



PRODUÇÃO DE PASTILHAS CERÂMICAS COMBUSTÍVEIS DE  $UO_2$  DOPADAS  
PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

Diogo Ribeiro Costa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Paula Mendes Jardim

Michelangelo Durazzo

Rio de Janeiro

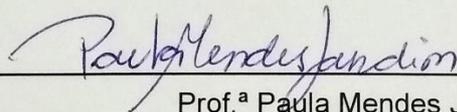
Junho de 2018

PRODUÇÃO DE PASTILHAS CERÂMICAS COMBUSTÍVEIS DE  $UO_2$  DOPADAS  
PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

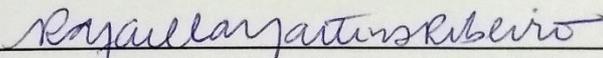
Diogo Ribeiro Costa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

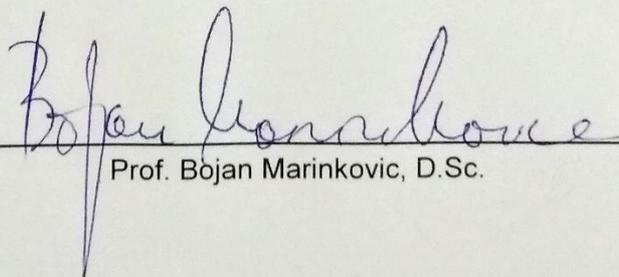
Examinada por:



Prof.<sup>a</sup> Paula Mendes Jardim, D.Sc.



Prof.<sup>a</sup> Rafaela Martins Ribeiro, D.Sc.



Prof. Bojan Marinkovic, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2018

Costa, Diogo Ribeiro

Produção de pastilhas cerâmicas combustíveis de  $UO_2$  dopadas para aplicação nuclear / Diogo Ribeiro Costa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVI, 123 p.: il.; 29,7 cm

Orientador (es): Paula Mendes Jardim

Michelangelo Durazzo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 118 - 123.

1. Pastilhas de  $UO_2$ . 2. Dopagem. 3. Crescimento de grãos. I. Jardim, Paula Mendes *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*A Jesus Cristo, meu único e suficiente  
Salvador e Senhor.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente e sempre, por me conceder o fôlego da vida diariamente. Sem Ele, nada sou e nada posso fazer.

À minha querida e amada esposa Daniela, minha Dudinha, por ser minha ajudadora idônea, por me amar todo dia, por cuidar de mim, pela paciência, pelos incentivos, por me apoiar nas minhas decisões. Te amo e te admiro muito!

À minha querida filha Larissa, que me deu o prazer e o privilégio de assumir a excelente e divina profissão de ser pai! Te amo!

À minha família, em especial ao meu pai Roberto e à minha mãe Rosemary, por terem me criado com muito amor, carinho, dedicação, mesmo com todas as dificuldades que passamos! Aos meus irmãos Douglas e Dener, e à minha irmã Danieli (Piguinha, para mim né). Amo todos vocês!

Aos meus queridos orientadores, professora Paula Mendes Jardim e professor Michelangelo Durazzo. Sou muito grato pelos ensinamentos, pela paciência e por acreditarem na proposta de dissertação. Certamente, sou outro profissional agora.

Ao querido amigo e “peixe”, mestre Artur do IPEN, pelo apoio experimental na dilatometria, DRX, MEV, etc., e pelas conversas técnicas. Valeu meu *brother!*

A Indústrias Nucleares do Brasil (INB) pela liberação para execução do mestrado e pelo financiamento do projeto, em especial ao Renato, Jorge e Meirelles. Ao Franciole, por todo o apoio operacional na execução das compactações. Ao Péricles, pelas inúmeras horas no laboratório de caracterização física. Muito obrigado!

Aos queridos amigos de trabalho da INB, em especial, Lupércia, Aridalton, Bernardelli, e João Carnaval (“filhão, *it’s we!*”) pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos amigos e irmãos da Igreja Peniel em Resende, Pr. José Ricardo, Josafá, Messor, Bráulio, Ademir e suas famílias, muito obrigado pelas orações, conversas, conselhos e amizade! Deus os abençoe sempre!

Ao amigo de graduação Thiago “Safeital”, da OptimaTech, pelas inúmeras ajudas, almoços, cafés, conselhos, estatísticas, etc. Obrigado por tudo meu amigo!

Aos professores e técnicos do PEMM/COPPE/UFRJ, em especial aos professores Lula, Leonardo, Célio, Adriana, Renata e, novamente, PAULA, pelas excelentes aulas ministradas! Aprendi muito com vocês e sou muito grato por isso!

A você, que está lendo este documento agora, pelo interesse no assunto e pelo tempo dedicado a tal. Espero que tenha uma excelente leitura!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## PRODUÇÃO DE PASTILHAS CERÂMICAS COMBUSTÍVEIS DE $UO_2$ DOPADAS PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

Diogo Ribeiro Costa

Junho/2018

Orientadores: Paula Mendes Jardim

Michelangelo Durazzo

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O desempenho de pastilhas combustíveis de  $UO_2$  está limitado, principalmente, pela liberação dos gases de fissão. Um combustível que retém mais desses gases proporciona uma diminuição da pressão interna da vareta ao final do seu ciclo de vida, melhorando a segurança e as margens operacionais. Para superar essa limitação, pastilhas com elevados tamanhos médios de grãos ( $\geq 30 \mu\text{m}$ ) e densidades sinterizadas ( $\geq 10,53 \text{ g/cm}^3$ ) têm sido produzidas pela técnica de dopagem. Diante do cenário exposto, o objetivo deste trabalho foi produzir pastilhas cerâmicas combustíveis de  $UO_2$  com tamanhos de grãos e densidades sinterizadas elevados utilizando 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de alumina, nióbia e cromo como aditivo ao combustível padrão. Os resultados mostraram que a alumina reduziu as densidades quase que linearmente e não gerou nenhuma variação significativa nos tamanhos de grãos. A nióbia proporcionou aumento próximo ao linear das densidades ( $\geq 0,10 \text{ %p}$ ) e, para os tamanhos de grãos, foi obtido o valor máximo do estudo ( $52,31 \mu\text{m}$ ; 0,30 %p). Com a cromo, as densidades aumentaram ( $10,60 \text{ g/cm}^3$ ; 0,10 %p) e depois reduziram até o valor mínimo do sistema ( $10,56 \text{ g/cm}^3$ ; 0,30 %p). Os grãos cresceram até 0,20 %p ( $37,51 \mu\text{m}$ ), com ligeira queda em 0,30 %p ( $34,83 \mu\text{m}$ ). Portanto, a cromo é o dopante mais promissor pois, com os menores teores adicionados ( $\leq 0,20 \text{ %p}$ ), promoveu as maiores densificações e crescimentos de grãos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

## MANUFACTURING OF DOPED $\text{UO}_2$ FUEL CERAMIC PELLETS FOR NUCLEAR APPLICATION

Diogo Ribeiro Costa

June/2018

Advisors: Paula Mendes Jardim  
Michelangelo Durazzo

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The performance of  $\text{UO}_2$  fuel pellets is mainly limited by the fission gas release. A fuel that retain more of these fission gases lead to a decrease in the internal rod pressure at the end of its life cycle, improving the safety and operational margins. In order to overcoming the limitation mentioned, pellets with high average grain sizes ( $\geq 30 \mu\text{m}$ ) and sintered densities ( $\geq 10.53 \text{ g/cm}^3$ ) have been manufactured using doping technology. Considering the exposed scenario, the goal of this study was to manufacture doped  $\text{UO}_2$  fuel ceramic pellets using 0.05, 0.10, 0.20 and 0.30 wt% of alumina, niobia and chromia as additives to the standard fuel. The results showed that the alumina decreased the densities almost linearly and did not promoted any significant changes in average grain sizes. The niobia provided an increase in densities close to linear ( $\geq 0,10 \text{ wt}\%$ ) and, for the grains sizes, the highest value of this study was obtained ( $52.31 \mu\text{m}$ ; 0.30 wt%). Using chromia as additive, the sintered densities were improved ( $10,60 \text{ g/cm}^3$ ; 0,10 %p) and then diminished until the minimum for the system ( $10.56 \text{ g/cm}^3$ ; 0.30 %p). The grains grew till 0.20 wt% ( $37.51 \mu\text{m}$ ), with a slight decrease in 0.30 %p ( $34.83 \mu\text{m}$ ). To sum up, chromia is the most promising dopant because, with the lowest amount ( $\leq 0.20 \text{ wt}\%$ ), it promoted the highest densification and grain growth.

# SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b> .....	x
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xvi
<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Revisão da Literatura</b> .....	3
<b>2.1 Contextualização</b> .....	3
2.1.1 A energia nuclear .....	3
2.1.2 O ciclo do combustível nuclear .....	4
2.1.2.1 <i>Mineração e produção de concentrado</i> .....	4
2.1.2.2 <i>Conversão</i> .....	5
2.1.2.3 <i>Enriquecimento isotópico</i> .....	5
2.1.2.4 <i>Reconversão</i> .....	5
2.1.2.5 <i>Fabricação de pastilhas de UO<sub>2</sub></i> .....	6
2.1.2.6 <i>Fabricação de elemento combustível</i> .....	9
2.1.2.7 <i>Geração e energia</i> .....	10
2.1.3 Pastilhas cerâmicas combustíveis de UO <sub>2</sub> dopadas .....	10
<b>2.2 Sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub></b> .....	11
<b>2.3 Sistema Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-UO<sub>2</sub></b> .....	14
<b>2.4 Sistema Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub></b> .....	27
<b>3. Metodologia da Pesquisa</b> .....	42
<b>3.1 Preparação das Amostras</b> .....	43
3.1.1 Dopantes utilizados .....	43
3.1.2 Produção do pó de UO <sub>2</sub> .....	48
3.1.3 Homogeneização das misturas.....	52
3.1.4 Compactação das pastilhas.....	54
3.1.5 Sinterização das pastilhas .....	57

<b>3.2</b>	<b>Estatística Básica dos Dados</b> .....	61
<b>3.3</b>	<b>Caracterização das Amostras</b> .....	61
3.3.1	Cinética de sinterização .....	61
3.3.2	Densidade sinterizada .....	62
3.3.3	Difração de raios-X .....	63
3.3.4	Microscopia óptica .....	63
3.3.4.1	<i>Tamanho médio de poro</i> .....	63
3.3.4.2	<i>Tamanho médio de grãos</i> .....	65
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura .....	66
3.3.6	Estabilidade térmica .....	66
<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussões</b> .....	68
4.1	<b>Densidade Verde</b> .....	68
4.2	<b>Densidade Sinterizada</b> .....	69
4.3	<b>Cinética de Sinterização</b> .....	72
4.4	<b>Difração de Raios-X</b> .....	79
4.5	<b>Microscopia Óptica</b> .....	82
4.5.1	Tamanhos de Poros .....	82
4.5.2	Tamanhos de grãos .....	92
4.6	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	106
4.7	<b>Estabilidade Térmica (Resinterização)</b> .....	111
<b>5.</b>	<b>Conclusões</b> .....	115
<b>6.</b>	<b>Sugestões de Trabalhos Futuros</b> .....	117
<b>7.</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	118

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de reação de fissão nuclear do isótopo fissil do urânio $^{235}\text{U}$ . Adaptado de [6]. .....	3
Figura 2: Fluxo produtivo das etapas do Ciclo do Combustível Nuclear. Adaptado de [7]. .....	4
Figura 3: Fluxograma de processo simplificado da FCN-Pastilhas, apresentando em destaque a etapa ainda não executada em escala industrial: a dopagem.....	7
Figura 4: Elemento combustível final do projeto Angra 2 em escala real (à esquerda) e em destaque a parte inferior (à direita). .....	9
Figura 5: Estabilidade do processo produtivo das pastilhas ADOPT em relação a (A) densidades sinterizadas e (B) tamanhos de grãos. Adaptado de [2]. .....	12
Figura 6: Cinética de sinterização das (A) pastilhas dopadas com nióbia e da (B) pastilha de $\text{UO}_2$ padrão. Adaptado de [24]. .....	16
Figura 7: Tamanhos de grãos das pastilhas dopadas com nióbia em função do tempo para várias condições de sinterização. Adaptado de [13].....	18
Figura 8: Variação do parâmetro de rede com a temperatura de sinterização das pastilhas dopadas com 0,3 %p de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sinterizadas por 5 h em atmosfera de hidrogênio umidificado com ponto de orvalho entre 5 e $10^\circ\text{C}$ . Adaptado de [26].....	19
Figura 9: Relação do parâmetro de rede com a composição de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ para as pastilhas dopadas sinterizadas em atmosfera de $\text{H}_2$ umidificado acima de $1700^\circ\text{C}$ . Adaptado de [26]. .....	20
Figura 10: Crescimento de grão com o tempo das pastilhas não dopadas, dopadas com 0,1 e 0,3 %p de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ e sinterizadas em atmosfera de $\text{H}_2$ úmido a $1700^\circ\text{C}$ . Adaptado de [26]. .....	21
Figura 11: Crescimento de grão das pastilhas dopadas com 0,3 %p de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ em função da pressão parcial de $\text{O}_2$ na atmosfera de sinterização ( $1400^\circ\text{C}$ por 5 h). Adaptado de [26]. .....	21
Figura 12: Potenciais de oxigênio dos óxidos de nióbio e várias misturas gasosas ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) em função da temperatura. Adaptado de [28]. .....	22
Figura 13: Variação da densidade sinterizada das (A) pastilhas dopadas com 0,3 %p de nióbia em função da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sinterizadas a $1700^\circ\text{C}$ e (B) sinterizadas	

a 1680°C por 4 h variando a adição de nióbia em atmosfera com razão $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 0,01$ . Adaptado de [28].	23
Figura 14: Dependência do tamanho de grão (A) da pastilha dopada com 0,3 %p de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ sinterizada a 1700°C em função da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ da atmosfera de sinterização, e (B) em função da adição de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ sinterizadas a 1680°C por 4 h ( $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 0,01$ ). Adaptado de [28].	24
Figura 15: Densidade sinterizada das pastilhas em função do teor de Nb. Adaptado de [5].	25
Figura 16: Tamanho de grão em função do teor de Nb. Adaptado de [5].	25
Figura 17: Relação entre o tamanho médio de grãos e a quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ em (a) $\text{H}_2 + 0,05\%v \text{H}_2\text{O}$ , (b) $\text{H}_2 + 1\%v \text{H}_2\text{O}$ e (c) $\text{H}_2 + 5\%v \text{H}_2\text{O}$ . Adaptado de [10].	28
Figura 18: Morfologia da segunda fase da amostra de $\text{UO}_2$ inicialmente contendo 0,25 %p $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1700°C em atmosfera $\text{H}_2 + 1\%v \text{H}_2\text{O}$ . Adaptado de [10].	28
Figura 19: (a) Curvas de retração de pastilhas compactadas em atmosfera de $\text{H}_2 + 1\%v \text{H}_2\text{O}$ : (1) amostra padrão, (2) $\text{UO}_2 + 0,05\%p \text{Cr}_2\text{O}_3$ , (3) $\text{UO}_2 + 0,75\%p \text{Cr}_2\text{O}_3$ e (4) $\text{UO}_2 + 0,10\%p \text{Cr}_2\text{O}_3$ . (b) Taxas de retrações em função da temperatura. Adaptado de [10].	29
Figura 20: Curvas de densificação das pastilhas verdes com e sem adição de 0,2 %p de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ nas atmosferas do tipo A ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 5 \times 10^{-4}$ ) e B ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 1 \times 10^{-2}$ ): (a) Retração; e (b) Taxa de retração. Adaptado de [11].	31
Figura 21: Relação entre tamanho de grão e teor de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ para diferentes razões $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ na atmosfera de sinterização. Adaptado de [11].	32
Figura 22: Parâmetro de rede “a” obtido em função do teor de Cr medido por EPMA. A linha pontilhada representa a análise de regressão linear. Adaptado de [34].	34
Figura 23: Fases em equilíbrio em função do potencial de oxigênio (razão $R = \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) e da temperatura de sinterização. Adaptado de [36].	36
Figura 24: Parâmetro de rede a em função do teor de Cr. Adaptado de [40].	39
Figura 25: Fluxograma descritivo das etapas de processamento e análises das amostras.	42
Figura 26: Micrografias do ADS realizadas em MEV com detector de elétrons secundários, com aumentos nominais de 3800x (esquerda) e 15000x (direita).	44

Figura 27: Micrografias da alumina realizadas em MEV com detector de elétrons secundários, com aumentos nominais de 3000x (esquerda) e 15000x (direita). .....	45
Figura 28: Micrografias da nióbia realizadas em MEV com detector de elétrons secundários, com aumentos nominais de 3000x (esquerda) e 15000x (direita). .....	46
Figura 29: Micrografias da crômia realizadas em MEV com detector de elétrons secundários, com aumentos nominais de 3000x (esquerda) e 15000x (direita). .....	46
Figura 30: Difratograma de raios-X da alumina utilizada como dopante. ....	47
Figura 31: Difratograma de raios-X da nióbia utilizada como dopante. ....	47
Figura 32: Difratograma de raios-X da crômia utilizada como dopante. ....	48
Figura 33: Difratograma do pó de $UO_2$ precursor das amostras. ....	49
Figura 34: Micrografias em MEV com detector de elétrons secundários do pó de $UO_2$ padrão da INB, com aumentos nominais de 500x (esquerda) e 5000x (direita). ..	50
Figura 35: Distribuição dos tamanhos de partículas do pó de $UO_2$ em escala logarítmica. ....	50
Figura 36: Misturador multifuncional Biomixer (Modelo KJ-YL-KJMR-II) utilizado nas preparações das amostras. ....	53
Figura 37: Perfil geométrico da pastilha de $UO_2$ , onde: $\varnothing$ = diâmetro da pastilha; H = altura da pastilha; h = altura do ombro (0,12 mm); R = raio esférico (0,38 mm); e d = comprimento do ombro (1,92 mm). Todas as cotas estão em “mm” na especificação de produto da INB. ....	55
Figura 38: Visão esquemática do forno de sinterização industrial (GWSmo 16/14/210) utilizado. Em destaque as zonas de pré-sinterização (500 e 650°C) da posição 1 a 12, a de sinterização (1760°C) da posição 13 a 20 e a de resfriamento da posição 21 a 27 (~30°C). ....	58
Figura 39: Ilustração do posicionamento das amostras em bandeja (esquerda) e a nave de produção montada (direita). ....	59
Figura 40: Perfil aproximado de temperatura do forno industrial (GWSmo 16/14/210) em função do tempo de alimentação e da posição da nave contendo as amostras (~38 min/posição). ....	60
Figura 41: Amostras de pastilhas cerâmicas combustíveis de $UO_2$ sinterizadas (altura e diâmetro aproximadamente iguais a 11,20 e 9,30 mm, respectivamente). ....	60

Figura 42: Balança analítica SARTORIUS com monitoração da temperatura do meio e programa computacional SARTO CONNECT para medição de densidade sinterizada pelo método de imersão. ....	62
Figura 43: Esquematização das regiões da pastilha analisadas quanto aos tamanhos de poros. ....	64
Figura 44: Esquematização da metodologia computacional utilizada para o cálculo dos tamanhos médios dos objetos segmentados. Na imagem, o losango representa o centroide do objeto e $d$ o tamanho médio do objeto medido. Adaptado de [57]. ....	64
Figura 45: Esquematização das regiões da pastilha a serem analisadas quanto aos tamanhos de grãos. ....	65
Figura 46: Variação da densidade sinterizada média com a adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de $Al_2O_3$ , $Nb_2O_5$ e $Cr_2O_3$ (%p = g Metal/g U). ....	70
Figura 47: Efeito da adição de alumina na retração (%) e na taxa de retração (%/min) das pastilhas cerâmicas combustíveis $Al_2O_3-UO_2$ . ....	73
Figura 48: Efeito da adição de nióbia na retração (%) e na taxa de retração (%/min) das pastilhas cerâmicas combustíveis $Nb_2O_5-UO_2$ . ....	75
Figura 49: Efeito da adição de crômia na retração (%) e na taxa de retração (%/min) das pastilhas cerâmicas combustíveis $Cr_2O_3-UO_2$ . ....	77
Figura 50: Difrátogramas de raios-X das amostras Z, Z(Al)0,5; Z(Al)1, Z(Al)2 e Z(Al)3. ....	80
Figura 51: Difrátogramas de raios-X das amostras Z, Z(Nb)0,5; Z(Nb)1, Z(Nb)2 e Z(Nb)3. ....	80
Figura 52: Difrátogramas de raios-X das amostras Z, Z(Cr)0,5; Z(Cr)1, Z(Cr)2 e Z(Cr)3. ....	81
Figura 53: Variação do tamanho médio de poros em função da adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de $Al_2O_3$ , $Nb_2O_5$ e $Cr_2O_3$ (%p = g Metal/g U). ....	83
Figura 54: Distribuição dos tamanhos de poros ( $\mu m$ ) das amostras Z0 e Z para as regiões de 0 a 10 $\mu m$ e de 15 a 31 $\mu m$ . ....	84
Figura 55: Distribuição dos tamanhos de poros ( $\mu m$ ) das amostras Z, Z(Al)0,5; Z(Al)1, Z(Al)2 e Z(Al)3 para as regiões de 0 a 10 $\mu m$ e de 15 a 31 $\mu m$ . ....	85

Figura 56: Distribuição dos tamanhos de poros ( $\mu\text{m}$ ) das amostras Z, Z(Nb)0,5; Z(Nb)1, Z(Nb)2 e Z(Nb)3 para as regiões de 0 a 10 $\mu\text{m}$ e de 15 a 31 $\mu\text{m}$ . .....	85
Figura 57: Distribuição dos tamanhos de poros ( $\mu\text{m}$ ) das amostras Z, Z(Cr)0,5; Z(Cr)1, Z(Cr)2 e Z(Cr)3 para as regiões de 0 a 10 $\mu\text{m}$ e de 15 a 31 $\mu\text{m}$ . .....	86
Figura 58: Estruturas de poros das pastilhas de $\text{UO}_2$ polidas, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100x, das amostras (A) Z0 e (B) Z.....	87
Figura 59: Estrutura de poros das pastilhas de $\text{UO}_2$ polidas, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100x, das amostras (A) Z(Al)0,5; (B) Z(Al)1, (C) Z(Al)2 e (D) Z(Al)3. ....	88
Figura 60: Estrutura de poros das pastilhas de $\text{UO}_2$ polidas, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100x, das amostras (A) Z(Nb)0,5; (B) Z(Nb)1, (C) Z(Nb)2 e (D) Z(Nb)3.....	89
Figura 61: Estrutura de poros das pastilhas de $\text{UO}_2$ polidas, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100x, das amostras (A) Z(Cr)0,5; (B) Z(Cr)1, (C) Z(Cr)2 e (D) Z(Cr)3. ....	91
Figura 62: Influência das adições de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (%p = g Metal/g U) nos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de $\text{UO}_2$ .....	93
Figura 63: Influência da adição de 0,20 %p de ADS na distribuição dos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de $\text{UO}_2$ .....	97
Figura 64: Influência da adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de alumina na distribuição dos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ . .....	98
Figura 65: Influência da adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de nióbia na distribuição dos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UO}_2$ . .....	99
Figura 66: Influência da adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de crômia na distribuição dos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ . .....	100
Figura 67: Microestruturas das pastilhas atacadas termicamente com $\text{CO}_2$ por 1 h a $1400^\circ\text{C}$ , obtidas por microscopia óptica com aumento de 500x, das amostras (A) Z0 e (B) Z.....	101

Figura 68: Microestruturas das pastilhas atacadas termicamente com CO <sub>2</sub> por 1 h a 1400°C, obtidas por microscopia óptica com aumento de 500x, das amostras (A) Z(Al)0,5; (B) Z(Al)1, (C) Z(Al)2 e (D) Z(Al)3. ....	102
Figura 69: Microestruturas das pastilhas atacadas termicamente com CO <sub>2</sub> por 1 h a 1250°C, obtidas por microscopia óptica com aumento de 500x, das amostras (A) Z(Nb)0,5; (B) Z(Nb)1, (C) Z(Nb)2 e (D) Z(Nb)3.....	103
Figura 70: Microestruturas de grãos das pastilhas atacadas termicamente com CO <sub>2</sub> por 1 h a 1400°C, obtidas por microscopia óptica com aumento de 500x, das amostras (A) Z(Cr)0,5; (B) Z(Cr)1, (C) Z(Cr)2 e (D) Z(Cr)3. ....	105
Figura 71: Micrografia da amostra Z(Nb)3 realizada em MEV com detector de elétrons secundários, com aumento de 7500x, juntamente com as respectivas análises químicas qualitativas feitas por EDS na forma de mapeamento de Nb (vermelho), U (verde) e O (azul). ....	106
Figura 72 Micrografia da amostra Z(Nb)3 realizada em MEV com detector de elétrons secundários, com aumento de 8000x (esquerda), juntamente com as análises por EDS.....	107
Figura 73: Micrografia da amostra Z(Cr)3 realizada em MEV com detector de elétrons secundários, com aumento de 7500x, juntamente com as respectivas análises químicas qualitativas feitas por EDS na forma de mapeamento de Cr (verde), U (vermelho) e O (azul). ....	109
Figura 74: Micrografia da amostra Z(Cr)3 realizada em MEV com detector de elétrons secundários, com aumento de 4000x (esquerda), juntamente com as análises por EDS.....	110
Figura 75: Variações das densidades sinterizadas (1760°C, 5 h, H <sub>2</sub> umidificado) e resinterizadas (1708°C, 24 h, H <sub>2</sub> puro) das amostras Z0, Z, Z(Al), Z(Nb) e Z(Cr) em função da adição dos dopantes (%p = µg Metal/g U).....	111
Figura 76: Relação entre a variação de densidade (%) [ $\% = 100 \times (d_{\text{resinterizada}} - d_{\text{sinterizada}}) / DT \text{ UO}_2$ ] e a adição de ADS e dopantes, onde $d_{\text{resinterizada}}$ é o valor da densidade após a resinterização, $d_{\text{sinterizada}}$ após a sinterização e $DT \text{ UO}_2$ é a densidade teórica do UO <sub>2</sub> (10,97 g/cm <sup>3</sup> ).....	112
Figura 77: Relação entre a variação percentual de densidade (%) dos ensaios de resinterização com os tamanhos médios de grãos das pastilhas. ....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Caracterizações químicas do $UO_2$ em pó, as unidades e as metodologias utilizadas.....	51
Tabela 2: Caracterizações físicas do $UO_2$ em pó, as unidades e as metodologias utilizadas.....	51
Tabela 3: Resultados das caracterizações químicas do pó de $UO_2$ e os limites de especificação.....	52
Tabela 4: Resultados das caracterizações físicas do pó de $UO_2$ e os limites de especificação.....	52
Tabela 5: identificações das amostras, bem como seus respectivos teores de ADS e dopante. ....	54
Tabela 6: Valores de N (número de amostras) e $t_{95}$ (distribuição bicaudal T-Student) para as diferentes características avaliadas. ....	61
Tabela 7: Densidade verde das amostras e o percentual em relação à densidade teórica calculada, bem como os valores de densidade teórica de mistura de pós.....	68
Tabela 8: Valores médios de densidade sinterizada e seus respectivos intervalos de confiança. ....	69
Tabela 9: Parâmetros de rede “a” (Å) para as diferentes dopagens. ....	81
Tabela 10: Tamanhos médios de poros das amostras com os respectivos intervalos de confiança dos valores médios.....	82
Tabela 11: Tamanhos médios de grãos das amostras com os respectivos intervalos de confiança dos valores médios.....	92

# 1. Introdução

O desempenho de pastilhas cerâmicas combustíveis de  $\text{UO}_2$  está limitado, principalmente, pela liberação dos gases de fissão (FGR, *fission gas release*) gerados na reação de fissão nuclear do isótopo  $^{235}\text{U}$ . Um combustível que retém mais esses gases na matriz do  $\text{UO}_2$  proporciona uma diminuição da pressão interna da vareta ao final do ciclo de vida do combustível nuclear, melhorando a segurança e as margens operacionais. Outros fatores também são limitantes do desempenho do combustível, tais como as interações química e mecânica entre a pastilha e o revestimento (PCI, *pellet-clad interaction*), geradas pelos produtos de fissão e pela expansão da pastilha durante a operação do reator, respectivamente. Portanto, torna-se necessário produzir um combustível que retenha os gases de fissão e possua maior plasticidade para mitigar esses efeitos nocivos, visando o aumento do rendimento e da segurança operacional em elevadas taxas de queima (*high burn-up*) ( $> 60 \text{ GWd/t U}$ ; gigawatt dia por tonelada de urânio). Esses combustíveis são denominados *combustíveis de alto desempenho*.

Para superar os desafios expostos, pastilhas cerâmicas combustíveis de  $\text{UO}_2$  de alto desempenho, com elevados tamanho médio de grãos ( $\geq 30 \mu\text{m}$ ) [1] e densidade sinterizada ( $\geq 10,53 \text{ g/cm}^3$ ), têm sido estudadas ao longo dos anos [2,3]. Altas expectativas estão sendo depositadas no combustível de  $\text{UO}_2$  dopado com diferentes óxidos [2,4,5], pois estes aditivos potencializam a densificação e o crescimento de grãos através de aumentos difusionais na matriz do  $\text{UO}_2$ . Adicionalmente, a dopagem é uma técnica de fácil aplicação industrial (mistura física dos óxidos) e de baixo custo de implantação (não é necessária a aquisição de equipamentos adicionais).

Diante desse cenário, este estudo teve como principais motivações os âmbitos tecnológico e científico. Tecnológico, pois os resultados obtidos proporcionarão que a Indústrias Nucleares do Brasil S.A. (INB) avance na direção de nacionalização do combustível nuclear, além de adquirir conhecimentos específicos em técnicas e procedimentos para produção de pastilhas cerâmicas combustíveis de  $\text{UO}_2$  de alto desempenho. Científico, pois os materiais utilizados para a produção das pastilhas de  $\text{UO}_2$  na INB, o dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ), processado via rota úmida do TCAU (tricarbonato de amônio e urânio), e o diestearato de alumínio (ADS, lubrificante sólido de compactação), geram um sistema de processamento singular e específico desta empresa. Portanto, contribuições envolvendo este sistema são de grande valia para a INB e para o desenvolvimento científico do setor nuclear brasileiro.

Face ao exposto, o principal objetivo deste trabalho foi produzir pastilhas cerâmicas combustíveis de  $\text{UO}_2$  dopadas com tamanhos médios de grãos na faixa de  $30\ \mu\text{m}$  e densidades sinterizadas de  $10,53\ \text{g/cm}^3$ , o que representa 96 % do valor da densidade teórica (DT) do  $\text{UO}_2$  ( $10,96\ \text{g/cm}^3$ ), visando sempre a aplicação nuclear na Indústrias Nucleares do Brasil S.A (INB). Em busca desses alvos, as pastilhas de  $\text{UO}_2$  foram dopadas com 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p (%p = g metal/g U, com metal = Al, Nb ou Cr) dos óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alumina), de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , nióbia) e de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , crômia). As amostras foram caracterizadas a partir do uso de técnicas de dilatométrica, difração de raios-X (DRX), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), entre outras.

Os resultados mostraram que o objetivo proposto foi alcançado com 0,30 %p de adição de nióbia e 0,10; 0,20 e 0,30 %p de crômia. Sendo assim, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  demonstrou ser o óxido mais promissor para aplicação nuclear na INB nas condições estudadas pois, com os menores teores adicionados, foram obtidos os maiores valores médios de densidades sinterizadas e tamanhos de grãos.

## 2. Revisão da Literatura

### 2.1 Contextualização

#### 2.1.1 A energia nuclear

Os átomos possuem uma grande quantidade de energia armazenada internamente e alguns isótopos de alguns elementos podem se dividir e liberar parte desta energia como calor. No caso do urânio, o isótopo físsil é o  $^{235}\text{U}$ .

Durante a fissão nuclear, dentro do núcleo do reator, o  $^{235}\text{U}$  absorve um nêutron em seu núcleo criando um estado excitado e instável, o isótopo  $^{236}\text{U}$ . Devido à alta instabilidade do núcleo, o  $^{236}\text{U}$  se fissiona em produtos de fissão e libera 2 ou 3 nêutrons. Estes nêutrons continuam fissionando novos núcleos de  $^{235}\text{U}$  e a reação em cadeia autossustentável ocorre. São vários os produtos de fissão sólidos e gasosos, entre eles: criptônio, bário, estrôncio, zircônio, molibdênio, rutênio, xenônio, céσιο, cério, neodímio, nióbio, entre outros [6]. A Figura 1 ilustra um exemplo de reação de fissão nuclear.

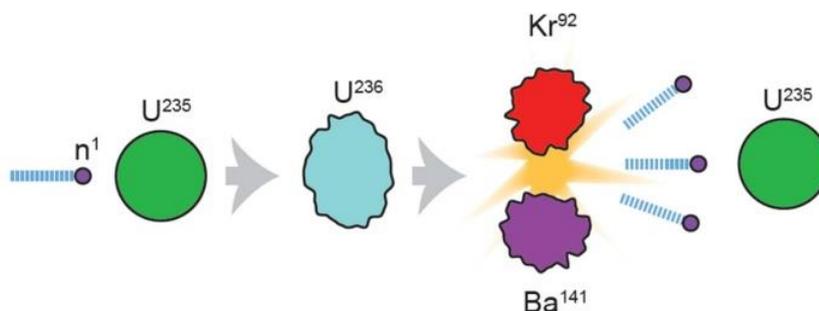


Figura 1: Exemplo de reação de fissão nuclear do isótopo físsil do urânio  $^{235}\text{U}$ . Adaptado de [6].

Através da reação de fissão nuclear do isótopo  $^{235}\text{U}$ , calor é liberado e absorvido pelo circuito primário fechado de água no reator. Este circuito, na tecnologia das usinas de Angra 1 e 2 (~150 bar e ~300°C), vaporiza a água do circuito secundário. Este vapor gerado no circuito secundário é que movimenta as turbinas para gerar a energia elétrica.

### 2.1.2 O ciclo do combustível nuclear

As etapas que fazem parte da cadeia produtiva do combustível nuclear estão inseridas no Ciclo do Combustível Nuclear. No Brasil, a produção do combustível é monopólio da Indústrias Nucleares do Brasil S.A. A Figura 2 apresenta o esquema do fluxo produtivo do ciclo do combustível, desde a etapa de mineração até a geração de energia [7].



Figura 2: Fluxo produtivo das etapas do Ciclo do Combustível Nuclear. Adaptado de [7].

#### 2.1.2.1 Mineração e produção de concentrado

Tudo começa na etapa de mineração, onde o urânio é extraído da natureza na forma de minério bruto com fração mássica (%p) no isótopo físsil, o  $^{235}U$ , de 0,71 %p. Após, ocorre a trituração do minério com posterior lixiviação ácida para extração do concentrado de urânio, mundialmente conhecido como *yellowcake*. Este concentrado de urânio, o diuranato de amônio (DUA)  $[(NH_4)_2U_2O_7]$ , é produzido no Brasil pela INB em sua Unidade de Concentrado de Urânio, implantada no município de Caetité, no

sudoeste da Bahia. Atualmente, esta é a única mina em atividade no país. A unidade situa-se na Província Uranífera de Lagoa Real, onde se encontra uma reserva de 110 mil toneladas distribuídas em 38 depósitos de urânio com alto grau de pureza [7].

#### 2.1.2.2 Conversão

O DUA é transformado em hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ) na segunda etapa do ciclo do combustível, a conversão. Nesta etapa, ocorre a dissolução do diuranato de amônio impuro em ácido nítrico para formação do nitrato de uranilo [ $UO_2(NO_3)_2$ ], que passa por um processo de purificação e posterior precipitação com hidróxido de amônio para obtenção do  $(NH_4)_2U_2O_7$  puro. As etapas seguintes são a calcinação, redução com  $H_2$  para obtenção do  $UO_2$ . Este reage com HF para formar o  $UF_4$  que, por fim, reage com o  $F_2$  para formação do  $UF_6$  natural ( $^{235}U = 0,71\%$ ). Esta etapa do ciclo ainda não é realizada pela INB e necessita de contratação externa para a execução do serviço de conversão [7].

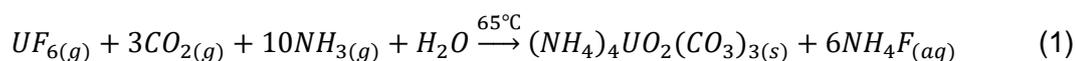
#### 2.1.2.3 Enriquecimento isotópico

Após a obtenção do  $UF_6$  natural é realizada a etapa de enriquecimento isotópico do urânio, na qual o teor de enriquecimento do isótopo físsil  $^{235}U$  é aumentado de 0,71 a 4,95 %p, condição máxima mundialmente permitida para utilização do urânio para fins pacíficos (geração de energia elétrica) [7]. Essa etapa acontece na Fábrica de Combustível Nuclear (FCN) da INB em Resende/RJ, com tecnologia totalmente nacional desenvolvida através da parceria firmada entre o Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A INB ainda não consegue suprir toda a demanda de enriquecimento do urânio para atender os contratos com a Eletronuclear, empresa geradora de energia. Sendo assim, a maior parte do serviço de enriquecimento isotópico é contratada externamente (> 88%).

#### 2.1.2.4 Reconversão

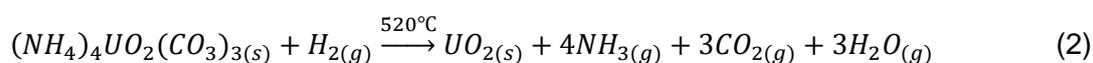
A reconversão é a etapa que utiliza o  $UF_6$  já enriquecido como matéria-prima para produzir o dióxido de urânio ( $UO_2$ ) em pó. Esta etapa é realizada em sua totalidade na INB-Resende, na denominada FCN-Reconversão. A rota industrial de produção é a via tricarbonato de amônio e uranilo [TCAU;  $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ ], na qual é realizada a hidrólise básica do  $UF_6$  com posterior redução do TCAU a  $UO_2$  em atmosfera redutora

de H<sub>2</sub> [8]. Esses processamentos estão descritos nas reações químicas globais balanceadas (1) e (2).



A reação (1) ocorre em fase aquosa através da alimentação dos reagentes em fase gasosa no reator, através de caixa de mistura e bico injetor de gases. A reação exotérmica é controlada entre 64 – 66°C e se processa em pH na faixa de 8,3 – 8,9, em sistema de bateladas nominais de 185 kg UF<sub>6</sub>. Após o término, a suspensão é resfriada até 22°C e transferida para um filtro rotativo a vácuo para separação do TCAU sólido da solução residual. Posteriormente, a massa de TCAU no filtro é lavada com solução de carbonato de amônio para remoção do excesso de flúor, seguido de lavagem com metanol para remoção do excesso de umidade. A secagem final é realizada com ar de processo aquecido (~60°C).

O pó de TCAU seco é reduzido a UO<sub>2</sub> em atmosfera redutora de H<sub>2</sub> em reator em leito fluidizado, conforme equação global balanceada (2):



A última etapa da produção do dióxido de urânio é a passivação, necessária devido à característica pirofórica do UO<sub>2</sub>. O processo é realizado em atmosfera oxidante (ar de processo), também em reator em leito fluidizado, e possui refrigeração para controle da temperatura da reação na faixa de 80 – 85°C. Ao final, o pó adquire hiperestequiometria e é representado por UO<sub>2+x</sub>, com x = 0,08 – 0,30. Para fins práticos, de agora em diante neste documento, o UO<sub>2+x</sub> será representado apenas como UO<sub>2</sub>, estando implícito que o processo industrial da INB produz o pó hiperestequiométrico para manuseio em condição segura.

#### 2.1.2.5 Fabricação de pastilhas de UO<sub>2</sub>

A etapa seguinte é a produção das pastilhas cerâmicas combustíveis de UO<sub>2</sub>, também realizada na INB em Resende (FCN Pastilhas) [9], conforme fluxograma de processo simplificado apresentado na Figura 3.

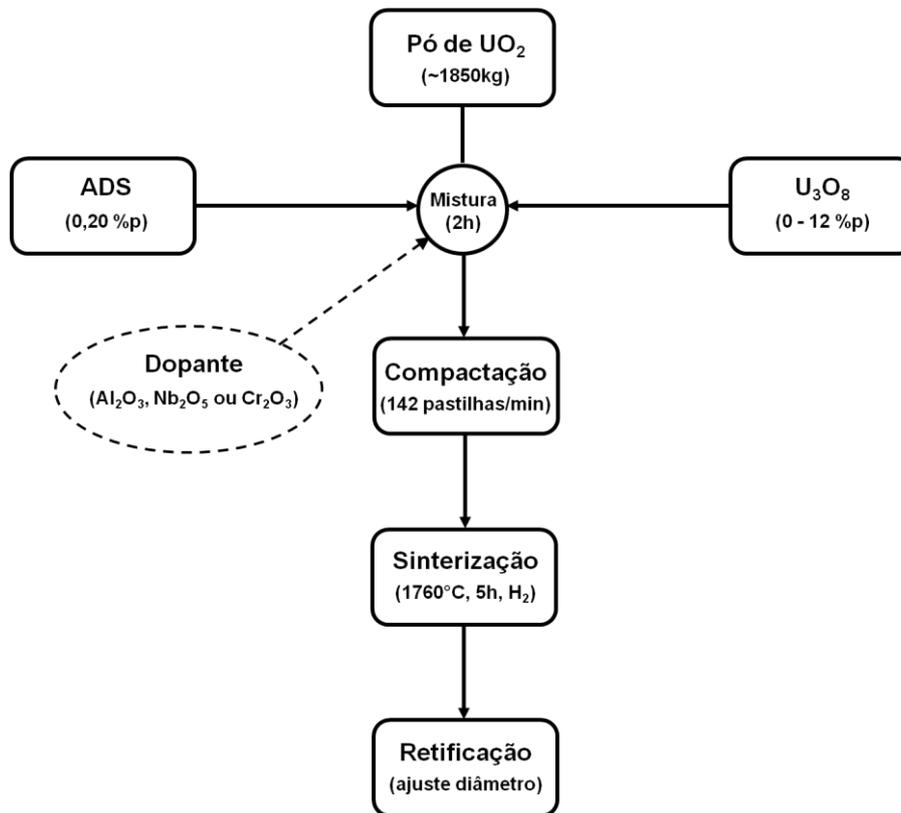


Figura 3: Fluxograma de processo simplificado da FCN-Pastilhas, apresentando em destaque a etapa ainda não executada em escala industrial: a dopagem.

Aproximadamente 1850 kg de pó de  $\text{UO}_2$  são homogeneizados por 120 min com 0,20 %p de diestearato de alumínio (ADS), lubrificante sólido usado na compactação, e material reciclado (0 – 12 %p de  $\text{U}_3\text{O}_8$ <sup>1</sup>), formando um lote de produção padrão da INB. O processo de dopagem está inserido exatamente nessa etapa do processamento do combustível nuclear, no qual é adicionado o aditivo químico (dopante) à mistura de pós com posterior homogeneização de todo o material. A INB ainda não executa essa operação em escala industrial.

Após a formação do lote padrão na INB, ocorre a compactação da mistura de pós em pastilhas verdes através de prensa rotativa, com capacidade nominal de produção de 142 pastilhas/min e pressão de compactação aproximada de 400 MPa. Os corpos verdes, com densidades em torno de 5,65 – 5,80 g/cm<sup>3</sup> (51,50 – 52,87 %DT), não possuem resistência mecânica suficiente para uso como combustível nuclear e, portanto, precisam ser sinterizados.

<sup>1</sup>  $\text{U}_3\text{O}_8$ : material reciclado oriundo da oxidação de pastilhas de  $\text{UO}_2$  defeituosas/fora do especificado a 380°C, por 17 h em atmosfera oxidante (ar de processo). Processo da INB.

A sinterização das pastilhas em escala industrial geralmente ocorre em atmosfera redutora de  $H_2$  [2-4] com certo potencial de oxigênio ( $\mu$ ) disponível (kJ/mol  $O_2$ ), representado por  $\mu = R.T.\ln P_{O_2}$ ; com  $R$  = constante universal dos gases,  $T$  = temperatura absoluta e  $P_{O_2}$  = pressão parcial do  $O_2$  [10]. Este potencial pode ser gerado de duas maneiras principais, a saber:

i) através da passagem da corrente gasosa de hidrogênio através de um banho hidrostático mantido a uma temperatura constante, denominado umidificador de  $H_2$  [11]. Neste sistema, a corrente gasosa de hidrogênio fica saturado com o vapor d'água ( $H_2O/H_2$ ) e é, então, alimentada no forno de sinterização com um determinado ponto de orvalho. Nas elevadas temperaturas de sinterização, a água se dissocia a  $H_2$  e a  $O_2$ , conferindo o potencial de oxigênio da atmosfera.

Os fornos de sinterização da INB possuem umidificadores de  $H_2$ , com corrente gasosa de alimentação de  $H_2O/H_2$  com ponto de orvalho de aproximadamente  $-30^\circ C$ . Dentre as formas mais comuns de se apresentarem as condições das atmosferas de sinterização nos artigos científicos, as abordagens aproximadas para a condição da INB, para critérios futuros de comparação, são:

- Potencial de oxigênio  $\cong -515$  kJ/mol  $O_2$  ( $1760^\circ C$ ) [11];
- $H_2O/H_2 \cong 5 \times 10^{-4}$  [11] =  $H_2$  + 0,05 %v de  $H_2O$  [10];
- $P_{O_2} \cong 10^{-19}$  atm [10].

ii) utilizando  $CO_2$  gasoso juntamente com o  $H_2$  ( $CO_2/H_2$ ). Nesta condição, a corrente de alimentação é identificada em função do percentual em volume de  $CO_2$  ( $Y$ ), ou seja,  $H_2$  +  $Y$  %v de  $CO_2$  (ou  $CO_2/H_2 = Y \times 10^{-2}$ ). O valor de "Y" é conhecido da alimentação e o potencial de oxigênio é obtido computacionalmente, tendo como base a termodinâmica da mistura  $CO_2/H_2$  na temperatura de sinterização [12].

Na INB, os lotes de produção compactados e sinterizados nas condições supracitadas possuem valores referentes às densidades sinterizadas das pastilhas na faixa de  $10,40 - 10,50$  g/cm<sup>3</sup> (94,80 – 95,72 %DT), tamanhos médios de poros entre  $1,5 - 2,5$   $\mu m$  e tamanhos médios de grãos de 9 a 12  $\mu m$ .

As pastilhas de  $UO_2$  também podem ser sinterizadas em atmosferas oxidativas, utilizando o  $CO_2$  em substituição ao  $H_2$  [13]. Mas, em escala industrial, o que é amplamente aplicado é atmosfera redutora de  $H_2$  com certo potencial de oxigênio [2-4].

Na última etapa de processamento das pastilhas, as cerâmicas sinterizadas são usinadas no diâmetro (retificação) para posterior envio ao setor de enchimento de varetas e montagem do elemento combustível, também na FCN-Resende.

#### 2.1.2.6 *Fabricação de elemento combustível*

A fabricação do elemento combustível é a última etapa realizada na FCN-Resende. As pastilhas são inseridas em varetas fabricadas da liga comercial Zircaloy, as quais são estruturadas por grades espaçadoras. As usinas de Angra 1 e Angra 2 são abastecidas por dois combustíveis diferentes: o americano, com tecnologia da Westinghouse e o alemão, com tecnologia Areva NP, com aproximadamente 4 e 5 m de comprimento, respectivamente [7]. A Figura 4 ilustra o elemento combustível final do projeto da usina de Angra 2 em escala real (à esquerda), e em destaque a parte inferior do combustível, o bocal (à direita). Podem ser observadas as varetas combustíveis, os bocais superiores e inferiores e as grades espaçadoras.



Figura 4: Elemento combustível final do projeto Angra 2 em escala real (à esquerda) e em destaque a parte inferior (à direita).

### 2.1.2.7 Geração e energia

A última etapa do Ciclo do Combustível é a geração de energia elétrica, que ocorre na Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto, a Eletronuclear. A empresa opera as usinas Angra 1 - com capacidade para geração de 657 megawatts elétricos, e Angra 2 - de 1350 megawatts elétricos, ambos os reatores do tipo PWR (reator de água pressurizada). A usina de Angra 1 utiliza 121 elementos combustíveis com 4 metros de comprimento, cada um contendo 235 varetas. Em Angra 2, são utilizados 193 elementos combustíveis com 5 metros de comprimento, cada um com 236 varetas. Um elemento combustível permanece no reator durante três ciclos, ou seja, aproximadamente três anos. Após este período eles são armazenados dentro das usinas, nas piscinas de combustíveis usados [7].

O Ciclo do Combustível apresentado na Figura 2 é denominado ciclo aberto, pois não reprocessa os combustíveis retirados do reator (“queimados”), ricos em plutônio. Países como França e Japão, por exemplo, possuem tecnologia instalada e executam o reprocessamento em escala industrial. Nesta etapa, o plutônio oriundo das reações de fissão nuclear durante a operação do combustível é recuperado e, juntamente com o urânio empobrecido ( $^{235}\text{U} < 0,30\%$ ) oriundo da etapa de enriquecimento isotópico, forma o óxido misto (MOX – *mixed oxide*) do tipo  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  e retorna ao processamento de fabricação do combustível normalmente [14].

### 2.1.3 Pastilhas cerâmicas combustíveis de $\text{UO}_2$ dopadas

O desempenho de pastilhas cerâmicas combustíveis em reatores a água leve (LWR) está limitado, principalmente, pelo comportamento dos gases de fissão liberados durante a operação do combustível. O acúmulo desses gases no interior da vareta combustível acarreta o aumento na sua pressão interna e, conseqüentemente, impossibilita a operação do combustível por períodos mais longos (> 13 meses).

Uma alternativa para minimizar a liberação dos gases de fissão, muito mais significativo em operações em altas taxas de queima (*high burn-up*), superiores a 60 GWd/t U (gigawatt dia por tonelada de urânio), consiste na modificação da microestrutura inicial do combustível durante o seu processo de fabricação para promover o crescimento dos grãos durante a etapa de sinterização. Tal modificação afeta os fenômenos de difusão dos gases de fissão no interior das pastilhas durante a operação do reator, levando a um aumento da retenção desses gases no interior dos grãos da cerâmica [1].

Após a descoberta da influência do tamanho médio de grãos na retenção dos gases de fissão no início da década de 70 [1], pesquisadores iniciaram estudos visando a produção de pastilhas cerâmicas combustíveis de  $\text{UO}_2$  com tamanhos médios de grãos elevados ( $\geq 30 \mu\text{m}$ ). Este efeito pode ser alcançado de diversas maneiras, dentre elas: aumentando a temperatura e o tempo de sinterização [15], realizando tratamento térmico de rejeitos de produção das pastilhas de  $\text{UO}_2$  ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) [16], alterando a atmosfera de sinterização [10], ou utilizando a técnica de dopagem [3]. Todas as três primeiras opções acarretam em custos e tempos de processamentos elevados, quando aplicados em escala industrial. Sendo assim, a técnica de dopagem tem se mostrado muito promissora para se alcançar o objetivo, pois: i) possui fácil aplicação industrial, através de mistura a seco do óxido aditivo ou dopante ao dióxido de urânio antes da etapa de compactação dos corpos verdes; ii) baixo custo de implementação; e iii) metodologia consagrada e já utilizada por grandes empresas do setor nuclear como a KNF (*Korean Nuclear Fuel*) [4], a Westinghouse [2] e a Areva NP[3].

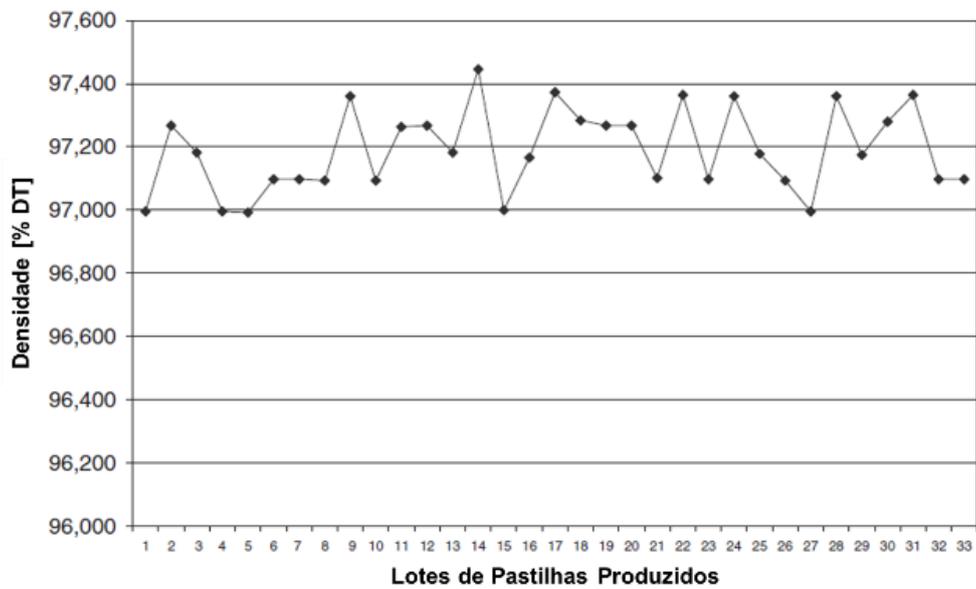
Diferentes óxidos metálicos têm sido utilizados como dopantes para a produção de pastilhas cerâmicas combustível de  $\text{UO}_2$  de alto desempenho (*high burn-up*). Os julgados como sendo os principais e, portanto, objetos de estudo, são: a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e a crômia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

## 2.2 Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{UO}_2$

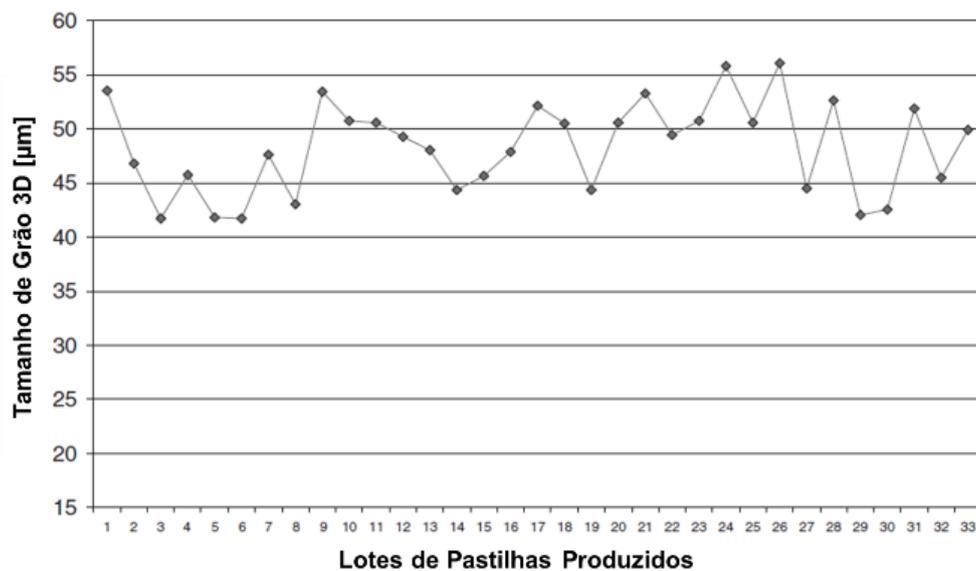
A aplicação da alumina consiste em algumas poucas publicações como dopante individual [4, 17] e como codopante [2, 18]. Mesmo assim, esses estudos possuem um elevado impacto em aplicações industriais.

No final da década de 90, KASSHIBE e UNE [17] estudaram o efeito da adição de 0,076 %p de alumina na liberação difusional do gás xenônio ( $^{133}\text{Xe}$ ), um dos produtos gasosos de fissão. Os valores de densidade sinterizada e tamanho médio de grãos obtidos foram  $10,75 \text{ g/cm}^3$ , o que representa 98,10% da densidade teórica (DT) do  $\text{UO}_2$  puro ( $\text{DT} = 10,97 \text{ g/cm}^3$ ) e  $30 \mu\text{m}$ , respectivamente. Mesmo obtendo elevado tamanho de grão, não houve diferença na retenção do xenônio entre os experimentos utilizando pastilha dopada e não dopada. Os resultados não foram satisfatórios pois, naquela época, utilizaram uma taxa de queima do combustível muito baixa ( $0,004 \text{ GWd/t U}$ ). O efeito de retenção dos gases fica mais significativo quando se utiliza uma taxa de queima mais elevada.

Quase uma década depois, pesquisadores da Westinghouse utilizam a alumina como codopante à crômia em seu combustível [2]. No estudo, os suecos produziram pastilhas dopadas com 1000 ppm de crômia e 200 ppm de alumina. A estabilidade do processo produtivo das pastilhas dopadas (projeto “ADOPT”: *Advanced Doped Pellet Technology*) foi verificada através dos resultados de densidades sinterizadas e tamanhos médios de grãos para diferentes lotes de fabricação em escala industrial, conforme pode ser visto na Figura 5 (A) e (B), respectivamente.



(A) Densidades Sinterizadas



(B) Tamanhos de Grãos

Figura 5: Estabilidade do processo produtivo das pastilhas ADOPT em relação a (A) densidades sinterizadas e (B) tamanhos de grãos. Adaptado de [2].

As adições dos óxidos influenciaram na densificação e no crescimento de grãos das pastilhas durante a sinterização. Para a densidade, os valores obtidos foram aproximadamente 97,0 – 97,5% DT para as pastilhas dopadas e 96,0 %DT para o combustível padrão. Os tamanhos de grãos  $3D^2$  obtidos foram 40 – 55 e 10 – 12  $\mu\text{m}$  para as pastilhas dopadas e não dopadas, respectivamente. Com essas margens, constataram que a temperatura de sinterização pôde ser reduzida e ainda obter valores consideravelmente altos de densidade e tamanho médio de grãos. Fato este de extrema importância para a aplicação nuclear, pois implica em redução de custos de produção.

Os autores também realizaram testes de irradiação dos combustíveis dopados em reatores comerciais LWR com taxa de queima de 40 GWd/t U. Os resultados mostraram que os elevados tamanhos de grãos das pastilhas ADOPT possibilitaram o aumento da retenção dos gases de fissão, quando comparado às pastilhas padrão. Existem dois efeitos que competem entre si: primeiro, o aumento do tamanho dos grãos cria um maior caminho difusional para os produtos de fissão precipitados dentro dos grãos. Segundo, como resultado da adição do dopante, a difusão do gás é aumentada, sendo negativo para o comportamento de retenção dos gases. O balanço líquido é positivo, pois o primeiro efeito é mais significativo que o segundo. Os resultados mostraram que houve retenção dos gases de fissão de 30 a 50 % a mais nas pastilhas dopadas.

Poucos anos depois, KANG *et al.* [18] também estudaram a dopagem dupla. Neste estudo em questão, eles avaliaram a adição da mistura óxida magnésia-alumina ( $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ) no crescimento de grãos e na deformação das pastilhas combustíveis em ensaios de compressão em altas temperaturas. Quanto maiores foram os teores de dopantes adicionados, maiores foram os valores dos tamanhos de grãos (máximo 51  $\mu\text{m}$ ) e maior foi a deformação da pastilha. Esta última condição é essencial para o aumento das margens operacionais relacionadas às falhas geradas pelas tensões oriundas da interação entre pastilha e revestimento (PCI, *pellet-clad interaction*), durante a expansão sofrida pela cerâmica quando irradiada no reator [19].

Aproximadamente um ano após o estudo de KANG *et al.* [18], LEE *et al.* [4] publicaram os resultados obtidos da adição de 30 ppm de alumina ao combustível de  $\text{UO}_2$  padrão. Este trabalho aborda, principalmente, os estudos do instituto de pesquisa coreano KAERI (*Korea Atomic Energy Research Institute*) e o desenvolvimento do processo de qualificação da planta industrial da KNF. Por esse motivo, é um artigo de extrema importância para se conhecer os requisitos das especificações de produto e os

---

<sup>2</sup> Tamanho de grão 3D: definido como o valor obtido pelo intercepto linear corrigido por um fator 1,5.

testes necessários para qualificar as pastilhas dopadas com alumina para aplicação industrial.

Os resultados de densidade sinterizada e tamanho de grãos para as pastilhas dopadas foram 95,7 %DT e 15 – 18  $\mu\text{m}$ , contra 95,8 %DT e 7 – 8  $\mu\text{m}$  para as não dopadas. Adicionalmente, os autores analisaram as propriedades térmicas das pastilhas e os resultados mostraram que a capacidade térmica, a condutividade térmica, a expansão térmica linear, a temperatura de fusão e a difusividade térmica das pastilhas dopadas apresentaram comportamentos muito similares aos das pastilhas padrão. Portanto, o combustível dopado pôde ser utilizado pela KNF em escala industrial.

Analisando a bibliografia apresentada para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ , conclui-se que o óxido de alumínio promove o crescimento dos grãos do combustível cerâmico de  $\text{UO}_2$  sinterizado, quer seja em dopagem simples ou como codopante. Os valores máximos aproximados obtidos para dopagem simples foram 30  $\mu\text{m}$  [17] e 18  $\mu\text{m}$  [4]. Já como codopantes, os valores foram mais expressivos: 55  $\mu\text{m}$  [2] e 51  $\mu\text{m}$  [18]. Este fato se deve principalmente ao efeito majoritário dos outros óxidos, mas com a contribuição da alumina nos mecanismos difusionais. Os valores obtidos de densidade sinterizada também foram aumentados em função da adição do dopante. Sendo assim, a dopagem com alumina exerce um impacto positivo na microestrutura das pastilhas cerâmicas combustíveis de  $\text{UO}_2$  para aplicação nuclear como combustíveis de alto desempenho.

### **2.3 Sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UO}_2$**

No início da década de 70, logo após a publicação da influência positiva de tamanhos médios de grãos elevados na retenção dos gases de fissão [1], se iniciaram estudos utilizando o óxido de nióbio (V) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) como aditivo ao pó de  $\text{UO}_2$  na etapa de sinterização [20]. Devido às diferentes influências existentes no processo de produção de pastilhas de  $\text{UO}_2$  dopadas como, por exemplo: a sinterabilidade do pó de  $\text{UO}_2$ , a quantidade de dopante adicionada, as temperaturas e tempos de sinterização, a atmosfera de sinterização, etc., ainda existem pesquisas recentes abordando o sistema nióbia- $\text{UO}_2$  [21], mesmo após mais de quatro décadas dos estudos iniciais [20].

Um dos precursores a utilizar a nióbia como dopante foi KILLEEN [20]. Em seu estudo, o autor avaliou o impacto da adição de 0,1 e 1,0 %mol de nióbia ao pó de  $\text{UO}_2$  no tamanho de grãos das pastilhas dopadas e na liberação de gases de fissão (Kr e Xe). A adição de 0,1 %mol de nióbia não gerou incremento no tamanho de grão (7  $\mu\text{m}$ ),

mas reduziu o valor da densidade sinterizada de 97,3 (não dopada) para 96,7 %DT. Já com a adição de 1,0 %mol, o tamanho de grão foi aumentado de 7 para 28  $\mu\text{m}$  e a densidade foi reduzida de 97,3 para 93,2 %DT. Devido à baixa liberação de gases de fissão na condição experimental proposta, não foi possível observar nenhuma correlação entre os resultados e os tamanhos de grãos das pastilhas. O mesmo autor avaliou a influência da adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na condutividade elétrica do  $\text{UO}_2$  [22].

A questão levantada no início da década de 80 por ASSMANN *et al.* [23] ainda repercute até hoje: “Dopagem do  $\text{UO}_2$  com nióbia – benéfica ou não?”. Para tentar responder à questão, os autores propuseram uma série de experimentos. Adicionaram 0,3 e 0,5 %p do aditivo ao pó de  $\text{UO}_2$  seguido de homogeneização, compactação e sinterização em diferentes atmosferas (oxidativa e redutora). O tamanho de grão variou em função da quantidade de nióbia adicionada e da pressão parcial de oxigênio da atmosfera de sinterização. Quanto maior o percentual de dopante na atmosfera redutora, maior o tamanho de grão e a densidade sinterizada, com valores máximos obtidos de 50  $\mu\text{m}$  e 10,75  $\text{g/cm}^3$ , respectivamente. Na atmosfera oxidante os valores obtidos foram inferiores, 15  $\mu\text{m}$  e 10,30  $\text{g/cm}^3$ . A estrutura de poros obtida foi homogênea e predominantemente esférica, apresentando distribuição de tamanhos monomodal com maior fração na faixa de 0,5 – 2,0  $\mu\text{m}$ . Na visão geral dos autores, a utilização da nióbia como dopante é benéfica.

Dois anos após, RADFORD e POPE [24] também avaliaram o sistema de dopagem com nióbia. Neste trabalho, os autores focaram na influência do nióbio (0,05; 0,15; 0,25 e 0,50 %mol) no tamanho de grão e na distribuição do tamanho de poros. As pastilhas verdes foram compactadas com densidade de 5,8  $\text{g/cm}^3$  e sinterizadas isotermicamente por uma hora a 925, 1025, 1200, 1350, 1550, 1680 e 1780°C em atmosfera de  $\text{H}_2$  com ponto de orvalho de 25°C. Para cada incremento de temperatura, as densidades das pastilhas sinterizadas foram obtidas de forma geométrica (< 1350°C) e pelo método da imersão ( $\geq$  1350°C). Em todos os casos, os valores foram representados em termo do percentual da densidade teórica do  $\text{UO}_2$  (10,96  $\text{g/cm}^3$ ). Após a sinterização completa das pastilhas, uma amostra de cada composição foi preparada metalograficamente para contagem de poros e grãos, através do método do intercepto linear [25].

Os autores avaliaram a cinética de sinterização das pastilhas dopadas com nióbio, em diferentes faixas de temperatura, até 1780°C. Na Figura 6 constam os resultados obtidos para (A) pastilhas dopadas e (B) pastilhas padrão.

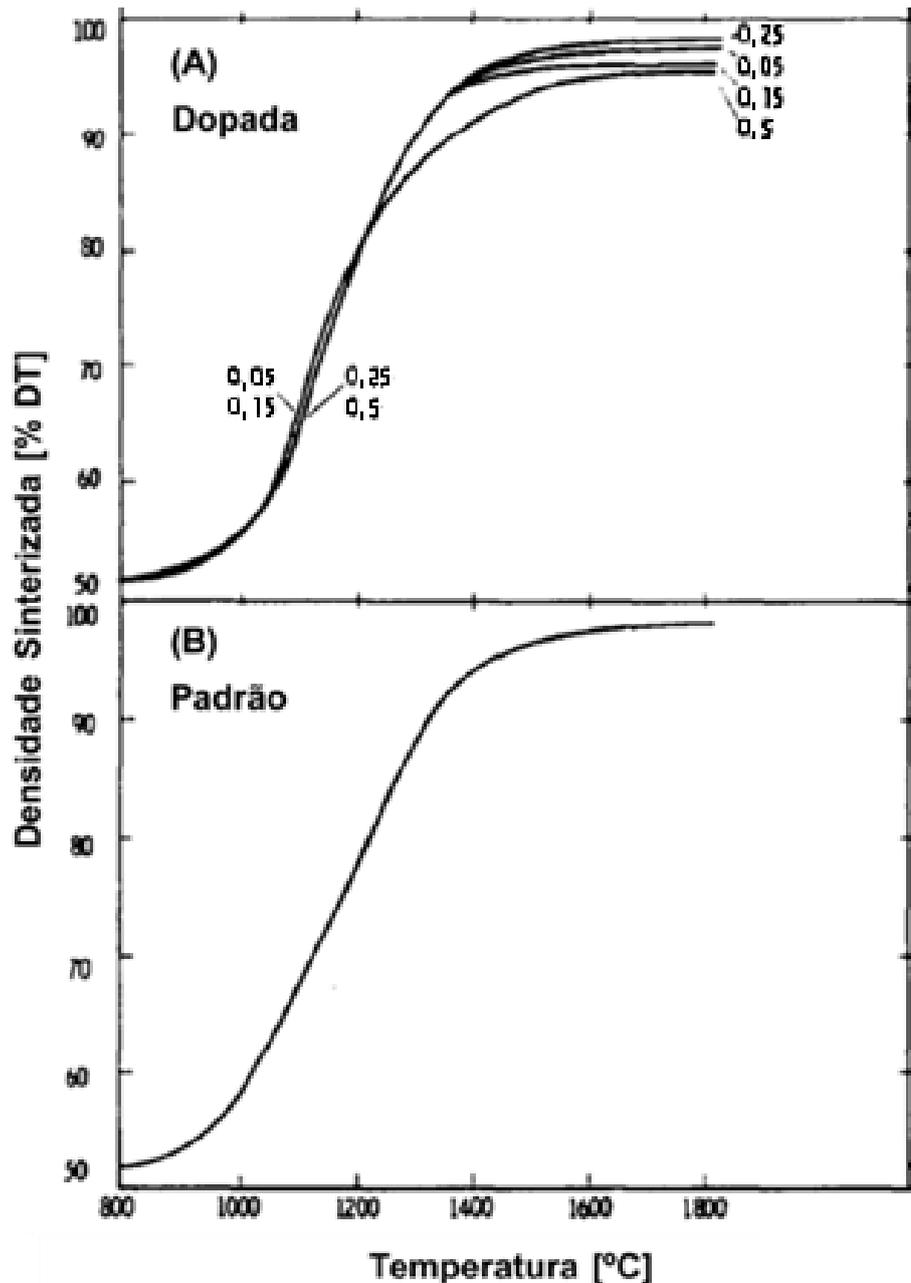


Figura 6: Cinética de sinterização das (A) pastilhas dopadas com nióbia e da (B) pastilha de  $UO_2$  padrão. Adaptado de [24].

Como pode ser visto, houve pouca densificação abaixo de 900°C e a maior parte do processo ocorreu entre 1000 e 1400°C, faixa na qual ocorreu o aumento na densidade de 58,0 para 94,0 %DT. Para valores de temperatura superiores a 1400°C, a densificação foi menos sensível à variação de temperatura. Os valores individuais obtidos ao final da sinterização (1780°C) foram 97,61; 94,03; 98,08 e 95,14 %DT, para as adições de 0,05; 0,15; 0,25 e 0,50 %mol de Nb, respectivamente. Segundo os autores, o aditivo não impactou tanto no aumento da densidade final em si, mas na

redução da temperatura na qual a densidade máxima é atingida. O dopante produziu um bloqueio inicial na sinterização em temperaturas inferiores a 1200°C, seguido de um aumento na densidade em temperaturas intermediárias (1200 – 1400°C), quando aparentemente, segundo os autores, se forma a solução sólida e há o aumento da difusividade do urânio.

A estrutura de grãos das pastilhas produzidas foi praticamente equiaxial com valor médio da pastilha padrão igual a 7,9  $\mu\text{m}$ . Devido à elevada densidade sinterizada, a porosidade total foi baixa, com maioria dos poros sendo inferiores a 2  $\mu\text{m}$  e localizados, geralmente e aleatoriamente, no interior dos grãos com alguns poros largos nos contornos de grãos. O pico na distribuição de tamanho de poros ocorreu em, aproximadamente, 0,7  $\mu\text{m}$ . Muitos poros grandes (> 20  $\mu\text{m}$ ) foram vistos para a dopagem com 0,5 %mol de Nb, mas sem a presença de uma segunda fase em nenhuma das amostras.

No que diz respeito ao tamanho de grãos, os resultados obtidos foram 20,1; 21,4; 17,7 e 50,5  $\mu\text{m}$  para adições de nióbio de 0,05; 0,15; 0,25 e 0,5 %mol, respectivamente. Com 0,5 %mol Nb, houve um incremento considerável no tamanho de grão, o que oferece benefícios substanciais em termos dos requerimentos de desempenho do combustível em operação. Tal característica aumenta o caminho total percorrido pelos gases de fissão no interior dos grãos até uma superfície livre (poros e exterior da pastilha) ou um contorno de grão, aumentando a retenção desses gases na pastilha.

Como o  $\text{UO}_2$  inicial é hiperestequiométrico, a atmosfera de sinterização é redutora e, segundo os autores, também pode ocorrer a redução do nióbio para estados de valência menores (i.e.  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$ , etc., raio iônico < 1 Å), o aumento da difusividade do urânio poderia ser explicado somente se o  $\text{Nb}^{5+}$  substituísse o  $\text{U}^{4+}$  na rede e/ou se os íons reduzidos  $\text{Nb}^{n+}$  ( $n \leq 4$ ) entrassem nos interstícios da rede cristalina do  $\text{UO}_2$  [24].

Quase uma década após a publicação desses resultados, SONG *et al.* [13] estudaram os efeitos da adição de 0,5 %p de nióbia na densificação e no crescimento de grão em atmosferas variando da oxidante para a redutora, e vice-versa. As amostras foram compactadas com densidade verde de 5,30 g/cm<sup>3</sup> e sinterizadas a 1700°C por 1 h em atmosfera de  $\text{H}_2$ , bem como a 1300°C também por 1 h, só que em atmosfera de  $\text{CO}_2$ . Das pastilhas sinterizadas, mais dois grupos foram gerados após tratamento térmico por 4 e 40 h nas mesmas atmosferas, gerando quatro condições no total. A Figura 7 apresenta os resultados das variações dos tamanhos de grãos em função da atmosfera e do tempo de sinterização. O valor para a pastilha não dopada, após a sinterização e antes do tratamento térmico, foi de ~5  $\mu\text{m}$ .

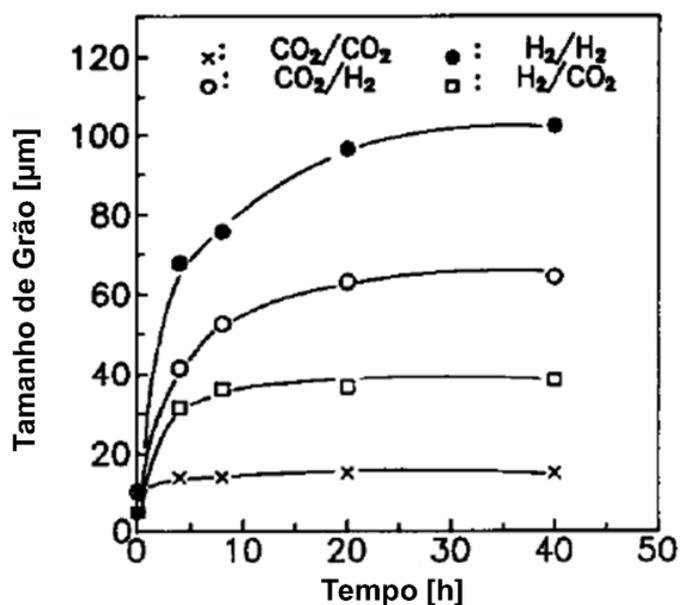


Figura 7: Tamanhos de grãos das pastilhas dopadas com nióbia em função do tempo para várias condições de sinterização. Adaptado de [13].

A condição H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (sinterização e tratamento térmico em atmosfera de H<sub>2</sub>) proporcionou os maiores valores de tamanhos de grãos, enquanto que a CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (sinterizada e tratamento térmico em atmosfera de CO<sub>2</sub>) os menores. Praticamente não houve crescimento de grãos com o tempo nas condições de CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Segundo o exposto, a atmosfera redutora favorece o crescimento de grãos das pastilhas dopadas com nióbia. Esse crescimento, segundo SONG *et al.* [13], está relacionado com a forma do nióbio em atmosfera redutora, o Nb<sup>4+</sup>. Quando esses cátions entram na rede do UO<sub>2</sub> intersticialmente, vacâncias de urânio podem ser formadas para manter a neutralidade elétrica e, conseqüentemente, promovem o crescimento de grão.

Dois anos após os estudos de SONG *et al.* [13], HARADA [26] estudou o efeito individual dos aditivos Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NbO<sub>2</sub> (0,1 – 1,0 %p) no comportamento de sinterização de pó de UO<sub>2</sub> em função da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização. As misturas homogêneas dos pós foram compactadas e sinterizadas utilizando taxa de aquecimento de 300°C/min até temperaturas entre 1200°C e 1750°C, por períodos entre 1 e 20 h em atmosferas com controle da pressão parcial de oxigênio pelo ponto de orvalho da corrente gasosa H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, ou por ajustes dos fluxos gasosos de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Para determinar a solubilidade da nióbia no dióxido de urânio, o autor avaliou a variação do parâmetro de rede “a” do UO<sub>2</sub> em função da temperatura de sinterização,

para a amostra dopada com 0,3 %p de nióbia e sinterizadas em 5 h em atmosfera redutora de sinterização (ponto de orvalho entre 5 e 10°C;  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1 \times 10^{-2}$ ). A Figura 8 reporta os resultados obtidos.

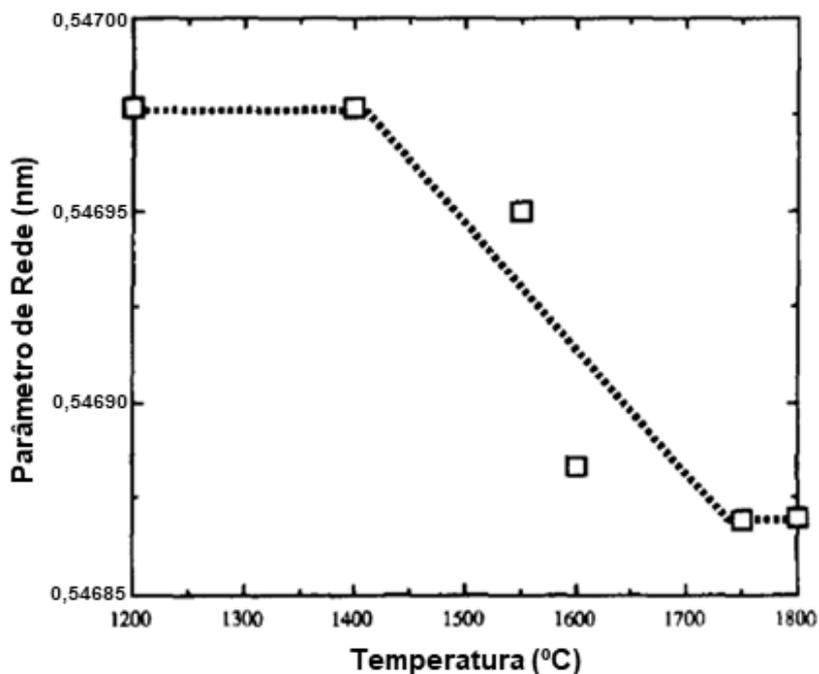


Figura 8: Variação do parâmetro de rede com a temperatura de sinterização das pastilhas dopadas com 0,3 %p de  $Nb_2O_5$ , sinterizadas por 5 h em atmosfera de hidrogênio umidificado com ponto de orvalho entre 5 e 10°C. Adaptado de [26].

Segundo avaliado pelo autor, a formação de solução sólida parece ocorrer acima de 1400°C, ponto a partir do qual se inicia a ligeira retração da célula unitária em função da inserção dos átomos de nióbio na rede cristalina do  $UO_2$ . Acima de 1700°C, aparentemente houve completa solubilização do dopante devido à constância do parâmetro de rede. O autor também analisou a influência da adição da nióbia em si no parâmetro “a”, em sinterização acima de 1700°C com a mesma atmosfera de hidrogênio umidificado. Os resultados são apresentados na Figura 9.

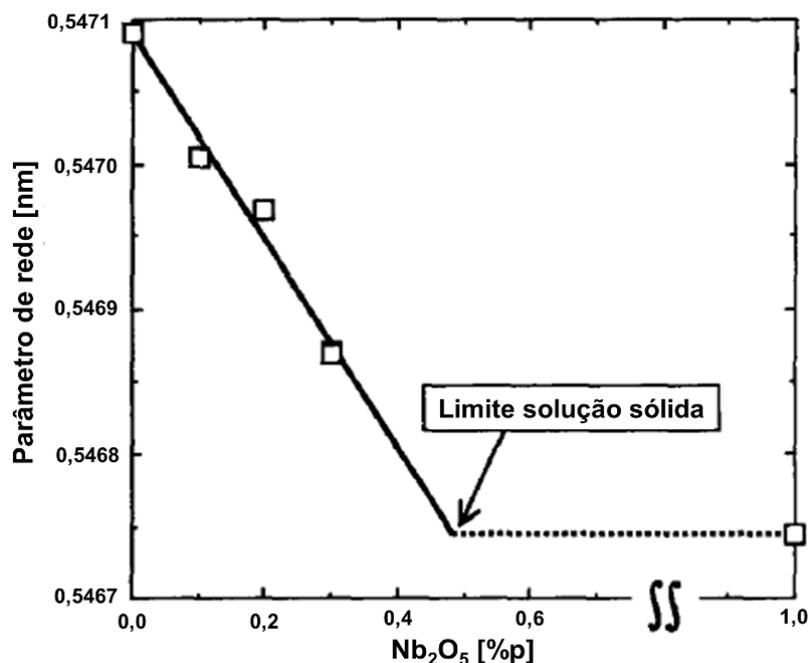


Figura 9: Relação do parâmetro de rede com a composição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para as pastilhas dopadas sinterizadas em atmosfera de H<sub>2</sub> umidificado acima de 1700°C. Adaptado de [26].

O limite de formação da solução sólida da nióbia em UO<sub>2</sub> foi alcançado em teor em torno de 0,5 %p de aditivo. Houve precipitação de óxido de nióbio nos contornos de grãos e/ou em poros ao longo dos contornos de grãos com 1 %p de nióbia adicionada e sinterização a 1750°C com atmosfera de hidrogênio úmido. Essa solubilidade é controversa na literatura e sofre muita influência dos parâmetros tempo, temperatura e atmosfera de sinterização, bem como da homogeneidade das misturas UO<sub>2</sub> e dopantes [22, 23, 27].

Para avaliar o crescimento de grãos, HARADA [26] também preparou pastilhas não dopadas, dopadas com 0,1 e 0,3 %p de nióbia e as sinterizou a 1700°C em hidrogênio úmido, conforme apresentado na Figura 10. Quando utilizaram o NbO<sub>2</sub> como dopante, em substituição à nióbia, não houve diferenças significativas dos resultados.

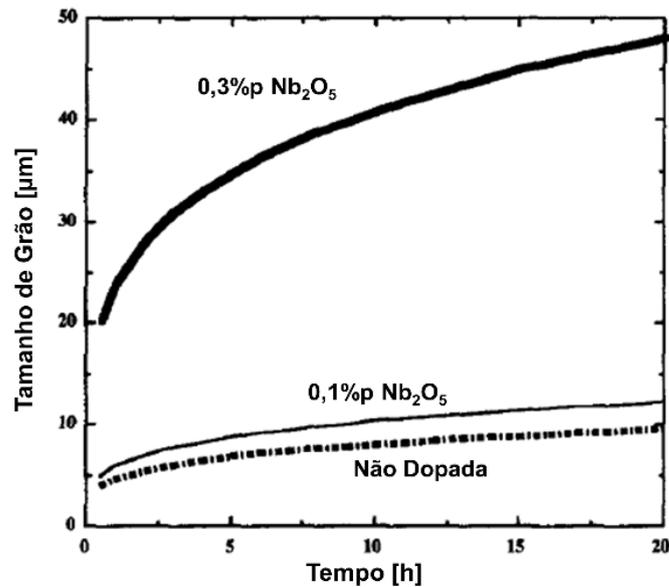


Figura 10: Crescimento de grão com o tempo das pastilhas não dopadas, dopadas com 0,1 e 0,3 %p de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sinterizadas em atmosfera de H<sub>2</sub> úmido a 1700°C. Adaptado de [26].

Na atmosfera de sinterização convencional do teste (H<sub>2</sub> umidificado), o crescimento de grão foi aumentado pela dopagem com 0,3 %p de nióbia e obteve valor de 30 µm com apenas 3 h de sinterização, sendo adequado para aplicação como combustível de alta queima. Ao variar o potencial de oxigênio da atmosfera de sinterização, com utilização de 0,3 %p de nióbia e sinterização a 1400°C por 5 h, o autor obteve os resultados apresentados na Figura 11.

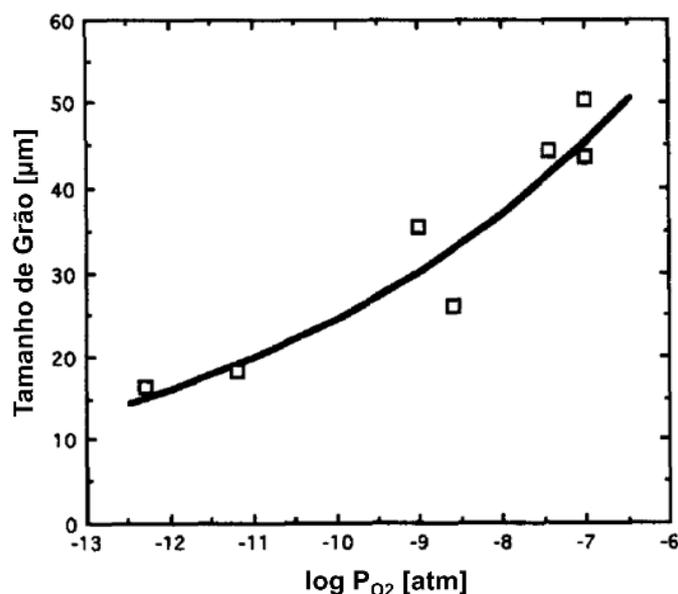


Figura 11: Crescimento de grão das pastilhas dopadas com 0,3 %p de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em função da pressão parcial de O<sub>2</sub> na atmosfera de sinterização (1400°C por 5 h). Adaptado de [26].

Pode ser observado que foi possível obter uma pastilha com tamanho de grão de 30  $\mu\text{m}$  com adição de 0,3 %p de nióbia pela sinterização em pressão parcial de aproximadamente  $10^{-9}$  atm em baixa temperatura de sinterização (1400°C), condições de processamento desejadas pela indústria de produção de combustível.

Três anos após essa publicação [26], SONG *et al.* [28] publicam outro artigo e também estudaram o efeito da adição da nióbia e do potencial de oxigênio no comportamento de sinterização das pastilhas combustíveis de  $\text{UO}_2$ . As amostras foram preparadas utilizando 0,1; 0,2; 0,3 e 0,5 %p de nióbia e sinterizadas a 1700°C por 4 h em atmosferas de hidrogênio umidificado ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) e a 1680°C por 4 h em misturas gasosas  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . A Figura 12 apresenta os diferentes potenciais de oxigênio dos óxidos de nióbio e de várias misturas gasosas de sinterização, expressas pela razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , em função da temperatura.

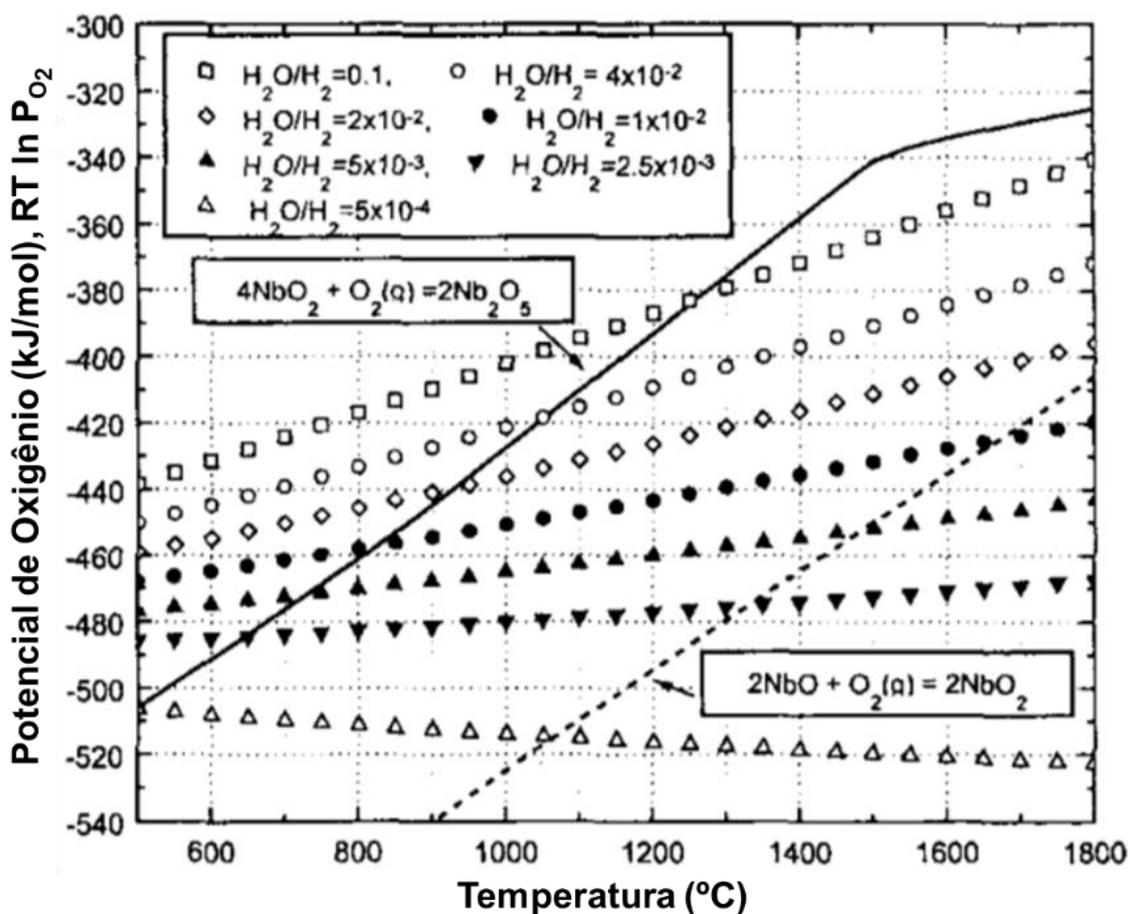


Figura 12: Potenciais de oxigênio dos óxidos de nióbio e várias misturas gasosas ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) em função da temperatura. Adaptado de [28].

Na região acima da linha sólida, equilíbrio entre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NbO}_2$ , a fase estável é o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Entre a linha sólida e a pontilhada, equilíbrio entre  $\text{NbO}_2$  e  $\text{NbO}$ , a fase estável é o  $\text{NbO}_2$ . Por fim, a região abaixo da linha pontilhada apresenta a forma  $\text{NbO}$  como sendo estável.

As Figuras 13 (A) e (B) apresentam os resultados de densidade sinterizada das pastilhas dopadas com 0,3 %p de nióbia em função da razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  e a  $1680^\circ\text{C}$  por 4 h variando a adição de nióbia em atmosfera com razão  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 0,01$ , respectivamente.

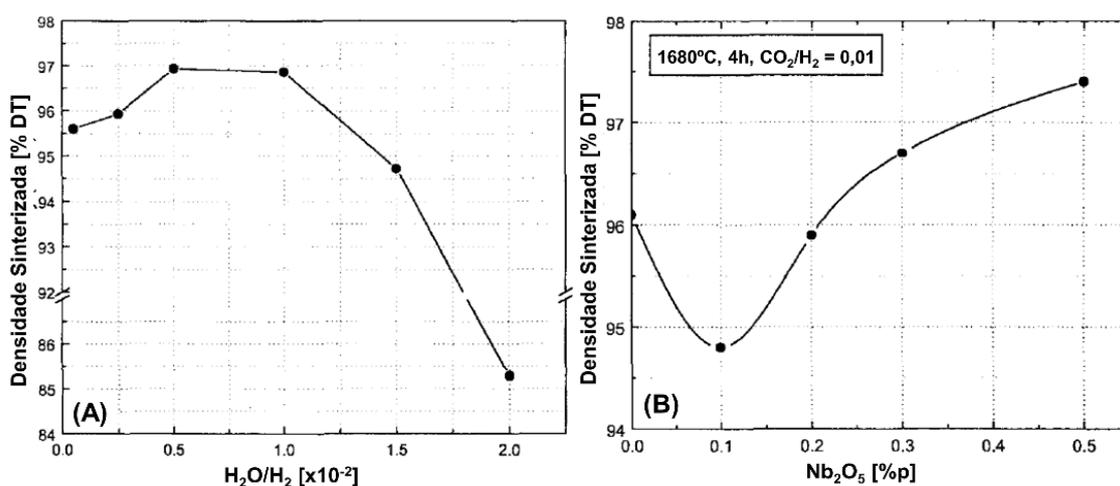


Figura 13: Variação da densidade sinterizada das (A) pastilhas dopadas com 0,3 %p de nióbia em função da razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  e (B) sinterizadas a  $1680^\circ\text{C}$  por 4 h variando a adição de nióbia em atmosfera com razão  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 0,01$ . Adaptado de [28].

Pela Figura 13 (A), os valores máximos de densidade sinterizada foram obtidos no intervalo de  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  de  $5,0 \times 10^{-3}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$ , com diminuição considerável dos valores em atmosferas mais oxidante. Na Figura 13 (B) consta que a densidade sinterizada do  $\text{UO}_2$  diminuiu com a adição de 0,1 %p de nióbia e em seguida aumentou significativamente com a adições posteriores. Os autores não apresentaram uma justificativa para este fenômeno.

O comportamento do tamanho de grãos em função da atmosfera de sinterização e da adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , nas mesmas condições de processamento, é apresentado nas Figuras 14 (A) e (B), respectivamente. Similarmente, o valor máximo obtido ( $40 \mu\text{m}$ ) foi na condição  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 5,0 \times 10^{-3}$ , reduzindo em atmosferas mais oxidantes e os menores nas menos oxidantes.

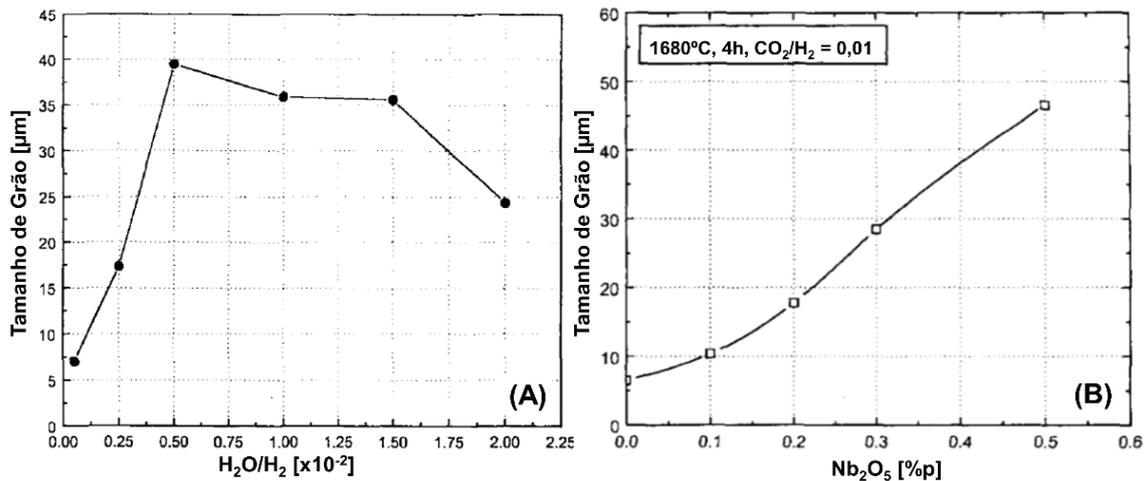


Figura 14: Dependência do tamanho de grão (A) da pastilha dopada com 0,3 %p de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sinterizada a 1700°C em função da razão H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> da atmosfera de sinterização, e (B) em função da adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sinterizadas a 1680°C por 4 h (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 0,01). Adaptado de [28].

A Figura 14 (B) reporta um aumento quase linear do tamanho de grão até o teor de 0,5 %p de nióbia, promovido primeiramente pelo aumento da difusão do urânio devido ao íon Nb<sup>4+</sup> na posição xial na matriz do UO<sub>2</sub> [28]. Tendo em vista que o movimento dos contornos de grãos é dificultado pelos poros presentes, os pesquisadores propuseram que a diminuição da porosidade observada com a adição de nióbia contribui parcialmente para o aumento do tamanho de grão.

Quanto à localização dos poros nas pastilhas dopadas com 0,3 e 0,5 %p de nióbia, os autores observaram que a maioria deles foi deslocado dos contornos de grãos, mas os poros grandes estavam localizados nos contornos dos grãos, onde observaram a presença de precipitados. As análises quantitativas de nióbio, urânio e oxigênio na matriz e no precipitado realizadas por microanálise por sonda eletrônica (EPMA, *electron probe microanalysis*) indicaram que a forma precipitada é próxima a do composto Nb<sub>2</sub>UO<sub>6</sub>. Por fim, os autores propuseram o limite de solubilidade da nióbia como sendo na faixa de 0,3 a 0,5 %p em função dos resultados de densidade sinterizada, tamanho de grão e formação de precipitado com 0,5 %p (situação na qual o limite de solubilidade já teria sido atingido). Em teores inferiores de nióbia não observaram a presença de precipitado nas condições experimentais.

Em 2003, OHÂI [5] utilizou o pó de UO<sub>2</sub> obtido via rota úmida de diuranato de amônio (ADU<sup>3</sup>, *ammonium diuranate*), amostra P1, e via rota seca integrada (IDR<sup>4</sup>,

<sup>3</sup> ADU (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: obtido pela reação do NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> com o UF<sub>6</sub> em meio aquoso. O UO<sub>2</sub> é gerado pela redução do ADU em atmosfera de H<sub>2</sub> [29].

<sup>4</sup> IDR: O UO<sub>2</sub> é produzido em rota seca através da reação gasosa do UF<sub>6</sub> com H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> [30].

*integrated dry route*), amostra P2. Foram utilizados 0,05 – 1 %p Nb/U e as misturas compactadas e sinterizadas em H<sub>2</sub> a 1600 e 1700°C por 4 h. Os resultados das densidades sinterizadas em função da adição do dopante estão apresentados na Figura 15.

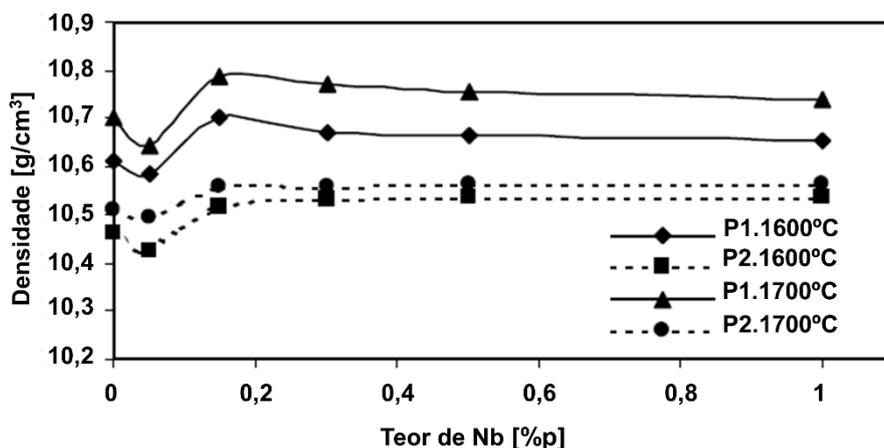


Figura 15: Densidade sinterizada das pastilhas em função do teor de Nb. Adaptado de [5].

O aumento da concentração de Nb diminuiu a densidade sinterizada inicialmente com adição de 0,05 %p, aumentando posteriormente e depois tornando a decair levemente (pó P1 – ADU) ou se mantendo aproximadamente constante (pó P2 – IDR). A temperatura de sinterização também teve um impacto na densidade das pastilhas sinterizadas; sua diminuição gerou uma diminuição na densidade. O pó de UO<sub>2</sub> oriundo da rota ADU (P1) é melhor na sinterização, quando comparado com o da rota IDR (P2).

Os resultados para os tamanhos de grãos em função da adição de nióbio, da temperatura de sinterização e do tipo de pó de UO<sub>2</sub> estão apresentados na Figura 16.

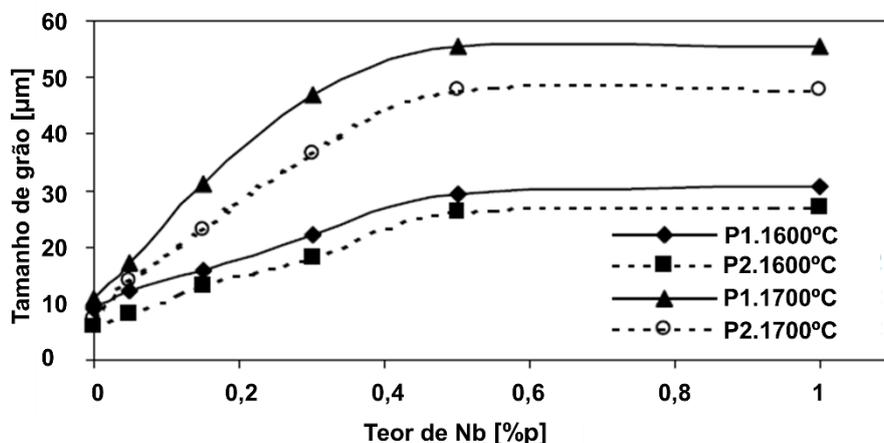


Figura 16: Tamanho de grão em função do teor de Nb. Adaptado de [5].

Os valores para os tamanhos médios de grãos sofrem impactos pela quantidade de nióbio adicionado, pela temperatura e pelo tipo de pó utilizado. Assim, quanto maior a adição de nióbio, para uma mesma temperatura, houve aumento no tamanho de grão até o teor de 0,5 %p. No que diz respeito ao tipo de pó utilizado, para uma mesma temperatura de sinterização, houve diferença entre eles: a rota ADU (P1) gerou um pó com maior sinterabilidade. Ainda, a temperatura tem impacto direto nos valores dos tamanhos dos grãos. Como regra geral, quanto maior a temperatura de sinterização, maiores foram os valores obtidos. Portanto, além das já conhecidas influências da quantidade de dopante e da temperatura de sinterização, este estudo comprovou que o tipo de pó de  $UO_2$  utilizado gera uma diferença significativa nos valores de densidade sinterizada e tamanho de grãos.

Os efeitos benéficos dessas pastilhas dopadas foram comprovados através de teste de irradiação na Holanda do combustível com 0,25 e 0,40 %p Nb/U. Análises do combustível queimado determinaram que o combustível dopado reteve mais os gases de fissão do que as pastilhas padrão. Assim, ainda em busca da resposta da pergunta de ASSMANN *et al.* [23], este estudo aponta que a nióbia tem se mostrado benéfica para utilização como aditivo químico para promoção do crescimento de grão das pastilhas cerâmicas e, assim, possibilitar a redução da liberação dos gases de fissão [1].

Os estudos da utilização da nióbia como dopante teve um intervalo de publicações de pouco mais de uma década. Mas, recentemente, foi publicado um artigo que avaliou o efeito da nióbia na deformação do  $UO_2$  utilizando um modelo matemático de predição de defeitos pontuais [21]. O modelo foi utilizado para calcular experimentos passados de deformação de pastilhas dopadas (até aproximadamente 1 %mol), com variação do tamanho de grão em diferentes temperaturas e tensões aplicadas. A taxa de deformação aumentou significativamente com a concentração de dopante e o modelo foi capaz de representar os dados medidos satisfatoriamente.

A revisão da bibliografia do sistema  $Nb_2O_5-UO_2$  é mais extensa do que a do sistema anterior. Desde o início da utilização da nióbia como dopante, em 1975 [20], este óxido tem se mostrado promissor para aplicação nuclear. Além de promover a densificação dos materiais e crescimento de grãos, conforme visto anteriormente, o nióbio possui baixa seção de choque e já está presente no combustível na forma de produto de fissão [31]. Dessa maneira, não seria adicionado nenhum material extra ao combustível irradiado. Os testes de irradiação também demonstraram que o óxido é promissor no que diz respeito à retenção dos gases de fissão [5], aumentando as margens operacionais.

## 2.4 Sistema Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>

O final da década de 70 e início da de 80 ficaram marcados pelos primeiros estudos abordando a dopagem de pastilhas de UO<sub>2</sub> especificamente para promover crescimento de grãos e, assim, ser um potencial combustível para utilização em reatores de alto desempenho.

Além de estudar o efeito da nióbia na liberação de gás de fissão, KILLEEN também avaliou o efeito da adição de crômia nessa liberação [22, 32]. O autor utilizou 0,5 %p do aditivo e obteve tamanhos médios de grãos na faixa de 50 a 55 μm e, para a pastilha não dopada, 6 μm. As análises de EPMA, da seção polida da pastilha dopada cortada e não irradiada, revelaram a presença de precipitados isolados de cromo metálico. Na matriz, a concentração de Cr calculada foi 0,13 %p. Os testes de irradiação demonstraram que não houve diferença significativa na retenção do gás de fissão criptônio (<sup>85</sup>Kr) nas pastilhas dopadas e não dopadas. Apesar do tamanho de grãos da pastilha dopada ter sido 7 vezes maior, a redução da liberação do gás de fissão não seguiu a mesma proporcionalidade, pois o efeito de retenção é mais evidenciado em taxa de queimas maiores [2]. Mais estudos foram realizados na tentativa de avaliar a liberação de gases de fissão [17].

Pouco mais de uma década depois de KILLEEN [32], PERES *et al.* [33] estudaram o crescimento de grãos e o fenômeno de coalescimento de Ostwald nas pastilhas de UO<sub>2</sub> dopadas com crômia (< 1000 ppm), produzidas por sinterização a 1700°C e 4 h, em atmosferas com diferentes potenciais de oxidação. O trabalho mostrou que o limite de solubilidade da crômia nas condições experimentadas foi 700 ppm, devido à presença de precipitados em teores de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais elevado. O tamanho de grãos máximo obtido foi de 65 μm.

No ano de 2001, BOURGEOIS *et al.* [10] estudaram os fatores que governam o desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização de pastilhas de UO<sub>2</sub> dopadas com crômia. Na pesquisa, eles avaliaram o potencial de oxigênio das atmosferas de sinterização e a concentração do dopante no desenvolvimento da microestrutura.

As amostras de pós foram compactadas e sinterizadas em atmosfera de hidrogênio umidificado, em banho mantido a uma temperatura para se obter o potencial de oxigênio desejado e relacioná-lo ao crescimento de grãos. Para tal, os pesquisadores utilizaram três atmosferas de sinterização diferentes e vários teores de crômia, conforme apresentado na Figura 17.

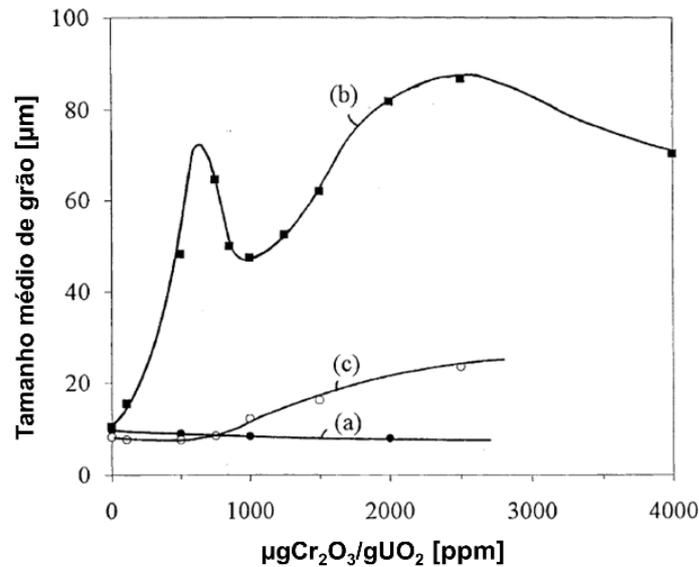


Figura 17: Relação entre o tamanho médio de grãos e a quantidade de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em (a) H<sub>2</sub> + 0,05%v H<sub>2</sub>O, (b) H<sub>2</sub> + 1%v H<sub>2</sub>O e (c) H<sub>2</sub> + 5%v H<sub>2</sub>O. Adaptado de [10].

Fica claro que o crescimento de grãos é favorecido em uma faixa específica de potencial de oxigênio (1 %v de H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub>) e que existem dois estágios de aceleração do crescimento, gerando valores máximos a 700 ppm (~65 μm) e a 2500 ppm (~85 μm) de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As análises das microestruturas comprovaram que, no primeiro estágio de aceleração, grãos anormais começaram a aparecer ao longo das bordas das partículas de UO<sub>2</sub>. Após esse estágio, a população de grãos se torna homogênea. No segundo estágio, ocorreu novamente crescimento de grãos e os autores justificaram esse efeito devido à sinterização em fase líquida. Eles comprovaram a proposição pela morfologia do precipitado obtido quando utilizaram 1700°C de temperatura de sinterização, conforme ilustrado na Figura 18.

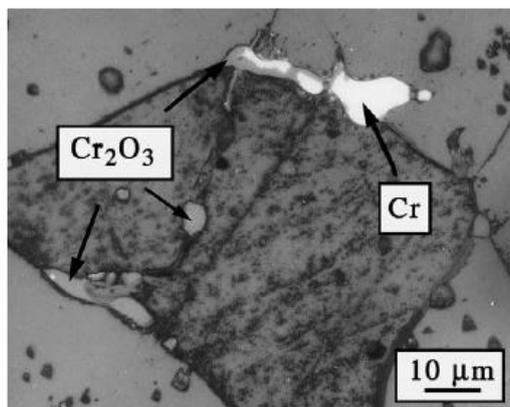


Figura 18: Morfologia da segunda fase da amostra de UO<sub>2</sub> inicialmente contendo 0,25 %p Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sinterizada a 1700°C em atmosfera H<sub>2</sub> + 1 %v H<sub>2</sub>O. Adaptado de [10].

Através da imagem da Figura 18, sugeriram a formação de uma aparente fase líquida devido à forma do precipitado tipo “piscina”, com formas bem arredondadas, características de presença de fase líquida. Os precipitados brancos podem ser atribuídos ao Cr metálico e os cinzas ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , segundo análises de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*). O limite de solubilidade proposto foi de 700 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pois, em adições posteriores, houve aparecimentos de precipitados.

Analisando a Figura 19, na qual apresenta as curvas de sinterização (1%v  $\text{H}_2\text{O}$ ) das pastilhas dopadas com 0,05; 0,075 e 0,5 %p, bem como a não dopada, se verifica que também existe uma reaceleração das taxas de densificação em torno de  $1500^\circ\text{C}$  para todos os níveis de crômia. Nas outras atmosferas não houve esse comportamento.

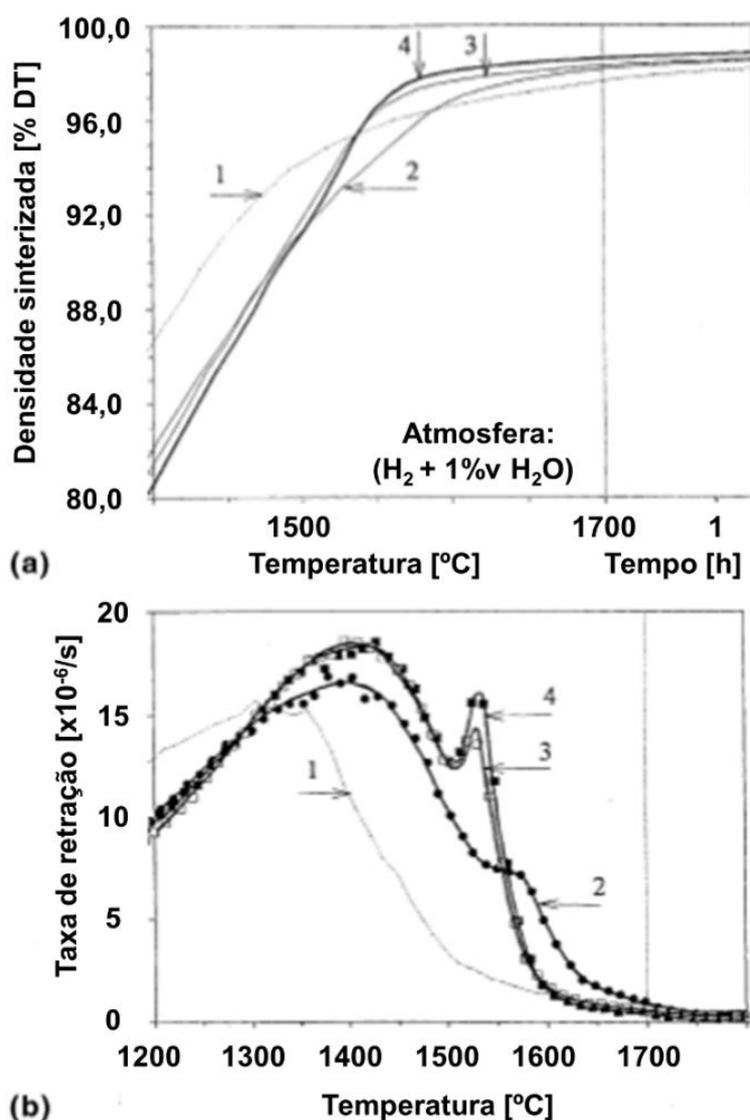


Figura 19: (a) Curvas de retração de pastilhas compactadas em atmosfera de  $\text{H}_2 + 1\%v \text{H}_2\text{O}$ : (1) amostra padrão, (2)  $\text{UO}_2 + 0,05\%p \text{Cr}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{UO}_2 + 0,75\%p \text{Cr}_2\text{O}_3$  e (4)  $\text{UO}_2 + 0,10\%p \text{Cr}_2\text{O}_3$ . (b) Taxas de retrações em função da temperatura. Adaptado de [10].

Os autores relacionaram o retardo na densificação das pastilhas dopadas com a distribuição não uniforme dos aglomerados de crômia nos aglomerados de  $\text{UO}_2$ , oriundo do processo de homogeneização, na qual dificultam a formação do pescoço durante o primeiro estágio da sinterização.

Passados dois anos dos estudos de BOURGEOIS *et al* [10], três novas publicações foram realizadas. A primeira avaliando o comportamento de sinterização [11], a segunda abordando a solubilidade da crômia [34], e a terceira apresentando os resultados de tamanhos de grãos [5].

KIM *et al.* [11], a primeira das três publicações de 2003, também investigaram a influência do potencial de oxigênio em função da adição de diferentes teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,03; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,4 %p). As misturas homogeneizadas por 20 min em misturador por tombos foram compactadas ( $5,7 \text{ g/cm}^3$ ) e sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  por 4 h em diferentes atmosferas de sinterização, expressas pela razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  conforme identificação a seguir: Tipo (A) =  $5 \times 10^{-4}$ ; Tipo (B) =  $1 \times 10^{-2}$ ; e Tipo (C) =  $3 \times 10^{-2}$ . Para determinar a dependência da densificação com a temperatura, a retração das pastilhas contendo 0,2 %p de crômia foram obtidas até  $1650^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e mantido por 4 h no patamar em um dilatômetro.

Na atmosfera do tipo A ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 5 \times 10^{-4}$ ), a densidade sinterizada se mostrou praticamente independente da concentração de crômia. Nas do tipo B e C, houve aumento com valores máximos obtidos com 0,2 %p de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Comportamento similar ao observado por [10]; faixa específica de potencial de oxigênio promoveu um aumento significativo na densidade sinterizada.

A Figura 20 mostra a retração da amostra dopada com 0,2 %p de crômia nas atmosferas dos tipos A e B, bem como a taxa de retração.

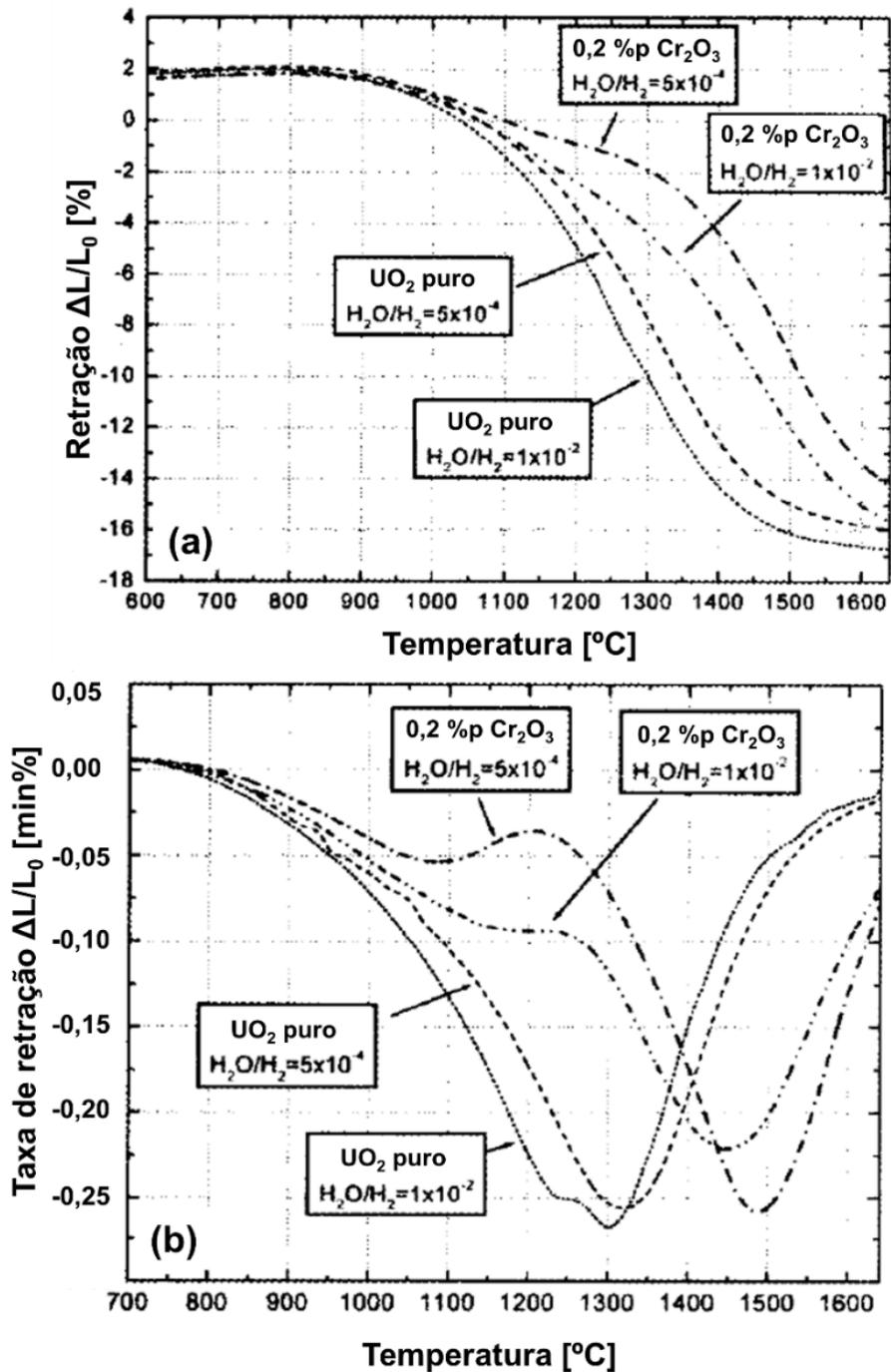


Figura 20: Curvas de densificação das pastilhas verdes com e sem adição de 0,2 %p de  $Cr_2O_3$  nas atmosferas do tipo A ( $H_2O/H_2 = 5 \times 10^{-4}$ ) e B ( $H_2O/H_2 = 1 \times 10^{-2}$ ): (a) Retração; e (b) Taxa de retração. Adaptado de [11].

Como pode ser visto, houve um bloqueio da densificação entre 1150-1300°C que, segundo os autores, pode estar relacionado a dois fatores: a redução da crômia a Cr metálico e a sua dissolução no  $UO_2$ . Como a densidade da crômia (5,22 g/cm<sup>3</sup>) é muito menor que a do cromo metálico (7,19 g/cm<sup>3</sup>), a redução causaria contração de volume com formação de novos poros próximos aos precipitados de Cr metálico,

reduzindo a densidade sinterizada (atmosfera do tipo A). Considerando a solubilização do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no  $\text{UO}_2$ , este fenômeno geraria porosidade na posição original dos aglomerados de partículas de crômia pelo efeito Kirkendall (atmosfera do tipo B).

Nas análises da microestrutura das pastilhas, os autores observaram maior crescimento de grãos na atmosfera do tipo B, conforme apresentado na Figura 21.

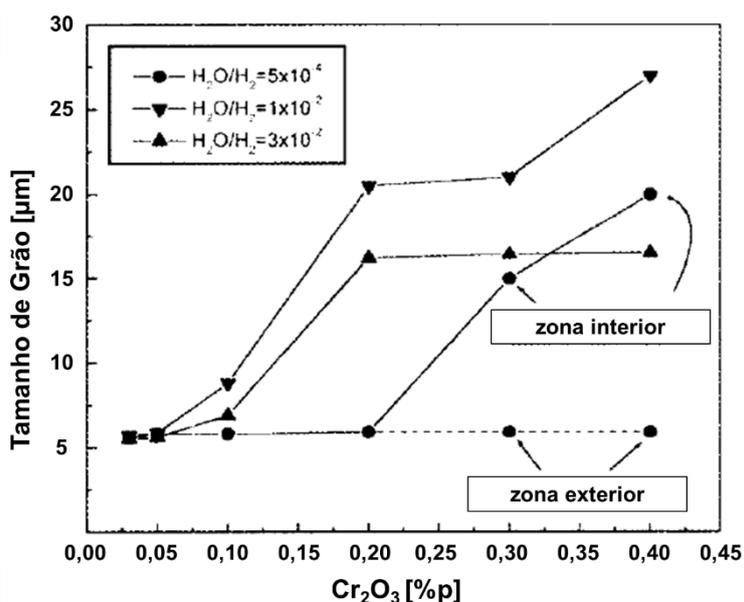


Figura 21: Relação entre tamanho de grão e teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para diferentes razões  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  na atmosfera de sinterização. Adaptado de [11].

A microestrutura das pastilhas dopadas com 0,2 %p de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na atmosfera do tipo A apresentou heterogeneidade nos tamanhos de grãos, comparando o interior e o exterior da pastilha. Segundo eles, essa heterogeneidade nos grãos pode estar associada à não homogeneidade dos precipitados de Cr metálico (1140°C na referida atmosfera), dependente da localização da crômia. A redução da crômia pode ocorrer mais rapidamente na zona externa da pastilha do que na interna, provavelmente devido a diferenças na temperatura e no potencial de oxigênio entre as duas zonas durante o aquecimento – maior potencial de oxigênio no interior da pastilha devido à hiperestequiometria do  $\text{UO}_2$  e à maior dificuldade de migração do vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  gerado no interior (reação do  $\text{H}_2$  com o oxigênio intersticial). No exterior, a  $\text{H}_2\text{O}$  deixa a superfície da pastilha mais facilmente. Portanto, é possível que o potencial de oxigênio seja temporariamente maior no interior da pastilha durante o aumento de temperatura, podendo retardar a redução da crômia a Cr metálico e, assim, promover o crescimento

de grãos de maneira diferenciada, devido à formação de solução sólida intersticial do cromo no  $\text{UO}_2$ , segundo KIM *et al.* [11].

Também em 2003, LEENAERS *et al.* [34] obtiveram os limites de solubilidade do cromo, para cada condição de sinterização avaliada, através de análises da quantidade do dopante dissolvido na matriz do  $\text{UO}_2$  por EPMA. O limite de solubilidade da crômia no  $\text{UO}_2$ , bem como o mecanismo de formação de solução sólida, são assuntos recorrentes e divergentes na literatura.

Para execução dos experimentos, os autores utilizaram adições de dopante para produzir uma variação de 0,125 a 0,225 %p de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,0855 – 0,1540 %p de Cr). As pastilhas foram compactadas e sinterizadas em atmosfera com controle do potencial de  $\text{O}_2$  similar ao obtido por KIM *et al.* [11]. As condições foram: sinterização a 1760°C com potenciais de  $\text{O}_2$  de –390 e –360 kJ/mol  $\text{O}_2$  e a 1660 e 1600°C em atmosfera de –370 kJ/mol  $\text{O}_2$ .

Nas análises das amostras sinterizadas a 1600 e 1660°C, a concentração de Cr na matriz praticamente não variou para as diferentes concentrações iniciais adicionadas. Assim, o limite de solubilidade proposto foi  $0,065 \pm 0,002$  e  $0,086 \pm 0,003$  %p Cr, respectivamente. Os incrementos de crômia não solubilizaram na matriz e induziram a precipitação.

Para as séries sinterizadas a 1760°C, a saturação da matriz ocorreu com adições a partir de 0,120 %p de crômia. Antes da saturação, as concentrações de Cr não foram exatamente iguais às inicialmente adicionadas, pois existe perda de cromo por evaporação durante a sinterização e devido a precipitados contendo Cr. Portanto, o limite de solubilidade proposto para essas séries foi de  $0,102 \pm 0,004$  %p Cr. Em todas as amostras foram encontrados precipitados ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ) com concentração próxima ao do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , exceto para as séries sinterizadas na temperatura de 1760°C com potencial oxigênio de –390 kJ/mol  $\text{O}_2$ , na qual a composição de alguns precipitados foi próximo ao CrO, indicado que ocorreu alguma redução da crômia.

Os autores também avaliaram a alteração no parâmetro de rede “a” da estrutura cristalina do  $\text{UO}_2$  em função da adição de crômia (1760°C, –360 kJ/mol  $\text{O}_2$ ), conforme ilustrado na Figura 22. As amostras sinterizadas a 1600 e 1660°C, nas quais os limites de solubilidade foram atingidos, apresentaram o mesmo valor de “a”; indicando que as adições de cromo não distorceram a rede cristalina do  $\text{UO}_2$ . Os autores não apresentaram imagens nem os dados obtidos.

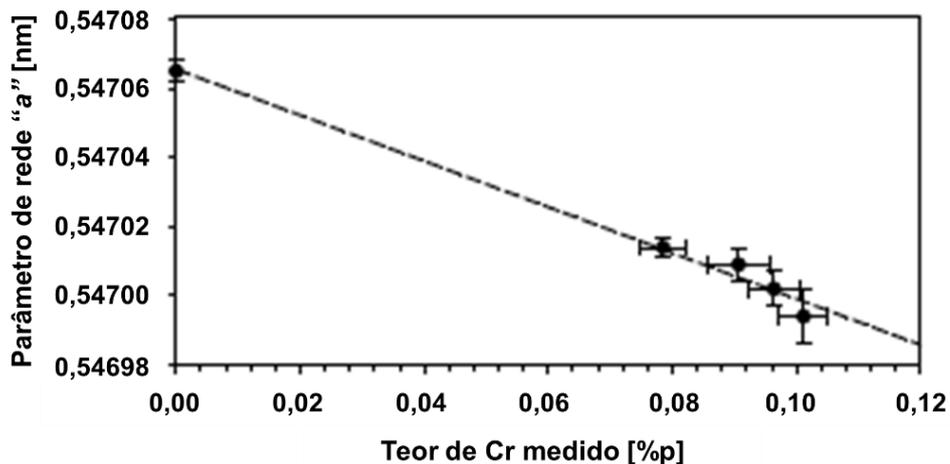


Figura 22: Parâmetro de rede "a" obtido em função do teor de Cr medido por EPMA. A linha pontilhada representa a análise de regressão linear. Adaptado de [34].

Os resultados de DRX mostram um comportamento linear nas condições experimentais realizadas. Com a adição dos cátions  $\text{Cr}^{3+}$  (0,61 Å) substitucionalmente ao íon  $\text{U}^{4+}$  (1,14 Å), devido à grande diferença nos tamanhos dos íons, os autores esperavam uma distorção maior do parâmetro "a"; o que não ocorreu. Sendo assim, sugeriram a entrada do cromo no interstício do  $\text{UO}_2$  (1,00 Å), o que acarretaria no aumento de vacâncias catiônicas e/ou oxigênios intersticiais, levando à subsequente oxidação do  $\text{U}^{4+}$  a  $\text{U}^{5+}$  (menor que o  $\text{U}^{4+}$ ) e ao aumento da difusão do U; justificado experimentalmente através do aumento da densidade sinterizada e tamanho médio de grãos. Embora as soluções sólidas intersticiais gerem um alargamento dos parâmetros de rede, o  $\text{U}^{5+}$  causaria uma diminuição no parâmetro de rede "a" e, o efeito líquido, poderia gerar a diminuição do parâmetro de rede. Mais uma vez, fica claro que as pesquisas são divergentes no que diz respeito ao limite de solubilidade da crômia e à forma de solubilização do cátion  $\text{Cr}^{3+}$  na rede cristalina do  $\text{UO}_2$ .

Em 2003, OHÂI [5], além de estudar o efeito da adição da nióbia, conforme já apresentado, também avaliou no mesmo estudo a influência do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na densidade sinterizada e no tamanho de grãos das pastilhas de  $\text{UO}_2$ . O dopante foi adicionado ao pó de  $\text{UO}_2$  obtido via ADU (P1) e via IDR (P2) e as misturas compactadas foram sinterizadas. Houve, assim como para a nióbia, uma diferença entre os comportamentos dos pós testados; no tipo P1 a densidade sinterizada reduziu de  $10,70 \text{ g/cm}^3$  (0 %p Cr) até  $\sim 10,62 \text{ g/cm}^3$  (0,5 %p Cr) e depois se manteve praticamente constante. Já no P2, a densidade aumentou de  $10,50 \text{ g/cm}^3$  (0 %p Cr) para  $\sim 10,61 \text{ g/cm}^3$  com adição de 0,1 %p Cr e depois praticamente se igualou ao tipo P1.

Por fim, o autor também avaliou a influência da crômia na evolução do tamanho de grão nos diferentes tipos de pó. A adição do dopante elevou o tamanho de grão de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$  até valores de 126  $\mu\text{m}$  com 0,5 %p Cr utilizando o pó de  $\text{UO}_2$  via ADU. Já com o pó via IDR, o aumento foi de aproximadamente 6  $\mu\text{m}$  para cerca de 80  $\mu\text{m}$ . Sendo assim, o tipo de pó de  $\text{UO}_2$  a ser utilizado, por si só, já exerce uma influência inerente no processo de densificação e crescimento de grãos.

O ano de 2006 foi extremamente importante para o meio acadêmico e para a indústria produtora de combustível nuclear. Neste ano, duas grandes potências mundiais, a Westinghouse e a Areva NP, publicaram os resultados de seus projetos de produção de pastilhas combustíveis de  $\text{UO}_2$  dopadas para aplicação nuclear. ARBORELIUS *et al.* [2], do primeiro grupo, apresentaram as aplicações de pastilhas dopadas em reatores de água leve. O projeto denominado ADOPT (*Advanced Doped Pellet Technology*) consiste na utilização de alumina (máximo de 200 ppm) e crômia (máximo de 1000 ppm) como dopantes ao combustível de  $\text{UO}_2$ . Este estudo já foi abordado no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ .

O grupo da Areva NP também apresentou seus resultados para o novo combustível desenvolvido, bem como o processo de qualificação para aplicações em reatores de água leve [3]. O combustível desenvolvido contém 0,16 %p de crômia e provou ser um aditivo muito efetivo para aumentar o tamanho de grão e para melhorar as propriedades mecânicas do combustível. Os resultados obtidos de densidade sinterizada e tamanho médio de grãos foram 96 – 97 %DT e 50 – 60  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O objetivo de se aumentar a densidade do combustível é aumentar a massa do isótopo físsil  $^{235}\text{U}$  por unidade de elemento combustível e utilizar ciclos de operação mais longos (> 18 meses), considerando que a crômia possui um impacto desprezível na absorção de nêutron. Naquele ano, mais de 4 toneladas de pastilhas combustíveis dopadas já estavam sendo irradiadas em aproximadamente 1200 varetas em reatores PWRs e BWRs, com resultados de retenção dos gases de fissão satisfatórios. Nenhuma vareta combustível falhou durante os testes realizados.

Atualmente, a Areva NP opera o combustível GAIA, chamado “Combustível Nuclear da Última Geração” [35]. Este é um combustível para reator do tipo PWR formado por uma matriz de 17x17 varetas combustíveis da liga Zircônio M5, que tem sido testado durante campanhas de irradiação nos reatores Ringhals 3 e 4, situados em Halland County, sudoeste da Suécia. Esses combustíveis possuem pastilhas de  $\text{UO}_2$  dopadas com crômia com densidade sinterizada elevada e baixa liberação dos produtos gasosos de fissão.

SONG *et al.* [36] patentearam um método de produção de pastilha combustível dopada com cromo com elevado tamanho médio de grãos. No desenvolvimento, a cromo presente na pastilha verde é reduzida à fase Cr a 1470°C e, então, a pastilha contendo a fase Cr é sinterizada a 1650 – 1800°C em atmosfera com potencial de oxigênio no qual o cromo presente se torna uma fase líquida (CrO). Dessa maneira, a densificação e o crescimento de grãos são acelerados por essa fase. A Figura 23 apresenta as fases em equilíbrio em função do potencial de oxigênio (razão  $R = \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) e da temperatura de sinterização.

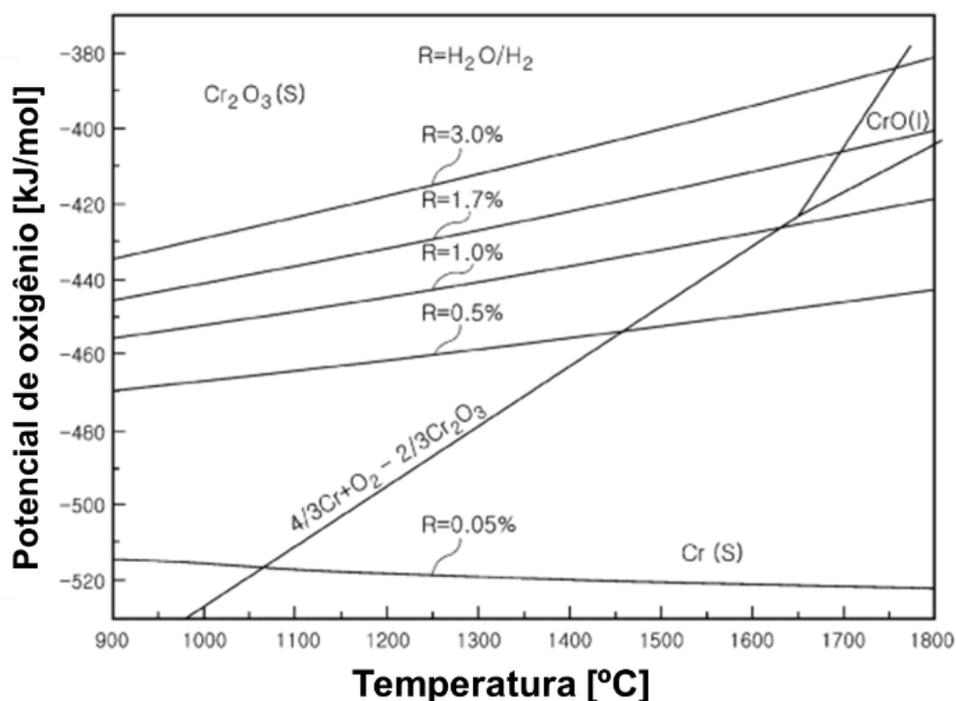


Figura 23: Fases em equilíbrio em função do potencial de oxigênio (razão  $R = \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) e da temperatura de sinterização. Adaptado de [36].

Os inventores propuseram aquecer as pastilhas verdes de  $\text{UO}_2$  dopadas a uma taxa de 300°C/h em atmosfera de hidrogênio seco ( $R = 0,05\%$ ) e, após atingir o patamar de 1700°C, alterar a atmosfera para  $R = 1,7\%$  e as pastilhas seriam sinterizadas nesta temperatura e atmosfera por 4 h. Dessa maneira, inicialmente ocorre a redução a cromo metálico a 1060°C e a forma metálica é alterada para a fase líquida CrO quando  $R$  é alterado para 1,7%. Portanto, a sinterização ocorre em fase líquida a 1700°C e o resfriamento é realizado na faixa na qual a cromo é o estado estável.

No ano de 2012 foram publicados cinco estudos [12, 37-40]. O primeiro abordou o efeito da alteração do potencial de oxigênio (estágio inicial da sinterização isotérmica)

no crescimento de grãos em pastilhas de  $\text{UO}_2$  com cromo dispersado [37]. A avaliação do efeito da moagem da mistura de pós no crescimento de grãos também foi investigada. Para tal, dois tipos de misturas de pós de  $\text{UO}_2$  e crômia (1500 ppm) foram realizadas: utilizando um misturador tipo Turbula e um moinho planetário. As misturas foram compactadas ( $3 \text{ t/cm}^2$ ) e sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  em hidrogênio puro por 1 h. Posteriormente, amostras de pastilhas foram novamente sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  por 5 h em diferentes atmosferas de sinterização, utilizando 0,5; 1,0; 1,7; 3,4; 4,8 e 7,4 %v de  $\text{CO}_2$  em  $\text{H}_2$ .

Os resultados em função da atmosfera de sinterização mostraram que o tamanho de grão aumentou até o valor de 1,7 %v  $\text{CO}_2$ , quando atingiu certa estabilidade. A homogeneização no moinho planetário gerou pastilhas com tamanhos de grãos maiores:  $\sim 100 \mu\text{m}$  contra  $\sim 40 \mu\text{m}$  por Turbula. As microestruturas obtidas, para as diferentes atmosferas de sinterização, mostraram que a utilização de moinho planetário reduziu e dispersou os precipitados. Abaixo de 1,7 %v  $\text{CO}_2$ , a forma estável é a Cr metálico e, acima, a crômia.

No segundo estudo de 2012, MIDDLEBURGH *et al.* [38] estudaram a solubilização de cátion trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) no dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$  e  $\text{UO}_{2+x}$ ) utilizando simulação em escala atômica. Os cálculos mostraram que o cromo entra preferencialmente no  $\text{UO}_2$  na forma de  $\text{Cr}^{3+}$ , associando o íon substitucional com vacância de oxigênio. A carga foi compensada pela oxidação do íon urânio adjacente ao estado 5+. No  $\text{UO}_{2+x}$ , o  $\text{Cr}^{3+}$  forma aglomerado estável com íons  $\text{U}^{5+}$  do tipo  $\{\text{Cr}'_{\text{U}}:\text{U}_{\text{U}}\}^x$ , que estão presentes como espécies compensadoras de carga para a hiperestequiometria.

Outro importante artigo de 2012 foi publicado por PERES *et al.* [39], no qual avaliaram por termogravimetria (TG-DTA) o efeito da volatilização do cromo presente no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em pó e nas pastilhas de  $\text{UO}_2$  dopadas, durante a sinterização em atmosfera redutora até  $1700^\circ\text{C}$ . A cinética de sinterização foi estudada por dilatometria. As amostras dopadas foram preparadas pela adição de 0,18; 0,44 e 0,90 %mol Cr ao  $\text{UO}_2$ , correspondendo a 589, 1419 e 2878 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

Os resultados de TGA-DTA da crômia em pó mostraram perda de massa devido à dissociação da mesma em cromo metálico e oxigênio, na faixa de  $1430 - 1660^\circ\text{C}$ , para diferentes atmosferas de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . Quanto maior o potencial de oxigênio, maior foi a temperatura inicial de perda de massa e menor foi a perda de massa percentual observada. Foi constatada a presença de fase líquida a  $\sim 1660^\circ\text{C}$  nas atmosferas com 1,47 e 2,06 %  $\text{CO}_2$ .

Através dos resultados de dilatométrica das pastilhas não dopadas e dopadas, os autores determinaram que entre 1100 e 1200°C ocorre a solubilização da crômia no  $\text{UO}_2$ , bem como é a faixa de temperatura na qual a porosidade aberta é eliminada na pastilha. A volatilização do Cr nas pastilhas dopadas ocorreu através de dois fenômenos diferentes: i) decomposição das partículas de crômia não solubilizadas no  $\text{UO}_2$ ; e ii) Cr solubilizado na matriz antes do fechamento dos poros.

Ainda em 2012, CARDINAELS *et al.* [40] investigaram o parâmetro de rede do  $\text{UO}_2$  dopado com crômia por DRX. Eles obtiveram por EPMA a distribuição macroscópica do cromo ao longo da pastilha, no que diz respeito à homogeneidade e aos efeitos de evaporação superficial, bem como o estado microscópico, abordando a extensão da dissolução do Cr na matriz do  $\text{UO}_2$  e correlacionando com a aparição de precipitados. Também obtiveram os valores das densidades teóricas das pastilhas dopadas em função do percentual de crômia, comparando os resultados dos parâmetros de rede com os cálculos empíricos do potencial interatômico (minimização de energia) para propor a configuração mais provável.

Os teores iniciais adicionados de crômia ao pó de  $\text{UO}_2$  foram 500, 1000 e 1600 ppm, com valores medidos na matriz por EPMA de 406, 722 e 1080 ppm. Para a densidade sinterizada, os resultados foram respectivamente 10,54; 10,53 e 10,50  $\text{g/cm}^3$ . Já os tamanhos médios de grãos, 49, 59 e 71  $\mu\text{m}$ . Na amostra padrão os valores obtidos do teor de cromo na matriz, de densidade sinterizada e de tamanho de grão foram < 5 ppm, 10,55  $\text{g/cm}^3$  e 11  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Independente do teor de crômia adicionado, foram observados precipitados de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (picos com maior teor de Cr). Segundo os autores, as presenças de precipitados de crômia nas amostras dopadas com 500 e 1000 ppm estão relacionadas à baixa cinética de solubilização da crômia no  $\text{UO}_2$ . Para a amostra com o maior teor de crômia adicionado, foram encontrados precipitados maiores e em maior quantidade. Uma relação direta pôde ser obtida: quanto maior a temperatura, maior o limite de solubilidade da crômia no  $\text{UO}_2$ . Entretanto, existem divergências de valores na literatura basicamente devido ao fato de o limite de solubilidade ser dependente da estequiometria O/U, da atmosfera de sinterização (potencial de oxigênio e ponto de orvalho) e do tratamento térmico da amostra (temperatura e tempo de sinterização). Sendo assim, o tipo de pó de  $\text{UO}_2$  e o seu processamento irão influenciar o resultado final da solubilidade da crômia no  $\text{UO}_2$ .

Além da solubilização da crômia, parte dela se perde durante a sinterização por evaporação e parte precipita como uma segunda fase. Analisando as imagens de MEV,

os autores identificaram que na parte externa das pastilhas as concentrações de Cr foram cerca de 20 – 40 % inferiores às do interior.

Os resultados de DRX das amostras indicaram um deslocamento dos picos de difração para valores de  $2\theta$  maiores, com o maior deslocamento na amostra com maior teor de crômio (1600 ppm). Assim, a introdução do cromo na rede do  $\text{UO}_2$  causou uma leve retração da rede cúbica, conforme apresentado na Figura 24.

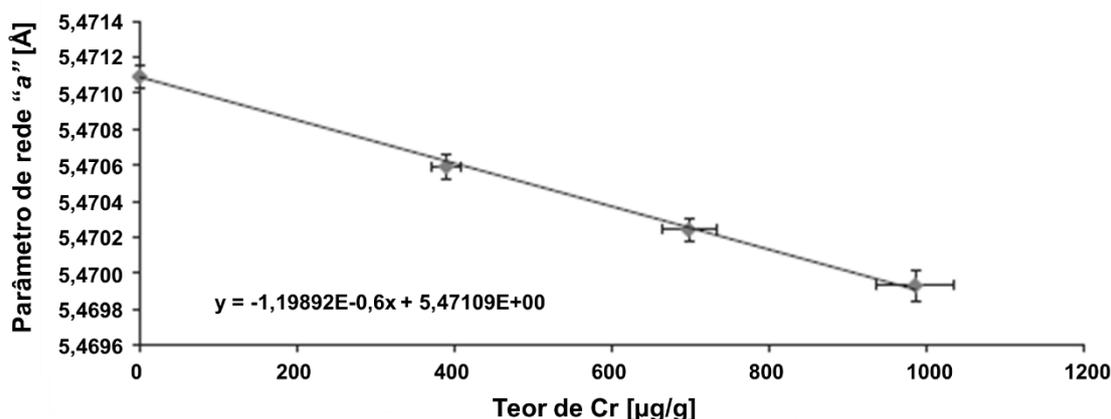


Figura 24: Parâmetro de rede a em função do teor de Cr. Adaptado de [40].

Essa retração observada foi explicada pelos autores como sendo gerada pela formação de defeitos através da difusão do cromo na rede cristalina do  $\text{UO}_2$ . Baseado nos resultados computados pelo modelo de defeitos pontuais e pequenos aglomerados de defeitos, os autores assumiram que os átomos de cromo substituem os átomos de urânio causando a formação de aglomerados de defeitos do tipo  $\{\text{Cr}'_{\text{U}}: \text{U}_{\text{U}}\}^{\text{X}}$  e  $\{2\text{Cr}'_{\text{U}}: \text{V}_{\text{O}}''\}^{\text{X}}$  para manter a eletroneutralidade. Eles também utilizaram o modelo e os cálculos demonstraram a redução da densidade teórica das pastilhas dopadas em função da adição de crômio de forma linear.

No último artigo de 2012, visando maximizar a quantidade de crômio solubilizada no  $\text{UO}_2$  e produzir pastilhas com tamanho de grãos elevado, YANG *et al.* [12] também estudaram o efeito da variação do potencial de oxigênio durante a sinterização. Os resultados mostraram que a alteração passo a passo do potencial promoveu drasticamente o crescimento de grãos, chegando a valores próximos a 100  $\mu\text{m}$  para a condição de 1550 ppm de crômio e sinterização S-3 (incremento de  $\sim 0,3\%$  v  $\text{CO}_2$  a cada 2 h de sinterização, de um total de 12 h). Este trabalho, até o presente momento, foi o único que apresentou os intervalos de confiança dos valores médios de tamanhos de

grãos; mas não apresentaram esses intervalos para os dados de densidades sinterizadas.

Os autores concluíram que, quanto maior o potencial de oxigênio na atmosfera de sinterização, maior foi o acúmulo dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  nos contornos de grãos. Segundo eles, esse aumento de concentração nos contornos proporcionou grãos maiores através do aumento da mobilidade dos contornos de grãos. O efeito de aumento gradual do potencial de oxigênio durante a sinterização foi o principal fator para potencializar o crescimento citado.

Após a série de estudos publicados em 2012, HONG *et al.* [41] também buscaram entender melhor o comportamento da adição da crômia no contorno de grãos, pela quantificação da energia associada à incorporação e segregação do Cr nos contornos através de cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT, *density functional theory*).

Para encontrar o sítio apropriado para a acomodação do átomo Cr, as energias de solução do cromo para três possíveis sítios foram determinadas dentro de um sistema monocristalino contendo 96 átomos, sendo eles: urânio substitucional, oxigênio substitucional e interstício octaédrico. Os valores para as energias de solução obtidos confirmaram que o Cr prefere residir em sítio substitucional em condições estequiométricas e hiperestequiométricas do  $\text{UO}_2$ , condições de operação atual dos combustíveis nucleares. Quando o Cr reside no sítio substitucional no contorno de grão, os átomos de oxigênio vizinhos relaxam na direção do Cr e formam ligações Cr-O com comprimentos de ligação similar aos do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Isto leva ao aumento na densidade eletrônica entre os átomos de U e O ao redor das ligações Cr-O. Portanto, a natureza iônica das ligações U-O se torna mais fraca, implicando no aumento da mobilidade do cátion e do crescimento de grão.

Em 2014, três novos trabalhos foram publicados [42-44]. No primeiro, os pesquisadores estudaram a solubilidade e formação de fase do cromo em pastilhas dopadas pelo controle da temperatura e do potencial de oxigênio [42]. Os resultados das análises de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) evidenciaram que o cromo é solúvel no  $\text{UO}_2$  somente na forma  $\text{Cr}^{3+}$ . Ainda, obtiveram que o cromo solúvel exibiu simetria octaédrica com 6 átomos de oxigênio, formando o padrão  $\text{CrO}_6$  na estrutura cristalina.

No segundo, KURI *et al.* [43] estudaram a microestrutura em escala atômica dos precipitados de crômia no combustível dopado (projeto Areva NP), em técnica não destrutiva empregando radiação síncrotron baseada em raios-X. No terceiro,

MIESZCZYNSKI *et al.* [44] avaliaram o parâmetro de rede do  $\text{UO}_2$  irradiado e não irradiado por microanálises de raios-X e compararam com predições teóricas. O parâmetro de rede das pastilhas dopadas diminui com a adição de cômia devido à distorção da rede.

Em 2015, MASSIH e JERNKVIST [21] estudaram o efeito da cômia na deformação da pastilha de  $\text{UO}_2$  dopada utilizando modelo de defeito pontual (mesmo estudo do sistema nióbia- $\text{UO}_2$ ). A deformação aumentou significativamente com a adição do dopante. Recentemente, MASSIH [45] avaliou as condutividades térmicas e elétricas de pastilhas dopadas.

O sistema cômia- $\text{UO}_2$  foi o sistema mais explorado até o presente momento. Na revisão da literatura, foi possível identificar que este sistema é extremamente influenciado pelo tipo de  $\text{UO}_2$  utilizado, pelo teor de dopante adicionado e pelas condições de sinterização (atmosfera, temperatura e tempo). Duas grandes empresas utilizam este óxido como dopante e conduziram, ao longo dos anos mais recentes, estudos de desenvolvimento e qualificação de processos, realizando testes de irradiação em reatores industriais de modo satisfatório e seguro. Sendo assim, a cômia é um óxido muito promissor para promover o crescimento de grãos nas pastilhas cerâmicas combustíveis de  $\text{UO}_2$ , possibilitando sua aplicação em escala industrial.

Diante da revisão da literatura exposta, o principal objetivo deste trabalho foi produzir pastilhas cerâmicas combustíveis de  $\text{UO}_2$  dopadas com tamanhos médios de grãos na faixa de 30  $\mu\text{m}$  e densidades sinterizadas de 10,53  $\text{g/cm}^3$ , o que representa 96 % do valor da densidade teórica (DT) do  $\text{UO}_2$  (10,96  $\text{g/cm}^3$ ), visando sempre a aplicação nuclear na Indústria Nucleares do Brasil S.A (INB). Em busca desses alvos, as pastilhas de  $\text{UO}_2$  foram dopadas com 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p (%p = g Metal/g U, com Metal = Al, Nb ou Cr) dos óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alumina), de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , nióbia) e de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , cômia). As amostras foram caracterizadas a partir do uso de técnicas de dilatométrica, difração de raios-X (DRX), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), entre outras.

### 3. Metodologia da Pesquisa

Para estruturação da metodologia da pesquisa empregada na preparação das amostras e na realização das análises, foi elaborado o fluxograma de processamento apresentado na Figura 25.

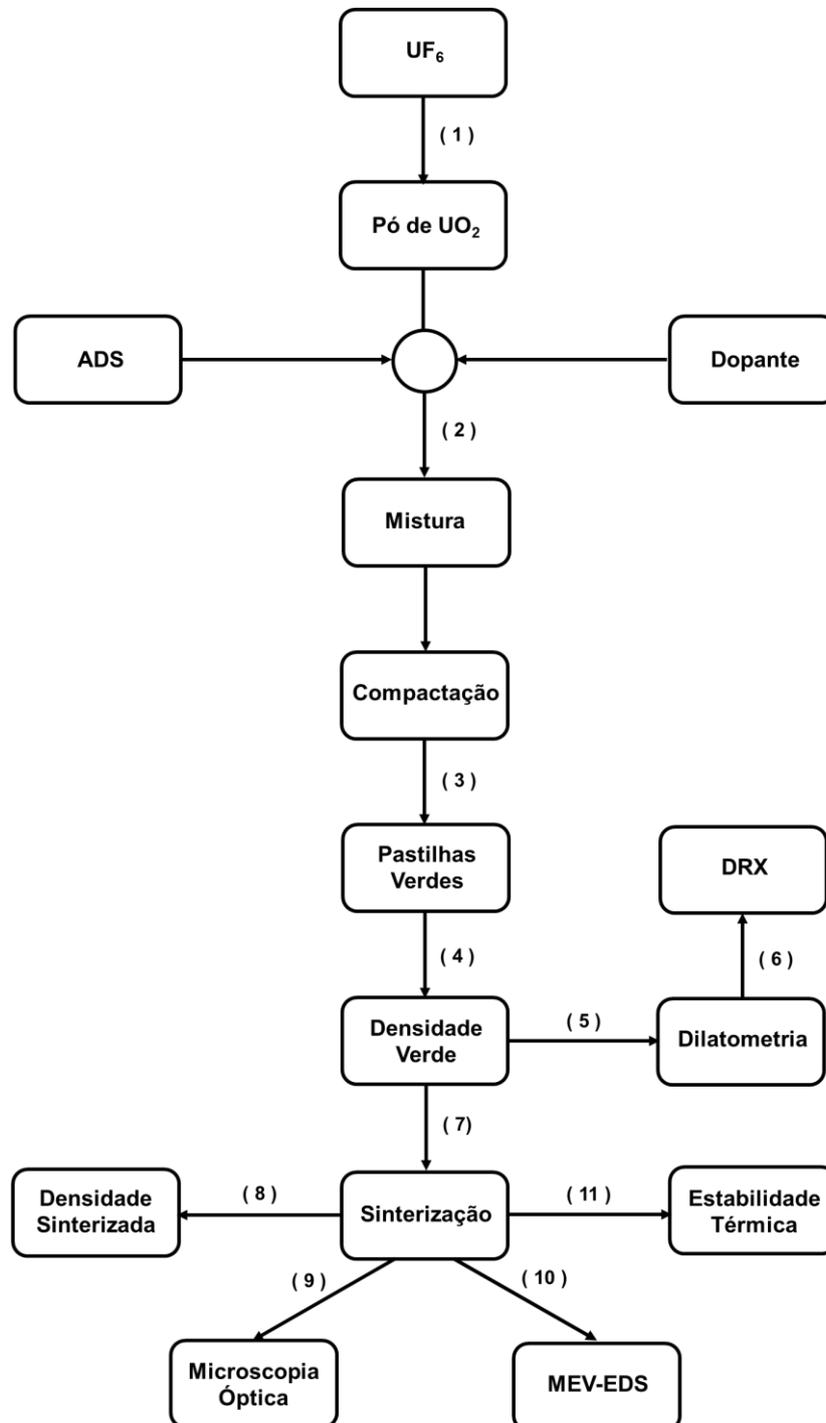


Figura 25: Fluxograma descritivo das etapas de processamento e análises das amostras.

A matéria-prima inicial é o hexafluoreto de urânio ( $\text{UF}_6$ ). A partir deste, o pó de  $\text{UO}_2$  é produzido e homogeneizado com o lubrificante sólido de prensagem, o ADS, e com o dopante ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -alumina,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -nióbia ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -cômia), com posterior compactação da mistura para obtenção das pastilhas verdes. Análises de dilatométrica de uma pastilha de cada composição foram realizadas, assim como análises difração de raios-X dessas amostras. As pastilhas verdes foram sinterizadas e analisadas no que diz respeito a: densidades sinterizadas, microestruturas, presença de fases precipitadas por espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), e estabilidade térmica (resinterização). Todas essas etapas estão detalhadas e discutidas subseqüentemente.

## **3.1 Preparação das Amostras**

### ***3.1.1 Dopantes utilizados***

Os dopantes utilizados nessa dissertação foram o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina calcinada APC-G, ALCOA, > 99,5 %), o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (MERK, > 99,0 %) e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (SIGMA-ALDRICH,  $\geq 98$  %). As análises de microscopia eletrônica de varredura do ADS, alumina, nióbia e da cômia foram realizadas utilizando detector de elétrons secundários com diferentes aumentos, em microscópio VEGA3 TESCAN, na COPPE/UFRJ.

O diestearato de alumínio é um sólido branco amorfo de composição química  $\text{C}_{36}\text{H}_{71}\text{AlO}_5$  e peso molecular igual a 610,93 g/mol. Pelas micrografias da Figura 26, pode ser observado que não existe uma forma bem definida de partícula e sim aglomerados disformes na faixa de 5 a 21  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. A especificação de produto da INB orienta a utilização desse composto em 0,20 %p em toda composição de lote de produção para as usinas de Angra 1, 2 e 3.

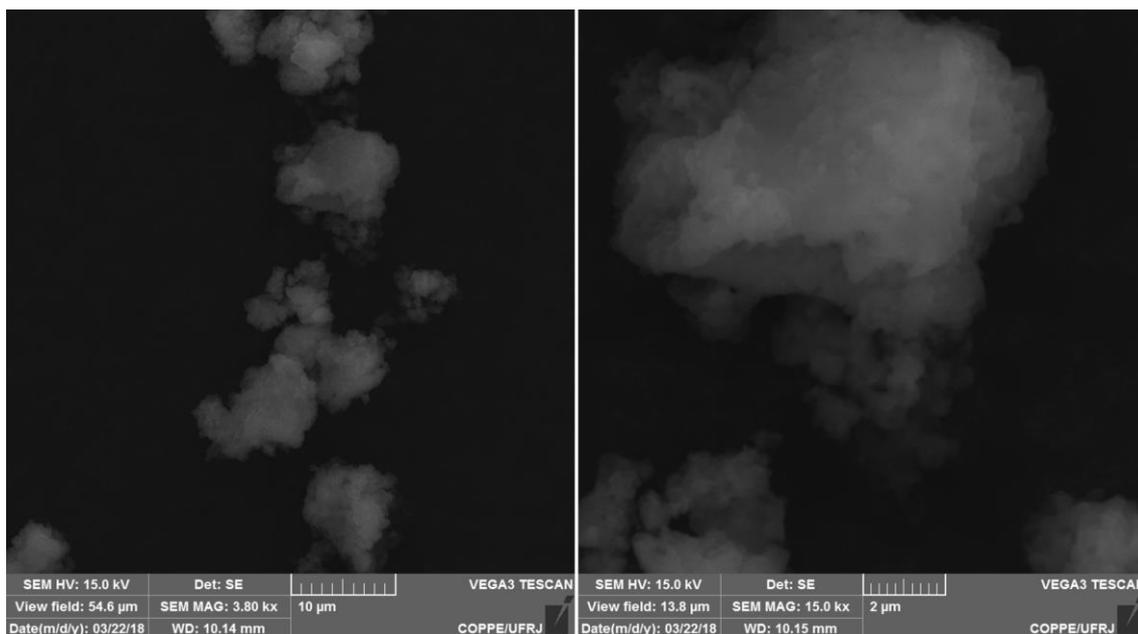


Figura 26: Micrografias do ADS realizadas em MEV com detector de elétrons secundários, com aumentos nominais de 3800x (esquerda) e 15000x (direita).

Os teores mássicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizados foram 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de alumínio, ou seja, o “%p” para os estudos desta dissertação representa “ $\mu\text{g Al/g U}$ ”. Ao longo de todo documento, será utilizado apenas “%p” para facilitar a abordagem escrita, mas o sentido real do percentual é o apresentado. A escolha da utilização de “ $\mu\text{g Al/g U}$ ” se deu devido ao fato de ser exatamente a mesma unidade utilizada na especificação de produto da INB para caracterizar impurezas. Os mesmos percentuais mássicos e a indicação do “%p” também foram empregados para os outros dopantes.

A Figura 27 apresenta as micrografias de MEV da alumina com aumentos de 3000 e 15000 vezes, utilizando o detector de elétrons secundários para visualização da morfologia do aditivo.

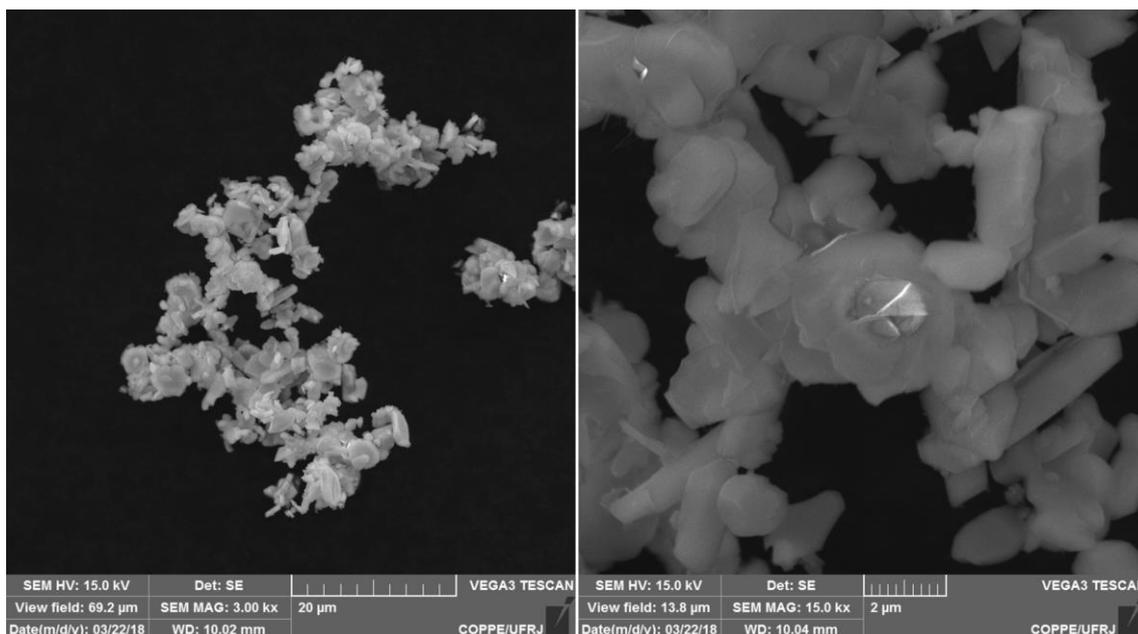


Figura 27: Micrografias da alumina realizadas em MEV com detector de elétrons secundários, com aumentos nominais de 3000x (esquerda) e 15000x (direita).

As partículas da alumina possuem formas parecidas com bastonetes de cantos arredondados, com tamanhos variando de aproximadamente 1,6 a 7,6 µm. Podem ser observados aglomerados de partículas com variações de tamanhos de aproximadamente 10 a 34 µm e, pelas duas imagens, esses aglomerados parecem ser resistentes e não seriam destruídos durante a homogeneização e compactação. As partículas estão bem conectadas umas às outras com formação de pescoço em muitas delas, tornando-as fortemente unidas.

O óxido de nióbio (V) apresenta partículas bem pequenas, com tamanhos inferiores a 0,3 µm, conforme pode ser visto com aumento de 15000 vezes na Figura 28. Nesta mesma imagem pode ser observado que as partículas também aparentam estar fortemente ligadas umas às outras, formando aglomerados resistentes. Com um aumento menor, de 3000 vezes, os grandes aglomerados de até aproximados 40 µm ficam mais evidentes.

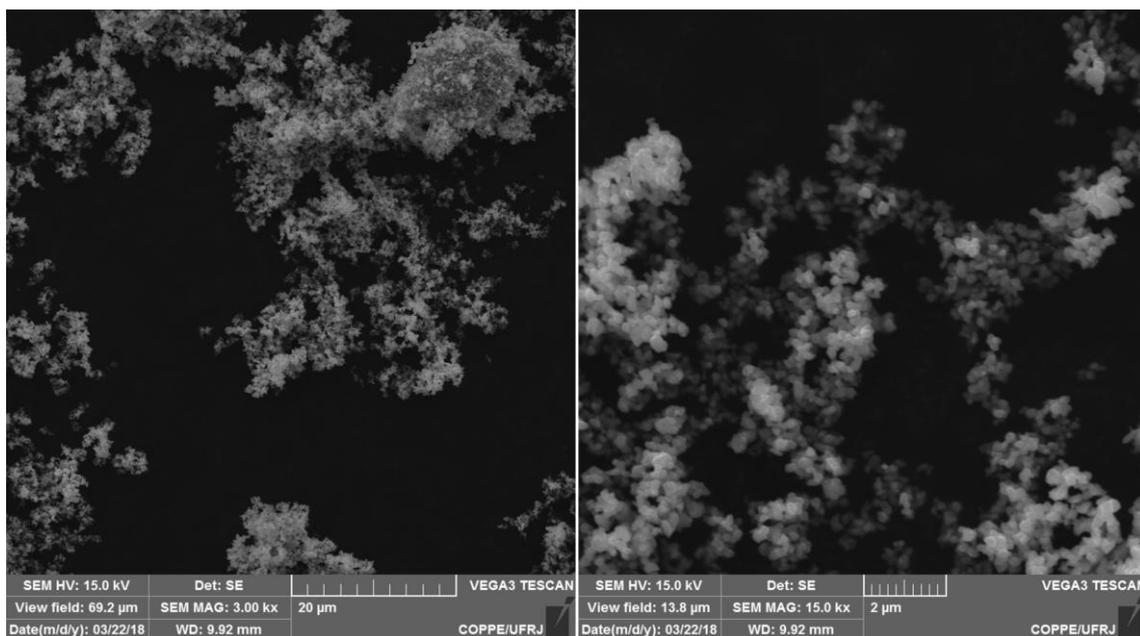


Figura 28: Micrografias da nióbia realizadas em MEV com detector de elétrons secundários, com aumentos nominais de 3000x (esquerda) e 15000x (direita).

O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  também apresenta aglomerados de partículas aparentemente muito unidas umas às outras. Pelas micrografias apresentadas na Figura 29 podem ser observados aglomerados de aproximadamente 10 a 22 μm, formados por partículas menores que 1,0 μm.

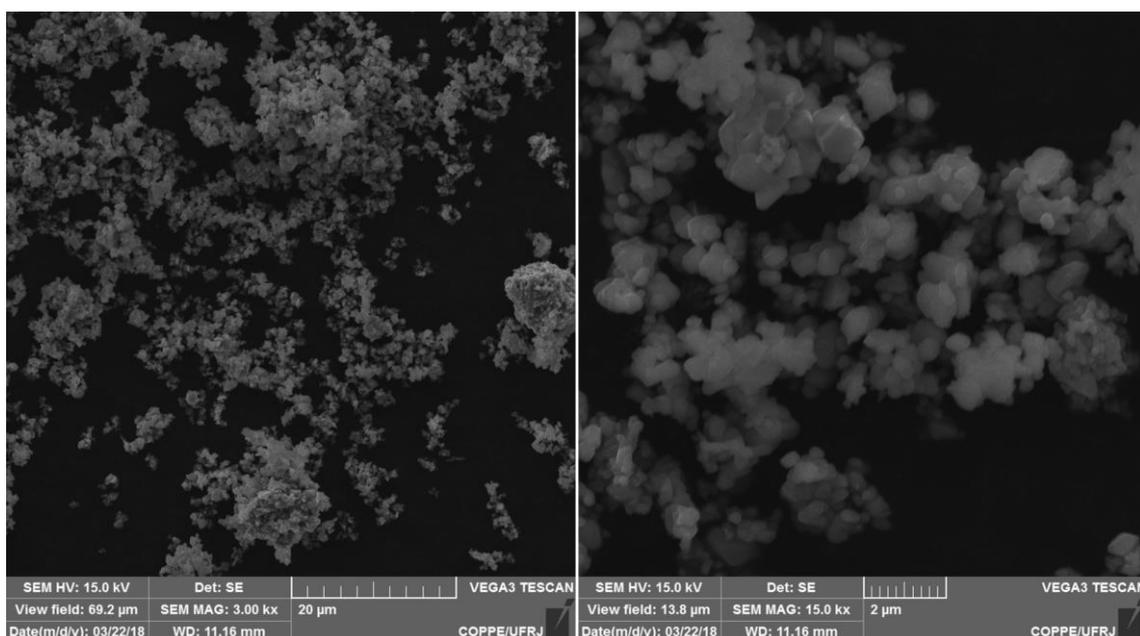


Figura 29: Micrografias da crômia realizadas em MEV com detector de elétrons secundários, com aumentos nominais de 3000x (esquerda) e 15000x (direita).

As difrações dos pós de alumina, nióbia e crômia, realizadas em um difratômetro modelo D8 Advance da Bruker no IPEN, estão apresentados nas Figuras 30, 31 e 32, respectivamente.

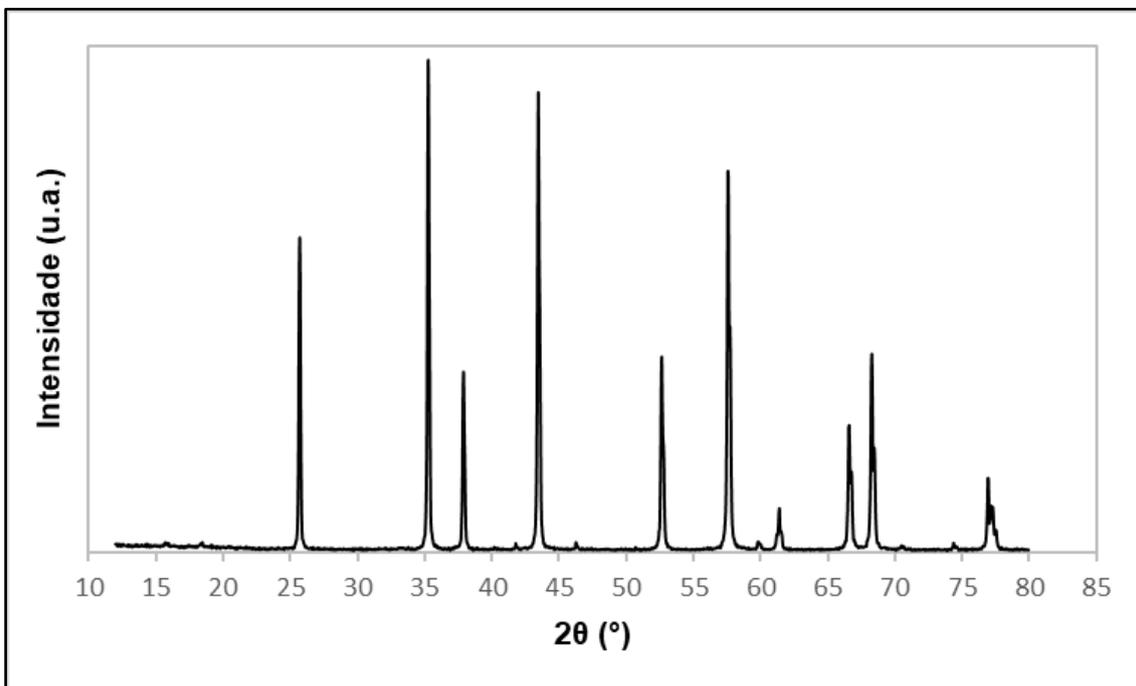


Figura 30: Difratoograma de raios-X da alumina utilizada como dopante.

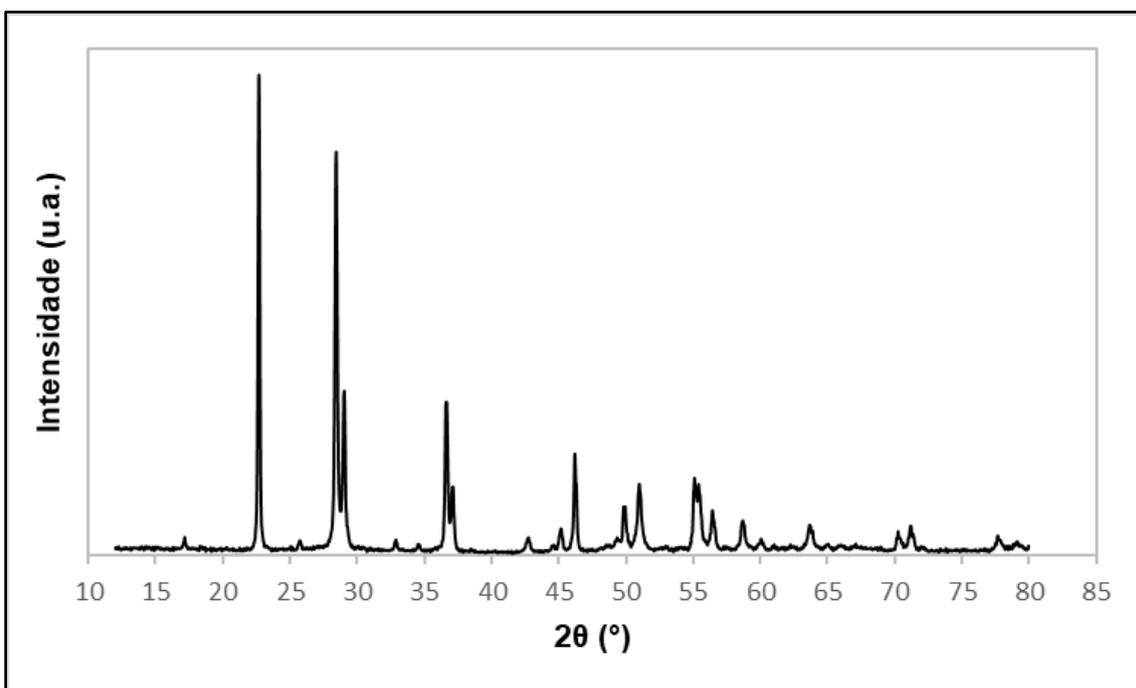


Figura 31: Difratoograma de raios-X da nióbia utilizada como dopante.

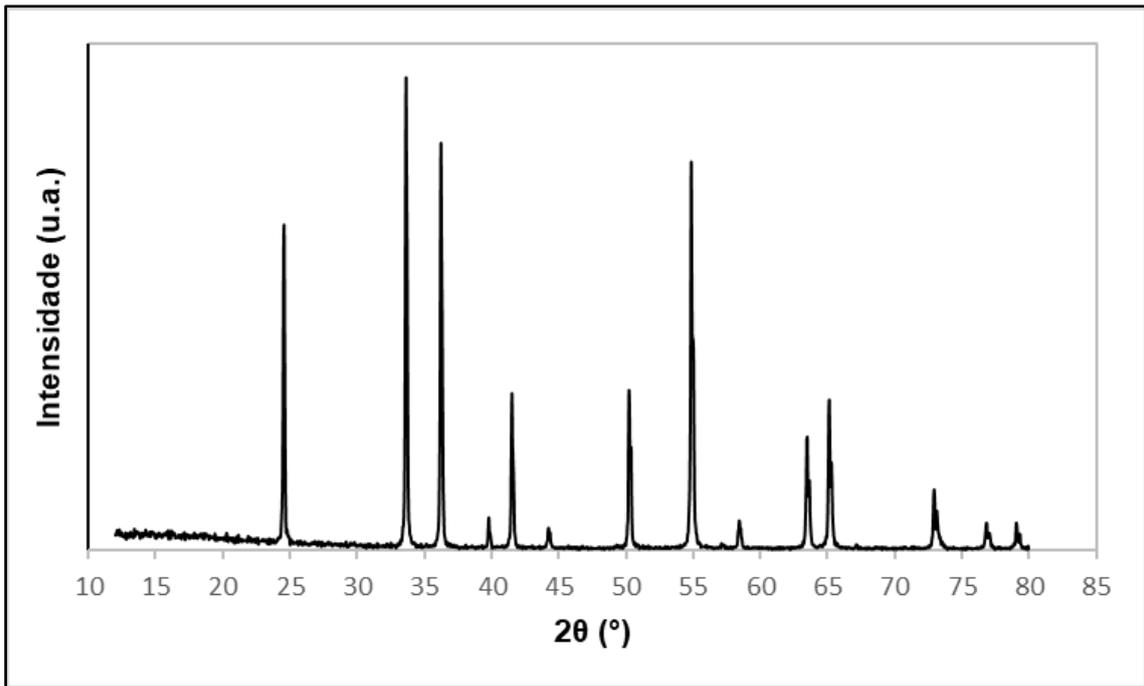


Figura 32: Difratoograma de raios-X da crômia utilizada como dopante.

Pelas difrações dos dopantes, os óxidos são monofásicos, cristalinos, com as seguintes estruturas e parâmetros de rede:

- i)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : estrutura cristalina trigonal, com parâmetros de rede  $a = 4,754 \text{ \AA}$  e  $c = 12,990 \text{ \AA}$ .
- ii)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : estrutura cristalina ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 6,168 \text{ \AA}$ ,  $b = 29,310 \text{ \AA}$  e  $c = 3,936 \text{ \AA}$ .
- iii)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : estrutura cristalina trigonal, com parâmetros de rede  $a = 4,957 \text{ \AA}$  e  $c = 13,590 \text{ \AA}$ .

### 3.1.2 Produção do pó de $\text{UO}_2$

O pó de dióxido de urânio a ser utilizado na pesquisa foi produzido via hidrólise básica do hexafluoreto de urânio (etapa 1 da Figura 25), através da rota comercial via TCAU (tricarbonato de amônio e uranilo) [8] descrita anteriormente. A amostra de pó de  $\text{UO}_2$  utilizada foi coletada de um lote de produção padrão da Fábrica de Combustível Nuclear da INB. A Figura 33 apresenta o difratograma do pó de  $\text{UO}_2$ , realizado no difratômetro modelo D8 Advance da Bruker no IPEN, como as fases presentes identificadas pelo método de refinamento de Rietveld:  $\text{UO}_2$  (81,6 %),  $\text{U}_4\text{O}_9$  (14,3 %),  $\text{U}_3\text{O}_7$  (3, %) e  $\text{U}_3\text{O}_8$  (0,8 %).

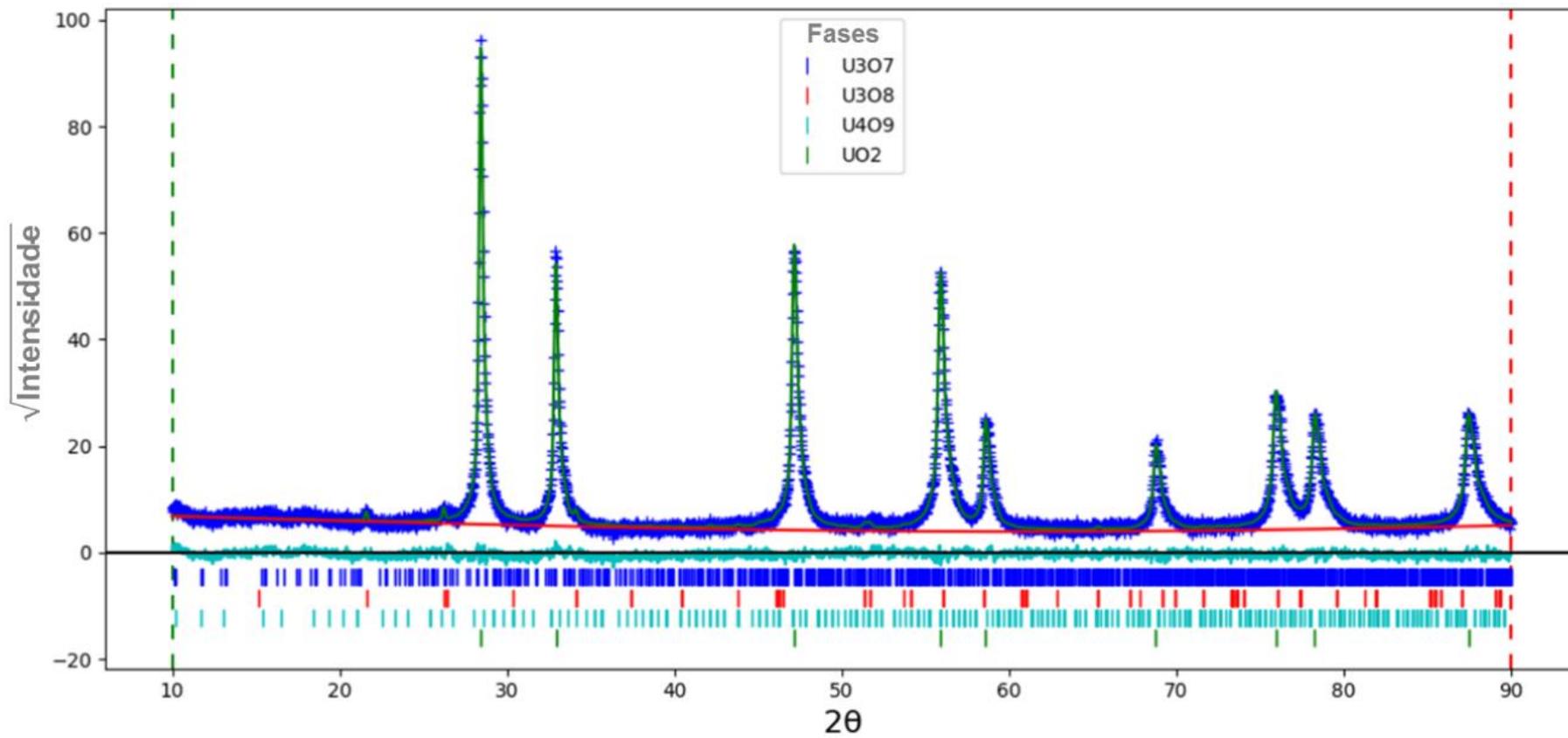


Figura 33: Difratograma do pó de UO<sub>2</sub> precursor das amostras.

As estruturas cristalinas de cada fase observada e os valores teóricos dos parâmetros de rede são [46]:  $\text{UO}_2$  (fluorita;  $a = 5,47 \text{ \AA}$ ),  $\text{U}_4\text{O}_9$  (fluorita;  $a = 5,44 \text{ \AA}$ ),  $\text{U}_3\text{O}_7$  (tetragonal;  $a = 5,33 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,53 \text{ \AA}$ ) e  $\text{U}_3\text{O}_8$  (ortorrômbica;  $a = 6,72 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,96 \text{ \AA}$  e  $c = 4,15 \text{ \AA}$ ). O parâmetro de rede “a” do pó de  $\text{UO}_2$ , precursor de todas as amostras, obtido pela análise de DRX, foi  $a = 5,468 \text{ \AA}$ .

A Figura 34 apresenta a micrografia em MEV do  $\text{UO}_2$ . A análise foi realizada no IPEN/USP em equipamento Phillips XL-30 utilizando detector de elétrons secundários.

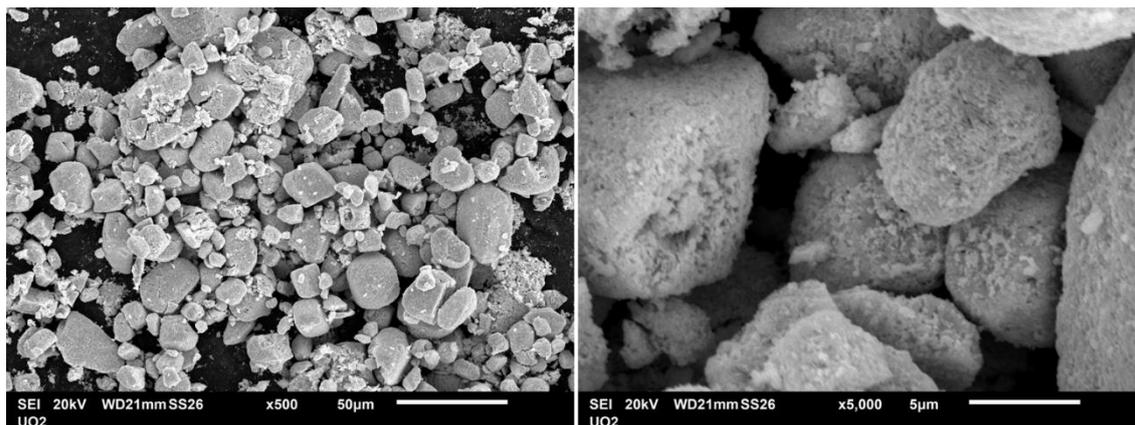


Figura 34: Micrografias em MEV com detector de elétrons secundários do pó de  $\text{UO}_2$  padrão da INB, com aumentos nominais de 500x (esquerda) e 5000x (direita).

A imagem com aumento de 500 vezes ilustra as formas e tamanhos das partículas de  $\text{UO}_2$ . Pode ser observado que existem partículas bem pequenas ( $< 2 \mu\text{m}$ ) e outras bem maiores ( $> 40 \mu\text{m}$ ), compondo parte da distribuição do tamanho de partículas, obtida por difração a laser [47], apresentada na Figura 35. Na imagem da direita, se observa a porosidade e fratura da superfície de algumas partículas. Tais características impactam na superfície específica do material.

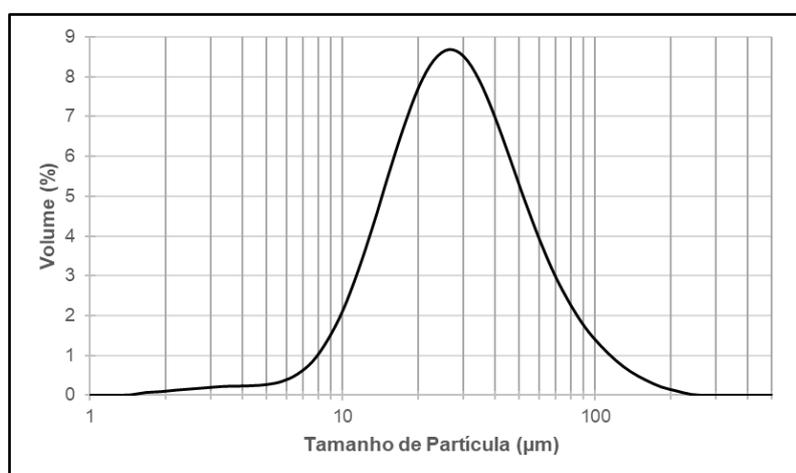


Figura 35: Distribuição dos tamanhos de partículas do pó de  $\text{UO}_2$  em escala logarítmica.

O dióxido de urânio em pó foi analisado nos laboratórios de caracterização química e física da INB, segundo metodologias padrão aplicadas ao processo industrial, conforme descritas nas Tabela 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1: Caracterizações químicas do UO<sub>2</sub> em pó, as unidades e as metodologias utilizadas.

<b>ANÁLISES</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>METODOLOGIA</b>
Enriquecimento Isotópico	%p <sup>235</sup> U	Espectrometria Gama [48]
Razão O/U	–	Termogravimetria [49]
Teor de Urânio	%p U	Termogravimetria / Potenciometria [49]
Umidade	%p	Potenciometria por reagente Karl Fisher [50]
Teor de Alumínio	µg Al/g U	ICP – OES [51]
Teor de Boro	µg B/g U	ICP – OES [51]
Teor de Cálcio	µg Ca/g U	ICP – OES [51]
Teor de Ferro	µg Fe/g U	ICP – OES [51]
Teor de Gadolínio	µg Gd/g U	ICP – OES [51]
Teor de Níquel	µg Ni/g U	ICP – OES [51]
Teor de Silício	µg Si/g U	ICP – OES [51]
Teor de Flúor	µg F/g U	Cromatografia Iônica / Eletrodo Seletivo [52]

Tabela 2: Caracterizações físicas do UO<sub>2</sub> em pó, as unidades e as metodologias utilizadas.

<b>ANÁLISES</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>METODOLOGIA</b>
Distribuição Granulométrica	µm	Difração a Laser [47]
Escoabilidade	s/50 g	Funil e Tempo*
Densidade Aparente	g/cm <sup>3</sup>	Cilindro Graduado, Funil e Balança [53]
Superfície Específica	m <sup>2</sup> /g	Método B.E.T. [54]

\* 50 g de material deve escoar através de um funil de vidro padrão com angulação de 10° em menos de 10 s.

Os resultados das análises supracitadas, bem como os limites da especificação de produto da INB para o combustível padrão (não dopado) estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Resultados das caracterizações químicas do pó de UO<sub>2</sub> e os limites de especificação.

ANÁLISES	RESULTADO	LIMITE DA ESPECIFICAÇÃO
Enriquecimento Isotópico (%p <sup>235</sup> U)	4,14	4,10 – 4,20
Razão O/U	2,11	2,08 – 2,30
Teor de Urânio (%p U)	87,4	≥ 86,8
Umidade (%p)	0,22	< 0,40
Teor de Alumínio (µg Al/g U)	1,9	≤ 250
Teor de Boro (µg B/g U)	< 0,2	≤ 0,5
Teor de Cálcio (µg Ca/g U)	3,0	≤ 25
Teor de Ferro (µg Fe)/g U	4,0	≤ 100
Teor de Gadolínio (µg Gd/g U)	< 0,2	≤ 1,0
Teor de Níquel (µg Ni/g U)	< 1,0	≤ 50
Teor de Silício (µg Si/g U)	6,5	≤ 100
Teor de Flúor (µg F/g U)	22,1	≤ 100
Teor de Nióbio (µg Nb/g U)	–	Não é requisito de especificação
Teor de Crômio (µg Cr/g U)	–	Não é requisito de especificação

Tabela 4: Resultados das caracterizações físicas do pó de UO<sub>2</sub> e os limites de especificação.

ANÁLISES	RESULTADO	LIMITE DA ESPECIFICAÇÃO
Tamanho de Partícula (µm)	D10	11,5
	D50	25,7
	D90	61,3
		Não é requisito de especificação
Escoabilidade (s/50 g)	2,8	≤ 10
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,3	2,0 – 2,6
Superfície Específica (m <sup>2</sup> /g)	5,4	2,5 – 6,0

Todos as análises apresentaram resultados satisfatórios e de acordo com os requisitos da especificação de produto da INB para pó de UO<sub>2</sub>. Sendo assim, o material pôde ser utilizado como precursor dos ensaios propostos nessa metodologia de pesquisa.

### 3.1.3 Homogeneização das misturas

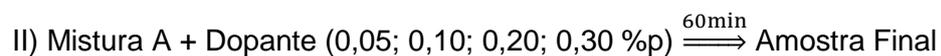
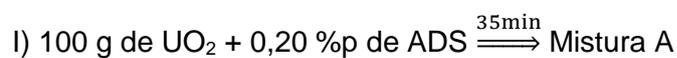
A homogeneização ocorreu em duas etapas para proporcionar a boa dispersão do dopante na mistura (etapa 2 da Figura 25). Todas as amostras foram preparadas a partir do mesmo pó, obtido de um lote de produção padrão da INB, e homogeneizadas a 200 rpm utilizando equipamento de mistura multifuncional Biomixer (Modelo KJ-YL-

KJMR-II) (Figura 36). Tubos de vidros contendo o material a ser preparado foram posicionados entre os roletes que rotacionam na posição radial com elevações de  $\sim 20^\circ$  em ambos os lados durante o processo.



Figura 36: Misturador multifuncional Biomixer (Modelo KJ-YL-KJMR-II) utilizado nas preparações das amostras.

As etapas de preparação das amostras finais foram realizadas conforme sequenciamento apresentado a seguir:



A Tabela 5 apresenta as identificações das amostras finais obtidas, bem como seus respectivos teores de ADS e dopantes. Conforme já mencionado, o “%p” identificado é referente ao metal do óxido aditivo em relação ao urânio, ou seja:  $\%p = \text{g Metal/g U}$ , onde Metal=Al, Nb ou Cr.

Tabela 5: identificações das amostras, bem como seus respectivos teores de ADS e dopante.

AMOSTRAS	ADS (%p)	Dopantes	
		Óxido	%p (g Metal/g U)
Z0	–	–	–
Z	0,20	–	–
Z(Al)0,5		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
Z(Al)1			0,10
Z(Al)2			0,20
Z(Al)3			0,30
Z(Nb)0,5		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05
Z(Nb)1			0,10
Z(Nb)2			0,20
Z(Nb)3			0,30
Z(Cr)0,5		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
Z(Cr)1			0,10
Z(Cr)2			0,20
Z(Cr)3			0,30

### 3.1.4 Compactação das pastilhas

As pastilhas verdes foram obtidas através da compactação (~400 MPa) das misturas em prensa uniaxial de pesquisa e desenvolvimento da INB com lubrificação da matriz (etapa 3 da Figura 25). Os componentes do conjunto de prensagem (matriz, punções superior e inferior, porta-punções, graxa de lubrificação da matriz, etc.) são idênticos ao da prensa de produção industrial. A diferença entre os equipamentos é que o de produção possui 16 conjuntos de punções superior e inferior e é rotatório, e o utilizado na pesquisa apenas um conjunto estático.

Para cada amostra identificada na Tabela 5 foram preparadas 12 pastilhas contendo 7,90 g de UO<sub>2</sub> cada uma, massa característica de uma pastilha de produção do projeto do reator da Usina de Angra 2. As densidades verdes das pastilhas foram calculadas pelo método geométrico (etapa 4 da Figura 25), tendo como base a geometria da pastilha de UO<sub>2</sub> não sinterizada apresentada na Figura 37.

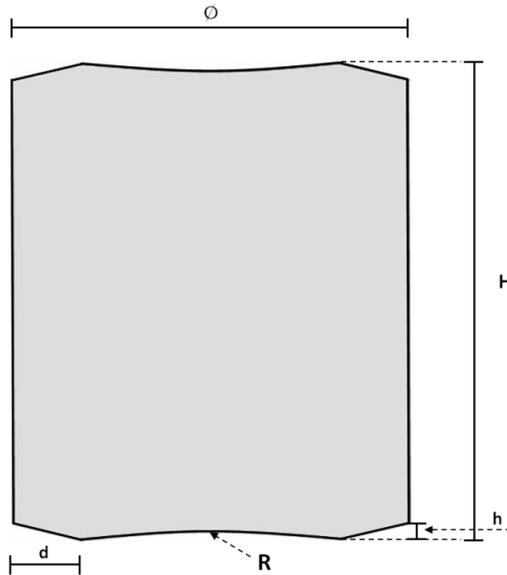


Figura 37: Perfil geométrico da pastilha de  $UO_2$ , onde:  $\varnothing$  = diâmetro da pastilha;  $H$  = altura da pastilha;  $h$  = altura do ombro (0,12 mm);  $R$  = raio esférico (0,38 mm); e  $d$  = comprimento do ombro (1,92 mm). Todas as cotas estão em “mm” na especificação de produto da INB.

Tendo como base a geometria da pastilha, com os valores de “ $d$ ”, “ $R$ ” e “ $h$ ” fixos, os valores das densidades verdes ( $\rho$ ) [ $g/cm^3$ ] dos ensaios foram calculados geometricamente, tendo como base a massa da pastilha ( $m$ ) [g] e o volume efetivo da pastilha ( $V_e$ ) [ $cm^3$ ], conforme sequenciamento descrito a seguir.

$$\rho = \frac{m}{V_e} \quad (3)$$

Para o cálculo de  $V_e$ :

$$V_e = V - 2 \cdot V_c - 2 \cdot V_o \quad (4)$$

Com:  $V$  = volume cilíndrico da pastilha;  $V_c$  = volume da concavidade;  $V_o$  = volume do ombro, representados nas equações a seguir:

$$V = \left( \frac{\pi \cdot \varnothing^2}{4} \right) \cdot \frac{H}{1000} \quad (5)$$

$$V_c = \frac{\pi \cdot R}{6000} \cdot \left[ 3 \cdot \left( \frac{\varnothing - 2d}{2} \right)^2 + R^2 \right] \quad (6)$$

$$V_o = \frac{\pi \cdot \bar{D}}{1000} \cdot \left( \frac{d \cdot h}{2} \right) \quad (7)$$

Com:  $\bar{D} = \varnothing - 2 \cdot \left( \frac{d}{2} \right) = \varnothing - d$

Logo, substituindo as Equações (5), (6) e (7) em (4) e, após, em (3), obtém-se:

$$\rho = \frac{m}{\left(\frac{\pi \cdot \phi^2}{4}\right) \cdot \frac{H}{1000} - \frac{\pi \cdot R}{3000} \cdot \left[3 \cdot \left(\frac{\phi - 2d}{2}\right)^2 + R^2\right] - \frac{\pi \cdot (\phi - d)}{1000} \cdot (d \cdot h)} \quad (8)$$

Das 12 pastilhas produzidas para cada ensaio, duas de cada teste foram separadas para verificações das cinéticas de sinterização em dilatometria (etapa 5 da Figura 25). Posteriormente, análises de DRX foram realizadas nas amostras para verificação da(s) fase(s) presente(s) e dos parâmetros de rede “a” das pastilhas sinterizadas no dilatômetro (etapa 6 da Figura 25).

A densidade teórica (DT) do UO<sub>2</sub> foi calculada utilizando a Equação 9. O valor do parâmetro de rede “a” utilizado foi o calculado (a = 5,468 Å).

$$DT = \frac{m}{V} = \frac{\sum \frac{n_i \cdot M_i}{N_A}}{V} \quad (9)$$

Onde:

- DT – Densidade teórica do UO<sub>2</sub> [g/cm<sup>3</sup>]
- m – Massa dos átomos da célula unitária [g]
- V – Volume da célula unitária cúbica (a<sup>3</sup>) [cm<sup>3</sup>/célula unitária]
- n<sub>i</sub> – Número de átomos do elemento *i* [átomos/célula unitária]
- M<sub>i</sub> – Massa atômica molar do elemento *i* [g/mol]
- N<sub>A</sub> – Constante de Avogadro (6,022140857x10<sup>23</sup> átomos/mol)

Para o dióxido de urânio: n<sub>U</sub> = 4 átomos/célula unitária, M<sub>U</sub> = 238,02891 g/mol, n<sub>O</sub> = 8 átomos/célula unitária e M<sub>O</sub> = 15,9994 g/mol. Substituindo os valores na equação anterior e realizando os cálculos, obtém-se que DT = 10,97 g/cm<sup>3</sup>.

Os valores das densidades teóricas das misturas de pós (DT<sub>mistura</sub>) foram calculados conforme Equação 10, considerando que os materiais são insolúveis em temperatura ambiente [10]:

$$DT_{mistura} = \sum_i x_i \cdot DT_i \quad (10)$$

Onde “ $x_i$ ” e “ $DT_i$ ” representa a fração mássica e a densidade do material “ $i$ ” (com  $i$  sendo:  $UO_2$ , dopantes e ADS) (Dados:  $DT_{\text{alumina}} = 3,96$ ;  $DT_{\text{nióbia}} = 4,50$ ;  $DT_{\text{crômia}} = 5,21$  e  $DT_{\text{ADS}} = 1,01 \text{ g/cm}^3$ ).

Tendo como base a Tabela 5 e a Equação 10, os valores de densidade teórica para cada amostra foram calculados e estão apresentados na Tabela 7 no capítulo 4, referente aos “Resultados e Discussões”.

### **3.1.5 Sinterização das pastilhas**

Os corpos verdes, as 10 pastilhas remanescentes para cada ensaio, foram sinterizados todos ao mesmo tempo em forno industrial (GWSmo 16/14/210), composto por um túnel com resistências elétricas para aquecimento e refratários isolantes de alumina ultrapura. As movimentações das amostras foram realizadas pelo empurrador principal hidráulico, que movimenta toda a carga existente no forno.

A Figura 38 apresenta a visão esquemática do forno da linha de produção de pastilhas de  $UO_2$  da INB, com as respectivas zonas de pré-sinterização a 500 e 650°C, da posição 1 a 12; de sinterização propriamente dita a 1760°C, da posição 13 a 20; e a de resfriamento, da posição 21 a 27 (~30°C na saída).

A atmosfera de sinterização do processo de produção industrial da INB é composta por uma corrente gasosa de  $H_2$  umidificado ( $H_2O/H_2$ ) com ponto de orvalho aproximadamente igual a -30,0°C, razão  $H_2O/H_2 = 5 \times 10^{-4}$  (ou  $H_2 + 0,05 \text{ \%v } H_2O$ ),  $P_{O_2} = 10^{-19} \text{ atm}$  e potencial de oxigênio igual a -515 kJ/mol  $O_2$ .



As pastilhas obtidas foram dispostas em bandejas devidamente posicionadas em placas de molibdênio com pinos guias de fixação, formando a denominada “nave”<sup>5</sup> contendo as amostras, conforme apresentado na Figura 39.

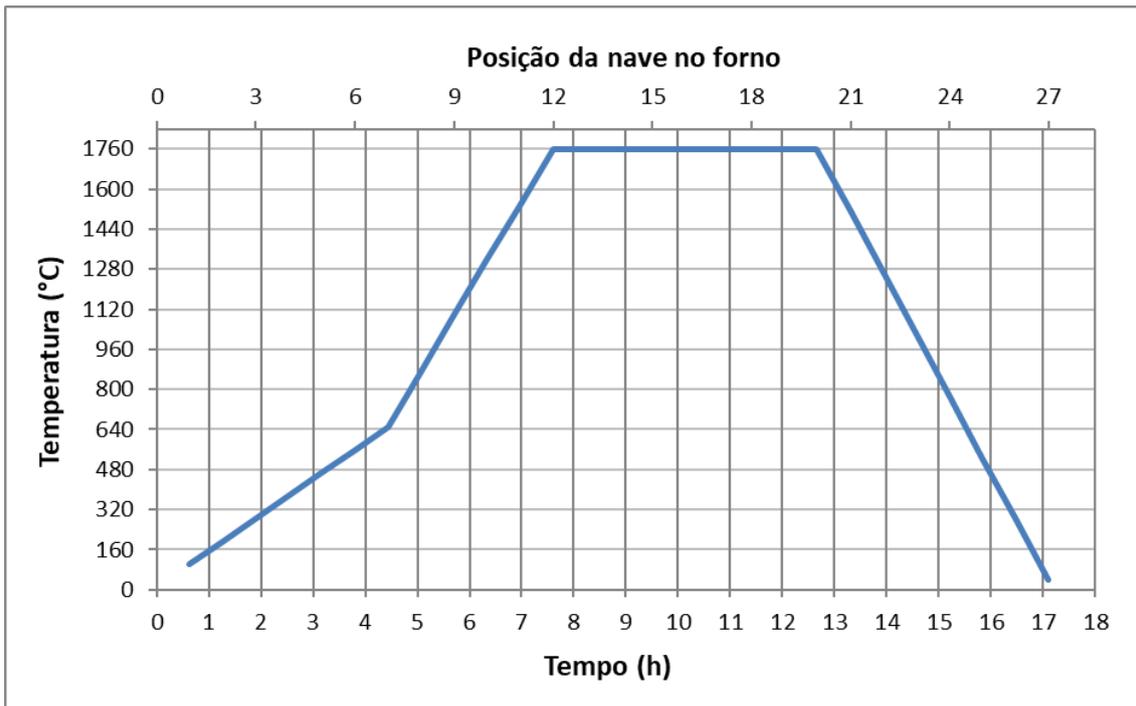


Figura 39: Ilustração do posicionamento das amostras em bandeja (esquerda) e a nave de produção montada (direita).

A alimentação das naves com todas as amostras no forno de sinterização foi realizada com velocidade tal que, a cada aproximados 38 min, a nave avança uma das 27 posições do equipamento (Figura 38). Neste processo de alimentação intermitente através do transporte principal, as amostras sofrem um gradiente da temperatura expresso a uma taxa de  $\sim 145^{\circ}\text{C}/\text{h}$  ( $2,41^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) até a temperatura de aproximadamente  $650^{\circ}\text{C}$ , e a  $\sim 350^{\circ}\text{C}/\text{h}$  ( $5,84^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) até a temperatura de sinterização,  $1760^{\circ}\text{C}$ . As amostras foram mantidas nesta temperatura por um patamar de 5 h (movimentação da posição 12 a 20) até o início do resfriamento, a uma taxa de  $\sim 388^{\circ}\text{C}/\text{h}$  ( $6,47^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). A Figura 40 apresenta o perfil de temperatura aproximado do forno em função do tempo de alimentação e das posições das amostras.

---

<sup>5</sup> Nave = jargão utilizado na fabricação para identificar um conjunto de 4 bandejas de molibdênio contendo pastilhas verdes arranjadas em placa base, também de molibdênio, sustentadas por pinos guias de molibdênio.



## 3.2 Estatística Básica dos Dados

Não é comum encontrar as incertezas dos valores médios das principais características analisadas em estudos sobre dopagem de pastilhas de UO<sub>2</sub>: densidade sinterizada e tamanhos médios de poros e grãos. Neste estudo, para poder avaliar as tendências e possíveis correlações entre os dados, foram realizadas análises estatísticas básicas para se determinar os intervalos de confiança dos valores médios de cada característica supracitada. Fundamentalmente, foi utilizada a Equação 11 para o cálculo do intervalo de confiança da média (ICM), com 95 % de confiança [55].

$$ICM(\pm) = \frac{\sigma \cdot t_{95}}{\sqrt{N}} \quad (11)$$

Onde:  $\sigma$  é o desvio padrão,  $t_{95}$  é o valor tabelado da distribuição T – *Student* para 95% de intervalo de confiança e  $N$  o número de amostras do experimento.

Os valores de  $N$  e  $t_{95}$  para as diferentes análises realizadas nesta dissertação estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de  $N$  (número de amostras) e  $t_{95}$  (distribuição bicaudal T-Student) para as diferentes características avaliadas.

Característica	N	$t_{95}$
Densidade Verde	10	2,262
Densidade Sinterizada	10	2,262
Tamanho Médio de Poros	> 1000	1,960
Tamanho Médio de Grãos	> 700	1,960
Densidade Resinterizada	3	4,303

## 3.3 Caracterização das Amostras

### 3.3.1 Cinética de sinterização

A cinética de sinterização e as taxas de retrações dos corpos verdes foram avaliadas por análises de dilatométrica no IPEN, utilizando um dilatômetro da marca Setaram e modelo Setsys. Os ensaios foram realizados em atmosfera redutora de

hidrogênio com taxas de aquecimento de 2,41°C/min até a temperatura de 650°C e 5,84°C/min até 1700°C, mantendo este patamar por 4 h, seguido de resfriamento com taxa de 20°C/min até o desligamento do equipamento.

### 3.3.2 Densidade sinterizada

As densidades sinterizadas das pastilhas de  $\text{UO}_2$ , dopadas e não dopadas, foram medidas na INB pelo método de imersão em água deionizada com inibidor de tensão superficial (99/1), segundo procedimento interno baseado em [56]. Para tal, foi utilizada a balança analítica SARTORIUS, com monitoração da temperatura do meio e programa computacional SARTO CONNECT (Figura 42), para medições das massas da pastilha no ar ( $m_{\text{past ar}}$ ) [g] e imersa no meio (água+inibidor) ( $m_{\text{past meio}}$ ) [g].



Figura 42: Balança analítica SARTORIUS com monitoração da temperatura do meio e programa computacional SARTO CONNECT para medição de densidade sinterizada pelo método de imersão.

O meio aquoso foi mantido em aproximadamente 20°C devido à temperatura ambiente do laboratório. O cálculo da densidade sinterizada da pastilha ( $\rho_{past}$ ) [g/cm<sup>3</sup>] foi realizado pelo programa SARTO CONNECT, segundo correlação apresentada na Equação 12: (Dado:  $\rho_{meio} = 0,9982$  g/cm<sup>3</sup> a 20°C).

$$\rho_{past} = \frac{m_{past\ ar} \cdot \rho_{meio}}{m_{past\ ar} - m_{past\ meio}} \quad (12)$$

### **3.3.3 Difração de raios-X**

A difração dos pós e as identificações dos parâmetros de rede das pastilhas moídas foram realizados no IPEN em temperatura ambiente utilizando um difratômetro modelo D8 Advance da Bruker, de geometria Bragg-Bretano, com ambas as fendas anti-espalhamento e divergente de abertura 1,0 mm e fenda receptora de abertura 0,4 mm, utilizando um tubo de radiação Cu-K $\alpha$  monocromado ( $\lambda = 1,5406$  Å). A intensidade espalhada foi medida desde o ângulo  $2\theta$  de 10 a 90°. O passo da medida foi de 0,02° com tempo de contagem de 10 s por passo.

### **3.3.4 Microscopia óptica**

As análises de microscopia óptica foram todas realizadas na INB para verificação das distribuições e tamanhos médios de poros e grãos. As pastilhas sinterizadas foram seccionadas longitudinalmente utilizando o equipamento Mecatome T210 com disco de corte diamantado, gerando uma área de secção retangular para análise.

#### **3.3.4.1 Tamanho médio de poro**

Posteriormente ao corte longitudinal, as metades de pastilhas de cada amostra foram embutidas em resina de secagem rápida para posterior lixamento e polimento duplo: primeiramente utilizando pasta de diamante policristalino de 3  $\mu$ m e o segundo com de 1  $\mu$ m, para o acabamento final. Após cada etapa de lixamento e polimento, as amostras foram imersas em banho ultrassônico por 90 s para limpeza da superfície.

As amostras polidas foram analisadas em microscópio óptico Olympus BX51M, com aumento de 100 vezes, para medição dos tamanhos de poros das pastilhas. Em cada amostra, foram capturadas 9 imagens de diferentes regiões da pastilha para maior

veracidade da informação média final obtida. A Figura 43 apresenta um esquema demonstrando os locais aproximados de aquisição das imagens da metade da pastilha de  $UO_2$  seccionada e polida.

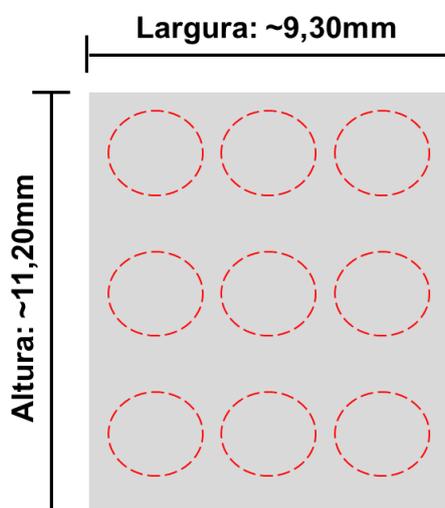


Figura 43: Esquematização das regiões da pastilha analisadas quanto aos tamanhos de poros.

De posse das imagens do microscópio, os tamanhos médios de poros foram medidos utilizando metodologia de segmentação dos poros por análise de imagem, através do programa Image Plus Pro [57]. A contagem dos tamanhos médios de poros foi realizada pelo programa através do valor médio ( $\bar{d}$ ) calculado de diferentes comprimentos medidos em intervalos de  $2^\circ$  e passando pelo centroide de cada objeto, conforme ilustrado na Figura 44.

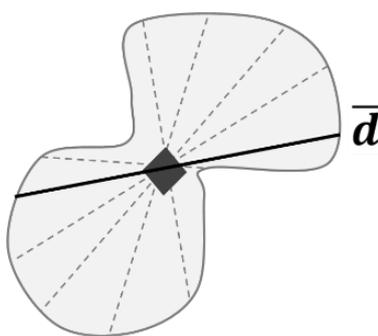


Figura 44: Esquematização da metodologia computacional utilizada para o cálculo dos tamanhos médios dos objetos segmentados. Na imagem, o losango representa o centroide do objeto e  $\bar{d}$  o tamanho médio do objeto medido. Adaptado de [57].

As distribuições dos tamanhos médios de poros, para as diferentes amostras, foram obtidas pela construção de gráfico utilizando a tabela de distribuição de frequência de ocorrência de tamanhos médios de poros, com intervalo de  $0,5 \mu\text{m}$  (eixo das abscissas), ou seja,  $0,0 - 0,5$ ;  $0,5 - 1,0$ ;  $1,5 - 2,0 \mu\text{m}$ , etc. Sendo assim, as frequências dos poros (%; eixo das ordenadas) para cada uma das faixas apresentadas puderam ser avaliadas.

### 3.3.4.2 Tamanho médio de grãos

Para revelar os contornos de grãos, foram realizados ataques térmicos em atmosfera de  $\text{CO}_2$  por 1 h, utilizando as mesmas metades das pastilhas polidas. Para as amostras Z0 ( $\text{UO}_2$  puro), Z ( $\text{UO}_2 + \text{ADS}$ ), Z(Al) ( $\text{UO}_2 + \text{ADS} + \%p$  alumina) e Z(Cr) ( $\text{UO}_2 + \text{ADS} + \%p$  crômia) foram utilizadas temperaturas de  $1400^\circ\text{C}$ , padrão da INB. Para as amostras Z(Nb) ( $\text{UO}_2 + \text{ADS} + \%p$  nióbia), o ataque foi realizado a  $1250^\circ\text{C}$  [13].

Essas amostras atacadas termicamente foram analisadas no mesmo microscópio óptico, com aumento de 500 vezes e aquisição de 30 imagens de 30 regiões específicas de cada metade de pastilha, conforme esquematização apresentada na Figura 45, para maior veracidade dos valores médios obtidos. Os tamanhos médios de grãos também foram quantificados utilizando o mesmo programa de análise de imagem utilizado para os poros através da metodologia de segmentação e contagem dos objetos (grãos), previamente apresentada na Figura 44.

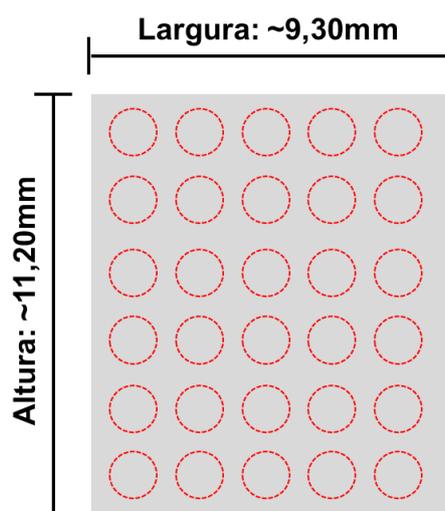


Figura 45: Esquematização das regiões da pastilha a serem analisadas quanto aos tamanhos de grãos.

As distribuições dos tamanhos médios de grãos, para as diferentes amostras, também foram obtidas pela construção de gráfico utilizando tabela de distribuição de frequência de ocorrência de tamanhos médios com intervalo, neste caso, de 5 em 5  $\mu\text{m}$  (eixo das abscissas), ou seja, 0 - 5, 5 - 10, 10 - 15  $\mu\text{m}$ , etc. Sendo assim, as frequências dos grãos (%; eixo das ordenadas) de cada uma das faixas apresentadas puderam ser avaliadas de forma gráfica.

### **3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para avaliar a superfície polida das amostras  $\text{Z}(\text{Al})_3$ ,  $\text{Z}(\text{Nb})_3$  e  $\text{Z}(\text{Cr})_3$ , contendo 0,3 %p de alumina, nióbia e crômia, respectivamente. O objetivo foi avaliar a formação de segundas fases no  $\text{UO}_2$  e realizar o mapeamento por EDS das micrografias.

Para a execução dessas análises, foi utilizado o microscópio BRUKER Nano Esprit 1.9, do Instituto Militar de Engenharia (IME), com detector de elétrons secundários.

### **3.3.6 Estabilidade térmica**

A verificação da estabilidade térmica das pastilhas de  $\text{UO}_2$ , também conhecida como ensaio de resinterização, visa correlacionar as variações dimensionais das pastilhas em condição de resinterização com o comportamento real durante a irradiação [19].

Para execução dos testes, as pastilhas foram alimentadas no mesmo forno de sinterização utilizado para obtenções das amostras, com atmosfera de hidrogênio puro e taxa de aquecimento de  $\sim 758^\circ\text{C}/\text{h}$  ( $12,64^\circ\text{C}/\text{min}$ ) até atingir o patamar de  $1708^\circ\text{C}$  na posição 12 (Figura 38). Desta posição, as amostras foram movimentadas até a posição 16 e mantidas a  $1708^\circ\text{C}$  por 24 h, procedimento qualificado pela engenharia da INB para a realização do ensaio em lotes industriais. Posteriormente, foram realizadas movimentações do transporte principal para retirada das amostras do forno, a uma taxa aproximada de  $-1307^\circ\text{C}/\text{h}$  ( $-21,79^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

As densidades das pastilhas resinterizadas também foram obtidas pelo método de imersão descrito anteriormente [56]. Os limites da especificação de produção da INB para combustível padrão (não dopado) permitem uma densificação máxima de 1,30 % e uma mínima de 0,20 %, compondo o limite superior de especificação (LSE) e o limite

inferior de especificação (LIE), respectivamente. Os percentuais de redensificação ( $\% \rho$ ) foram calculados pela razão da diferença entre as densidades resinterizadas ( $\rho_{resinter}$ ) e sinterizadas ( $\rho_{sinter}$ ), ambas expressas em  $g/cm^3$ , pela densidade teórica da pastilha de  $UO_2$  puro ( $DT = 10,97 g/cm^3$ ), conforme mostra a Equação 13:

$$\% \rho = 100. \left( \frac{\rho_{resinter} - \rho_{sinter}}{DT_{UO_2}} \right) \quad (13)$$

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 Densidade Verde

Os valores obtidos de densidade verde das pastilhas não dopadas e dopadas estão apresentados na Tabela 7, juntamente com as densidades teóricas de mistura. O alvo de compactação utilizado foi o mesmo aplicado em escala industrial, ou seja,  $52,00 \pm 0,50$  %DT.

Tabela 7: Densidade verde das amostras e o percentual em relação à densidade teórica calculada, bem como os valores de densidade teórica de mistura de pós.

Amostra	DT (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Verde	
		(g/cm <sup>3</sup> )	(%DT)
Z0	10,97	$5,70 \pm 0,05$	$51,98 \pm 0,48$
Z	10,95	$5,70 \pm 0,05$	$52,07 \pm 0,48$
Z(Al)0,5	10,94	$5,73 \pm 0,04$	$52,36 \pm 0,36$
Z(Al)1	10,94	$5,66 \pm 0,04$	$51,71 \pm 0,40$
Z(Al)2	10,93	$5,66 \pm 0,04$	$51,79 \pm 0,37$
Z(Al)3	10,92	$5,70 \pm 0,05$	$52,26 \pm 0,46$
Z(Nb)0,5	10,95	$5,70 \pm 0,04$	$52,11 \pm 0,41$
Z(Nb)1	10,94	$5,62 \pm 0,03$	$51,40 \pm 0,30$
Z(Nb)2	10,93	$5,67 \pm 0,05$	$51,86 \pm 0,41$
Z(Nb)3	10,93	$5,74 \pm 0,04$	$52,56 \pm 0,41$
Z(Cr)0,5	10,95	$5,68 \pm 0,05$	$51,90 \pm 0,41$
Z(Cr)1	10,94	$5,70 \pm 0,05$	$52,12 \pm 0,43$
Z(Cr)2	10,94	$5,67 \pm 0,05$	$51,86 \pm 0,47$
Z(Cr)3	10,93	$5,71 \pm 0,04$	$52,22 \pm 0,37$

A compactação das 10 pastilhas de cada ensaio apresentou variações menores ou iguais a  $0,05$  g/cm<sup>3</sup> ( $0,50$  %DT), que são perfeitamente aceitáveis em condições normais de produção na INB. Sendo assim, o comportamento de compactação em escala laboratorial foi satisfatório.

## 4.2 Densidade Sinterizada

As 10 pastilhas compactadas foram sinterizadas no forno industrial da INB, nas condições descritas anteriormente. Os valores médios de densidade, bem como os intervalos de confiança das médias, estão reportados na Tabela 8. As densidades em relação ao valor teórico do  $\text{UO}_2$  (%DT) dessas pastilhas sinterizadas foram calculadas tendo como base o valor de referência calculado para o  $\text{UO}_2$  puro utilizado nesta dissertação ( $10,97 \text{ g/cm}^3$ ). Os artigos científicos consideraram o valor teórico de  $10,96 \text{ g/cm}^3$  [4, 24] para os cálculos de %DT, não o valor calculado. Essas considerações não impactam o resultado final.

Tabela 8: Valores médios de densidade sinterizada e seus respectivos intervalos de confiança.

Amostra	Densidade Sinterizada	
	( $\text{g/cm}^3$ )	(%DT)
Z0	$10,61 \pm 0,01$	$96,76 \pm 0,05$
Z	$10,55 \pm 0,01$	$96,19 \pm 0,05$
Z(Al)0,5	$10,53 \pm 0,01$	$96,12 \pm 0,05$
Z(Al)1	$10,50 \pm 0,01$	$95,92 \pm 0,06$
Z(Al)2	$10,46 \pm 0,02$	$95,69 \pm 0,16$
Z(Al)3	$10,43 \pm 0,01$	$95,51 \pm 0,08$
Z(Nb)0,5	$10,54 \pm 0,01$	$96,24 \pm 0,09$
Z(Nb)1	$10,53 \pm 0,03$	$96,20 \pm 0,25$
Z(Nb)2	$10,58 \pm 0,01$	$96,72 \pm 0,13$
Z(Nb)3	$10,67 \pm 0,01$	$97,55 \pm 0,08$
Z(Cr)0,5	$10,59 \pm 0,01$	$96,71 \pm 0,09$
Z(Cr)1	$10,60 \pm 0,01$	$96,79 \pm 0,12$
Z(Cr)2	$10,57 \pm 0,01$	$96,57 \pm 0,11$
Z(Cr)3	$10,56 \pm 0,01$	$96,51 \pm 0,11$

As amostras Z(Nb)1 e Z(Al)2 apresentaram as maiores variações nos valores médios:  $\pm 0,03$  e  $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente. Todos os demais ensaios apresentaram variações de  $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ . Mesmo assim, todos os valores estão dentro do desvio aceitável em condições de produção em escala industrial ( $\pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ ).

Os valores da Tabela 8 e o limite superior da especificação de produto da INB ( $\text{LSE} = 10,55 \text{ g/cm}^3$ ) estão apresentados no gráfico da Figura 46, para avaliação da influência individual dos dopantes no valor médio das densidades sinterizadas. O limite

inferior da especificação (LIE = 10,20 g/cm<sup>3</sup>) não foi representado no gráfico para não comprometer a visualização em função do aumento da escala.

Os valores que estão acima do LSE não representam um problema para o desenvolvimento em questão pois, para aplicação nuclear das pastilhas dopadas, as especificações de produto são alteradas e os limites superiores são aumentados para valores acima de 96 %DT (> 10,54 g/cm<sup>3</sup>) [3], também representado na Figura 46 como o alvo a ser atingido.

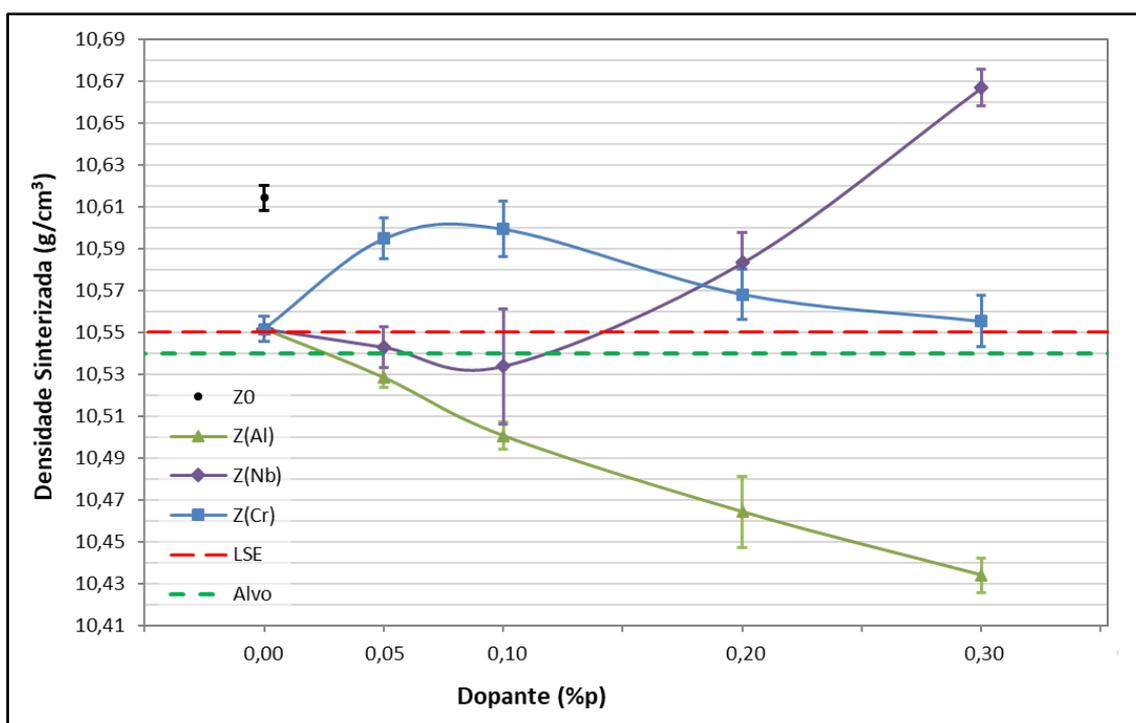


Figura 46: Variação da densidade sinterizada média com a adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%p = g Metal/g U).

A adição de ADS ao UO<sub>2</sub> acarretou um efeito negativo na densidade. Com a adição de 0,20 %p do lubrificante sólido a densidade média foi reduzida de 10,61 g/cm<sup>3</sup> (Z0; UO<sub>2</sub> puro) para 10,55 g/cm<sup>3</sup> (Z; 0,00% p de dopante), possivelmente pela formação de porosidade oriunda do composto orgânico. Apesar de os valores estarem acima do alvo para aplicação nuclear, essas amostras não se enquadram no requisito tamanho médio de grãos, conforme será descrito posteriormente. Por isso, justifica-se a utilização da dopagem para manter os valores de densidade sinterizada elevados (≥ 96 %DT) e tamanho médio de grãos na faixa de 30 µm [3].

A adição de alumina diminuiu os valores de densidade sinterizada quase que linearmente. Com o valor de  $R^2 = 0,99$ , o comportamento gráfico da regressão linear observado foi:  $y = -0,39x + 10,55$ , com  $y$  sendo a densidade sinterizada [ $\text{g/cm}^3$ ] e  $x$  o teor correspondente de alumina adicionada [%p]. Todos os valores estão abaixo do alvo, o que não seria benéfico para o propósito de estudo em questão no quesito densidade sinterizada. Neste sistema, apenas analisando esses resultados, não pode ser observado aumento difusional com a dopagem mas, pelos resultados de dilatométrica reportados no capítulo 4.3, foi possível identificar aumentos nas taxas de retração das pastilhas dopadas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Com a adição de nióbia, o comportamento foi o oposto ao da alumina para teores maiores e iguais a 0,10 %p: quanto maior o teor do dopante, maior o valor de densidade sinterizada, com aumento aproximadamente linear ( $R^2 = 0,98$ ;  $y = 0,67x + 10,46$ ). Esse comportamento indica que houve aumento difusional com a adição de nióbia, promovendo assim a sinterização das pastilhas. As médias relativas aos teores de 0,05 e 0,10 %p de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são consideradas estatisticamente iguais. Sendo assim, não é possível descrever tendências nesses intervalos mas, pela visualização gráfica, o valor pontual da densidade média diminuiu com a adição de até 0,10 % de nióbia, com erro associado à medida maior que os demais. Esses valores estão em torno do alvo e os posteriores, 0,20 e 0,30 %p, já estão bem acima do objetivo, condição que habilitaria o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a um potencial candidato a dopante do combustível da INB (avaliando apenas os resultados da densidade sinterizada).

Outros estudos também observaram uma supressão da densidade sinterizada pelo óxido de nióbio (V) em baixos teores (< 0,20 %p) [5, 13, 24, 28]. Os trabalhos associaram a redução da densidade ao aumento da porosidade da amostra contendo o aditivo, efeito este concorrente ao aumento difusional causado pelo dopante [13, 24, 26]. Os pesquisadores justificaram que o aumento difusional do U causado pela formação de solução sólida intersticial do  $\text{Nb}^{4+}$ , em atmosfera redutora, se tornaria mais significativo quanto maior o percentual do aditivo adicionado.

Por fim, para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pode ser visto que pequenas adições de 0,05 e 0,01 %p deste óxido já elevaram consideravelmente o valor da densidade sinterizada, quando comparado ao combustível padrão Z ( $\text{UO}_2 + \text{ADS}$ ). Entretanto, os resultados das amostras Z(Cr)0,5 e Z(Cr)1 podem ser considerados estatisticamente iguais devido às incertezas dos respectivos valores médios. Adições posteriores de 0,20 e 0,30 %p reduziram as densidades sinterizadas para valores próximos ao limite superior da especificação de produto da INB. Como pode ser observado, todos os resultados para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  estão acima do alvo para aplicação nuclear e, além disso, com apenas 0,10 %p,

já se obtém o valor máximo de densidade sinterizada obtido nos experimentos. Tendo como base o princípio fundamental da dopagem, que é adicionar a menor quantidade possível de material para promover as modificações desejadas, esse óxido possui grande potencial de aplicação nuclear como dopante, na análise da densidade sinterizada apenas.

A literatura reporta o aumento da difusão atômica no sistema  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como sendo devido à formação de solução sólida intersticial [11, 34] ou substitucional [38, 41]. Por outro lado, a supressão da densificação poderia ser causada pela redução do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a Cr metálico durante a sinterização, pela formação de porosidade associada aos aglomerados de crômia através do efeito Kirdendall [11], ou até mesmo pela volatilização do Cr do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durante a sinterização em atmosfera redutora [34, 39, 40].

### **4.3 Cinética de Sinterização**

As retrações e as taxas de retração em função do tempo e da temperatura de sinterização, para os diferentes dopantes, estão contidos nesta seção. Na Figura 47 estão apresentados os resultados para as amostras dopadas com alumina, bem como o da pastilha Z para comparação.

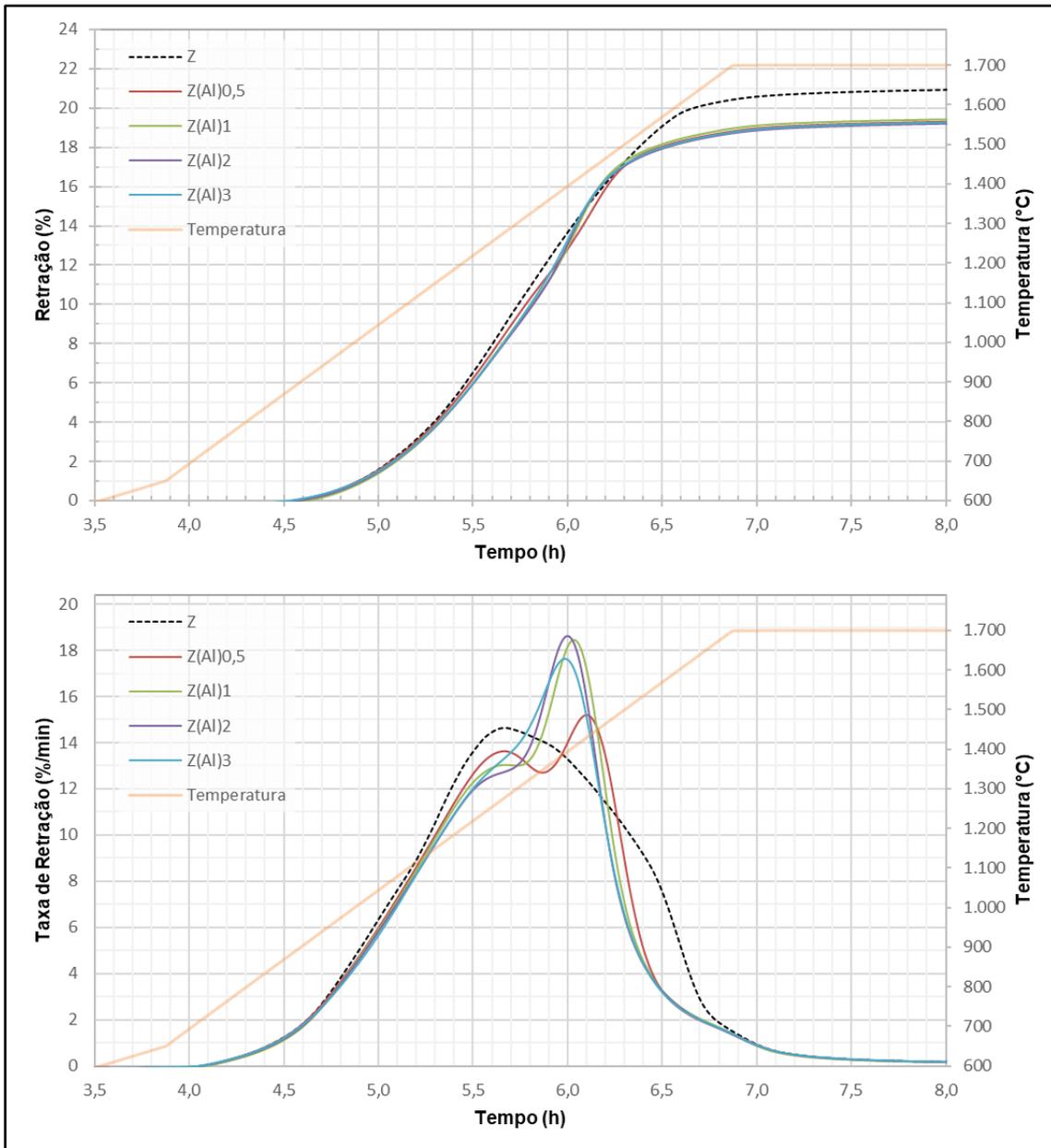


Figura 47: Efeito da adição de alumina na retração (%) e na taxa de retração (%/min) das pastilhas cerâmicas combustíveis  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ .

Em 900°C se inicia a sinterização da amostra Z, momento em que se inicia a retração da pastilha. Com o progresso do aquecimento, a taxa aumenta até atingir o valor máximo de 14,64 %/min em 1277,64°C e inicia uma queda gradual até cruzar a temperatura de sinterização do experimento (1700°C) com taxa de 1,52 %/min, quase no fim da densificação. Efetivamente, houve retração da pastilha de  $\text{UO}_2$  por aproximadamente 3 h e, em tempos superiores para a temperatura de 1700°C, o efeito foi menos considerável.

A influência da adição da alumina na sinterização do  $\text{UO}_2$  também pode ser observada na Figura 47. Para todas as amostras existe um retardo na sinterização, evidenciado pelo deslocamento das curvas das pastilhas dopadas na direção de maiores temperaturas em relação ao  $\text{UO}_2$  puro até a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , quando se iniciam as alterações dos comportamentos das curvas das amostras  $\text{Z}(\text{Al})$ . A amostra  $\text{Z}(\text{Al})0,5$  sofre uma redução da taxa de retração, passando por um máximo de  $13,63 \text{ \%}/\text{min}$  a  $1276,87^\circ\text{C}$  com posterior queda gradual. Diferentemente da amostra Z, ocorre outro aumento da taxa de retração a  $1348,85^\circ\text{C}$  e um novo máximo de sinterização ( $15,20 \text{ \%}/\text{min}$ ) a  $1429,42^\circ\text{C}$ , com subsequente queda gradual, mas mais acentuada que a amostra Z. Atingindo o patamar de  $1700^\circ\text{C}$  as taxas se tornam equivalentes.

As amostras  $\text{Z}(\text{Al})1$  e  $\text{Z}(\text{Al})2$  também apresentam um primeiro máximo seguido de um segundo em temperaturas mais elevadas. A pastilha  $\text{Z}(\text{Al})3$  já não apresentou o primeiro máximo bem definido, porém houve uma convolução dos dois picos com um ponto de inflexão na curva em  $1289,21^\circ\text{C}$  ( $13,58 \text{ \%}/\text{min}$ ), que acarretou no aumento da taxa de retração a um valor maior que a do  $\text{UO}_2$  padrão.

De uma maneira geral, a adição de alumina gerou a redução da taxa máxima de retração da primeira região de máximo e aumentou o segundo valor de taxa máxima, com o deslocamento das temperaturas dessas regiões para valores menores com o aumento do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Exceto para a pastilha  $\text{Z}(\text{Al})3$ , que não apresentou a primeira região de máximo, mas sim um ombro na região. A bibliografia pesquisada não apresenta esse tipo de curva para a dopagem com alumina.

Pelos resultados, houve aumento difusional com a adição de alumina, evidenciado pelas altas taxas após o primeiro pico. A característica da curva de dilatométrica obtida indica a formação de porosidade pela difusão do Al dos aglomerados de alumina para o  $\text{UO}_2$  devido ao efeito Kirdendall, similar ao observado anteriormente para os sistemas  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$  [58] e  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$  [11].

As amostras dopadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram um comportamento cinético bem diferente do que as dopadas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conforme apresentado na Figura 48. Em temperaturas acima de  $900^\circ\text{C}$  já pode ser observado uma diferenciação dos retardos na sinterização causados pelo aditivo. Os dois maiores teores geraram um retardo maior na densificação. Não houve, em nenhuma amostra, uma definição clara de uma segunda região de taxa máxima em temperaturas mais elevadas.

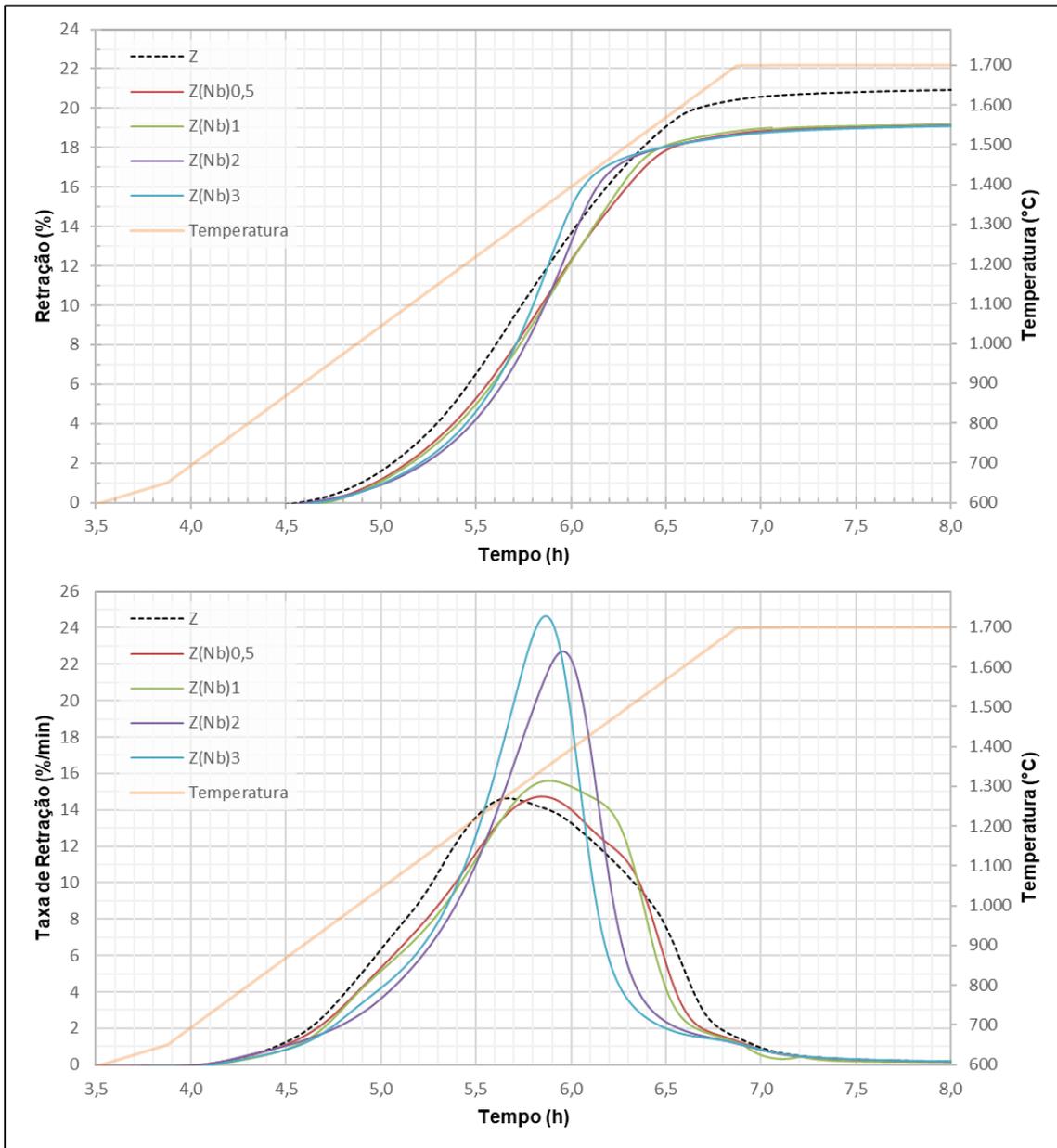


Figura 48: Efeito da adição de nióbia na retração (%) e na taxa de retração (%/min) das pastilhas cerâmicas combustíveis  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UO}_2$ .

Com o aumento da quantidade de nióbia nas pastilhas verdes, houve aumento da temperatura equivalente à taxa máxima, em relação à pastilha referência. Quanto maior a adição, maior o valor da taxa de retração máxima com pequeno deslocamento da temperatura para valores menores. Ainda, mais bem definida e mais achatada ficaram as curvas com o aumento do aditivo, com as amostras Z(Nb)2 e Z(Nb)3 apresentando as maiores taxas de retração: 22,70 %/min (1380,65°C) e 24,65 %/min (1347,04°C), respectivamente.

Estudos anteriores do sistema nióbia-urânio também observaram um retardo na sinterização com a adição do dopante e propuseram formação de solução sólida na faixa de temperatura de 1200 – 1400°C, quando foram observados significativos aumentos difusionais em função das retrações das pastilhas [16, 23, 24]. HARADA [26] associou a formação de solução sólida acima de 1400°C ao início da redução do parâmetro de rede “a” do UO<sub>2</sub> causado pela incorporação do nióbio na estrutura cristalina. Outros autores também observaram a característica de apenas um pico bem definido na taxa de retração [16, 59].

Com base na bibliografia e nos resultados apresentados na Figura 48, a nióbia potencializou a densificação das pastilhas combustíveis produzidas, com retrações das amostras Z(Nb)<sub>2</sub> e Z(Nb)<sub>3</sub> maiores que a amostra de referência na faixa de 1400°C. Portanto, tudo indica que o dopante solubiliza na matriz do UO<sub>2</sub> na faixa de 1200 a 1400°C, onde são observadas as maiores retrações e taxas de retração, o que indica maior aumento difusional do urânio.

As influências do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na retração e na taxa de retração das pastilhas cerâmicas combustíveis estão apresentadas na Figura 49.

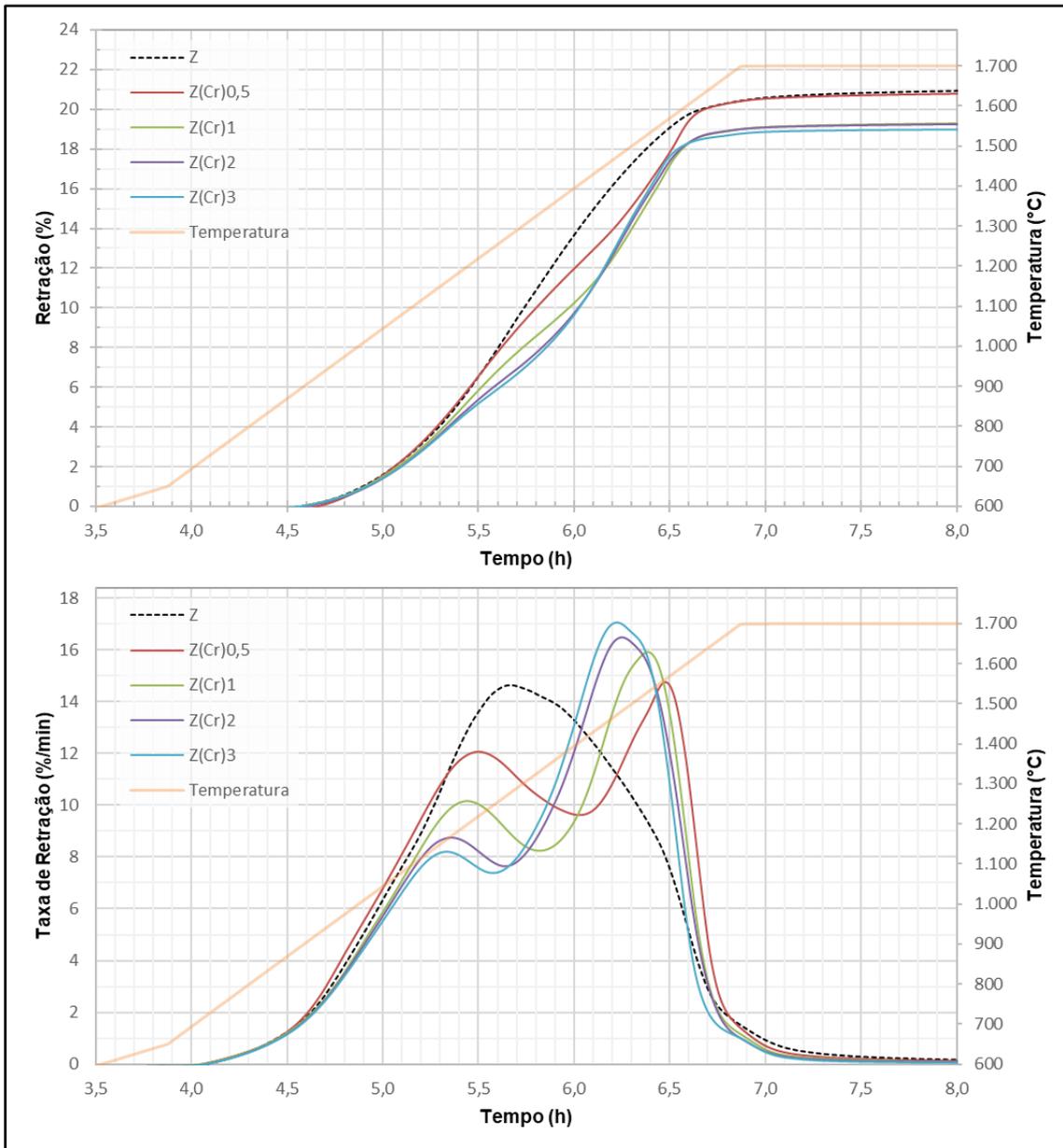


Figura 49: Efeito da adição de crômia na retração (%) e na taxa de retração (%/min) das pastilhas cerâmicas combustíveis  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ .

A pastilha Z(Cr)0,5, diferentemente de todas as outras e de todos os óxidos, não gerou um retardo na sinterização e, sim, uma ligeira aceleração do processo. Isso pode ser observado na Figura 49 na região entre aproximadamente 903°C e 1161°C, onde a taxa da amostra Z(Cr)0,5 foi cerca de 7 % maior que a padrão. Para as amostras Z(Cr)1, Z(Cr)2 e Z(Cr)3 houve um retardo inicial na sinterização.

Nesse sistema, ocorreu a formação bem definida de dois máximos de retração ao longo do aquecimento das pastilhas. Para o primeiro pico, o comportamento observado foi inversamente proporcional à adição do dopante, ou seja: quanto maior a

adição do óxido, menores foram os valores das taxas de retração e menores as temperaturas de ocorrências desses máximos, a saber: 12,06 (1219); 10,16 (1198); 8,75 (1169) e 8,20 %/min (1160°C), para as pastilhas Z(Cr)0,5; Z(Cr)1, Z(Cr)2 e Z(Cr)3, respectivamente. Redução considerável de 32 % na taxa e uma diferença de 58,65°C, quando comparadas as amostras Z(Cr)0,5 e Z(Cr)3.

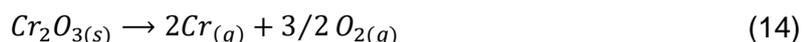
Nos segundos picos, nos quais ocorreram as segundas taxas máximas, os resultados foram diretamente proporcionais à adição do dopante no que diz respeito à taxa em si, mas inversamente proporcional em relação à temperatura, ou seja: quanto maior o teor de crômia na amostra, maior o valor da taxa e menor a temperatura de ocorrência da mesma, com máximos e mínimos de 17,06 (1472) e 14,75 %/min (1561°C), nas dopagens com 0,30 e 0,05 %p, respectivamente. A adição de 0,30 %p de crômia aumentou a taxa em aproximados 16 % em relação a Z(Cr)0,5, ainda que ocorrendo em temperatura inferior.

Estudos anteriores do sistema  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$  também observaram retardo na sinterização dos combustíveis dopados [10, 11, 39]. As justificativas para tal fato foram: dispersão das partículas e aglomerados de crômia no  $\text{UO}_2$ , impedindo as ligações interparticulares  $\text{UO}_2\text{-UO}_2$  para a formação de pescoços no primeiro estágio da sinterização [10, 39]; formação de porosidade pela redução do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a Cr metálico e a solubilização do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na matriz do  $\text{UO}_2$  (Kirkendall) [11]. Um segundo pico de taxa máxima de retração também foi observado anteriormente [10, 39], sendo associado ao crescimento anormal de grãos devido à formação de um eutético entre o Cr e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a 1550°C [10], e [39] ao aumento da concentração de defeitos do tipo Willis [60] em torno de 1500 – 1600°C, quando ocorreram as incorporações de  $\text{Cr}^{3+}$  nos sítios do U no cristal de  $\text{UO}_2$ .

Analisando os resultados publicados e os desta dissertação, os retardos na sinterização, maiores para maiores concentrações de crômia, possivelmente ocorreram devido ao impedimento do estágio inicial da sinterização do  $\text{UO}_2\text{-UO}_2$  pelas partículas e aglomerados de partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dispersos pelas amostras [10, 11, 39]. Para esse sistema em questão, tudo indica que ocorreu o efeito Kirkendall. Segundo KIM *et al.* [11], a atmosfera utilizada nos ensaios de dilatométrica no IPEN/USP possui razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 5 \times 10^{-4}$ , inerente ao  $\text{H}_2$  puro. Sendo assim, a redução do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a Cr metálico ocorre em aproximadamente 1150°C. Em torno desse valor, apresentado pelos primeiros picos de taxas máximas, a crômia aparentemente se reduz e gera porosidade ao redor das fases metálicas [11], reduzindo drasticamente as retrações das pastilhas pela geração dessas porosidades. Com o contínuo aumento da temperatura, a crômia ainda não reduzida solubiliza na matriz quase que paralelamente à redução a Cr

metálico e as taxas voltam a aumentar ( $T > 1200^{\circ}\text{C}$ ), gerando os segundos picos. Possivelmente, o efeito combinado da redução a cromo metálico e a solubilização do Cr na matriz proporcionam uma elevação localizada no potencial de  $\text{O}_2$  nas regiões onde existiam partículas e aglomerados de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e, conseqüentemente, a solubilização do  $\text{Cr}^{3+}$ . Com o avanço do ciclo de sinterização, a solubilização é melhorada devido à elevação da temperatura [11, 39].

Portanto, quanto maior o teor de crômia na mistura, mais rápida foi a redução a Cr metálico, devido ao aumento do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  disponível na pastilha verde, e mais elevada foi a taxa de retração do segundo pico, também em função da maior quantidade de cromo na amostra. Quanto à presença de fase líquida de composição CrO mencionada na literatura, fica improvável de se formar pois o potencial de oxigênio de trabalho está longe do ideal para a formação do eutético [10]. Entretanto, segundo os estudos de termogravimetria (TG-DTA) realizados por PERES *et al.* [39], é possível a ocorrência das seguintes reações, entre 1400 e 1700°C:



Sendo assim, não se pode descartar totalmente a formação da fase  $\text{CrO}_{(l)}$  na faixa de temperatura mencionada, o que também potencializaria a taxa de retração das pastilhas (segundos picos) [10].

#### 4.4 Difração de Raios-X

As Figuras 50, 51 e 52 apresentam os difratogramas das pastilhas dopadas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

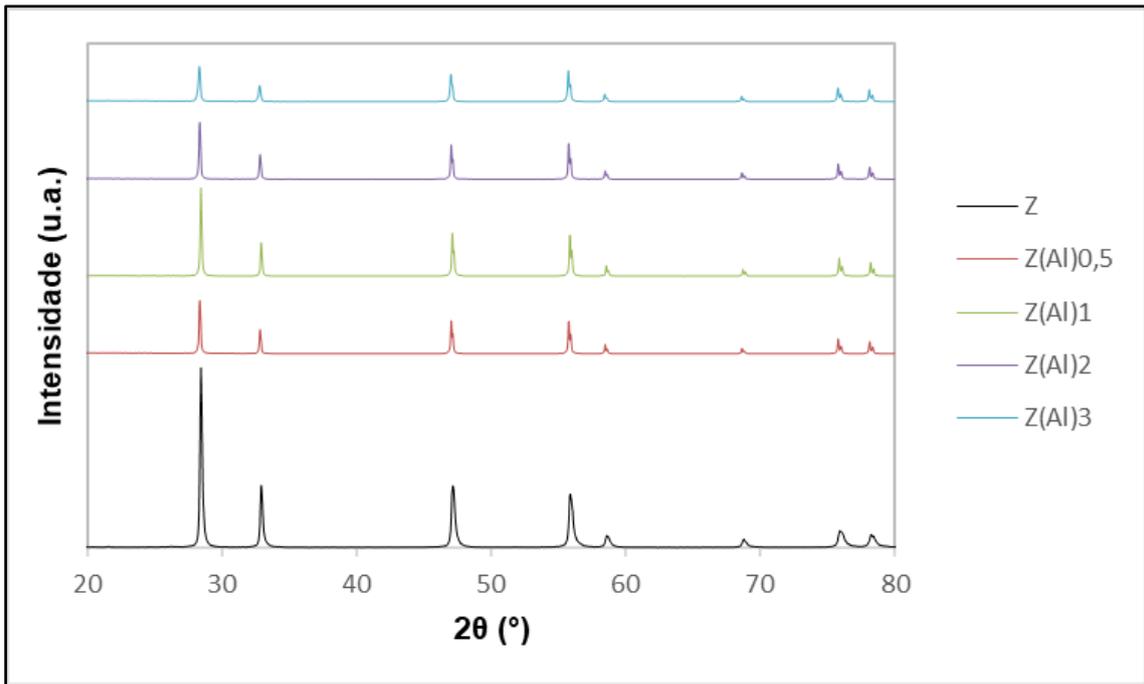


Figura 50: Difratomogramas de raios-X das amostras Z, Z(Al)0,5; Z(Al)1, Z(Al)2 e Z(Al)3.

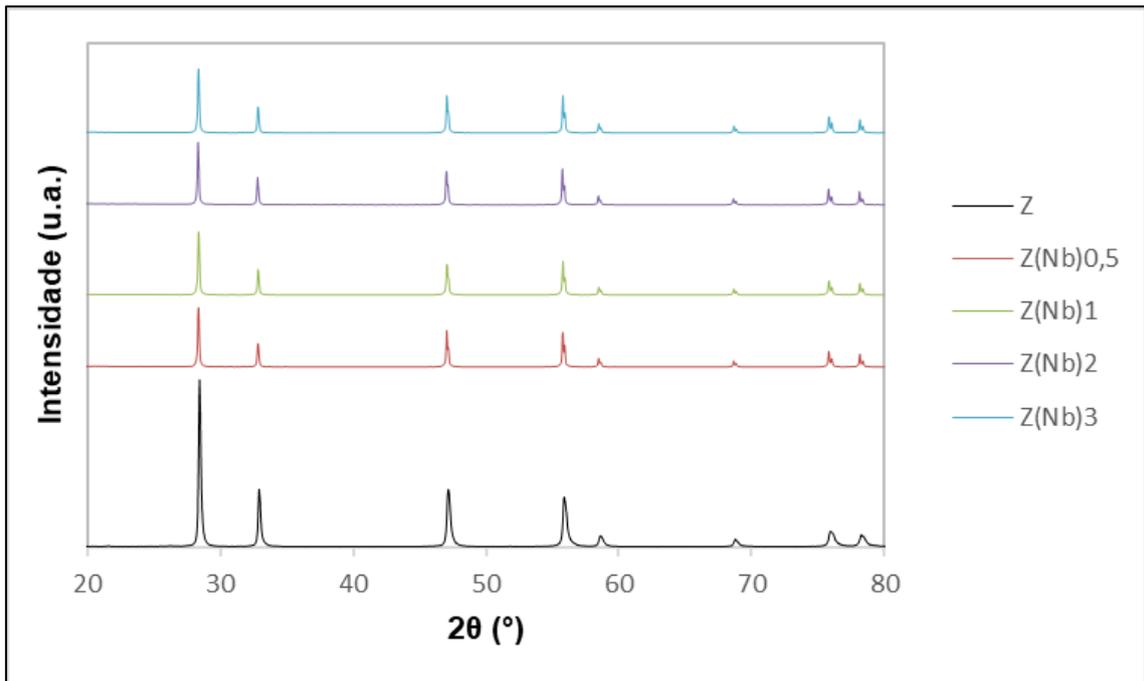


Figura 51: Difratomogramas de raios-X das amostras Z, Z(Nb)0,5; Z(Nb)1, Z(Nb)2 e Z(Nb)3.

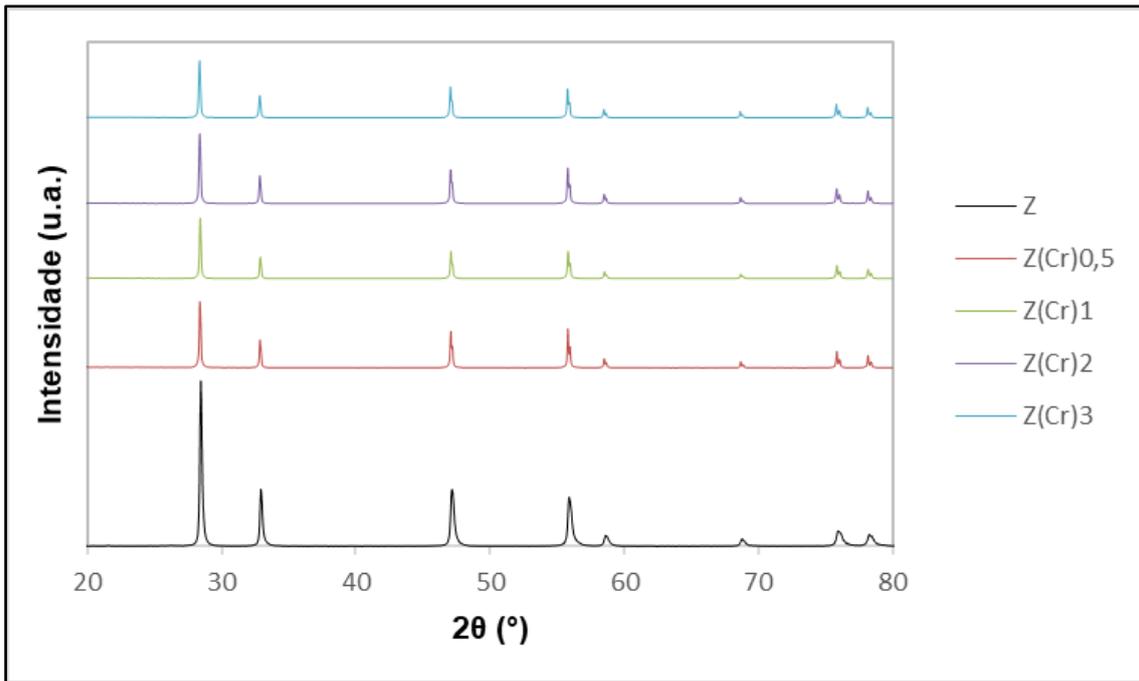


Figura 52: Difratogramas de raios-X das amostras Z, Z(Cr)0,5; Z(Cr)1, Z(Cr)2 e Z(Cr)3.

Apenas os picos referentes ao dióxido de urânio foram observados. Não foram observados nenhum pico referente a segundas fases nas amostras, provavelmente devido aos baixos teores de dopantes utilizados.

Medidas dos parâmetros de rede “a” para as diferentes dopagens mostraram que não houve nenhuma tendência ou correlação entre as adições de dopantes e as variações dos referidos parâmetros. A Tabela 9 reporta esses dados. O valor obtido para a pastilha de UO<sub>2</sub> não dopada foi 5,47125 (Å).

Tabela 9: Parâmetros de rede “a” (Å) para as diferentes dopagens.

AMOSTRA	a (Å)	AMOSTRA	a (Å)	AMOSTRA	a (Å)
Z(Al)0,5	5,47033	Z(Nb)0,5	5,46933	Z(Cr)0,5	5,47004
Z(Al)1	5,46971	Z(Nb)1	5,47004	Z(Cr)1	5,47065
Z(Al)2	5,47008	Z(Nb)2	5,46967	Z(Cr)2	5,46799
Z(Al)3	5,46929	Z(Nb)3	5,46912	Z(Cr)3	5,47008

## 4.5 Microscopia Óptica

As amostras lixadas e polidas foram analisadas por meio de microscopia óptica para medição dos tamanhos de poros. Adicionalmente, foram realizados ataques térmicos nas pastilhas polidas para medição dos tamanhos de grãos.

### 4.5.1 Tamanhos de Poros

Os valores médios dos tamanhos de poros das amostras, juntamente com os intervalos de confiança das médias, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Tamanhos médios de poros das amostras com os respectivos intervalos de confiança dos valores médios.

Amostra	Tamanho Médio de Poro ( $\mu\text{m}$ )
Z0	$2,92 \pm 0,02$
Z	$2,75 \pm 0,02$
Z(Al)0,5	$2,75 \pm 0,02$
Z(Al)1	$2,84 \pm 0,02$
Z(Al)2	$2,88 \pm 0,02$
Z(Al)3	$2,97 \pm 0,02$
Z(Nb)0,5	$2,89 \pm 0,02$
Z(Nb)1	$3,06 \pm 0,01$
Z(Nb)2	$2,99 \pm 0,02$
Z(Nb)3	$3,82 \pm 0,07$
Z(Cr)0,5	$2,80 \pm 0,02$
Z(Cr)1	$3,01 \pm 0,02$
Z(Cr)2	$3,01 \pm 0,02$
Z(Cr)3	$3,25 \pm 0,03$

Os valores dos intervalos de confiança das médias foram na sua maioria  $\pm 0,02 \mu\text{m}$ , exceto para a amostra Z(Nb)3, que apresentou uma variação de  $\pm 0,07 \mu\text{m}$ . No que diz respeito aos limites permitidos, o que se aplica na especificação da INB é que a maioria dos poros deve ter tamanho médio  $\leq 100 \mu\text{m}$ . Entretanto, são permitidos poros  $> 100 \mu\text{m}$  em no máximo 10 % mas não são aceitáveis poros com tamanho médio  $> 500 \mu\text{m}$ , nem poros cuja maior dimensão seja  $> 1000 \mu\text{m}$ . Dessa maneira, o quesito “porosidade” também foi aprovado para todas as amostras produzidas neste estudo.

A Figura 53 apresenta os dados da Tabela 9 na forma gráfica, para melhor avaliação da evolução dos tamanhos médios de poros em função das adições de ADS e dos dopantes.

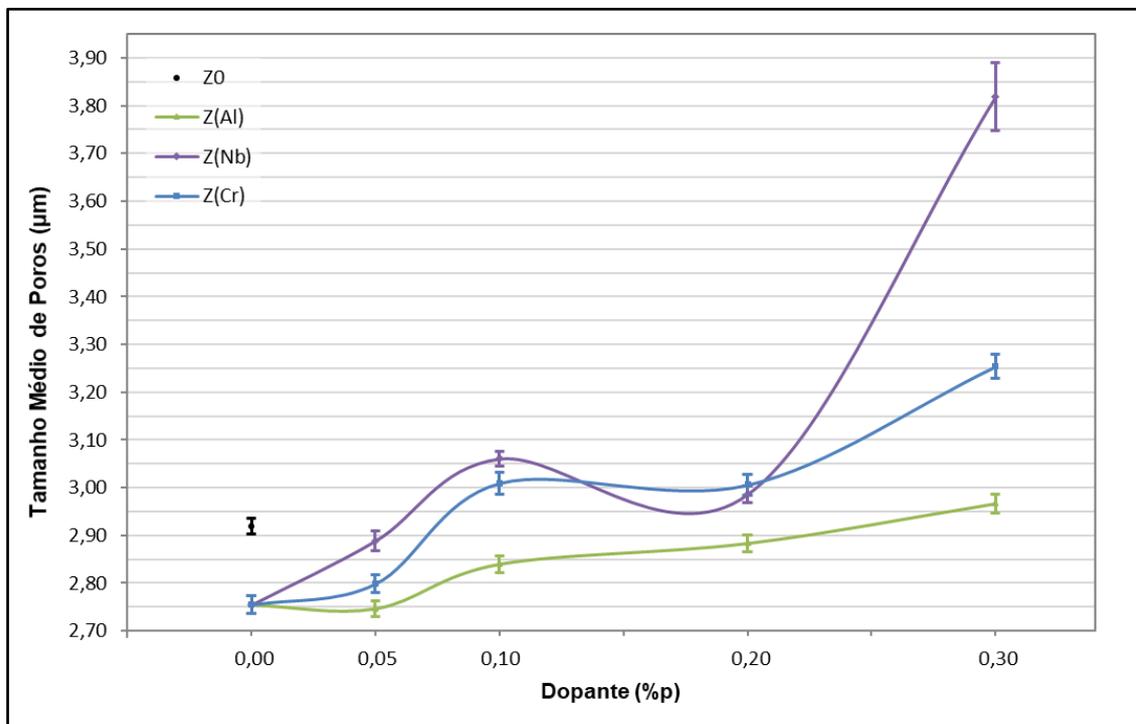


Figura 53: Variação do tamanho médio de poros em função da adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (%p = g Metal/g U).

Analisando os resultados, pode ser observado que as adições dos dopantes variaram muito pouco os valores médios de poros. A amostra Z(Nb)3 apresentou variação  $> 0,50 \mu\text{m}$  em relação às demais, que apresentaram valores médios na faixa  $2,60 - 3,10 \mu\text{m}$ .

Juntamente com os tamanhos médios, é importante avaliar como estão as distribuições dos tamanhos médios de poros das pastilhas. A Figura 54 retrata a frequência dessa distribuição para as amostras Z0 e Z para duas regiões de tamanhos de poros: uma de 0 a  $10 \mu\text{m}$ , a maior frequência, e outra de 15 a  $31 \mu\text{m}$ .

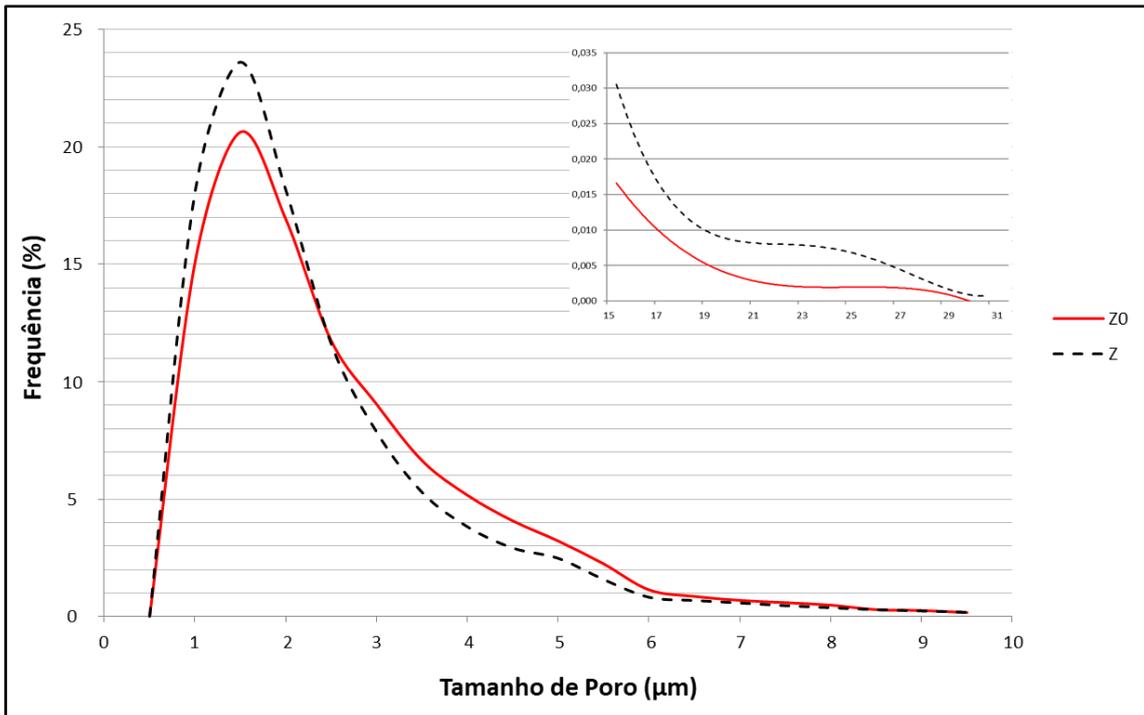


Figura 54: Distribuição dos tamanhos de poros ( $\mu\text{m}$ ) das amostras Z0 e Z para as regiões de 0 a 10  $\mu\text{m}$  e de 15 a 31  $\mu\text{m}$ .

Esses resultados mostram que a adição do ADS aumentou ligeiramente a frequência de porosidade na faixa de 1 a 2  $\mu\text{m}$ , bem como na faixa de 15 a 31  $\mu\text{m}$ , mas reduziu na região de 2,5 a 6  $\mu\text{m}$ . Pelas micrografias de MEV apresentadas na Figura 26, puderam ser observados aglomerados de ADS com diferentes tamanhos. Possivelmente, essas diferenças entre as porosidades das pastilhas Z e Z0 estão relacionadas a esses aglomerados, que são eliminados durante a sinterização das pastilhas em temperaturas inferiores a 600°C (decomposição) e, conseqüentemente, deixam certa porosidade residual.

As curvas de distribuição de tamanhos de poros das pastilhas dopadas com alumina estão apresentadas na Figura 55. Praticamente não houve variações com a adição do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

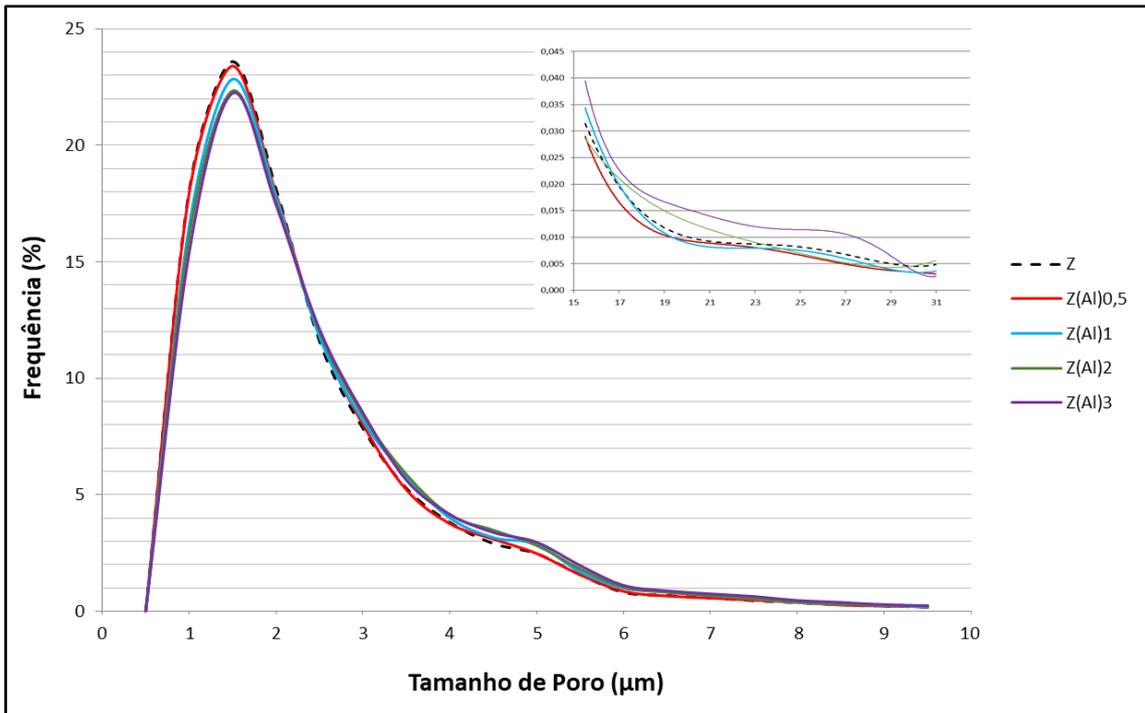


Figura 55: Distribuição dos tamanhos de poros ( $\mu\text{m}$ ) das amostras Z, Z(Al)0,5; Z(Al)1, Z(Al)2 e Z(Al)3 para as regiões de 0 a 10  $\mu\text{m}$  e de 15 a 31  $\mu\text{m}$ .

Os resultados para o sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UO}_2$  estão apresentados na Figura 56.

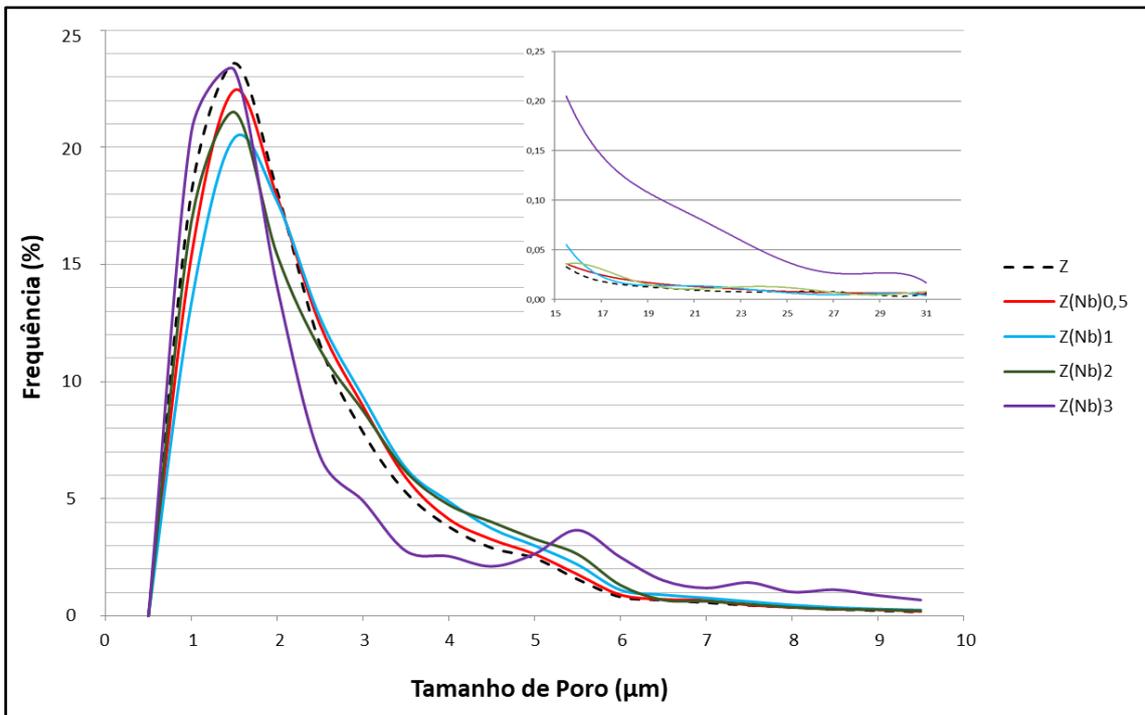


Figura 56: Distribuição dos tamanhos de poros ( $\mu\text{m}$ ) das amostras Z, Z(Nb)0,5; Z(Nb)1, Z(Nb)2 e Z(Nb)3 para as regiões de 0 a 10  $\mu\text{m}$  e de 15 a 31  $\mu\text{m}$ .

Na faixa inicial de porosidade, houve uma significativa diferença para a amostra Z(Nb)3, mas com a maior frequência de porosidade ocorrendo próximo a 1,5  $\mu\text{m}$  para todas as amostras, fato também observado anteriormente [23]. A curva foi achatada no sentido de possuir menos poros com tamanhos entre 2 e 4,5  $\mu\text{m}$ . Na região com poros maiores, essa pastilha também se diferenciou das demais. A nióbia utilizada possui partículas muito pequenas ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ) mas muito aglomerados grandes ( $\sim 40 \mu\text{m}$ ). Esses aglomerados possivelmente deixaram a porosidade maior observada e os poros gerados pelos menores foram fechados ou reduzidos a valores bem pequenos, região com poros menores que 1,5  $\mu\text{m}$ .

As curvas para as pastilhas dopadas com crômia estão na Figura 57.

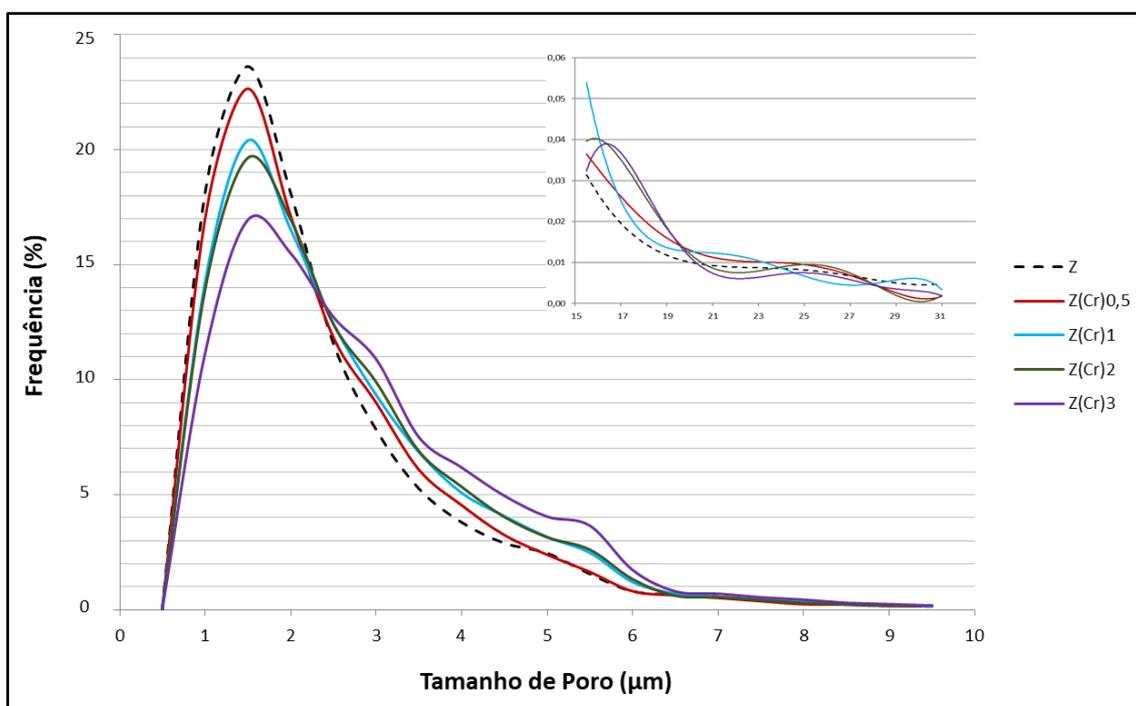


Figura 57: Distribuição dos tamanhos de poros ( $\mu\text{m}$ ) das amostras Z, Z(Cr)0,5; Z(Cr)1, Z(Cr)2 e Z(Cr)3 para as regiões de 0 a 10  $\mu\text{m}$  e de 15 a 31  $\mu\text{m}$ .

Para esse sistema, ocorreu uma distinção entre as pastilhas Z(Cr)0,5 e Z(Cr)3, com as duas intermediárias com comportamentos bem similares. A dopagem com 0,5 %p proporcionou uma pequena redução em porosidade fina (1 - 2  $\mu\text{m}$ ) e incrementos em tamanhos entre 2,5 - 5  $\mu\text{m}$  e 15 - 21  $\mu\text{m}$ . A amostra com o maior percentual de aditivo reduziu ainda mais a porosidade fina e gerou mais poros nas faixas 2,5 - 6,5  $\mu\text{m}$  e 15 - 19,5  $\mu\text{m}$ . Essas porosidades aparentam estar em acordo com os tamanhos dos aglomerados de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresentados na Figura 29, faixa de 8 a 22  $\mu\text{m}$ .

Sendo assim, conforme abordado nas discussões sobre as dilatométricas, tudo indica que as porosidades foram geradas em consequência da redução da crômia a cromo metálico, bem como pela geração de novos poros pelo efeito Kirdendall e pela volatilização de parte do dopante durante a sinterização.

As Figuras a seguir apresentam as micrografias obtidas por microscopia óptica representativas de cada experimento, para as verificações microestruturais de porosidade nas pastilhas. Nas Figuras 58 (A) e (B) estão apresentadas as imagens das amostras Z0 e Z, respectivamente.

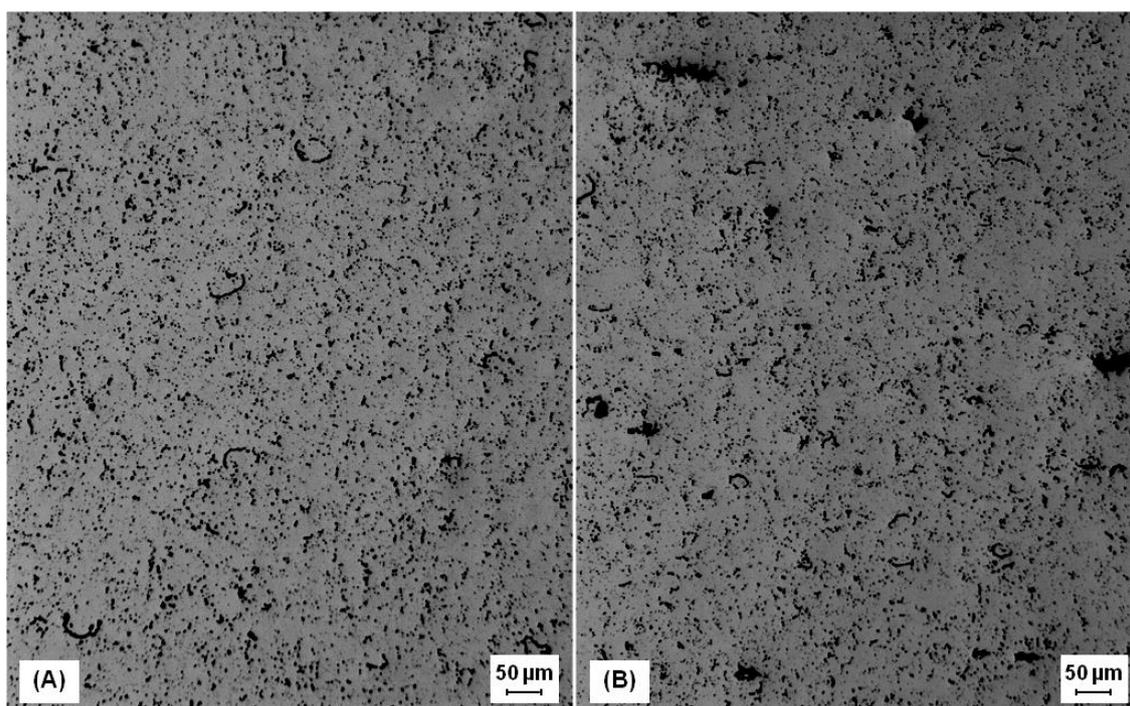


Figura 58: Estruturas de poros das pastilhas de  $\text{UO}_2$  polidas, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100x, das amostras (A) Z0 e (B) Z.

Na amostra Z0 estão presentes os poros característicos do dióxido de urânio: irregulares com formação disforme-circular. Os poros em forma de “meia lua” são oriundos possivelmente dos contornos das grandes partículas do  $\text{UO}_2$  ( $> 50 \mu\text{m}$ ) ou dos possíveis aglomerados de partículas menores.

Na amostra Z, com ADS, pode ser observado poros maiores com morfologia peculiar e distinta da do  $\text{UO}_2$  puro, possivelmente oriundos dos aglomerados de ADS. Não foi encontrado na literatura científica a influência do ADS na microestrutura de poros de pastilhas de  $\text{UO}_2$ .

A seguir estão apresentados os resultados das amostras Z(Al)0,5; Z(Al)0,1; Z(Al)0,2 e Z(Al)0,3, nas Figuras 59 (A), (B), (C) e (D), respectivamente.

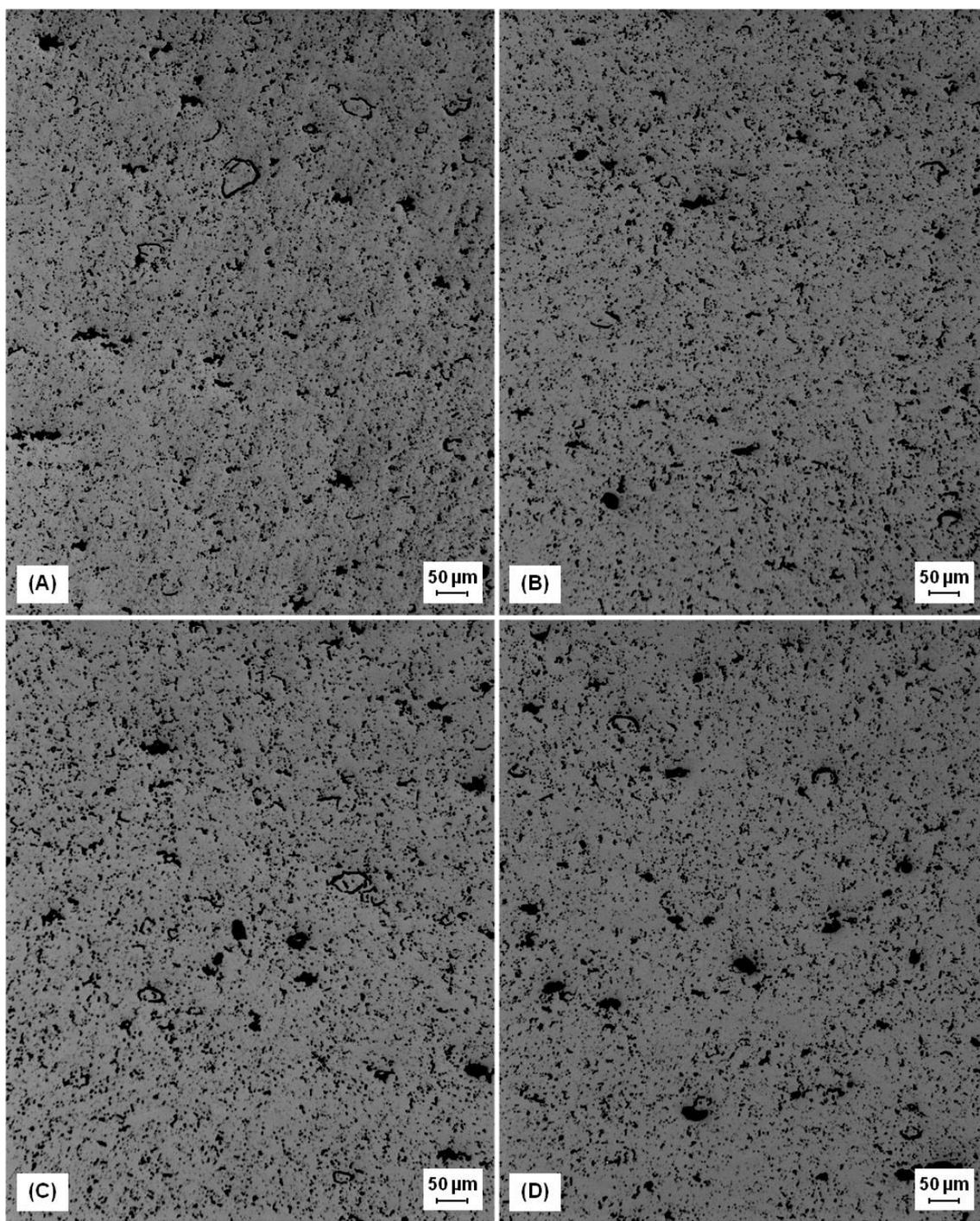


Figura 59: Estrutura de poros das pastilhas de  $\text{UO}_2$  polidas, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100x, das amostras (A) Z(Al)0,5; (B) Z(Al)1, (C) Z(Al)2 e (D) Z(Al)3.

Pode ser observada uma ligeira tendência no aumento do número de poros maiores ( $> 15 \mu\text{m}$ ) nas pastilhas, o que refletiu diretamente na diminuição dos valores de densidades sinterizadas. Esses poros maiores podem ser oriundos da alumina, conforme já proposto anteriormente.

As Figuras 60 (A), (B), (C) e (D) reportam as imagens referentes às pastilhas  $\text{Z(Nb)}_{0,5}$ ;  $\text{Z(Nb)}_{0,1}$ ;  $\text{Z(Nb)}_{0,2}$  e  $\text{Z(Nb)}_{0,3}$ , respectivamente.

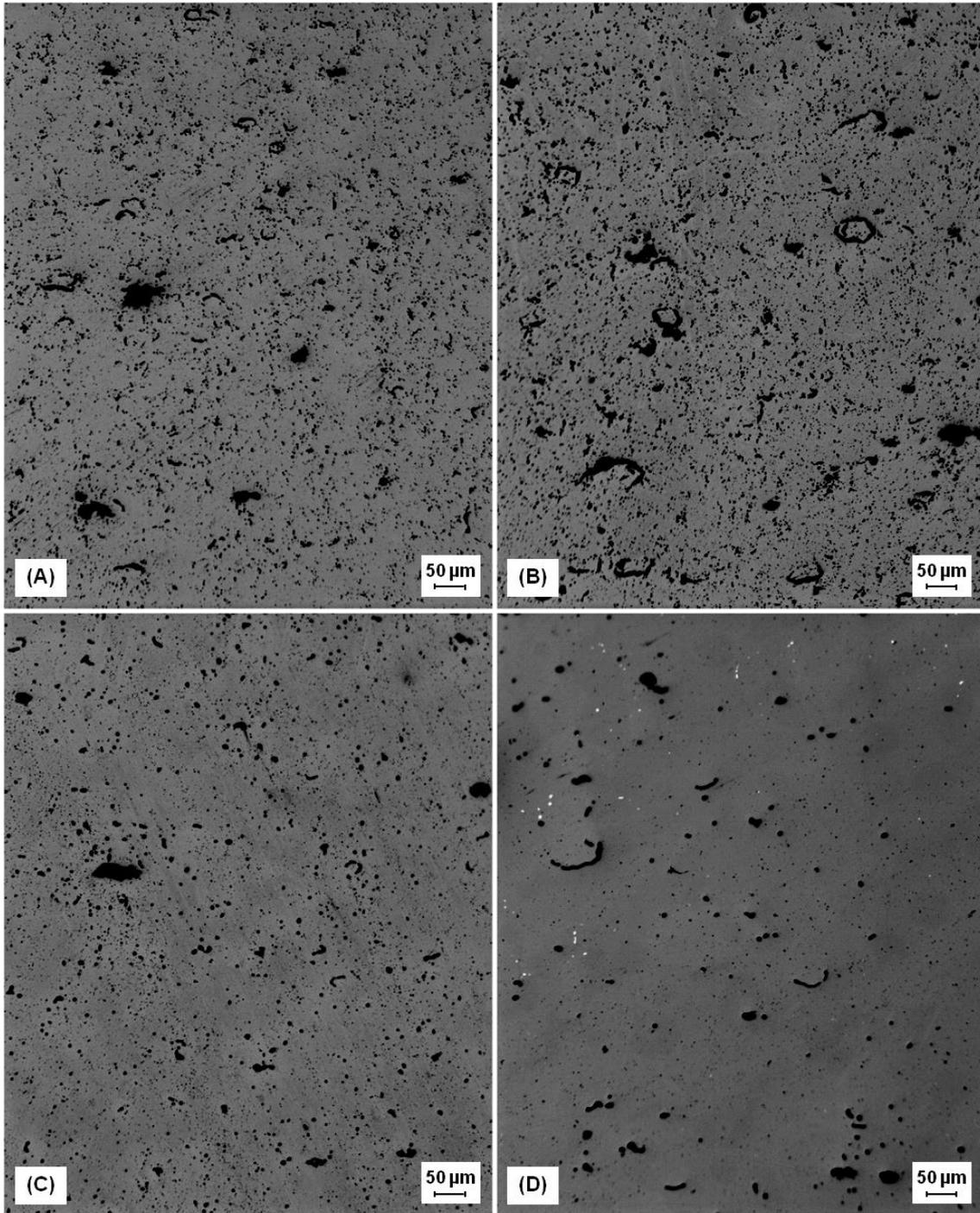


Figura 60: Estrutura de poros das pastilhas de  $\text{UO}_2$  polidas, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100x, das amostras (A)  $\text{Z(Nb)}_{0,5}$ ; (B)  $\text{Z(Nb)}_1$ , (C)  $\text{Z(Nb)}_2$  e (D)  $\text{Z(Nb)}_3$ .

Para as amostras dopadas com nióbia, houve uma notória variação na morfologia dos poros nas pastilhas com 0,20 e 0,30 %p. Houve uma redução da porosidade fina com formação de poros mais arredondados que, nos valores médios, foram maiores justamente devido à eliminação dessa porosidade fina. Esse fenômeno pode ser o reflexo das altas taxas de retração obtidas para essas pastilhas, ou seja, quanto maior e mais veloz o avanço da sinterização, mais poros foram fechados e os maiores se tornaram arredondados (forma mais estável) [61]. Os poros maiores com cantos arredondados, presentes mais claramente nas amostras Z(Nb)0,05 e Z(Nb)1, podem ser originários dos aglomerados de nióbia dissolvidos. As imagens de MEV do óxido presentes na Figura 28 apresentam alguns aglomerados, inclusive de contornos arredondados. Essa associação da morfologia dos poros com os aglomerados de nióbia que foram dissolvidos também foi proposta em estudos anteriores [13, 24].

Outro fator de destaque na dopagem com nióbia foi o aparecimento de “pontos brancos” na micrografia da pastilha Z(Nb)3, indicando a formação de uma segunda fase. Em todas as outras amostras não foram encontrados os referidos pontos. A literatura científica também reporta a formação de segunda fase no sistema nióbia-UO<sub>2</sub> [13, 16, 27, 28]. SONG *et al.* [13, 26] associaram a formação de “pontos brancos” em imagem de microscopia óptica como sendo partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não dissolvidas completamente, durante a sinterização em atmosfera redutora. Em outro estudo, SONG *et al.* [16] quantificaram a fase formada nos contornos de grãos e relacionaram o pequeno precipitado (~2 µm) como sendo uma fase óxida rica em nióbio, de composição próxima a Nb<sub>2</sub>UO<sub>6</sub>. SAWBRIDGE *et al.* [27] já relacionaram a segunda fase como inclusão metálica (~70 µm), através de análise de EDS da pastilha polida e não atacada termicamente. Mais detalhes sobre a amostra Z(Nb)3, especificamente sobre o precipitado, serão dados na seção de microscopia eletrônica de varredura.

Por fim, as Figuras 61 (A), (B), (C) e (D) apresentam as imagens referentes aos combustíveis Z(Cr)0,5; Z(Cr)0,1; Z(Cr)0,2 e Z(Cr)0,3, respectivamente. Os maiores poros estão presentes na pastilha dopada com 0,30 %p. A porosidade fina foi diminuindo com o aumento do teor do aditivo e os poros foram ficando mais arredondados, comportamento este também observado em outros estudos [2, 10, 40].

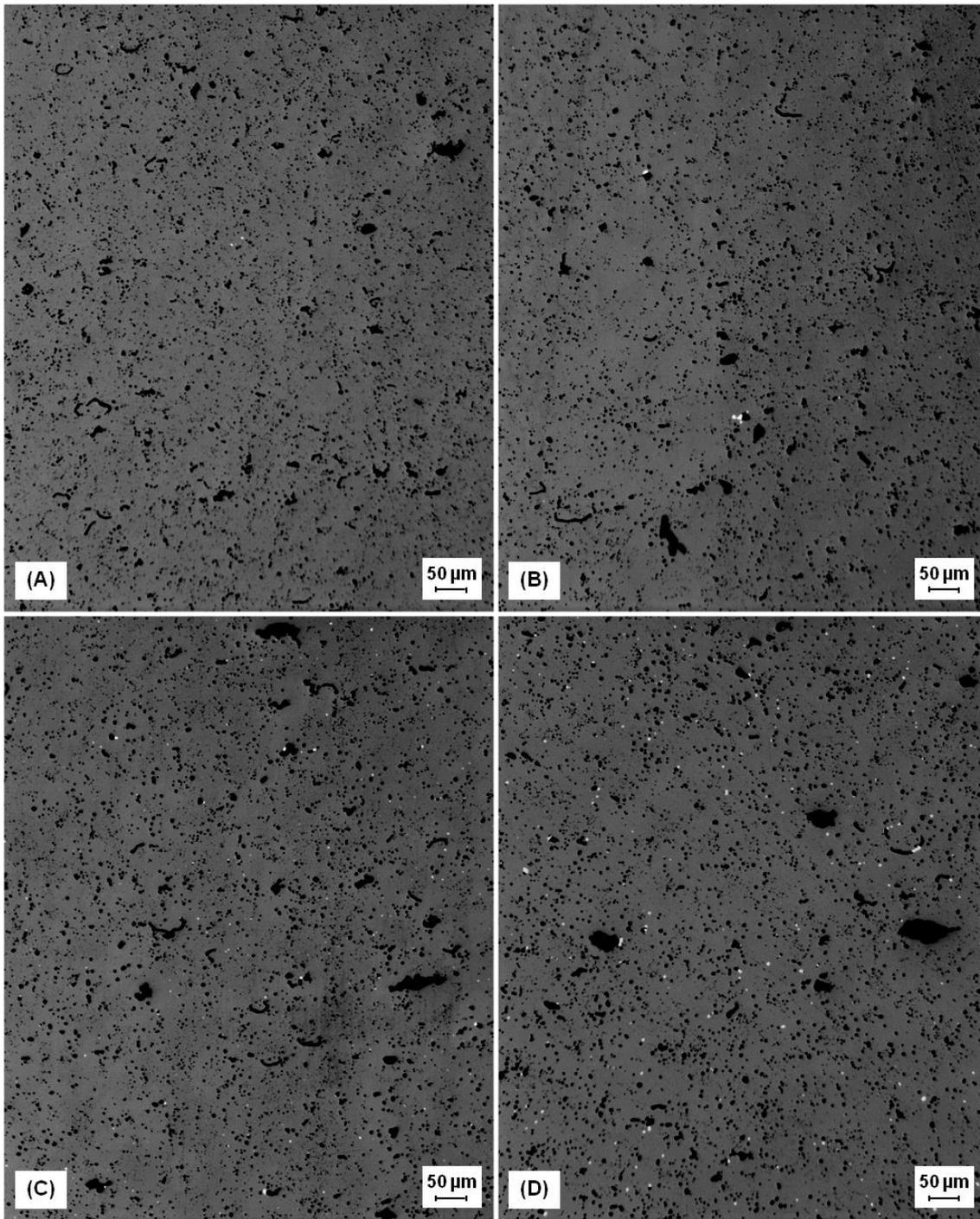


Figura 61: Estrutura de poros das pastilhas de  $\text{UO}_2$  polidas, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100x, das amostras (A)  $\text{Z}(\text{Cr})0,5$ ; (B)  $\text{Z}(\text{Cr})1$ , (C)  $\text{Z}(\text{Cr})2$  e (D)  $\text{Z}(\text{Cr})3$ .

Diferentemente do sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , no  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$  ocorreu a formação de “pontos brancos” em todas as amostras. Pode ser observado que, quanto maior a adição de crômia, mais frequentes foram as segundas fases formadas que, em sua grande maioria, estão “aderidas” a uma certa porosidade. CARDINAELS *et al.* [40] realizaram análises de MEV, bem como os mapeamentos de intensidade do  $\text{U}_{\text{M}\alpha}$  e do  $\text{Cr}_{\text{K}\alpha}$  por EDS.

Foram encontrados precipitados de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1 - 3  $\mu\text{m}$ ) em todas as amostras sinterizadas em atmosfera com  $\text{H}_2$  umidificado, mesmo as com concentrações abaixo do limite de solubilidade. Com o aumento da concentração do dopante (500, 1000 e 1600 ppm), aumentaram também a quantidade e o tamanho desses precipitados. Os autores ainda mencionam que existe alguma correlação entre a presença de precipitados de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e a porosidade, sem explicações adicionais.

Outros autores também identificaram a formação de uma segunda fase no combustível dopado com óxido de cromo (III). Alguns identificaram a fase como sendo o Cr metálico (pontos brancos em microscopia óptica) [28, 37], outros observaram as fases precipitadas  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (cinza) e Cr (branca) na mesma imagem de microscopia óptica (comprovado por EDS) [10], e outros somente o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (análise química por EPMA) [34, 40].

#### 4.5.2 Tamanhos de grãos

A influência individual dos dopantes no tamanho de grãos foi avaliada e os resultados estão descritos neste tópico. Na Tabela 11 estão os valores médios medidos para cada amostra, bem como os respectivos intervalos de confiança.

Tabela 11: Tamanhos médios de grãos das amostras com os respectivos intervalos de confiança dos valores médios.

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho Médio de Grão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Z0	9,53 $\pm$ 0,11
Z	12,84 $\pm$ 0,20
Z(Al)0,5	11,94 $\pm$ 0,18
Z(Al)1	10,56 $\pm$ 0,15
Z(Al)2	11,27 $\pm$ 0,15
Z(Al)3	11,25 $\pm$ 0,15
Z(Nb)0,5	15,27 $\pm$ 0,33
Z(Nb)1	18,12 $\pm$ 0,60
Z(Nb)2	22,27 $\pm$ 1,10
Z(Nb)3	53,46 $\pm$ 2,15
Z(Cr)0,5	23,04 $\pm$ 0,77
Z(Cr)1	27,50 $\pm$ 1,23
Z(Cr)2	37,68 $\pm$ 0,91
Z(Cr)3	35,10 $\pm$ 1,40

As amostras dopadas com nióbia e crômia apresentaram os maiores intervalos de confiança, com máximo de  $\pm 2,15 \mu\text{m}$  na  $Z(\text{Nb})_3$ . Esses aumentos são esperados pois, quanto maior os tamanhos de grãos, menos objetos são computados na mesma imagem. Para o sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UO}_2$ , quanto maior o teor de nióbia, maior foi a variação.

Os valores da Tabela 11, bem como os limites da especificação de produto da INB para o combustível padrão (não dopado) e o valor alvo para aplicação nuclear (ideal para retenção de gases de fissão) [1], estão apresentados no gráfico da Figura 62.

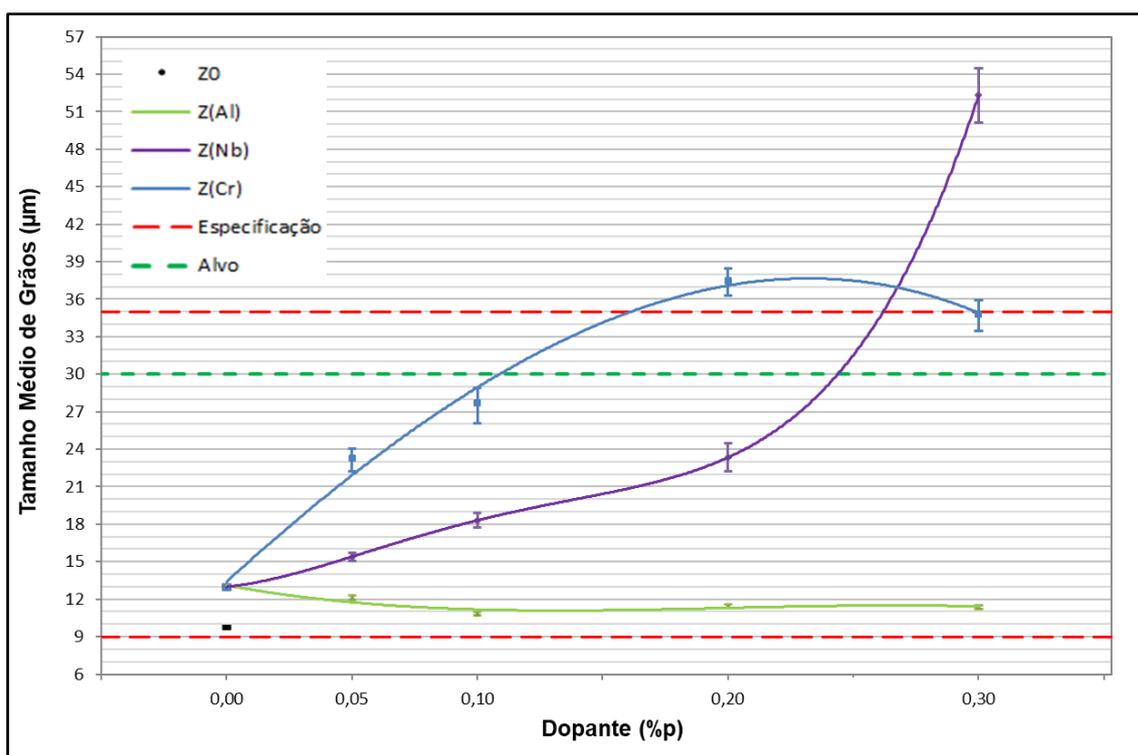


Figura 62: Influência das adições de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (%p = g Metal/g U) nos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de  $\text{UO}_2$ .

A adição de ADS aumentou o tamanho médio de grãos de 9,53 (amostra Z0;  $\text{UO}_2$  puro) para 12,84  $\mu\text{m}$  (amostra Z;  $\text{UO}_2 + 0,20 \text{ %p ADS}$ ), representando quase 35 % de incremento. Esse comportamento pode estar associado ao efeito microdopante do alumínio presente na estrutura do ADS ( $\text{C}_{36}\text{H}_{71}\text{AlO}_5$ ). LEE *et al.* [4] utilizaram 30 ppm de alumina e promoveram aumento de grãos de 7 - 8  $\mu\text{m}$  para 15 - 18  $\mu\text{m}$ . Na literatura, não foram observados estudos abordando a influência do ADS no crescimento de grãos.

A adição da alumina foi nociva ao crescimento de grãos. Sua adição gerou valores médios aproximadamente iguais e ainda inferiores ao da pastilha Z. Para a densidade sinterizada, conforme mencionado, ela também reduziu os valores médios

com o aumento do teor do óxido no combustível. Entretanto, foram observados aumentos nas taxas de retração das pastilhas desse sistema (Figura 47).

Os resultados da literatura para a alumina enfatizam a baixa ou nenhuma solubilidade do óxido na matriz do  $UO_2$  [17, 62, 63]. Outros trabalhos utilizaram a alumina como auxiliador no aumento difusional em codopagem com magnésia [18] e crômia [2], bem como em microdopagem individual [4]. Nestes, a adição da alumina foi um fator contribuinte para o aumento difusional do U, se opondo aos estudos acima.

A nióbia foi um dopante que, diferentemente da alumina, proporcionou crescimento de grãos. As amostras Z(Nb)0,5; Z(Nb)1 e Z(Nb)2 apresentaram comportamento bem próximo ao linear entre a adição do aditivo e o tamanho médio de grãos, com coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) igual a 0,9987. Após 0,20 %p de adição, o valor deu um salto considerável de 22,27 para 53,46  $\mu\text{m}$ . Este foi o maior valor alcançado em todos os experimentos, sendo aproximadamente 3,2 vezes maior que a amostra Z (não dopada) e, inclusive, superior ao valor alvo de 30  $\mu\text{m}$  para aplicação nuclear na retenção de gases de fissão [1] e ao limite superior da especificação da INB para combustível padrão (35  $\mu\text{m}$ ). Certamente, para o sistema  $Nb_2O_5-UO_2$ , houve aumento da difusão do urânio com a adição do dopante.

A literatura aborda o aumento de difusão nesse sistema como sendo pelos defeitos extrínsecos gerados na estrutura cristalina do  $UO_2$  pela adição da nióbia. Como a atmosfera de sinterização é redutora, o nióbio seria mantido na forma  $Nb^{4+}$  e formaria solução sólida intersticial, pois a substituição do nióbio nessa valência pelos  $U^{4+}$  não geraria nenhum defeito extrínseco [13, 24, 28]. Por outro lado, se o potencial de oxigênio for o suficiente para manter o nióbio na forma  $Nb^{5+}$ , o aumento da difusividade por formação de solução sólida substitucional se tornaria possível [24].

Nesta dissertação, o potencial de oxigênio empregado na atmosfera redutora umidificada de sinterização, com ponto de orvalho de  $-30^\circ\text{C}$  e razão  $H_2O/H_2$  igual a  $5 \times 10^{-4}$  [16], manteria o nióbio na forma  $NbO$  ( $Nb^{2+}$  (0,85 Å)) na região de sinterização ( $T > 1150^\circ\text{C}$ ), conforme apresentado na Figura 12 [28]. Dessa maneira, as possíveis reações químicas para geração de defeitos extrínsecos, utilizando a notação de Kröger-Vink [64], seriam:



Utilizando os resultados das análises realizadas neste estudo de mestrado, não é possível precisar o tipo de solução sólida formada no sistema nióbia-urânio.

Assim como na redução da crômia a Cr metálico, que gera um maior potencial de oxigênio localizado [11], a redução do  $\text{Nb}^{5+}$  para  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{2+}$ , devido à atmosfera redutora, também pode gerar um aumento localizado no potencial de oxigênio. Esse efeito seria mais evidenciado quanto maior a quantidade de nióbia adicionada, pois aumentaria a disponibilidade do  $\text{O}_2$  oriundo da redução e, conseqüentemente, poderia manter o nióbio nas formas mais oxidadas  $\text{Nb}^{3+}$  (0,84 Å),  $\text{Nb}^{4+}$  (0,83 Å) e, até mesmo,  $\text{Nb}^{5+}$  (0,78 Å) [65].

A crômia também foi um promotor do crescimento de grãos das pastilhas cerâmicas combustíveis. As adições de 0,05; 0,10 e 0,20 %p deste óxido aumentaram os tamanhos médios de grãos das amostras de modo quase linear, com  $R^2 = 0,9993$ . O resultado da pastilha  $\text{Z}(\text{Cr})_3$  já foi superior ao alvo de 30  $\mu\text{m}$  e ao da especificação da INB. Com 0,10 %p, o valor ficou muito próximo do alvo: apenas 2,50  $\mu\text{m}$  no valor médio e, se for considerado o intervalo de confiança do valor médio, a diferença é reduzida para 1,27  $\mu\text{m}$ . Esta diferença torna razoável afirmar que 0,10 %p de crômia (também) alcançou estatisticamente o valor alvo de 30  $\mu\text{m} \pm 1,27 \mu\text{m}$ . Para o valor médio ser exatamente igual ao alvo, seria necessário adicionar 0,12 %p do dopante, tendo como base a regressão linear apresentada para este sistema. O resultado da amostra  $\text{Z}(\text{Cr})_3$  apresentou uma redução média de 2,59  $\mu\text{m}$  em relação ao da  $\text{Z}(\text{Cr})_2$  mas, mesmo assim, o valor de 35,10  $\mu\text{m}$  (0,30 %p) ainda foi superior ao alvo e aproximadamente igual ao LSE da INB.

Para as adições de crômia, pode ser observado que este óxido também promoveu o aumento difusional e os resultados foram os mais promissores para crescimento de grãos, pois apresentou os maiores valores médios para as amostras com as menores quantidade de dopante ( $\leq 0,20$  %p). Essa condição é favorável para a aplicação da dopagem em escala industrial, ou seja, o aditivo deve apresentar o maior impacto positivo com o menor teor possível adicionado.

A solubilização do  $\text{Cr}^{3+}$  (0,61 Å [34]) na rede cristalina do  $\text{UO}_2$  pode ocorrer de duas maneiras distintas: substitucional ao átomo de  $\text{U}^{4+}$  (1,14 Å [34]) [38, 41] ou pode ocupar o interstício do  $\text{UO}_2$  (1,00 Å [34]) [11, 34]. A substitucional poderia gerar vacâncias de oxigênio para compensar a carga líquida negativa oriunda da substituição do  $\text{U}^{4+}$  pelo  $\text{Cr}^{3+}$  e, a intersticial, vacâncias de U, conforme descrito nas Equações 18 e 19, utilizando a notação de Kröger-Vink [64].



Considerando a reação de Schottky apresentada na Equação 20, para um defeito pontual presente intrinsecamente na estrutura do  $UO_2$ :



As vacâncias de oxigênio geradas pela adição de  $Cr_2O_3$  gerariam uma redução na concentração de vacância de urânio pelo equilíbrio de Schottky, segundo os estudos apresentados em [11]. Nesta condição, um possível aumento difusional seria através do aumento da mobilidade do urânio gerado pelo efeito da oxidação do  $U^{4+}$  (1,14 Å [34]) a  $U^{5+}$  (0,90 Å [65]), uma vez que a sinterização é potencializada pelo fato de a difusividade do  $U^{5+}$  ser maior que a do  $U^{4+}$  [11, 66].

Para a solução sólida intersticial, vacâncias de urânio poderiam ser geradas diretamente e, tendo como base o raio iônico do  $Cr^{3+}$  ser ~64 % menor que o interstício do  $UO_2$ , pode ser possível a formação de solução sólida intersticial. Um estudo anterior, baseado na variação do parâmetro de rede “a” da estrutura cristalina cúbica do  $UO_2$  com a adição de crômia, propuseram a formação de solução sólida intersticial [34].

Diante do exposto e dos resultados experimentais que comprovaram aumento difusional, não é possível afirmar qual o tipo de solução sólida que é formada pela adição da crômia. Pode ser tanto substitucional, através do aumento difusional gerado pela oxidação do  $U^{4+}$  a  $U^{5+}$  para compensação da carga líquida negativa gerada, quanto intersticial, pela geração de vacâncias de urânio.

Para se conhecer como os tamanhos de grãos foram impactados pelas adições de ADS e dos dopantes, foram realizadas as distribuições dos tamanhos em função da frequência de aparecimento. A Figura 63 apresenta a comparação entre as pastilhas Z0 ( $UO_2$  puro) e Z ( $UO_2 + 0,20$  %p ADS), analisando assim a influência individual do ADS na distribuição.

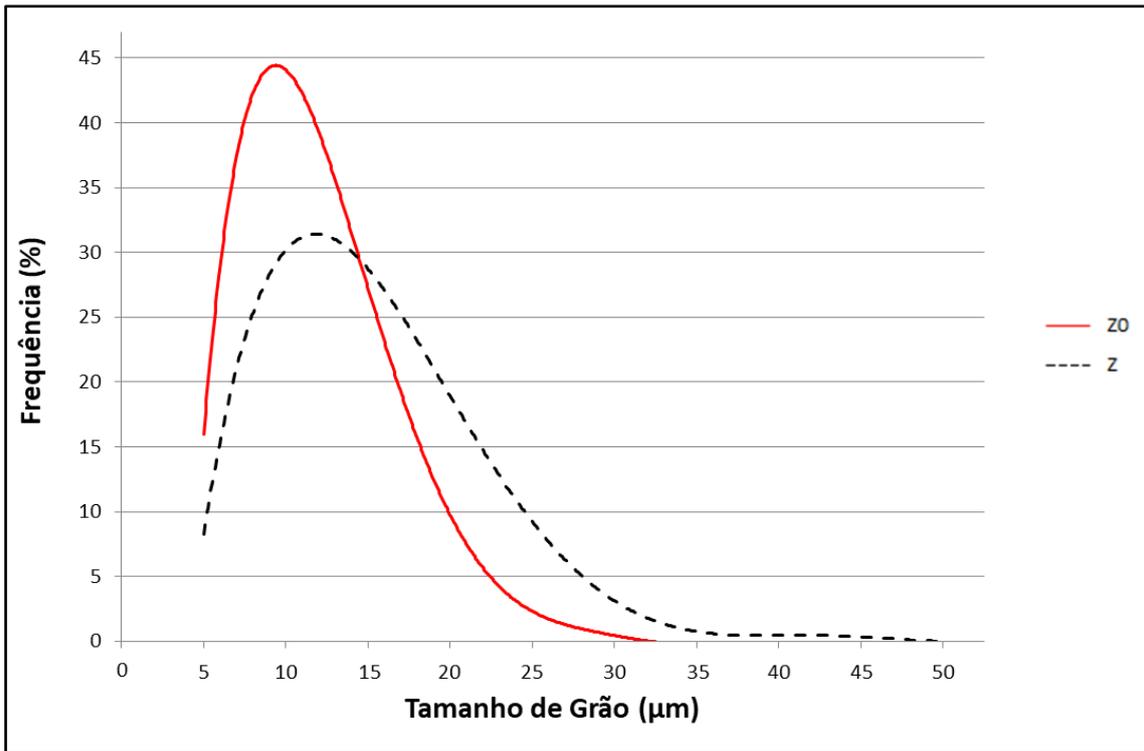


Figura 63: Influência da adição de 0,20 %p de ADS na distribuição dos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de  $UO_2$ .

Foi observado que a adição de ADS gerou incremento difusional durante a sinterização das pastilhas pelo aumento do valor médio do tamanho de grãos, em relação ao  $UO_2$  puro. Pela Figura 63 fica evidenciado que a adição do lubrificante gerou a redução da frequência de grãos na faixa de 7 - 13  $\mu m$  e aumento na região de 15 - 30  $\mu m$ . Apesar de a adição desse composto ter promovido o crescimento de grãos, houve diminuição da densidade sinterizada da pastilha combustível Z.

A Figura 64 reporta os dados referentes ao sistema alumina- $UO_2$ .

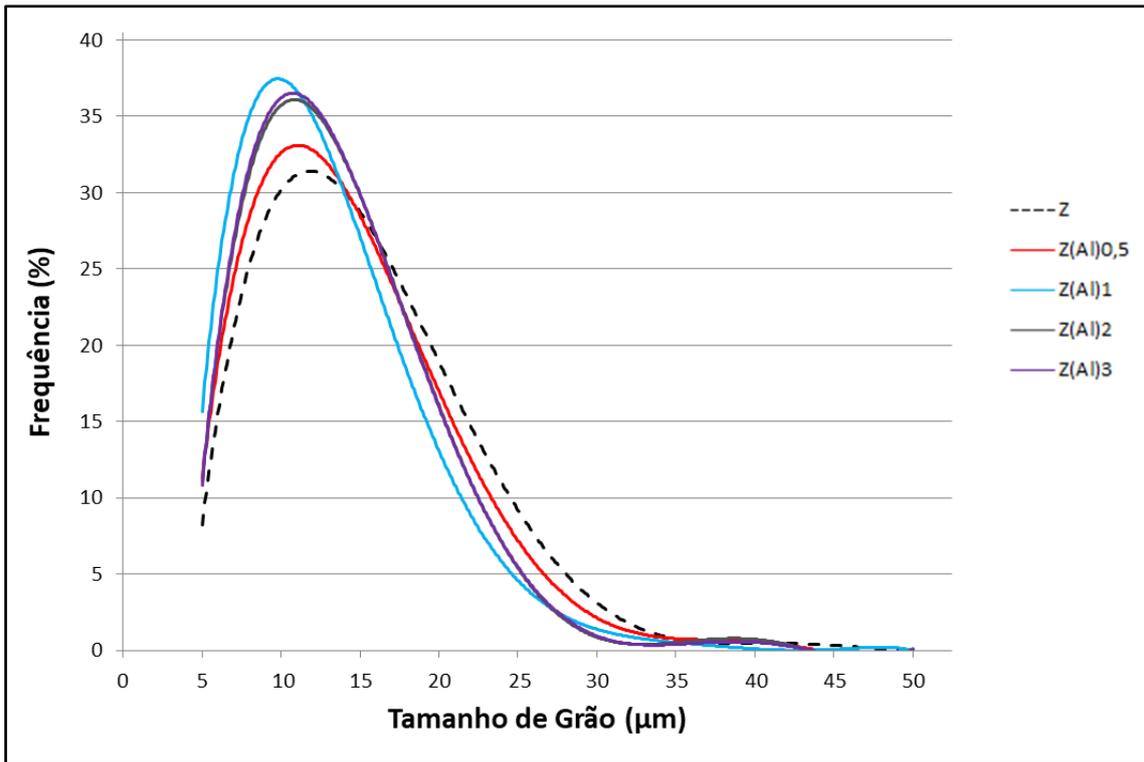


Figura 64: Influência da adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de alumina na distribuição dos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ .

As adições de alumina aumentaram ligeiramente as frequências de tamanhos menores que  $15\ \mu\text{m}$  e reduziram em grãos maiores ( $15 - 35\ \mu\text{m}$ ). As curvas das pastilhas dopadas são aproximadamente equivalentes, não podendo haver distinção clara de tendências, apenas uma pequena distinção na faixa de  $10\ \mu\text{m}$ , na qual o aumento do aditivo aumentou a frequência de grãos nessa região. Esse fato corrobora o observado nos tamanhos médios de grãos para o mesmo sistema.

Ao que tudo indica, a adição de alumina não gerou aumento difusional suficiente para potencializar o crescimento de grão no combustível  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ . O oposto foi observado: a adição reduziu ainda mais os tamanhos de grãos, quando comparados com o  $\text{UO}_2$  (amostra Z).

No sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UO}_2$ , o comportamento foi distinto e visivelmente observável na Figura 65.

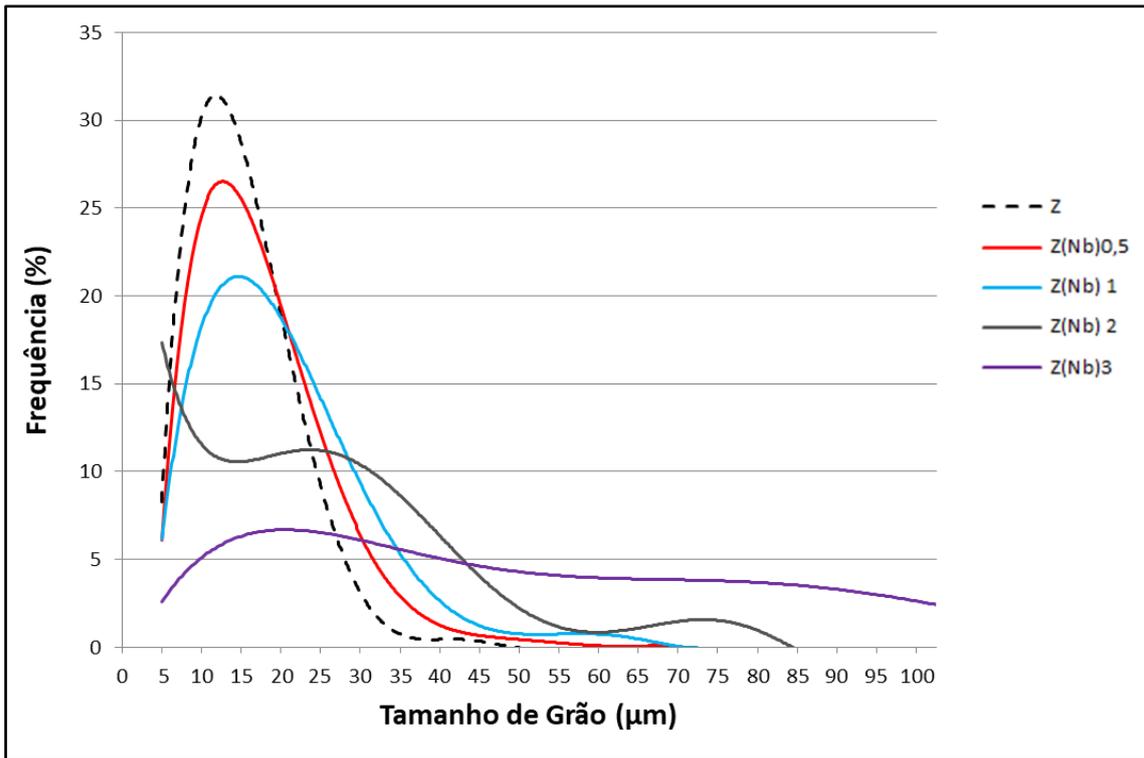


Figura 65: Influência da adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de nióbia na distribuição dos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UO}_2$ .

Quanto maior o teor de nióbia adicionado, menores foram os tamanhos de grãos  $\leq 20 \mu\text{m}$  e maiores foram os resultados acima deste valor, coerente com o apresentado nos tamanhos médios (Figura 62). O aumento difusional do urânio causado pelo nióbio, também observado pelas elevadas taxas de retração das pastilhas com 0,20 e 0,30 %p, foi tão maior na amostra Z(Nb)3 que a curva obteve um comportamento bem diferente das demais. Os valores de frequência não variaram muito ( $\sim 2,5$  a  $7,0$  %), mas cobriram uma longa faixa de tamanhos de grãos, o que repercutiu no elevado tamanho médio abordado anteriormente.

As adições de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  impactaram na distribuição dos tamanhos de grãos conforme retrata a Figura 66.

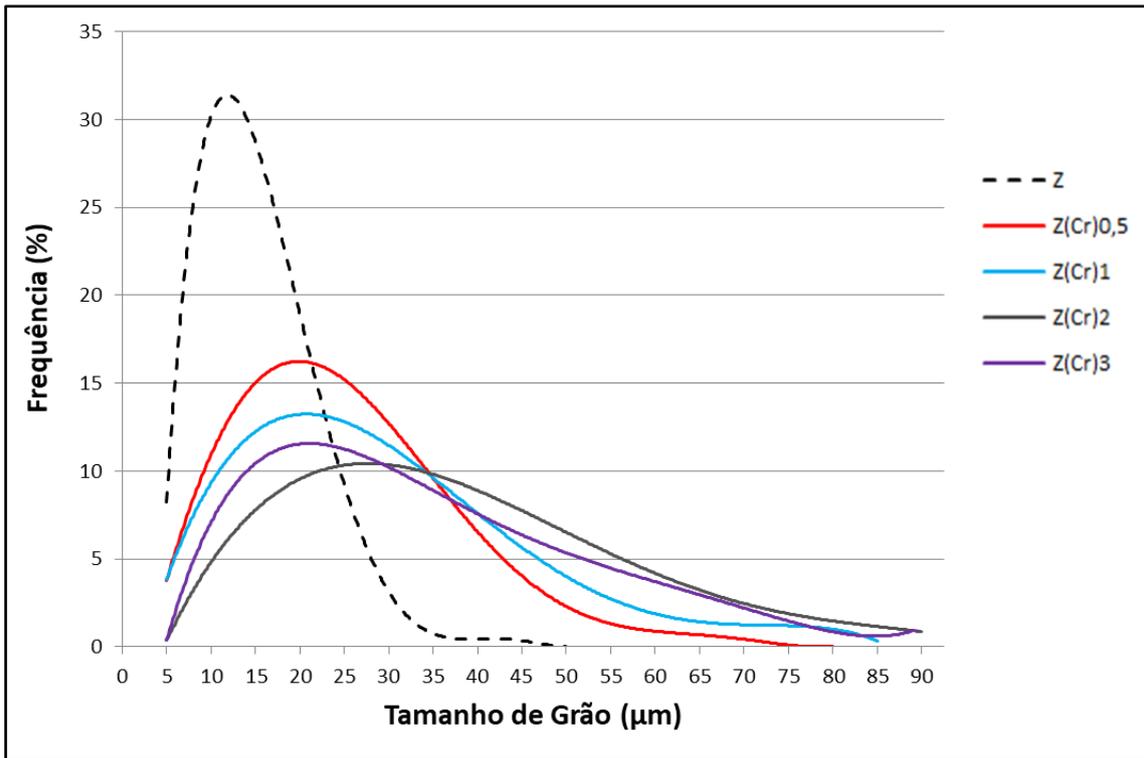


Figura 66: Influência da adição de 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 %p de crômio na distribuição dos tamanhos médios de grãos das pastilhas combustíveis de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ .

Houve uma redução considerável das frequências na faixa de grãos  $\leq 15 \mu\text{m}$  para as pastilhas dopadas, em relação à curva de referência, mesmo com 0,05 %p de adição. Com o aumento da quantidade de crômio, foram aumentando as frequências de grãos maiores ( $\geq 50 \mu\text{m}$ ), com exceção para a amostra Z(Cr)3, que ficou abaixo da curva Z(Cr)2. Esse comportamento reflete o observado nos tamanhos médios de grãos dessas duas últimas amostras, com redução observada de  $\sim 7\%$  da pastilha Z(Cr)3 para a Z(Cr)2. Esta última com o valor máximo para o referido sistema.

Para todas as adições de crômio, pode ser observado experimentalmente que houve aumento de difusividade e, conseqüentemente, favorecimento do crescimento de grãos.

Para melhor visualização das microestruturas, serão apresentadas imagens representativas das amostras obtidas em microscopia óptica. A Figura 67 apresenta a influência da adição de 0,20 %p de ADS nos grãos.

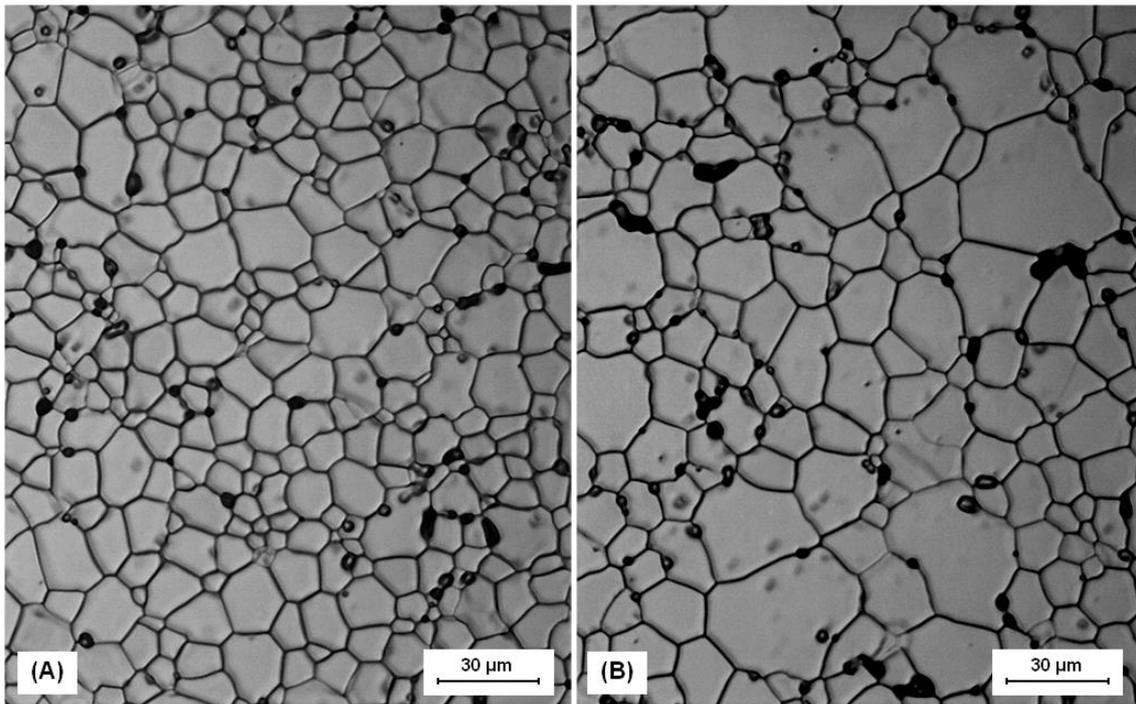


Figura 67: Microestruturas das pastilhas atacadas termicamente com  $\text{CO}_2$  por 1 h a  $1400^\circ\text{C}$ , obtidas por microscopia óptica com aumento de 500x, das amostras (A) Z0 e (B) Z.

Conforme já discutido na distribuição dos tamanhos de grãos, agora de modo visual, pode ser observado o aumento nos grãos com a adição do lubrificante. Os grãos, em sua maioria, são equiaxiais e apresentam morfologia padrão para o  $\text{UO}_2$  [10].

As micrografias para o sistema alumina-urânio estão apresentadas na Figura 68.

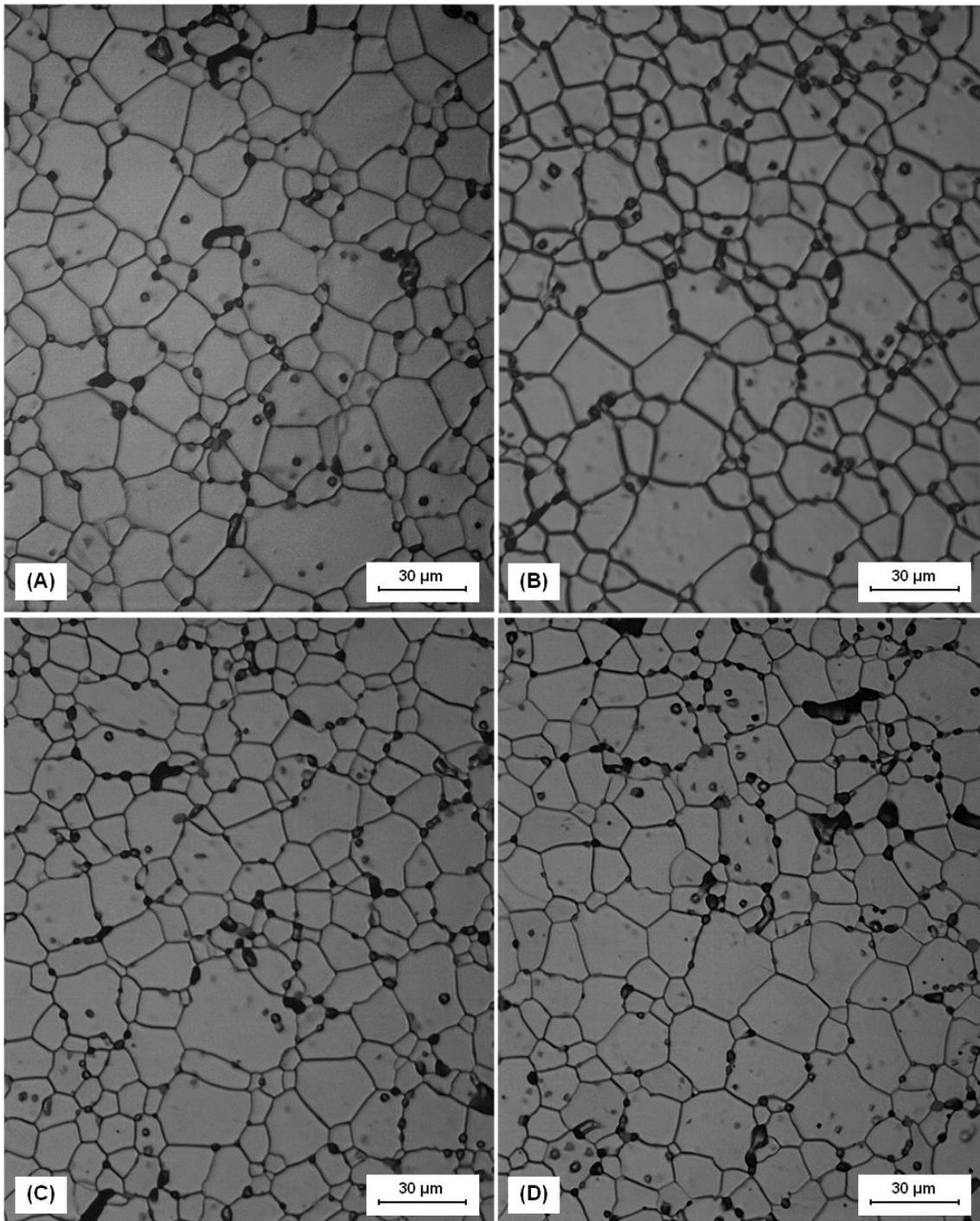


Figura 68: Microestruturas das pastilhas atacadas termicamente com  $\text{CO}_2$  por 1 h a  $1400^\circ\text{C}$ , obtidas por microscopia óptica com aumento de 500x, das amostras (A)  $\text{Z(Al)}_{0,5}$ ; (B)  $\text{Z(Al)}_1$ , (C)  $\text{Z(Al)}_2$  e (D)  $\text{Z(Al)}_3$ .

Visualmente, não é possível distinguir diferenças significativas entre as amostras. Os dados de tamanhos médios e distribuição são mais claros para avaliar os tamanhos de grãos.

As micrografias das pastilhas dopadas com nióbia constam na Figura 69.

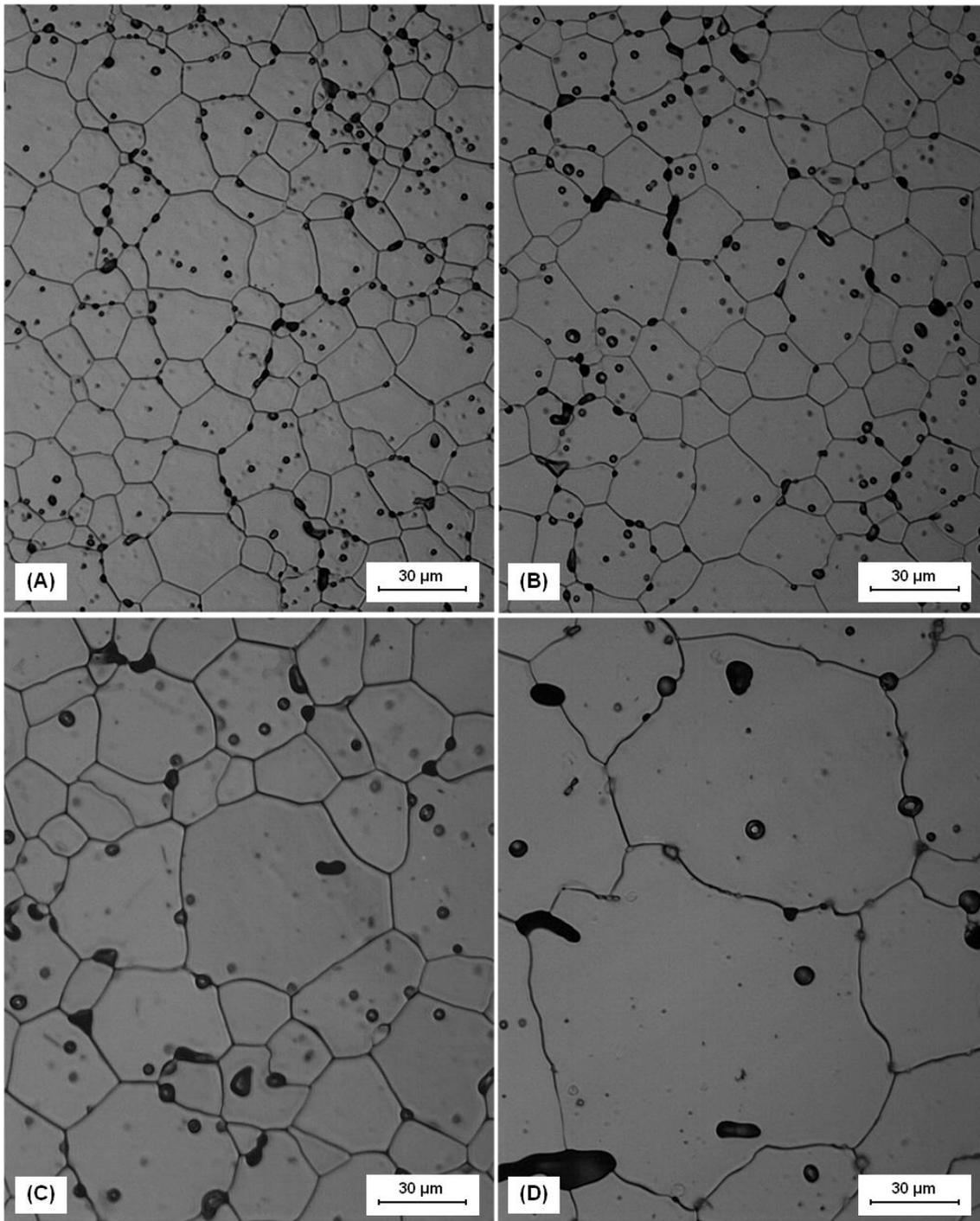


Figura 69: Microestruturas das pastilhas atacadas termicamente com  $\text{CO}_2$  por 1 h a  $1250^\circ\text{C}$ , obtidas por microscopia óptica com aumento de 500x, das amostras (A)  $\text{Z(Nb)}_{0,5}$ ; (B)  $\text{Z(Nb)}_1$ , (C)  $\text{Z(Nb)}_2$  e (D)  $\text{Z(Nb)}_3$ .

As imagens ilustram muito bem os comportamentos previamente relatados: aumento difusional do U e dos tamanhos de grãos com o aumento da concentração de dopante, refletindo nas taxas de retração para o sistema. Pelas micrografias, pode ser observado que a maioria dos poros estão nos contornos de grãos ou próximos deles,

com poucos mais ao centro dos grãos. Com o aumento da adição de nióbia, esses efeitos ficam mais evidenciados. Para a pastilha  $Z(Nb)_3$ , amostra que estavam presentes os precipitados (pontos brancos), os grãos passaram a apresentar contornos irregulares e mais arredondados. SONG *et al.* [16, 28] observaram esses efeitos e os correlacionaram a abrupta mudança na curvatura dos contornos ao fato de os precipitados ancorarem os contornos e, conseqüentemente, impedirem a mobilidade dos mesmos.

As micrografias das dopagens com crômia estão apresentadas na Figura 70.

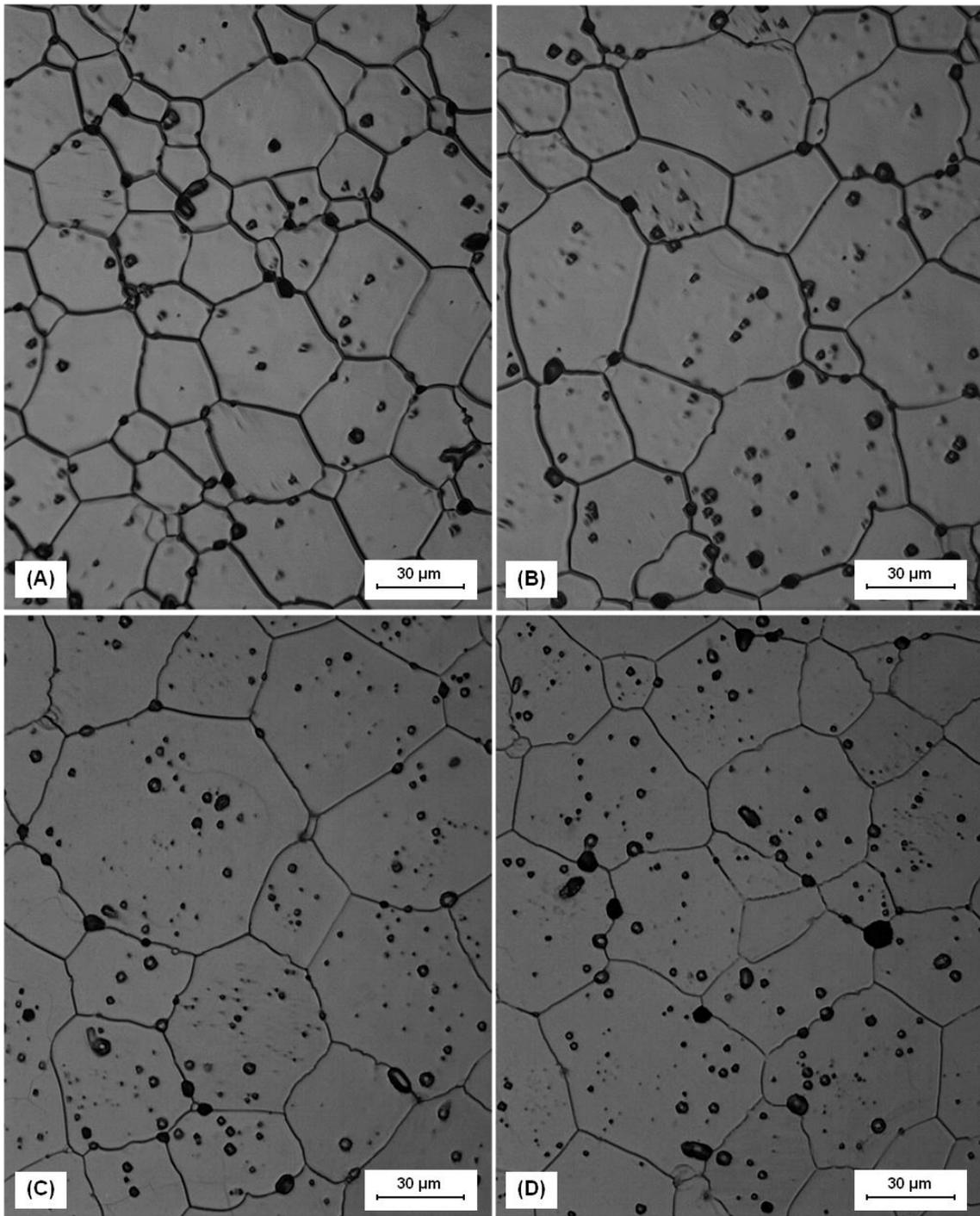


Figura 70: Microestruturas de grãos das pastilhas atacadas termicamente com  $\text{CO}_2$  por 1 h a  $1400^\circ\text{C}$ , obtidas por microscopia óptica com aumento de 500x, das amostras (A) Z(Cr)0,5; (B) Z(Cr)1, (C) Z(Cr)2 e (D) Z(Cr)3.

Pelas evoluções nas micrografias, pode ser verificado visualmente os resultados numéricos de tamanhos médios de grãos e distribuição dos tamanhos de grãos. Para esse sistema, a adição de crômio gerou mais porosidade no centro dos grãos, com as

duas últimas amostras sendo equivalentes. Tal fato foi reportado como sendo devido à elevada mobilidade dos contornos de grãos em relação a dos poros [13].

Em todas as 30 imagens realizadas para medição dos grãos, não foram observados nenhum ponto branco. Como visto, este sistema gerou precipitado em todas as composições de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Em relação à formação de segunda fase, a literatura científica é variada, conforme já apresentado anteriormente [10, 11, 34, 37]. No tópico seguinte serão complementadas as discussões sobre o sistema em questão.

## 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os combustíveis dopados com alumina não apresentaram “pontos brancos” em microscopia óptica, conforme visto anteriormente. Conseqüentemente, as análises de MEV-EDS da pastilha  $\text{Z}(\text{Al})_3$  não identificaram formação segunda fase e foram omitidas.

A Figura 71 apresenta a imagem de MEV e os mapas de EDS dos elementos Nb (vermelho), U (verde) e O (azul) para a amostra  $\text{Z}(\text{Nb})_3$ . Esta amostra foi a que apresentou pontos brancos em análise por microscopia óptica.

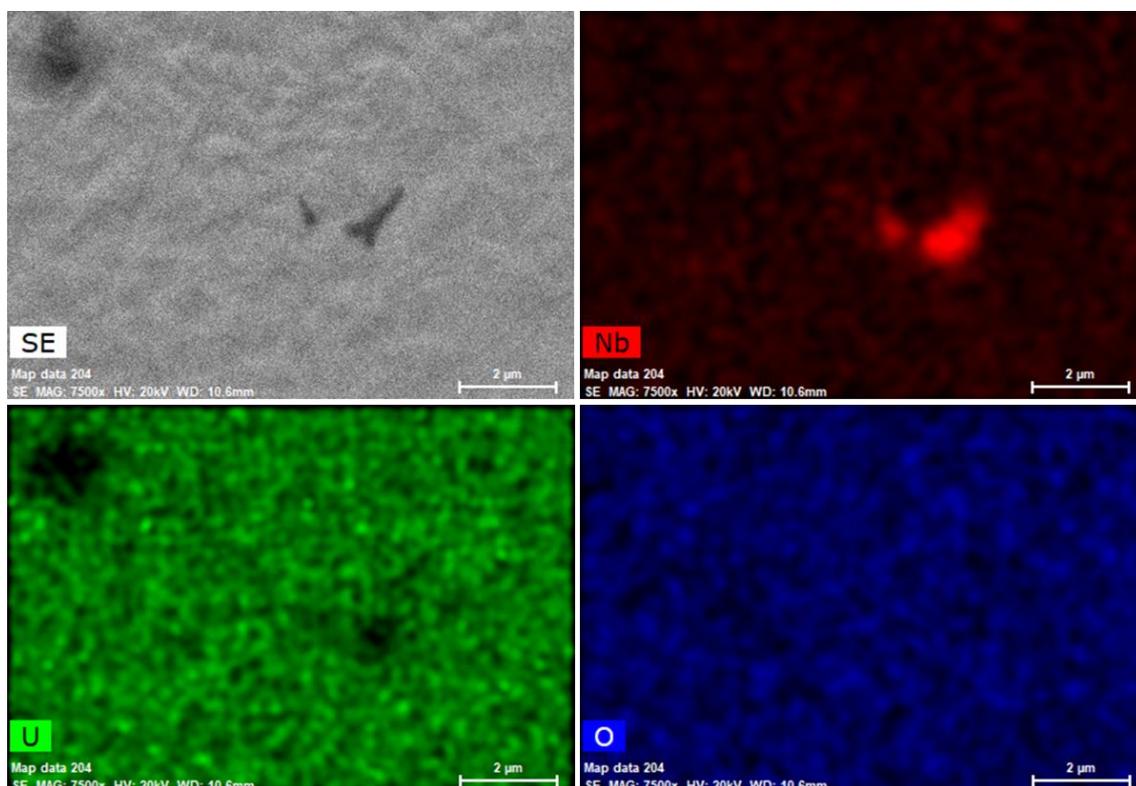


Figura 71: Micrografia da amostra  $\text{Z}(\text{Nb})_3$  realizada em MEV com detector de elétrons secundários, com aumento de 7500x, juntamente com as respectivas análises químicas qualitativas feitas por EDS na forma de mapeamento de Nb (vermelho), U (verde) e O (azul).

Pelo mapa do nióbio pode ser observado que os dois objetos mais ao centro apresentam certa concentração de Nb. Assim, esses objetos são precipitados contendo elevado teor de nióbio, o que confirma a formação de uma segunda fase na amostra Z(Nb)3. No mapa do U, pode ser observado o poro no canto superior esquerdo e uma ligeira falta de urânio na região do precipitado maior. Já no oxigênio não foi possível distinguir o poro nem os precipitados ricos em Nb pois, provavelmente, o feixe de elétrons incidente na amostra alcançou os átomos de oxigênio localizados abaixo e ao lado dos precipitados (vizinhanças).

Complementarmente, foi realizada uma análise pontual em outro precipitado da amostra Z(Nb)3. A imagem de MEV (esquerda) e os espectros de EDS na fase presente, ponto P27 (direita), estão na Figura 72.

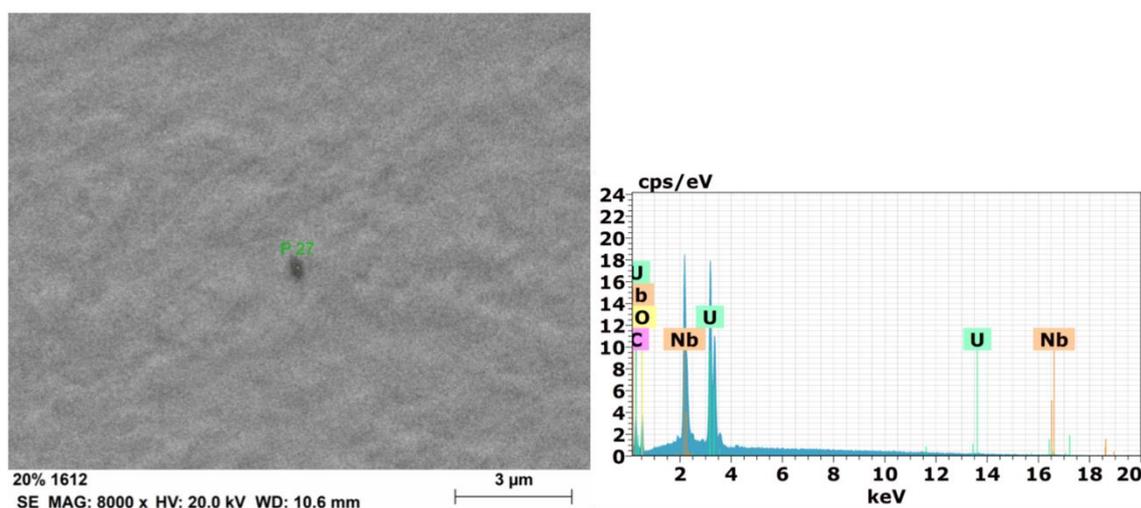


Figura 72 Micrografia da amostra Z(Nb)3 realizada em MEV com detector de elétrons secundários, com aumento de 8000x (esquerda), juntamente com as análises por EDS.

Pelos resultados de EDS, pode ser observada que a segunda fase é altamente concentrada em nióbio, com interferências do urânio das vizinhanças. O oxigênio também foi detectado, mas também pode ser da interferência dos átomos de oxigênio vizinhos ao precipitado.

Conforme apresentado anteriormente, a literatura científica aponta diferentes fases presentes no sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UO}_2$  sinterizado em atmosfera redutora. Alguns autores propuseram que os pontos brancos presentes em análises de microscopia óptica, antes do ataque térmico para revelar os contornos de grãos, estavam associados a poros e seriam o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não solubilizado na matriz do  $\text{UO}_2$  [13, 28]. Outros sugeriram, por análises de EDS, que precipitados encontrados nos contornos de grãos eram uma

fase óxida de composição próxima a  $\text{Nb}_2\text{UO}_6$  [16]. Outra fase também foi caracterizada por EDS em amostra polida e não atacada termicamente: inclusões de Nb metálico de  $\sim 70 \mu\text{m}$  [27].

As discussões dos artigos supracitados estão baseadas na atmosfera de sinterização, mais especificamente na fase óxida do nióbio mais estável em determinado potencial de oxidação (Figura 12). Entretanto, os artigos não avaliam que as condições de ataque térmico utilizadas para revelar os contornos de grãos possam alterar a composição química dos precipitados. Geralmente, são utilizadas temperaturas maiores que  $1200^\circ\text{C}$ , tempos de 1 h e atmosfera oxidante de  $\text{CO}_2$ . Nessas condições, a fase óxida estável é a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [16, 28] e o comportamento que, aparentemente acontece nesses casos, é similar ao processo patenteado por SONG *et al.* [36] para o sistema crômio- $\text{UO}_2$ . Os autores iniciam a sinterização em atmosfera redutora, na qual o potencial de oxigênio proporciona a fase estável como sendo o Cr metálico. Após, eles alteraram o potencial de oxigênio para o valor tal que o Cr metálico presente na pastilha sinterizada reaja com o  $\text{O}_2$  da atmosfera de hidrogênio umidificado e, assim, possa formar a fase líquida CrO para potencializar a sinterização. Com base nessas informações, a fase precipitada poderia ser o Nb metálico e, quando a amostra é submetida a uma atmosfera oxidante e isenta de  $\text{H}_2$  durante o ataque térmico para revelar os contornos de grãos, o Nb poderia ser oxidado às fases óxidas superiores apresentadas na literatura.

Portanto, embora não seja possível ter certeza absoluta, acredita-se que a segunda fase formada no sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{UO}_2$  em atmosfera redutora levemente umidificada seja o nióbio metálico, e não as fases óxidas anteriormente propostas.

A amostra contendo 0,30 %p de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  também foi analisada em MEV-EDS para geração dos mapas dos elementos Cr, U e O. A Figura 73 apresenta os resultados obtidos dessa análise.

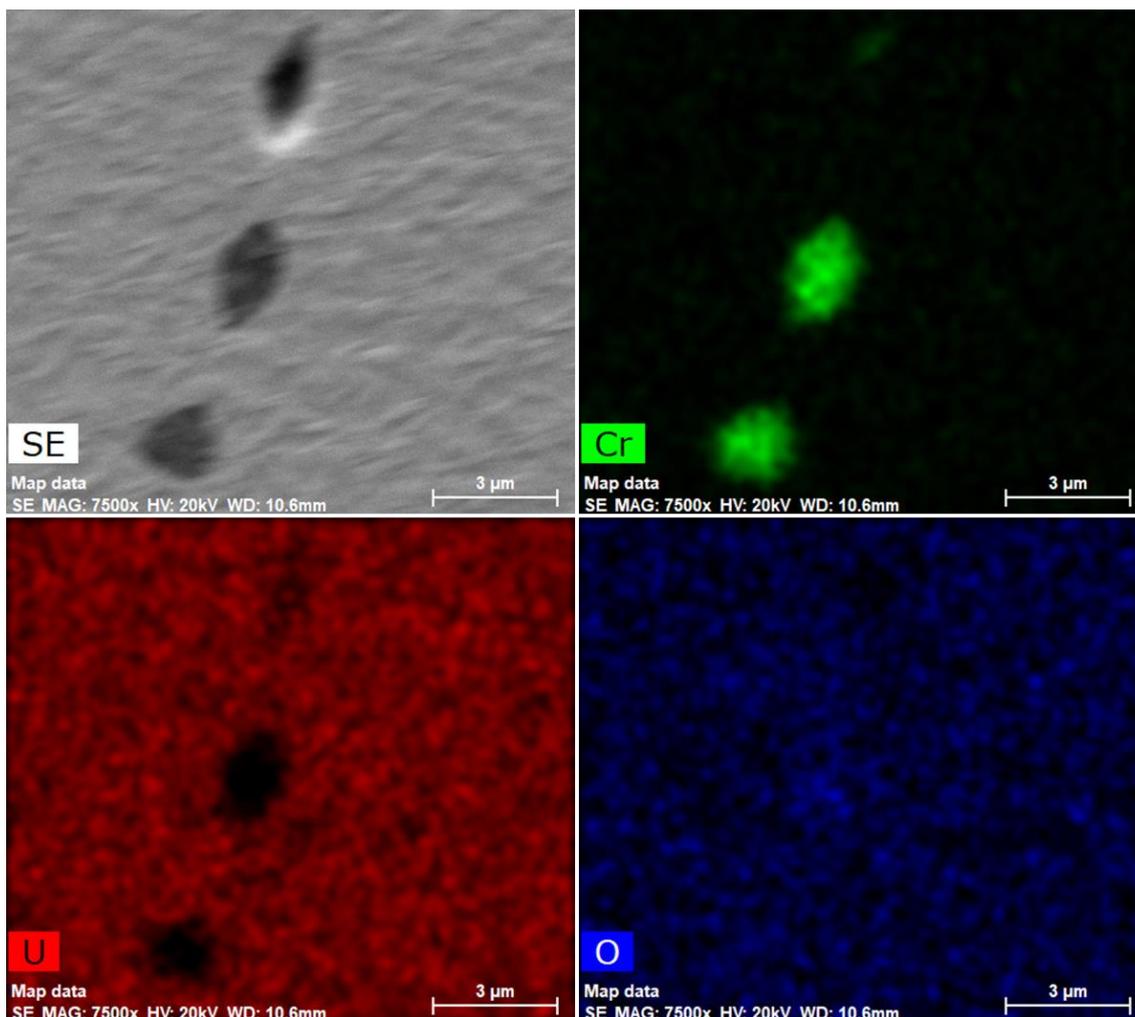


Figura 73: Micrografia da amostra  $Z(\text{Cr})_3$  realizada em MEV com detector de elétrons secundários, com aumento de 7500x, juntamente com as respectivas análises químicas qualitativas feitas por EDS na forma de mapeamento de Cr (verde), U (vermelho) e O (azul).

No mapeamento do Cr, podem ser observados duas partículas ricas em cromo metálico, confirmando a formação de uma segunda fase na amostra  $Z(\text{Cr})_3$ . O poro, situado acima das partículas, acusou uma fase rica em Cr apenas na sua parte superior. Ao analisar o U, as duas regiões ricas em Cr ficaram nitidamente identificadas como ausência de urânio e, o poro, não ficou bem definido. Para o mapa de O, não ficaram nítidas as identificações dos objetos nem do poro.

Ao que tudo indica, o poro presente na Figura 73 anteriormente foi uma partícula de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que se dissolveu na matriz do  $\text{UO}_2$  e deixou a porosidade no local. Entretanto, a solubilização não foi completa pois, na parte superior do mesmo, existe uma fase rica em cromo. Juntamente, ainda ficaram insolúveis as duas partículas ricas em cromo. Essa observação experimental corrobora o proposto nas discussões das análises de

dilatometria: redução do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a Cr metálico devido à atmosfera redutora e formação de porosidade pelo efeito Kirkendall (solubilização do Cr da crômia na matriz do  $\text{UO}_2$ ).

Para melhor avaliar as fases precipitadas apresentadas acima, foi realizada análise pontual de EDS em um dos objetos da Figura 73. A imagem de MEV marcada com o ponto *P23* e o espectro de EDS correspondente estão presentes na Figura 74.

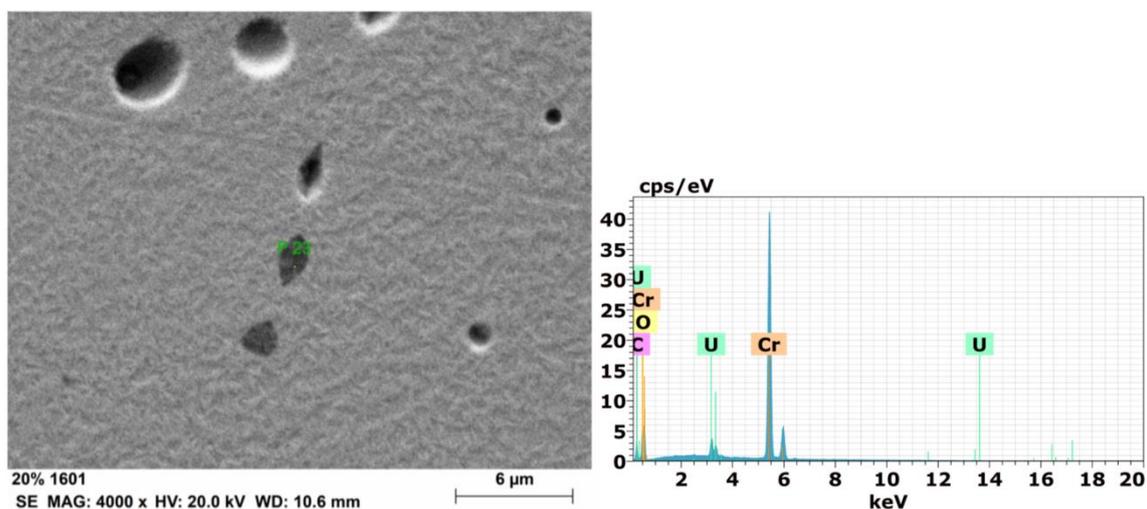


Figura 74: Micrografia da amostra  $\text{Z}(\text{Cr})_3$  realizada em MEV com detector de elétrons secundários, com aumento de 4000x (esquerda), juntamente com as análises por EDS.

Os resultados de EDS mostram que a fase em questão é extremamente rica em Cr e os sinais de U e O, analogamente ao sistema nióbia-urânio, podem estar associados aos átomos das vizinhanças do precipitado.

Portanto, tendo como base o potencial de oxigênio do forno de sinterização da INB (região na qual a fase estável é o Cr metálico a  $1760^\circ\text{C}$ ) [11, 36] (Figura 23), os pontos brancos observados nos resultados de microscopia óptica desta dissertação e da literatura científica para sinterização em atmosfera redutora de  $\text{H}_2$  [10, 11, 37], os resultados do mapa de EDS para o Cr (Figura 73) e a análise pontual da fase precipitada (Figura 74), a conclusão mais provável é que os precipitados observados em todas as amostras dopadas com crômia são compostos por cromo metálico. Adicionalmente, pode ser aplicada a mesma sistemática abordada para a dopagem com nióbia, que sugere uma possível influência do tratamento térmico ( $T > 1200^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ ) nas identificações das fases precipitadas presentes na revisão bibliográfica. Para o estudo em questão, essa proposição se aplica uma vez que não foi observado nenhum ponto branco nas micrografias após o tratamento térmico deste trabalho ( $1400^\circ\text{C}$ , 1 h,  $\text{CO}_2$ ). Logo, tudo indica que os precipitados metálicos anteriormente presentes nas amostras

foram oxidados e, nesta forma, não foi possível identificar visualmente essa fase óxida em microscopia óptica.

## 4.7 Estabilidade Térmica (Resinterização)

A Figura 75 apresenta as variações das densidades sinterizadas (1760°C, 5 h, H<sub>2</sub> umidificado) e resinterizadas (1708°C, 24 h, H<sub>2</sub> puro) para as amostras Z0, Z, Z(Al), Z(Nb) e Z(Cr). As barras de erros das densidades sinterizadas foram omitidas pois já foram apresentadas anteriormente e tirariam o foco das amostras resinterizadas.

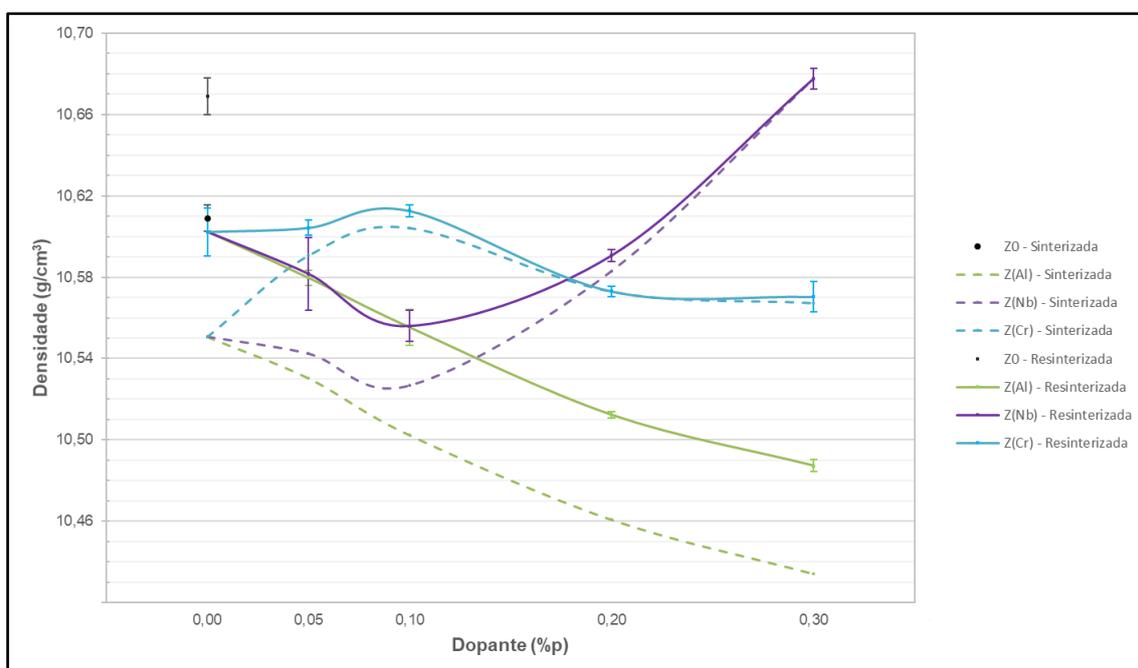


Figura 75: Variações das densidades sinterizadas (1760°C, 5 h, H<sub>2</sub> umidificado) e resinterizadas (1708°C, 24 h, H<sub>2</sub> puro) das amostras Z0, Z, Z(Al), Z(Nb) e Z(Cr) em função da adição dos dopantes (%p = µg Metal/g U).

Os resultados mostram que a resinterização do UO<sub>2</sub> puro (Z0) obteve o mesmo comportamento do combustível padrão da INB. As densidades resinterizadas das amostras dopadas com alumina mantiveram o mesmo comportamento das sinterizadas: com o aumento da adição do óxido, a densidade reduziu quase linearmente.

Para as amostras dopadas com nióbia, as densidades resinterizadas também foram maiores exceto para a amostra Z(Nb)3, que praticamente não houve densificação.

Adicionalmente, pode ser observado que, com a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , as diferenças entre as densidades sinterizadas e resinterizadas foram reduzidas até se igualarem.

No sistema crômia- $\text{UO}_2$ , houve densificação apenas nas amostras  $\text{Z}(\text{Cr})_{0,5}$  e  $\text{Z}(\text{Cr})_1$  e, para as pastilhas  $\text{Z}(\text{Cr})_2$  e  $\text{Z}(\text{Cr})_3$ , praticamente não houve densificação. Esse óxido foi o que mais impactou na não densificação das amostras.

A Figura 76 aborda a variação percentual entre as densidades sinterizadas e resinterizadas em relação ao valor teórico para o  $\text{UO}_2$ , bem como os limites superiores e inferiores da especificação da INB. As barras de erros não estão inseridas nesse gráfico pois, devido aos baixos valores, não foi possível obter a visualização dos mesmos com a escala ampliada para cobrir o LIE e o LSE. Os erros estão apresentados no gráfico da Figura 79.

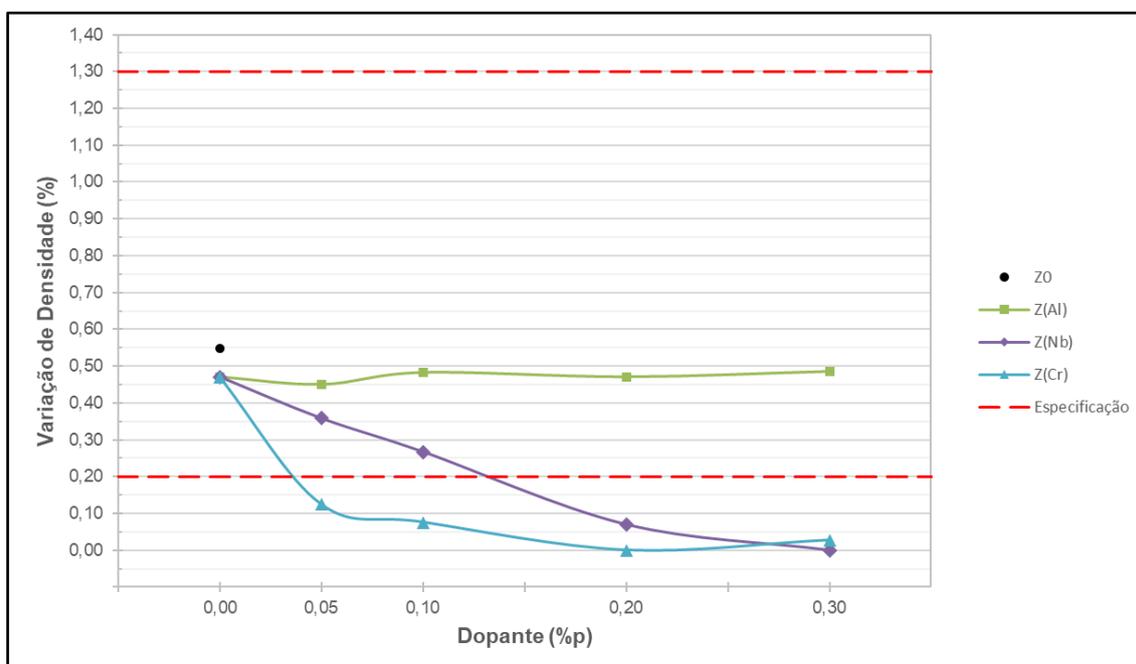


Figura 76: Relação entre a variação de densidade (%) [ $\% = 100 \times (d_{\text{resinterizada}} - d_{\text{sinterizada}}) / \text{DT } \text{UO}_2$ ] e a adição de ADS e dopantes, onde  $d_{\text{resinterizada}}$  é o valor da densidade após a resinterização,  $d_{\text{sinterizada}}$  após a sinterização e  $\text{DT } \text{UO}_2$  é a densidade teórica do  $\text{UO}_2$  ( $10,97 \text{ g/cm}^3$ ).

A pastilha Z0 apresentou a maior variação entre todas as amostras, ou seja, a menos estável ao tratamento térmico aplicado. A pastilha Z (0,00 %p de dopante) apresentou um resultado bem próximo ao da Z0, indicando que a adição do ADS reduziu a extensão da resinterização da pastilha combustível não dopada. A adição da alumina praticamente não alterou a variação percentual da densidade, quando comparado com

a amostra Z. Para a nióbia, houve decaimento quase linear até 0,20 %p e atingiu o valor mínimo com 0,30 %p do aditivo, a mais estável para o sistema. Por fim, pequenas adições de crômia já reduziram consideravelmente as variações percentuais de densidade, com o menor valor sendo no percentual que gerou o maior tamanho médio de grãos, pastilha Z(Cr)<sub>2</sub>. Esta foi a amostra mais estável do sistema Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>.

Os resultados das pastilhas Z0 e Z(Al) ficaram dentro da faixa especificada para o combustível padrão não dopado da INB. Para a nióbia, as pastilhas Z(Nb)<sub>2</sub> e Z(Nb)<sub>3</sub> apresentaram resultados inferiores ao limite inferior da especificação. Na dopagem com crômia, todas as amostras densificaram menos do que o permitido na especificação, indicando uma alta estabilidade da microestrutura das pastilhas quando submetidas a novos tratamentos térmicos.

Esses resultados fora do limite da especificação não necessariamente representam um problema com as pastilhas pois, para os combustíveis dopados, são aplicadas outras especificações comerciais de produto.

Para o sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>, esse limite está publicado [4]. Neste estudo de qualificação do combustível dopado da KNF, o limite superior aplicado comercialmente pela empresa é  $\leq 1,0$  %DT (1700°C, 24 h), não havendo limite inferior. Em seus resultados, os autores justificaram uma melhora considerável na estabilidade térmica da pastilha pois o valor da variação percentual de densidade reduziu de ~0,6 para ~0,2 %DT, para os combustíveis padrão e dopados com 30 ppm de alumina, respectivamente. Não foi informada a atmosfera do ensaio de resinterização. Para os outros dois sistemas, alguns estudos foram realizados mas sem apresentarem as faixas limites. De um modo geral, as pastilhas dopadas apresentaram melhor estabilidade térmica [2, 3, 10, 24, 67].

Uma característica geral do ensaio de resinterização, e até então não publicada na literatura, é que, aparentemente, existe uma relação inversamente proporcional entre os tamanhos de grãos e a capacidade de as pastilhas resinterizarem. Os resultados demonstraram que quanto maior o tamanho de grãos, menor a variação percentual da densidade. A Figura 77 apresenta esta comparação entre as variações percentuais de densidade e os tamanhos médios de grãos para os combustíveis, em função da adição dos dopantes. Os intervalos de confiança das variações médias também estão apresentados, mas os dos grãos foram omitidos pois já foram reportados anteriormente.

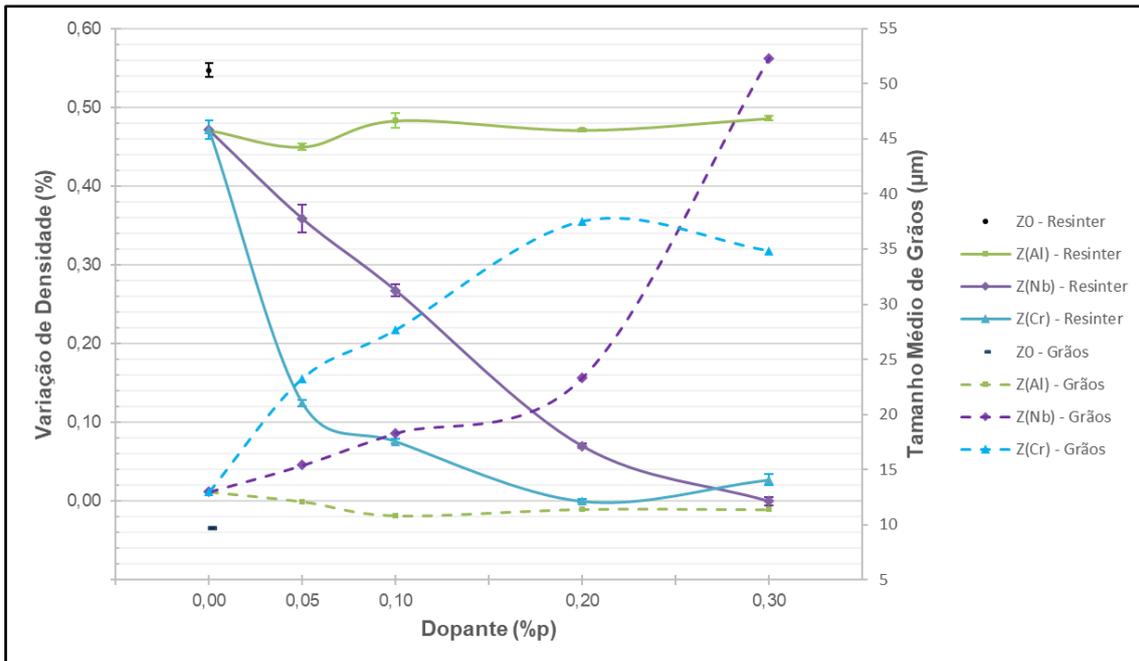


Figura 77: Relação entre a variação percentual de densidade (%) dos ensaios de resinterização com os tamanhos médios de grãos das pastilhas.

Podem ser observados os mesmos padrões de comportamento para as diferentes pastilhas. Para as amostras Z0 e Z, o tamanho médio de grãos aumentou com a adição de ADS e a variação de densidade (%) reduziu. Na dopagem com alumina essa relação também foi verdadeira. Em suma, quanto maior o tamanho médio de grãos da pastilha combustível, menor a variação percentual da densidade em resinterização e, conseqüentemente, mais estáveis termicamente são as pastilhas. O oposto também pode ser aplicado. Uma possível explicação para o comportamento da Figura 77 é que, quanto maior o tamanho de grãos, menor é a área de contorno de grão, menos difusão ocorre através do contorno e, por conseguinte, menor a densificação [61].

As pastilhas mais estáveis termicamente foram a Z(Nb)3 e a Z(Cr)2 mas, considerando o menor percentual de dopante adicionado, a amostra Z(Cr)0,5 foi a mais estável. No que diz respeito ao dopante em si, a cromo foi a que proporcionou amostras mais estáveis termicamente.

## 5. Conclusões

Com base nos resultados obtidos para os três dopantes utilizados neste trabalho é possível concluir que:

- Adição de alumina:

As densidades sinterizadas foram reduzidas de modo aproximadamente linearmente com a adição do dopante e os tamanhos médios de grãos não sofreram variações significativas (11,39 – 12,11  $\mu\text{m}$ ) em relação à pastilha cerâmica combustível de  $\text{UO}_2$  padrão (12,99  $\mu\text{m}$ ), mesmo tendo sido identificados aumentos nas taxas de retração de todas as amostras.

Foi observado na dilatometria comportamento característico de formação de porosidade adicional em decorrência do efeito Kirdendall, fato ainda não presente em bibliografia pesquisada até o momento.

Os resultados de DRX, microscopia óptica e MEV-EDS não observaram a formação de uma segunda fase. Sendo assim, possivelmente houve dissolução de parte da alumina e, a outra parte, foi eliminada durante a sinterização.

As pastilhas deste sistema foram as menos estáveis termicamente dentre as dopadas, possuindo as maiores variações dimensionais durante o ensaio de resinterização.

- Adição de nióbia:

Os valores médios de densidade sinterizada aumentaram de modo quase linear com adições de 0,10 %p em diante. Todos os valores médios obtidos estavam na faixa ideal para aplicação nuclear ( $\geq 10,53 \text{ g/cm}^3$ ), com os máximos em 10,58 e 10,67  $\text{g/cm}^3$  para adições de 0,20 e 0,30 %p, respectivamente. Similarmente, os tamanhos médios de grãos também foram impactados positivamente pelo aditivo, com valor máximo de 52,31  $\mu\text{m}$  com adição de 0,30 %p.

Os resultados de dilatometria comprovaram aumento difusional no combustível causado pela incorporação do Nb na rede cristalina do  $\text{UO}_2$ , sem a possibilidade de comprovação de qual tipo de solução sólida foi formada com os experimentos realizados neste estudo. Ainda, foi observada uma segunda fase presente na amostra dopada com 0,30 %p e, tendo como base a literatura científica e os resultados das microscopias, tudo indica que é o Nb metálico reduzido em sinterização. As análises de DRX não foram capazes de detectar esta fase devido aos baixos teores de óxido adicionados.

As pastilhas combustíveis produzidas apresentaram boa estabilidade térmica em ensaio de resinterização, com a mais estável sendo a amostra Z(Nb)<sub>3</sub>, a que possui o maior tamanho médio de grãos para o sistema.

- Adição de crômia:

As densidades sinterizadas aumentaram até 0,10 %p (10,60 g/cm<sup>3</sup>) e depois reduziram até atingir o valor mínimo de 10,56 g/cm<sup>3</sup> para 0,30 %p do aditivo. Os grãos das pastilhas dopadas cresceram significativamente com a adição do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até atingir o valor máximo em 0,20 %p (37,51 μm), com ligeira queda em 0,30 %p (34,83 μm). Esse sistema apresentou todos os valores de densidade sinterizada acima do alvo para aplicação nuclear e, para os tamanhos de grãos, só a adição de 0,05 %p não alcançou estatisticamente o alvo de 30 μm.

Pelas curvas características das taxas de retrações das pastilhas, juntamente com as análises de MEV-EDS, os resultados sugerem a ocorrência do efeito Kirkendall. Adicionalmente, foram visualizados precipitados nas micrografias de microscopia óptica de todas as amostras e em maior quantidade quanto maior o teor do óxido. Com base na bibliografia e nas análises de microscopia, foi proposto que essa fase precipitada é o Cr metálico reduzido em atmosfera de sinterização. Pelas análises realizadas nesta dissertação, não é possível afirmar qual o tipo de solução sólida formada pelo Cr<sup>3+</sup> na matriz de UO<sub>2</sub> pois, pelas equações de geração de defeitos extrínsecos, pode ocorrer aumento de difusividade tanto na substitucional (oxidação do U<sup>4+</sup> a U<sup>5+</sup>) quanto na intersticial (formação de vacâncias de urânio).

De todos os combustíveis produzidos, o dopado com crômia foi o que apresentou a menor variação dimensional em ensaio de resinterização, conferindo a este sistema uma excelente estabilidade térmica.

Portanto, conclui-se que o objetivo tecnológico proposto foi alcançado com 0,30 %p de adição de nióbia e 0,10; 0,20 e 0,30 %p de crômia. Sendo assim, o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o óxido mais promissor para aplicação nuclear pois, com os menores teores adicionados, foram obtidos os maiores valores médios de densidades sinterizadas e tamanhos de grãos, bem como a maior estabilidade térmica. A relação observada neste ensaio, até então não observada, contribuirá para o desenvolvimento científico dos combustíveis dopados de alto desempenho. Ainda, os sistemas estudados nesta dissertação, formados pelo UO<sub>2</sub> (ex-TCAU), pelo ADS e pelos dopantes, nas condições experimentais aplicadas, ainda não tinham sido estudados. Os artigos que serão publicados também contribuirão para o desenvolvimento do programa nuclear brasileiro.

## 6. Sugestões de Trabalhos Futuros

- Modificação da metodologia de mistura física a seco dos pós, visando potencializar a dispersão dos dopantes nas partículas de  $\text{UO}_2$ . Juntamente, criar procedimento para a preparação dessas misturas em escala industrial
- Estudar mais a fundo a influência do ADS, inclusive variando o seu percentual de adição, na densificação, no crescimento de grãos e na cinética de sinterização do combustível dopado e padrão, pois a literatura científica carece de informações sobre as influências desse lubrificante no  $\text{UO}_2$ .
- Utilizar a crômia como dopante e variar ainda mais a faixa de adição do óxido, bem como alterar os parâmetros de sinterização (temperatura, tempo, potencial de  $\text{O}_2$ ) com o objetivo de produzir pastilhas de alto desempenho em escala industrial e, conseqüentemente, possibilitar o aumento da produtividade da fábrica de produção de pastilhas da INB.
- Utilização dos rejeitos de pastilhas da INB, na forma de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , juntamente com as amostras “Z” (zero) para compor uma nova série de experimentos “M” (*mistura*). Assim, sugere-se variar o teor desse óxido até o limite máximo de 12 %p da especificação da INB. O sistema  $\text{UO}_2 + x \text{ %p de } \text{U}_3\text{O}_8 + 0,20 \text{ %p de ADS} + y \text{ %p de dopante}$  também não foi estudado até o presente momento.
- Estudo mais aprofundado dos sistemas desta dissertação no que diz respeito ao comportamento em resinterização. Avaliar as microestruturas após os ensaios e comparar com os resultados de antes do tratamento térmico. Com isso será possível avaliar a evolução microestrutural das pastilhas com elevadas estabilidades térmicas, principalmente nas amostras dopadas com óxido de cromo (III).

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] TURNBULL, J. A. “The effect of grain size on the swelling and gas release properties of  $\text{UO}_2$  during irradiation”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 50, pp. 62 -68, 1974.
- [2] ARBORELIUS, J., BACKMAN, K., HALLSTADIUS, L., et al., “Advanced doped  $\text{UO}_2$  pellets in LWR applications”. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 43, No. 9, pp. 967–976, 2006.
- [3] DELAFOY, C., DEWES, P. “Areva NP new  $\text{UO}_2$  fuel development and qualification for LWRs applications”, **International Meeting on LWR Fuel Performance**, pp. 142-152, Salamanca, Espanha, Out. 2006.
- [4] LEE, S. J., JUNG, D. H., LEE, C. Y., et al., “Fabrication and Characteristic Tests of the Large Grain  $\text{UO}_2$  Pellets for HIPER Fuel”, **Water Reactor Fuel Performance Meeting**, Paper ID T1 016, Chengdu, China, Set. 2011.
- [5] OHÁI, D. “Large grain size  $\text{UO}_2$  sintered pellets obtaining used for burn up extension”, **Transactions of the 17th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 17)**, Paper # C02-3, Praga, República Checa, Ago. 2003.
- [6] COOPER, M. W. D., 2015, *Atomic Scale Simulation of Irradiated Nuclear Fuel*, Ph.D. dissertation, Imperial College London, London, UK.
- [7] INB, Indústrias Nucleares do Brasil S.A. Site oficial da empresa. Disponível em: <http://www.inb.gov.br/pt-br/Nossas-Atividades/Ciclo-do-combustivel-nuclear>. Acesso em: 04 set. 2017.
- [8] ASSMANN, H. BECKER, M. **Transactions of American Nuclear Society**, 31 (1979) 147.
- [9] HÄLLDAHL, L. “Studies of reactions occurring in the AUC Process: from  $\text{UF}_6$  to Sintered  $\text{UO}_2$  Pellets”. **Chemical Communication**, nº 2, April, 1985.
- [10] BOURGEOIS, L., DEHAUDT, Ph., LEMAIGNAN, C., HAMMOU, A. “Factors governing microstructure development of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{UO}_2$  during sintering”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 297, pp. 313-326, 2001.

- [11] KIM, K. S., SONG, K. W., YANG, J. H., KANG, K. W., JUNG, Y. H. "Sintering behavior of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped UO<sub>2</sub> pellets", **Journal of the Korean Nuclear Society**, v. 35, pp. 14-24, 2003.
- [12] YANG, J. H., KIM, K. S., NAM, I. H., et al., "Effect of step wise variation of oxygen potential during the isothermal sintering on the grain growth in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped UO<sub>2</sub> pellets", **Journal of Nuclear Materials**, v. 429, pp. 25-33, 2012.
- [13] SONG, K. W., KIM, S. H., NA, S. H., et al., "Effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition on grain growth and densification in UO<sub>2</sub> pellets under reducing and/or oxidizing atmospheres", **Journal of Nuclear Materials**, v. 209, pp. 280-285, 1994.
- [14] WNU, World Nuclear University. Website. Disponível em: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/introduction/nuclear-fuel-cycle-overview.aspx>. Acesso em: 04 set. 2017.
- [15] AINSCOUGH, J. B. OLDFIELD, B. W., WARE, J. O. "Isothermal grain growth kinetics in sintered UO<sub>2</sub> pellets". **Journal of Nuclear Materials**, v. 49, pp. 117-128, 1973/74.
- [16] SONG, K. W., KIM, K. S., Kim, Y. M., JUNG, Y. H. "Sintering of mixed UO<sub>2</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powder compacts". **Journal of Nuclear Materials**, v. 277, pp. 123-129, 2000.
- [17] KASHIBE, S., UNE, K. "Effect of additives (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO) on diffusional release of <sup>133</sup>Xe from UO<sub>2</sub> fuels". **Journal of Nuclear Materials**, v. 254, pp. 234-242, 1998.
- [18] KANG, K. W., YANG, J. H., KIM, J. H., et al., "Effects of MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Grain Growth and High Temperature Deformation Strain of UO<sub>2</sub> Fuel Pellets". **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 47, pp. 304-307, 2010.
- [19] MAIER, G., ASSMANN, H., DÖRR, W. "Resinter testing in relation to in-pile densification", **Journal of Nuclear Materials**, v. 153, pp. 213-220, 1988.
- [20] KILLEEN, J. C. "The effect of additives on the irradiation behaviour of UO<sub>2</sub>". **Journal of Nuclear Materials**, v 58, pp. 39-46, 1975.
- [21] MASSIH, A. R., JERNKVIST, L. O. "Effect of additives on self-diffusion and creep of UO<sub>2</sub>", **Computational Materials Science**, v. 110, pp. 152-162, 2015.
- [22] KILLEEN, J. C. "The effect of niobium oxide additions on the electrical conductivity of UO<sub>2</sub>". **Journal of Nuclear Materials**, v. 88, pp. 185-192, 1980.
- [23] ASSMANN, H., DÖRR, W., GRADEL, G., et al., "Doping UO<sub>2</sub>, with niobia - beneficial or not?", **Journal of Nuclear Materials**, v. 98, pp. 216-220, 1981.

- [24] RADFORD, K. C., POPE, J. M. "UO<sub>2</sub> fuel pellet microstructure modification through impurity additions", **Journal of Nuclear Materials**, v. 116, pp. 305-313, 1983.
- [25] DIN 25705. Ceramography of sintered nuclear fuel tablets.
- [26] HARADA, Y. "Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO<sub>2</sub> pellet". **Journal of Nuclear Materials**, v. 238, pp. 237-243, 1996.
- [27] SAWBRIDGE, P. T., REYNOLDS, G. L., BURTON, B. "The creep of UO<sub>2</sub> fuel doped with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", **Journal of Nuclear Materials**, v. 97, pp. 300-308, 1981.
- [28] SONG, K. W., KIM, K. S., KANG, K. W., JUNG, Y. H. "Effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and oxygen potential on sintering behavior of UO<sub>2</sub> fuel pellets", **Journal of the Korean Nuclear Society**, v. 31, pp. 335-343, 1999.
- [29] HOLLANDER, W.R. de. **US Patent** 3, 394, 997 (1968).
- [30] BRANDBERG, S. G. **Nuclear Technology**, 18 (1973) 177.
- [31] MASSIH A. R. "Effects of additives on uranium dioxide fuel behavior", **Report number: 2014:21 ISSN: 2000-0456**, Swedish Radiation Safety Authority, 2014.
- [32] KILLEEN, J. C. "Fission gas release and swelling in UO<sub>2</sub> doped with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", **Journal of Nuclear Materials**, v. 88, pp. 177-184, 1980.
- [33] PERES, V., BOURGEOIS, L., DEHAUDT, Ph. "Grain growth and Ostwald ripening in chromia-doped uranium dioxide", **Journal de Physique IV**, v 3, pp. 1477-1480, 1993.
- [34] LEENAERS, A., TOLLENAERE, L., DELAFOY, Ch., BERGHE, V. "On the solubility of chromium sesquioxide in uranium dioxide fuel", **Journal of Nuclear Materials**, v. 317, pp. 62-68, 2003.
- [35] MOLLARD, P., LOUF, P. H., GENTET, G., Doix, G. "GAIA, the fuel assembly of last generation". **Revue Generale Nucleaire**, v 6, pp. 58-60, 2015.
- [36] SONG, K. W., KANG, K. W., Kim, K. W., et al., "Method of producing large-grained nuclear fuel pellet by controlling chrome cation solubility in UO<sub>2</sub> lattice", Patente US 2010/0091933 A1, 2010.
- [37] OH, J., S., YANG, J. H., KIM, D. J., et al., "Grain growth behavior of Cr dispersed UO<sub>2</sub> pellets according to change of oxygen potential during the isothermal sintering", **Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting**, Gyeongju, Coréia, Out. 2012.

- [38] MIDDLEBURGH, S. C., PARFITT, D. C., GRIMES, R. W., et al., "Solution of trivalent cations into uranium dioxide", **Journal of Nuclear Materials**, v 420, pp. 258-261, 2012.
- [39] PERES, V., FAVERGEON, L., ANDRIEU, M., et al., "High temperature chromium volatilization from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped UO<sub>2</sub> pellets in reducing atmospheres", **Journal of Nuclear Materials**, v. 423, pp. 93-101, 2012.
- [40] CARDINAELS, T., GOVERS, K., VOS, B., et al., "Chromia doped UO<sub>2</sub> fuel: investigation of the lattice parameter", **Journal of Nuclear Materials**, v. 424, pp. 252-260, 2012.
- [41] HONG, M., UBERUAGA, P., ANDERSSON, D. A., et al., "Role of electronic effects on the incorporation of Cr at a Σ5 grain boundary in UO<sub>2</sub>", **Computational Materials Science**, v. 78, pp. 29-33, 2013.
- [42] RIGLET-MARTIAL, Ch., MARTIN, Ph., TESTEMALE, D., et al., "Thermodynamics of chromium in UO<sub>2</sub> fuel: a solubility model", **Journal of Nuclear Materials**, v. 447, pp. 63-72, 2014.
- [43] KURI G., MIESZCZYNSKI, C., MARTIN, M., et al., "Local atomic structure of chromium bearing precipitates in chromia doped uranium dioxide investigated by combined micro-beam X-ray diffraction and absorption spectroscopy", **Journal of Nuclear Materials**, v. 449, pp. 158-167, 2014.
- [44] MIESZCZYNSKI, C., KURI G., DEGUELDRE, C., et al., "Irradiation effects and micro-structural changes in large grain uranium dioxide fuel investigated by micro-beam X-ray diffraction", **Journal of Nuclear Materials**, v. 444, pp. 274-282, 2014.
- [45] MASSIH, A. R. "Electronic transport in pure and doped UO<sub>2</sub>", **Journal of Nuclear Materials**, In Press, Corrected Proof, Available online 24 July 2017.
- [46] PIZZI, E., 2014, *Influence of oxygen partial pressure on defect concentrations and on oxygen diffusion in UO<sub>2+x</sub>*, Ph.D. dissertation, École Centrale des Arts et Manufactures, Paris, França.
- [47] MALVERN, Instruments. Mastersizer 2000. User Manual. N°: MAN0384-1.0. 2007.
- [48] ASTM C1380-04. Standard Test Method for Determination of Uranium Content and Isotopic Composition by Isotope Dilution Mass Spectrometry. 2011.

- [49] ASTM C 696-72. "Standard methods for chemical, mass spectrometric, and spectrochemical analysis of nuclear-grade uranium dioxide powders and pellets".
- [50] BRUTTEL, P., SCHLINK, R. "Water Determination by Karl Fischer Titration". Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau, Switzerland 8.026.5003 – 2003-09.
- [51] BOSS, C. B., FREDEEN, K. J. "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry". PerkinElmer Life and Analytical Sciences, 3<sup>rd</sup> edition, 2004.
- [52] HARRIS, D. C. "Quantitative Chemical Analysis", 5th edition. Published by W. H. Freeman & Company, New York, NY, 1998.
- [53] ISO 9161:2004. "Uranium dioxide powder -- Determination of apparent density and tap density". 2004.
- [54] DIN 66131. "Determination of specific surface area of solids by gas adsorption using the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET)". 1993.
- [55] MILLER & FREUND, "Probability and statistics for engineers", sixth edition, University of Wisconsin-Madison.
- [56] DIN 25494. "Determination of density and open and closed porosity of uranium dioxide pellets; boiling water and immersion method". 1994.
- [57] Image Plus Pro, versão 4.5.1.22; número de série 41N50000-42392.
- [58] DURAZZO, M., SALIBA-SILVA, A. M., URANO de CARVALHO, E. F., RIELLA, H.G. "Sintering behavior of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  fuel: Pore formation mechanism". **Journal of Nuclear Materials**, v. 433, pp. 334–340, 2013.
- [59] SONG, K. W., \*, KIM, K. S., JUNG, Y. H. "Densification behavior of  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder compacts by dilatometry". Letter to the Editors. **Journal of Nuclear Materials**, v. 279, pp. 356–359, 2000.
- [60] WILLIS, B. T. M. "Neutron diffraction studies of the actinide oxides I. Uranium dioxide and thorium dioxide at room temperature". V. 274, issue 1356, Published 25 June 1963.
- [61] GERMAN, R. M., 1996, *Sintering Theory and Practice*. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- [62] COOPER, M. W. D., STANEK, C. R., ANDERSSON, D. A. "The role of dopant charge state on defect chemistry and grain growth of doped  $\text{UO}_2$ ". **Acta Materialia**, v. 150, pp. 403–413, 2018.

- [63] LANG, S. M., KNUDSEN, F. P., FILLMORE, C. L., *et al.* "High-Temperature Reactions of Uranium Dioxide With Various Metal Oxides". United States Department of Commerce. **National Bureau of Standards Circular 568**. Issued February 20, 1956.
- [64] KRÖGER, F. A., VINK, H. J. "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids". **Solid State Physics**, v. 3, pp. 307–435, 1956.
- [65] RICHERSON, D. W., 1992, *Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing, and Use in Design*. Second Edition, Revised and Expanded, New York, Marcel Decker, Inc.
- [66] Ryoichi YUDA, R., UNE, K., "Effect of sintering atmosphere on the densification of UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compacts". **Journal of Nuclear Materials**, v 178, pp. 195–203, 1991.
- [67] OH, J. S., YANG, J. H., NAM, I. H., *et al.* "Resintering behavior of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped UO<sub>2</sub> pellets". **Transactions of the American Nuclear Society**, v. 106, Chicago, Illinois, June 24–28, 2012.