEAL NETO, R. M. *O mecanismo de bloqueio de sinterização no sistema UO_2 - Gd_2O_3 – Parte 1: A hipótese da barreira de difusão*. Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento, v. 6, n.1, 1-12, 2004a.
- DURAZZO, M.; RIELLA, H. G.; FRAJNDLICH, E. U. C.; LEAL NETO, R. M. *O mecanismo de bloqueio de sinterização no sistema UO_2 - Gd_2O_3 – Parte 2: A ocorrência do efeito Kirkendall*. Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento, v. 6, n.1, 13-22, 2004b.
- FERREIRA, A. B. H.. *Novo dicionário da língua portuguesa*. 2.ed. Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira Ltda., 1986. 1838p.
- FLIPOT, A. J.; BROECK, H. V.; DELBRASSINE, A.; GILISSEN, R. *Burnable poison dispersion in UO_2 fuel*. Nuclear Engineering International, p. 345- 349, Apr. 1970.
- GERMAN, R. M. *Powder metallurgy science*. 2.ed. Princeton: MPIF, 1994. 472p.
- GERMAN, R. M. *Sintering theory and practice*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1996. 550p.
- GERMAN, R. M.; MESSING, G. L.; CORNWALL, R. G. *Sintering Technology*. New York: Marcel Dekker, 1996. 524p.
- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. *Scanning electron microscopy and X-ray analysis*. 2.ed. New York: Plenum Press, 1992. 820p.

- GÜNDÜZ, G.; USLU, I. *Powder characteristics and microstructure of uranium dioxide and uranium dioxide-gadolinium oxide fuel*. Journal of Nuclear Materials, v. 231, p. 113-120, 1996.
- GÜNDÜZ, G.; USLU, I.; ÖNAL, I.; DURMAZUÇAR, H. H.; ÖZTÜRK, T.; AKSIT, A. A.; KOPUZ, B.; CAN, F.; CAN, S.; UZMEN, R. *Effects of different parameters on the densities of uranium dioxide and uranium dioxide-gadolinium oxide fuels produced by the sol-gel technique*. Nuclear Technology, v. 111, p. 63-68, 1995.
- HAGLUND, J. A.; HUNTER Jr, O. *Elastic properties of polycrystalline monoclinic Gd_2O_3* . Journal of the American Ceramic Society, v. 56, n.6, p. 327-330.
- HÄLLDAHL, L.; ERIKSSON, S. *Characterization of homogeneity in $(U,Gd)O_2$ pellets*. Journal of Nuclear Materials, v. 153, p. 66-70, 1988.
- HAMMERSCHMIDT, H.; SAIGER, S. *Homogenitätsbestimmung an $(U,Gd)O_2$ mischoxid-sinterkörpern*. Journal of Nuclear Materials, v. 81, p. 153-158, 1979.
- HARADA, Y. *Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO_2 pellets*. Journal of Nuclear Materials, v. 238, p. 237-243, 1996.
- HIRAI, M.; HOSOKAWA, T.; UNE, K.; YANAI, K.; SUZAWA, Y.; HARADA, H.; ITO, K.; ETOH, Y. *Grain size effects on fission gas release and bubble swelling at high burnup*. In: Proceedings of the International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, p. 580-589, La Grange Park: American Nuclear Society, 2000. 645p.
- HO, S. M.; RADFORD, K. C. *Structural chemistry of solid solutions in the UO_2 - Gd_2O_3 system*. Nuclear Technology, v. 73, p. 350-360, 1986.
- HOEL, P. G. *Estatística elementar*. São Paulo: Editora Atlas, 1981. 430p. *Título original: Elementary statistics*.
- HOLKOVÁ, Z.; PACH, L.; KOVÁR, V.; SVETÍK, S. *Kinetic study of Al_2O_3 sintering by dilatometry*. Ceramics Silikáty, v. 47, n. 1, p. 13-17, 2003.
- HUSUM, P. L.; SØRENSEN, O. T. *Computer controlled forced isothermal analysis*. Thermochemica Acta, v. 114, p. 131-138, 1987.
- IAEA, *Characteristics and use of uranium-gadolinia fuels*. TECDOC-844. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1995. 190p.
- KIM, S.; KIM, H.; NA, S.; JOUNG, C.; LEE, Y. *Characteristics of large-grained UO_2 and UO_2 -5wt% CeO_2 pellets by Li_2O doping*. In: Proceedings of the Conference on

- Characterisation and Quality Control of Nuclear Fuels. New Delhi: Allied Publishers, p. 398-407, 2004.
- KANG, S. L. *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 265p.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 1032p.
- LEYVA, A. G.; VEGA, D.; TRIMARCO, V.; MARCHI, D. *Homogeneity characterisation of sintered (U,Gd)O₂ pellets by X-ray diffraction*. Journal of Nuclear Materials, v. 303, p. 29-33, 2002.
- LIU, Y.; LIU, X.; TAO, S.; MENG, G.; SØRENSEN, O. T. *Kinetics of the reactive sintering of kaolinite-aluminum hydroxide extrudate*. Ceramics International, v. 28, p. 479-486, 2002.
- LIHRMANN, J. M. *Thermodynamics of the Al₂O₃-Al₄C₃ system III. Equilibrium vapour pressures and activation energies for volatilisation*. Journal of European Ceramic Society, v. 28, p. 649-656, 2008.
- MANZEL, R.; DÖRR, W. O. *Manufacturing and irradiation experience with UO₂/Gd₂O₃ fuel*. American Ceramic Society Bulletin, v. 56, n. 6, p. 601-603, 1980.
- MARSH, G.; WOOD, G. A.; PERKINS, C. P. *Niobia-doped UO₂ fuel manufacturing experience at British Nuclear Fuels Ltd*. In: Advances in fuel pellet technology for improved performance at high burnup – TECDOC 1036, Vienna: International Atomic Energy Agency, p. 19-26, 1998. 425p.
- MATSUDA, T.; YUASA, Y.; KOBAYASHI, S.; TOBA, M. *Characteristics of fuel pellet with additive of Al and Si*. In: Advances in fuel pellet technology for improved performance at high burnup – TECDOC 1036, Vienna: International Atomic Energy Agency, p. 9-17, 1998. 425p.
- MATZKE, HJ. *On the effect of TiO₂ additions on sintering of UO₂*. Journal of Nuclear Materials, v. 20, p. 328-331, 1966.
- McCLUNE, W. F. *Powder Diffraction File* Hanawalt Search Manual for Experimental Patterns, Inorganic Phases Sets 1-51. Newton Square: International Centre for Diffraction Data, 2001. 1379p.

- MENG, G.; SØRENSEN, O. T. *Kinetic analysis on stepwise isothermal dilatometry data for low temperature sintering process of Y-TZP ceramics*, Technical Report I-455, Riso National Laboratory, Denmark, 1989. 36p.
- MIYAKE, C.; KANAMARU, M.; IMOTO, S. *Formation of a solid solution of $U_{1-x}Gd_xO_2$ by co-precipitation method*. Journal of Nuclear Materials, v. 138, p. 142-144, 1986.
- MOHAN, A.; PRASARD, R.; SONI, N. C.; MOORTHY, V. K. *Comments on "Sintering characterization of UO_2 powders" by Timmermans et al.* Journal of Nuclear Materials, v. 79, p. 435-436, 1979.
- MÖSSBAUER, R. L. *The discovery of the Mössbauer effect*. Hyperfine Interactions, v. 126, p. 1-12, 2000.
- NIST NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, Standard reference Database 31 – Phase Equilibrium Diagrams Database version 2.1, The American Ceramic Society, 1993.
- OHÂÎ, D. *Large grain size UO_2 sintered pellets obtaining used for burn up extension*. In: Transactions of the 17th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology – SMiRT 17, Aug. 17-22, 1996. Paper C02-3.
- PAESANO Jr., A. Comunicação pessoal, 2004.
- PAGANO Jr., L.; VALENÇA, G. P.; SILVA, S. L.; CLÁUDIO, A. E. L.; IVASHITA, F. F.; BARCO, R.; MEDEIROS, S. N.; PAESANO Jr., A. *Mössbauer study and structural characterization of UO_2 - Gd_2O_3 sintered compounds*. Journal of Nuclear Materials, v. 378, p. 25-29, 2008.
- PARK, K. *The oxygen potential of neodymia-doped urania based on a defect structure*. Journal of Nuclear Materials, v. 209, p. 259-262, 1994.
- PARK, K.; OLANDER, D. R. *Defect models for the oxygen potentials of gadolinium- and europium-doped urania*. Journal of Nuclear Materials, v. 187, p. 89-96, 1992.
- RADFORD, K. C.; POPE, J. M. *UO_2 fuel pellet microstructure modification through impurity additions*. Journal of Nuclear Materials, v. 116, p. 305-313, 1983.
- REED, J. S. *Principles of ceramics processing*. 2.ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1995. 666p.
- READEY, D. W.; KUCZYNSKI, G. C. *Sublimation of aluminum oxide in hydrogen*. Journal of the American Ceramic Society, v. 49, n. 1, p. 26-29, 1966.

- REED-HILL, R. E.; ABBASCHIAN, R. *Physical metallurgy principles*. 3.ed. Boston: PWS-Kent Publishing Co., 1992. 926p.
- RESTIVO, T. A. G.; CLÁUDIO A. E. L.; SILVA E. D.; PAGANO Jr., L. *Effect of additives on the sintering kinetics of the UO_2 - Gd_2O_3 system*. In: Advanced fuel pellet materials and designs for water cooled reactors – TECDOC 1416, Vienna: International Atomic Energy Agency, p. 147-153, 2004. 329p.
- RESTIVO, T. A. G.; PAGANO Jr., L. *Estudo da cinética de sinterização do sistema UO_2 - Gd_2O_3* . Pesquisa Naval, v. 16, p. 81-90, 2003.
- RESTIVO, T. A. G.; PAGANO Jr., L. *Sintering studies on the UO_2 - Gd_2O_3 system using the SID method*. In: Proceedings of the Conference on Characterisation and Quality Control of Nuclear Fuels. New Delhi: Allied Publishers, p. 139-152, 2004.
- RESTIVO, T. A. G.; SØRENSEN, O. T. *Estudo da cinética de sinterização por dilatometria quasi-isotérmica*. In: 2º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2000, Poços de Caldas – MG, Brasil, 2000.
- RHEE, Y. W.; KIM, K.S.; SONG, K. W. *Densification kinetics of MnO-doped UO_2 -10wt% Gd_2O_3 compact*. Thermochemica Acta, v. 455, p. 80-85, 2007.
- RING, T. A. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. San Diego: Academic Press, Inc., 1996. 961p.
- SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B.; MILLOT, F. *Effect of grain-boundaries on uranium and oxygen diffusion in polycrystalline UO_2* . Journal of Nuclear Materials, v. 278, p. 364-369, 2000.
- SHAW, N. J. *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of models I. Densification*. Powder Metallurgy International, v. 21, n. 3, p. 17-21, 1989a.
- SHAW, N. J. *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of models II. Grain growth*. Powder Metallurgy International, v. 21, n. 5, p. 31-33, 1989b.
- SHAW, N. J. *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of models III. Coarsening*. Powder Metallurgy International, v. 21, n. 6, p. 25-29, 1989c.
- SHEWMON, P. *Diffusion in solids*. 2.ed. Warrendale: TMS, 1989. 246p.

- SØRENSEN, O. T. *Quasi-isothermal methods in thermal analysis*. Thermochemica Acta, v. 50, p. 163-175, 1981.
- SØRENSEN, O. T. *Thermogravimetric and dilatometric studies using stepwise isothermal analysis and related techniques*. Journal of Thermal Analysis, v. 38, p. 213-228, 1992.
- SONG, K. W.; KIM, K. S.; YANG, J. H.; KANG, K. W.; JUNG, Y. H. *A mechanism for the sintered density decrease of UO_2 - Gd_2O_3 pellets under an oxidizing atmosphere*. Journal of Nuclear Materials, v. 288, p. 92-99, 2001.
- STEHLE, H. *Performance of oxide nuclear fuel in water-cooled power reactors*. Journal of Nuclear Materials, v. 153, p. 3-15, 1988.
- SU, H.; JOHNSON, D. L. *Master sintering curve: a practical approach to sintering*. Journal of the American Ceramic Society, v. 79, n. 12, p. 3211-3217, 1996.
- SUBBARAO, E. C.; WALLACE, W. E. *Science and technology of rare earth materials*. New York: Academic Press, 1980. 439p.
- TAYLOR, J. L. *Dicionário metalúrgico*. 1.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1985. 619p.
- TIMMERMANS, W.; HECK-HENNEN, A. V.; GORLE, F.; DE BATIST, R. *Sintering characterization of UO_2 powders*. Journal of Nuclear Materials, v. 71, p. 256-267, 1978.
- TSUJI, T.; TAGUCHI, S.; ABE, M.; NAITO, K. *Diffusion of uranium in titanium-doped uranium dioxide*. Journal of Alloys and Compounds, v. 193, p. 110-112, 1993.
- TRÜMMLER, F.; THOMMA, W. *The sintering process*. Metallurgical Reviews, v. 12, review 115, p. 69-103, 1967.
- UNE, K.; TANABE, I.; OGUMA, M. *Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO_2 fuel*. Journal of Nuclear Materials, v. 150, p. 93-99, 1987.
- UNE, K.; YUDA, R. *Effect of sintering atmosphere on the densification of UO_2 - Gd_2O_3 compacts*. Journal of Nuclear Materials, v. 178, p. 195-203, 1991.
- VANDERBERG, C.; BONET, H.; CHARLIER, A. *Safety aspects of using gadolinium as burnable poison in pressurized water reactors*. Nuclear Technology, v. 46, p. 500-506, 1979.
- WADA, T.; NORO, K.; TSUKUI, K. *Behaviour of the UO_2 - Gd_2O_3 fuel*. In: Proceedings of the International Conference on Nuclear Fuel Performance", London, UK, 1973.

WANG, H.; LIU, X.; CHEN, F.; MENG, G.; SØRENSEN, O. T. *Kinetics and mechanism of a sintering process for macroporous alumina ceramics by extrusion*. Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n.3, p. 781-784, 1998.

WERTHEIM, G. K. *Mössbauer Effect: Principles and Applications*. New York: Academic Press, 1964. 116p.

YAN, R.; CHU, F.; MA, Q.; LIU, X.; MENG, G. *Sintering kinetics of samarium doped ceria with addition of cobalt oxide*. Materials Letters, v. 60, p. 3605-3609, 2006.

YOO, H.; LEE, S.; LEE, S.; SONG, K. *Effect of AlOOH on the microstructure of UO₂ pellets*. Journal of Nuclear Materials, v. 281, p. 191-194, 2000.

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

GLOSSÁRIO:

Absorvedor: elemento com elevada seção média de choque para absorção de nêutrons térmicos (acima de 100 b), tais como boro (759 b), cádmio (2.450 b), disprósio (930 b), érbio (162 b), európio (4.600 b), gadolínio (49.000 b) e háfnio (102 b). A seção média de choque de cada elemento é calculada com base na ponderação entre a seção de cada isótopo e sua abundância;

Barn: unidade adotada para expressar seção de choque para absorção, equivalente a 10^{-24} cm^2 , cuja abreviatura é *b*;

Burnup: energia obtida da fissão de um dado combustível nuclear, normalmente expressa em GWd/t, durante toda a sua vida útil dentro do reator;

BWR: *boiling water reactor* ou reator a água fervente, é o reator nuclear onde a geração de vapor ocorre dentro do próprio núcleo;

Crescimento anormal de grão: crescimento exagerado do tamanho de alguns poucos grãos, enquanto que os demais grãos apresentam pouco, ou nenhum, crescimento;

Crescimento de grão: aumento do valor médio da distribuição de tamanhos de grãos;

Contorno de grão: interface que separa dois grãos vizinhos que possuem orientações cristalográficas diferentes;

Cristalito: região dentro de um grão com baixo teor de defeitos cristalinos;

Densidade a verde: densidade do corpo conformado a partir de pó, geralmente por compactação, antes de ser submetido a qualquer tratamento térmico de sinterização. Normalmente é expressa em valores relativos, como uma fração da massa específica teórica do material totalmente denso;

Difusão: transporte de massa por meio do movimento dos átomos;

Ductilidade: capacidade de um material em ser submetido a uma deformação plástica significativa antes de se romper;

Dureza: medida da resistência de um material à deformação pela indentação da sua superfície ou por abrasão;

Grão: cristal individual em material policristalino;

GWd/t: gigawatt (10^9 W) dia por tonelada de urânio no combustível nuclear, unidade adotada para expressar o *burnup*;

Interdifusão: difusão de átomos constituintes de um material para dentro de outro material;

LWR: *light water reactor* ou reator a água leve, é o reator nuclear térmico onde a refrigeração e moderação do núcleo é feita pela água leve (H_2O). Existem dois tipos de LWR: PWR e BWR. Os reatores a água pesada (D_2O), por sua vez, são refrigerados e moderados por água pesada;

Material frágil: material que sofre pequena, ou nenhuma, deformação plástica antes da fratura;

Moderação: processo nuclear de espalhamento elástico, através do qual os nêutrons, que são gerados com alta energia, 1,98 MeV, são desacelerados até baixa energia, 0,0253 eV, quando são chamados de nêutrons térmicos;

Número de coordenação: definido como o número de partículas, ou grãos, vizinhas a uma dada partícula, ou grão.

Ostwald ripening: crescimento de poros, ou grãos, grandes à custa da diminuição dos poros, ou grãos, pequenos;

Pastilhas a verde: corpos cilíndricos compactados, antes de serem submetidos ao processo de sinterização;

PWR: *pressurized water reactor* ou reator a água pressurizada, é o reator nuclear onde a geração de vapor ocorre no circuito secundário, mais precisamente no gerador de vapor, e, não, no seu núcleo. Os reatores de Angra I e Angra II são deste tipo;

Queima: processo de fissão nuclear do combustível durante o seu emprego no núcleo, expresso em unidades de GWd/t, e pode ser entendida como a extensão da reação nuclear ou como a quantidade de energia extraída de uma tonelada de combustível;

Reatividade: representa a capacidade de um reator nuclear gerar fissões de forma sustentada, isto é, manter a reação em cadeia. Um reator com reatividade negativa, será subcrítico e a reação em cadeia se extinguirá. Por outro lado, um reator com reatividade positiva será supercrítico e, mantidas esta condição, o núcleo se fundirá por excesso de energia liberado. Um reator com reatividade nula, será crítico;

Reator crítico: condição de um reator nuclear na qual a reação em cadeia é sustentável, isto é, o número de nêutrons que geram fissões num dado instante é igual ao número de nêutrons que geram fissões no instante seguinte;

Reator subcrítico: condição de um reator nuclear na qual a reação em cadeia não é sustentável, isto é, o número de nêutrons que geram fissões num dado instante é maior do que o número de nêutrons que geram fissões no instante seguinte;

Reator supercrítico: condição de um reator nuclear na qual a reação em cadeia é sustentável, isto é, o número de nêutrons que geram fissões num dado instante é menor do que o número de nêutrons que geram fissões no instante seguinte;

Seção de choque para absorção: número de nêutrons absorvidos por um núcleo exposto a um feixe de nêutrons de intensidade unitária. É proporcional à probabilidade de absorção de nêutrons de um dado núcleo;

Solução sólida: fase cristalina homogênea que contém dois ou mais componentes químicos;

Veneno queimável: substância que possui como um dos isótopos de seus átomos constituintes um grande absorvedor de nêutrons, isto é, um isótopo que tenha alta seção de choque para absorção de nêutrons (maior que 100b).