

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PASTILHAS DE  $(U,Gd)O_2$

Humberto G. Riella

Ronildo de Menezes

José Antonio B. de Souza

Rejane A. Nogueira

Diretoria de Materiais Nucleares  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP  
São Paulo

SUMÁRIO

A adição de  $Gd_2O_3$  (0,5 a 3,5% em peso) ao pó de dióxido de urânio foi estudada, monitorando-se a variação da densidade e da microestrutura das pastilhas de  $(U,Gd)O_2$  sinterizadas. Estas pastilhas foram fabricadas por meio de uma compactação uniaxial com matriz flutuante e posteriormente sinterizadas a  $1650 \pm 10^\circ C$  durante três horas em atmosfera de hidrogênio.

DEVELOPMENT OF  $(U,Gd)O_2$  PELLET FABRICATION PROCESS

ABSTRACT

The addition of  $Gd_2O_3$  (0,5 - 3,5 wt%) to  $UO_2$  powder has been studied by monitoring variations in the density and microstructure of sintered  $(U,Gd)O_2$  pellets. These pellets were obtained by uniaxial compaction in a floating die followed by sintering at  $1650 \pm 10^\circ C$  for 3 hours in hydrogen atmosphere.

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PASTILHAS DE  
(U,Gd)O<sub>2</sub>

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem aumentado o interesse na aplicação do veneno queimável no núcleo de reatores do tipo BWR e PWR /1/.

As principais vantagens em se utilizar veneno queimável no núcleo do reator são /1/:

- a) controlar o excesso de reatividade do núcleo.
- b) aumentar o período de operação do núcleo.
- c) melhorar a distribuição de potência gerada.
- d) aumentar a segurança de operação do reator.

O veneno queimável é adicionado no núcleo do reator, de tal forma, que a taxa de redução deste elemento e do combustível é aproximadamente igual. Desta forma a reatividade do núcleo se mantém relativamente constante. O principal requisito nuclear do veneno queimável é possuir uma seção de choque extremamente alta e os isótopos produtos de transmutação devem ter, ao contrário, uma seção de choque desprezível. A combinação destes dois fatores contribui para um rápido empobrecimento do elemento absorvedor de neutrons. Os elementos que preenchem estes requisitos são: boro (B), gadolínio (Gd) e samário (Sm).

O veneno queimável pode ser adicionado: a) na forma homogênea (ou distribuída) e b) na forma heterogênea (ou dispersa). Na forma homogênea, o veneno queimável está ligado ou misturado com o combustível. Neste caso, o material absorvedor de neutrons deve ser uniformemente distribuído para evitar a auto blindagem (self-shielding); a concentração e homogeneidade devem ser rigorosamente controladas. Na forma heterogênea, o veneno queimável está separado do combustível ou é utilizado como uma parte discreta do elemento combustível. Neste caso, a geometria do veneno queimável é uma característica muito importante. A relação superfície/volume pode afetar a auto-blindagem e, por decorrência, o empobrecimento do veneno queimável.

Atualmente nos LWRs, o único veneno queimável homogêneo em uso, é a solução sólida de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em UO<sub>2</sub>, que é quimicamente estável e para pequenas concentrações de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem propriedades semelhantes às do UO<sub>2</sub>.

Nas composições utilizadas para fabricação de veneno queimável homogêneo (na faixa de 1 a 4% em peso de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), temos a formação de solução sólida (U,Gd)O<sub>2</sub>, a qual tem a estrutura fluorita, cúbica de face centrada. A formação de solução sólida começa a ocorrer em aproximadamente 1200°C por interdifusão de íons Gd<sup>+3</sup> na rede de UO<sub>2</sub> e íons U<sup>4+</sup> na rede de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /3/.

Aumentando-se o teor de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação ao UO<sub>2</sub>, ocorrem as seguintes alterações na solução sólida.

- o ponto de fusão diminui ligeiramente,
- o parâmetro da rede diminui,
- a condutividade térmica diminui,
- o coeficiente de expansão térmica diminui ligeiramente.

A fase da solução sólida pode ter uma variação no teor de U/Gd, dependendo da homogeneidade alcançada no processo.

Devido às diferenças de propriedades entre o  $UO_2$  e  $Gd_2O_3$ , o nível mínimo de homogeneidade aceitável para uma performance nuclear e termo-mecânica satisfatória deve ser definido em uma especificação. Geralmente, os parâmetros fixados pelo fabricante são os seguintes /2/:

- máximo tamanho de partículas de  $Gd_2O_3$  permitido,
- máximo volume de partícula de  $Gd_2O_3$  permitido,
- máxima % para fase de  $UO_2$ ,
- homogeneidade do gadolínio dentro da solução sólida,
- homogeneidade das fases de  $UO_2$  e  $(U, Gd)O_2$ .

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento do processo de fabricação de pastilhas de  $(U, Gd)O_2$  utilizando porcentagens variadas de  $Gd_2O_3$  (0,5 a 3,5% em peso), bem como determinar parâmetros físicos e químicos dos pós de  $UO_2$  e  $Gd_2O_3$ .

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Tendo como faixa de interesse tecnológico pastilhas de  $UO_2$  com 2,0 a 3,5% em peso de  $Gd_2O_3$ , nesta primeira etapa de experiências para a obtenção de pastilhas de  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ , foi utilizado as seguintes porcentagens (% em peso de  $Gd_2O_3$ ) na mistura:

MISTURA	% EM PESO DE $Gd_2O_3$
A	0,5
B	1,0
C	1,5
D	2,0
E	2,5
F	3,0
G	3,5

Os trabalhos da etapa experimental, são baseados no fluxograma apresentado na Figura 1.

O pó de  $UO_2$  utilizado foi obtido da redução do tricarbonato de amônio e urânio - TCAU em um forno de carregamento intermitente e aquecimento elétrico.

O equipamento disponível para a realização da redução do TCAU a  $UO_2$ , no Projeto Combustível Nuclear do IPEN, é um forno tipo tunel, no qual são introduzidas, periodicamente, bandejas de aço inox 304 contendo o TCAU. Na redução, utiliza-se uma atmosfera  $H_2$ /vapor d'água numa temperatura de  $650^\circ C$  /4/. Os principais parâmetros físicos e químicos do pó de  $UO_2$  são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 - Parâmetros físicos e químicos do pó de  $UO_2$ .

Densidade solta ( $g/cm^3$ ) = 1,9
Área de superfície específica ( $m^2/g$ ) = 6,6
Razão estequiométrica (O/U) = 2,15
Urânio total (% em peso) = 87,07

O pó de  $Gd_2O_3$  utilizado com um grau de pureza de 99,9% foi fornecido pela firma Ventron (Alfa Produkte, República Federal da Alemanha).

A figura 2 apresenta a caracterização do pó de  $UO_2$  por microscopia eletrônica de varredura.

FIGURA 1 - Fluxograma do processo de fabricação de pastilhas de  $(U,Gd)O_2$

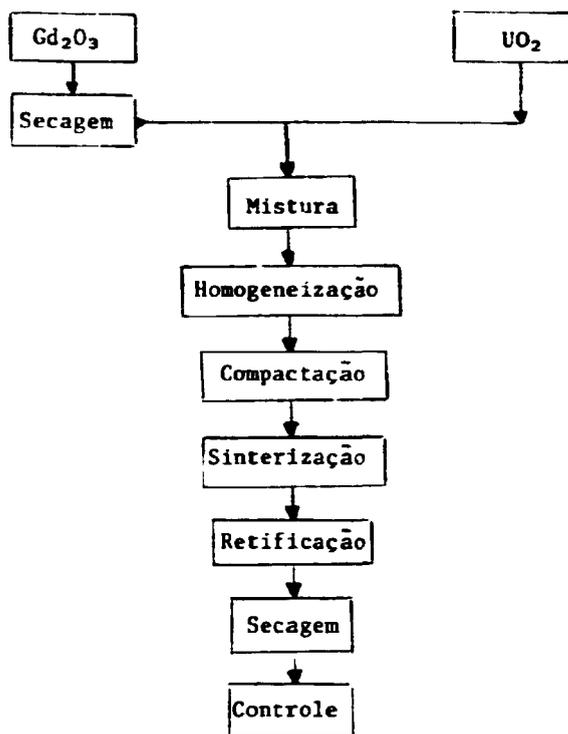


FIGURA 2 - Análise microestrutural do pó de  $UO_2$  (aumento 2090 X)

Objetivando a homogeneização dos pós de  $UO_2$  e  $Gd_2O_3$  foi empregado um conjunto-misturador, que consiste em um recipiente de lucita transparente com três aletas internas equidistantes de  $120^\circ$ . Para cada tipo de mistura, a massa total de  $Gd_2O_3$  com igual massa de  $UO_2$  (1:1) foi introduzida no recipiente de lucita e homogeneizada durante 30 minutos a uma velocidade de 80 rpm. Após esse tempo, foi adicionado a mistura inicial o restante de  $UO_2$  necessário para completar as misturas A, B, C...G previstas, e homogeneizado por um tempo de 210 minutos.



FIGURA 3 - Caracterização da mistura  $UO_2-Gd_2O_3$  (aumento 2090 X)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a compactação de pastilhas com diferentes porcentagens da mistura de  $UO_2-Gd_2O_3$ , foi usada uma matriz flutuante com diâmetro de 12 mm e uma pressão de compactação de  $3,6 \text{ t/cm}^2$ . A matriz foi lubrificada com estearato de zinco. Após a compactação as pastilhas foram sinterizadas a  $1650 \pm 10^\circ\text{C}$  durante três horas na atmosfera de hidrogênio. A tabela 2 resume os resultados obtidos das pastilhas "verdes" para as diferentes misturas.

Na tabela 3 estão discriminados os resultados obtidos do controle dimensional das pastilhas sinterizadas.

Um fator fundamental para o bom desempenho das pastilhas  $(U,Gd)O_2$  consiste na determinação da homogeneidade de distribuição do Gadolínio dentro da solução sólida. A técnica escolhida para esta determinação foi a análise por varredura mecânica em uma microsonda eletrônica /5/. As condições de análise utilizadas foram voltagem igual a 20KV, corrente da amostra 50nA. O urânio foi medido utilizando-se um cristal de difração PET, linha  $M\alpha$  de primeira ordem e o Gadolínio

TABELA 2 - Densidade da pastilha "verde" para as diferentes misturas

Mistura	Densidade teórica g/cm <sup>3</sup>	Diâmetro mm	Altura mm	Massa g	Densidade geo- métrica g/cm <sup>3</sup>	ZDT
UO <sub>2</sub>	10,96	11,94	4,84	3,00	6,61	60,3
A	10,94	11,94	4,85	3,01	6,62	60,5
B	10,92	11,94	4,83	3,01	6,65	60,9
C	10,90	11,94	4,86	3,00	6,59	60,5
D	10,88	11,94	4,84	3,01	6,64	61,0
E	10,86	11,94	4,89	3,01	6,57	60,5
F	10,84	11,94	4,85	3,00	6,60	60,9
G	10,82	11,94	4,93	3,00	6,51	60,2

TABELA 3 - Densidade geométrica das pastilhas sinterizadas para as diferentes misturas

Mistura	Densidade teórica g/cm <sup>3</sup>	Diâmetro mm	Altura mm	Massa g	Densidade geo- métrica g/cm <sup>3</sup>	ZDT
UO <sub>2</sub>	10,96	9,60	3,88	2,95	10,51	95,9
A	10,94	9,66	3,91	2,97	10,48	95,8
B	10,92	9,73	3,91	2,96	10,22	93,6
C	10,90	9,76	3,92	2,96	10,16	93,2
D	10,88	9,81	3,93	2,97	10,07	92,7
E	10,86	9,79	3,94	2,96	10,00	92,1
F	10,84	9,82	3,94	2,97	9,98	92,1
G	10,82	9,78	3,98	2,97	9,99	92,4

com cristal de LiF 200, considerando-se a linha Lu de primeira ordem. Na figura 4 temos os perfis de concentração semi-quantitativos das pastilhas com diferentes composições nominais.

Para a pastilha com composição nominal 99,5% UO<sub>2</sub> - 0,5% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, figura 4a, podemos observar uma distribuição relativamente homogênea. As poucas heterogeneidades ricas em Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes tem um tamanho médio de  $5 \pm 1,9 \mu\text{m}$ .

Analisando-se a linha correspondente à corrente da amostra, observa-se que a superfície se apresenta pouco porosa e que as heterogeneidades presentes se encontram geralmente associadas a regiões de maior porosidade. Em geral em qualquer ponto do perfil, não consideradas as heterogeneidades, é possível obter-se semi-

quantitativamente a concentração dos elementos presentes.

No caso da pastilha com composição nominal 99%  $UO_2$  - 1%  $Gd_2O_3$ , figura 4b, mantidas as condições de análises, podemos observar uma distribuição bem mais variável do que no exemplo anterior. As heterogeneidades ricas em  $Gd_2O_3$  são em maior número e apresentam um tamanho médio da ordem de  $7,3 \pm 3,9 \mu m$ .

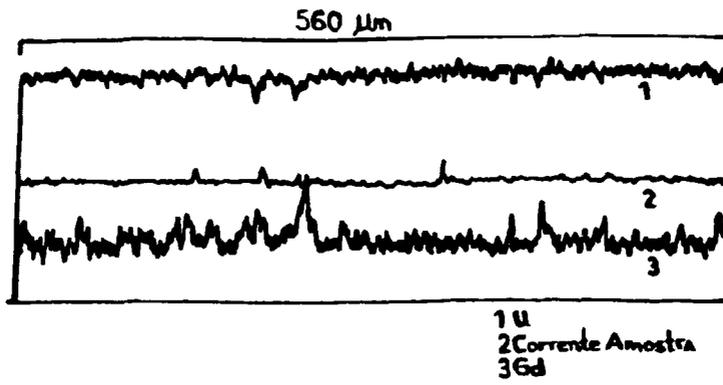
Devido a quantidade de heterogeneidades presentes é bem mais difícil determinar-se por meio dos perfis, a concentração média dos elementos na amostra. Considerando-se a linha correspondente a corrente da amostra, constatou-se uma superfície mais porosa, e, bem mais definido, a associação da presença de heterogeneidade à regiões mais porosas.

Finalmente para a pastilha com composição nominal 96,5%  $UO_2$  - 3,5%  $Gd_2O_3$ , figura 4c, observamos uma distribuição extremamente variável. Um maior número de heterogeneidades ricas em  $Gd_2O_3$  foi interceptado, tendo a maior delas uma dimensão de aproximadamente  $55 \mu m$ . O tamanho médio das heterogeneidades para esta pastilha foi igual a  $14,5 \pm 8,9 \mu m$ .

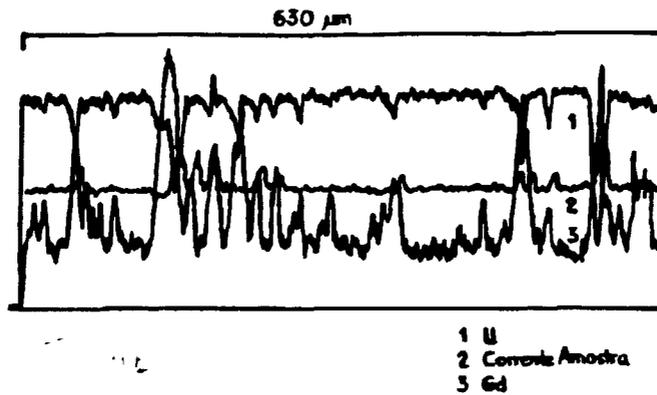
Outros estudos deverão ser realizados, com o objetivo de se determinar a relação entre o aumento da concentração de  $Gd_2O_3$  na pastilha resultando numa distribuição menos homogênea com um aumento de porosidade.

#### 4. REFERÊNCIAS

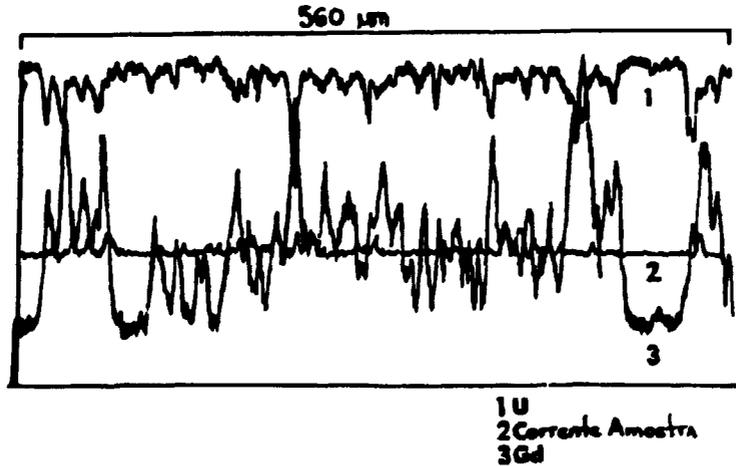
1. R. Manzel and W.D. Dörr. In: Am. Ceram. Bulletin, 59(1980)601.
2. H. Hammerschmidt and S. Saiger. In: J.Nuclear Materials, 81(1979)153-158.
3. H.G.Riella, P.E.O.Lainetti e N.Fogaça Filho, Anais do 7º CBECIMAT, UFSC, Florianópolis (dezembro 1986) 431-433.
5. R.A.Nogueira, C.T. de Freitas. In: Cerâmica, 30 (177) set. 1984.



a) Amostra 99,5%UO<sub>2</sub>-0,5%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nominal



b) Amostra 99,0%UO<sub>2</sub>-1%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nominal



c) Amostra 96,5%UO<sub>2</sub>-3,5%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nominal

Figura 4 - Perfis de concentrações de U,Gd para pastilhas com diferentes composições nominais.