

O MECANISMO DE BLOQUEIO DA SINTERIZAÇÃO NO SISTEMA UO_2 - Gd_2O_3 - PARTE 2: A OCORRÊNCIA DO EFEITO KIRKENDALL

M. Durazzo¹, H. G. Riella², E. U. C. Frajndlich¹, R. M. Leal Neto³

¹ Nuclear Fuel Center, Nuclear and Energy Research Institute, P.O. Box 11049, Pinheiros 05499, São Paulo, Brazil

² Chemical Engineering Department, Santa Catarina Federal University, Florianópolis, Brazil

³ Materials Science Center, Nuclear and Energy Research Institute, P.O. Box 11049, Pinheiros 05499, São Paulo, Brazil

RESUMO

Nesta parte do trabalho foi demonstrado que o mecanismo de bloqueio da sinterização está baseado na formação de poros pelo efeito Kirkendall em vez da formação de fases de baixa difusividade. O gadolínio proveniente dos aglomerados de Gd_2O_3 difunde-se preferencialmente em direção ao UO_2 . A matriz de UO_2 se expande para acomodar os cátions de gadolínio e um poro é gerado no local do aglomerado original de Gd_2O_3 . A formação de solução sólida durante o estágio intermediário de sinterização leva à formação de poros, cuja remoção, no estágio final de sinterização, é difícil. Com base neste mecanismo, foram propostas possíveis soluções tecnológicas para solucionar o problema de densificação durante a sinterização de combustível UO_2 - Gd_2O_3 quando a rota de processamento adotada for a mistura mecânica dos pós.

Descritores: gadolínio, combustível nuclear, veneno queimável, UO_2 - Gd_2O_3

ABSTRACT

In this part of the work it has been shown that the sintering blocking mechanism is based on pore formation by Kirkendall effect, instead of the formation of low diffusivity phases. Gadolinium from Gd_2O_3 agglomerates diffuses preferentially into the UO_2 phase. The UO_2 matrix then expands for receiving extra gadolinium cations and a void is generated at the place of the original Gd_2O_3 agglomerate. The formation of a solid solution during the intermediate stage of sintering causes pore formation, which is difficult to remove in the final stage of sintering. Based on this mechanism, possible technological solutions were proposed to prevent densification problems in sintering UO_2 - Gd_2O_3 fuel when dry mechanical blending of powders is chosen as process route.

Key-words: gadolinium, nuclear fuel, burnable poison, UO_2 - Gd_2O_3

INTRODUÇÃO

A demanda por ciclos de queima mais longos e altas queimas é um poderoso incentivo para o uso do Gd_2O_3 como veneno queimável em reatores modernos de água pressurizada (PWR). Esse tipo de combustível está sendo planejado para ser implantado no Brasil. A INB (Indústrias Nucleares do Brasil) recentemente implantou uma unidade de fabricação de pastilhas combustíveis que adota a tecnologia do TCAU (tricarbonato de amônio e urânio) para produzir o combustível UO_2 . Devido às boas características do pó de UO_2 derivado do TCAU [1], o processo de fabricação do combustível UO_2 - Gd_2O_3 adota o método de mistura mecânica a seco para preparar os pós mistos. Nesse

processo o pó de Gd_2O_3 é incorporado diretamente no pó de UO_2 e homogeneizado sem a necessidade de etapas adicionais de moagem, pré-compactação e granulação, as quais são necessárias quando o pó de UO_2 é derivado de outros processos de conversão do UF_6 [2].

Contudo, a incorporação do pó de Gd_2O_3 ao pó de UO_2 oriundo da rota do TCAU pelo atrativo método de mistura mecânica conduz à dificuldades para obter-se pastilhas sinterizadas de UO_2 - Gd_2O_3 com a mínima densidade especificada [3,4], devido ao efeito prejudicial do Gd_2O_3 no comportamento da sinterização do UO_2 tradicional. A fase inicial da sinterização, até 1200°C é idêntica para ambos os

combustíveis UO_2 e $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Contudo, acima de 1200°C a retração das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ é retardada, a taxa de sinterização é diminuída e a densificação é deslocada na direção de maiores temperaturas. Como consequência, a densidade final obtida é significativamente menor do que a densidade obtida na sinterização do combustível UO_2 puro [3]. Esse comportamento da sinterização foi confirmado experimentalmente neste trabalho, como pode ser observado na figura 1, cujos resultados são muito similares aos obtidos por Manzel e Dörr [3].

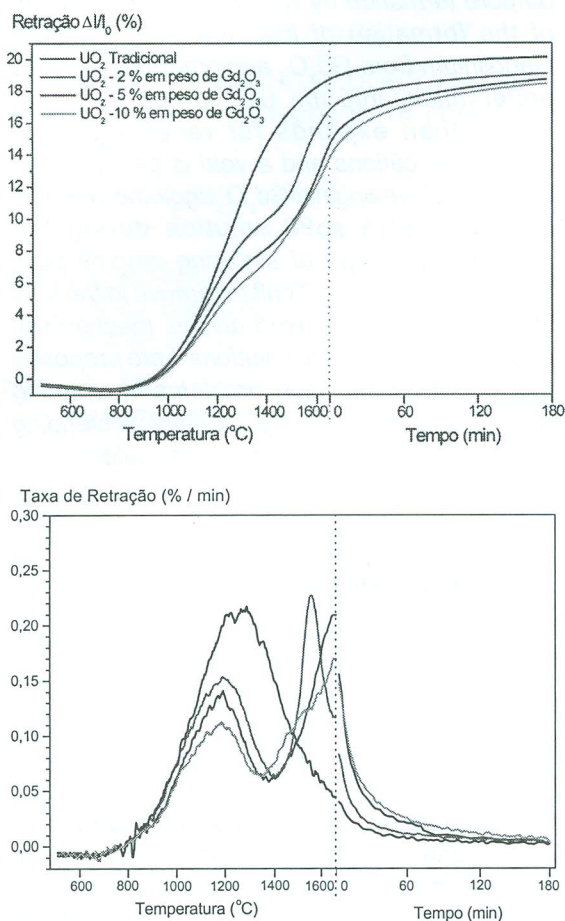


Figura 1 – Efeito da concentração de gadolínio no comportamento da sinterização de pastilhas combustíveis de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$.

Uma vez que a tecnologia do TCAU já está implantada na INB, o método para a preparação das pastilhas $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ será a mistura mecânica a seco. Assim, foi iniciado um programa de investigação com o objetivo de determinar

as possíveis causas que possam explicar o mau comportamento da sinterização do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ preparado segundo o método de mistura mecânica a seco.

Na primeira parte deste programa [5], foi estudado um mecanismo de bloqueio da sinterização baseado na formação de fases $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ ricas em Gd com baixa difusividade, as quais poderiam atuar como barreira de difusão durante o processo de sinterização. Essa hipótese não foi confirmada pelos resultados experimentais. Neste trabalho, o programa de investigação foi continuado e uma outra hipótese foi investigada, a qual é baseada na formação de poros estáveis durante a formação da solução sólida, simultaneamente com o processo de sinterização. Essa é a denominada hipótese de formação de poros estáveis.

EMBASAMENTO DA HIPÓTESE

A formação de porosidade fechada durante a sinterização do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ tem sido mencionada na literatura [6,7,8]. Em nosso trabalho prévio [5], os estudos de interdifusão realizados em pares $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ revelaram que a penetração do gadolínio no UO_2 é consideravelmente maior do que a penetração do urânio no Gd_2O_3 . Esse resultado mostra um desbalanceamento no transporte de material durante a formação da solução sólida que ocorre na sinterização do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ preparado segundo a técnica de mistura mecânica a seco, onde aglomerados de Gd_2O_3 estão dispersos numa matriz de UO_2 antes da sinterização. Os cátions de gadolínio difundem mais rápido na fase UO_2 do que o oposto, estabelecendo-se um fluxo maior de gadolínio proveniente dos aglomerados de Gd_2O_3 na direção da fase UO_2 , quando comparado ao fluxo de urânio para o interior dos aglomerados de Gd_2O_3 . Sob esta condição, é provável a ocorrência do efeito Kirkendall. A fase UO_2 expande para receber os cátions extras de gadolínio e um vazio é gerado nos locais onde existia originariamente um aglomerado de Gd_2O_3 . Esse fenômeno é comumente observado em sistemas de óxidos mistos onde existe uma difusividade ou solubilidade desbalanceada entre ambos os óxidos [9].

Apesar dos coeficientes de difusão individuais não terem sido determinados no nosso trabalho prévio [5] e de não terem sido encontrados na literatura os valores dos coeficientes

de difusão do gadolínio no UO_2 e do urânio no Gd_2O_3 , é conhecido que o urânio difunde-se muito pouco na forma cúbica (CCC) do Gd_2O_3 e que a difusão do urânio na forma B do Gd_2O_3 (monoclínico) é praticamente nula. No sistema $\text{UO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ a solubilidade máxima do urânio na forma cúbica do Y_2O_3 (forma C) é de apenas 7 a 8 % em mol [10]. A solubilidade máxima do urânio na forma B do Gd_2O_3 é apenas 2 % em mol [11,12]. Concluindo, toda a informação disponível indica baixa solubilidade do urânio em ambas as formas do Gd_2O_3 , cúbica e monoclínica. Por outro lado, o gadolínio difunde-se mais facilmente na estrutura tipo fluorita do UO_2 , como demonstraram os resultados experimentais obtidos na primeira parte deste trabalho [5]. Assim, o desbalanceamento no transporte de material durante a sinterização é provável ocorrer durante a formação da solução sólida.

A morfologia do pó de Gd_2O_3 e a estrutura de poros desenvolvida em pastilhas $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas, quando preparadas pelo método de mistura de pós, dão suporte à hipótese de formação de poros. A morfologia do pó de Gd_2O_3 é ilustrada na figura 2. A presença de aglomerados de Gd_2O_3 com grandes dimensões (diâmetro maior do que $40\ \mu\text{m}$) é evidenciada.

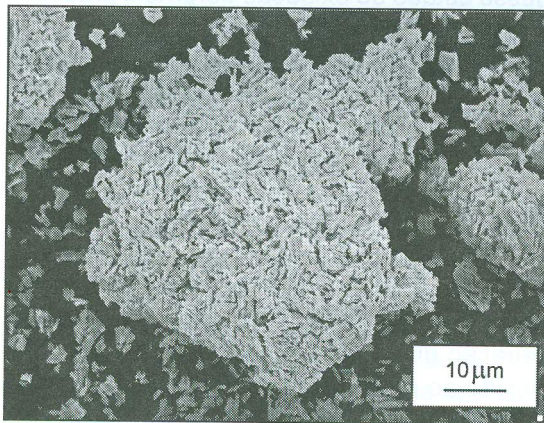


Figura 2 – Micrografia eletrônica de varredura ilustrando um aglomerado de Gd_2O_3 (elétrons secundários).

Pode-se observar nas micrografias ópticas das pastilhas $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas preparadas por mistura mecânica, a existência de poros com diâmetros sensivelmente maiores do que aqueles usualmente observados em pastilhas sinterizadas de UO_2 puro. A curva de distribuição de tamanho de poros é deslocada na direção de maiores diâmetros. Esse

efeito pode ser observado na figura 3. Nessa figura, observa-se que a distribuição de diâmetros determinada na pastilha de UO_2 puro concorda bem com a distribuição de diâmetro de poros típica observada no combustível UO_2 fabricado a partir do TCAU, a qual varia de $0,5\ \mu\text{m}$ até cerca de $10\ \mu\text{m}$, com a média localizada entre 3 e $4\ \mu\text{m}$ [2,13].

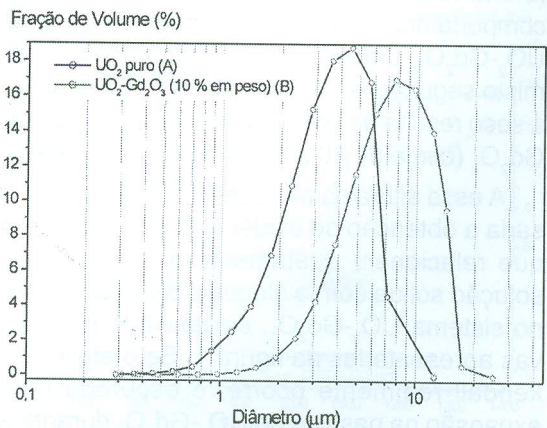
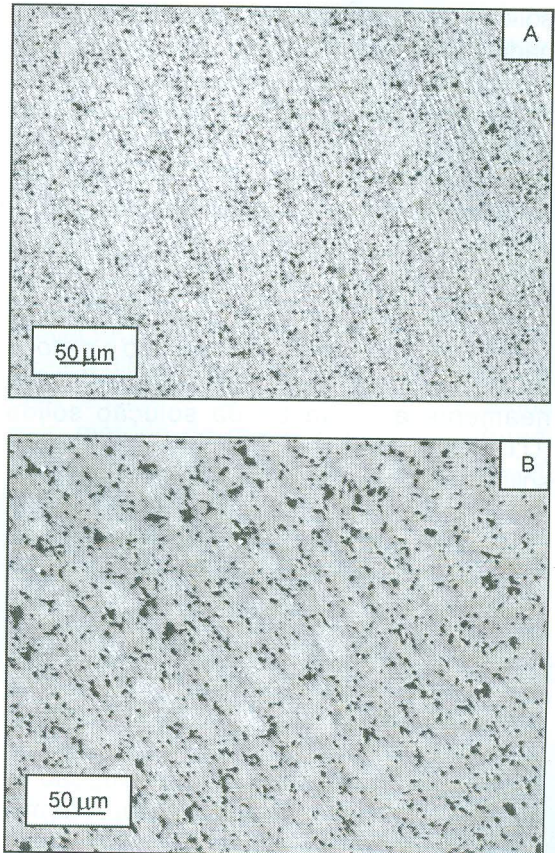


Figura 3 – Micrografias ópticas e curvas de distribuição de diâmetros para: A) – UO_2 puro e B) – $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (10 % em peso).

No caso da amostra contendo 10% em peso de Gd_2O_3 , pode-se observar poros com diâmetro até 25 μm , com a média deslocada para aproximadamente 8 μm . Esse resultado corrobora a proposição da hipótese, uma vez que os aglomerados de Gd_2O_3 que existem no sistema (ver figura 2) podem conduzir à formação de poros devido à ocorrência do efeito Kirkendall durante a formação da solução sólida, ou seja, durante a solubilização do gadolínio na rede do UO_2 , ao mesmo tempo em que se processa o processo de sinterização. Uma vez formados os poros em altas temperaturas, eles não podem ser eliminados (ao menos não totalmente) no estágio de sinterização subsequente à sua formação.

Com base nessas observações, as quais por si só já fundamentam a hipótese, é possível propor que durante a sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ preparado segundo o método de mistura mecânica a seco, ocorre simultaneamente à formação da solução sólida $(U,Gd)O_2$. Por ocasião da formação da solução sólida, devido à solubilização preferencial do gadolínio na estrutura cristalina tipo fluorita do UO_2 , ocorre a formação de grandes poros devido ao efeito Kirkendall em locais onde existiam originalmente aglomerados de Gd_2O_3 .

Esses grandes poros, formados em altas temperaturas, são difíceis de eliminar nos estágios subsequentes de sinterização e permanecem na pastilha sinterizada na forma de poros estáveis, o que causa uma diminuição na densidade final após a sinterização. A formação de poros estáveis durante a sinterização (efeito Kirkendall) seria a responsável pelo comportamento da sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$, uma vez que a preparação do pó misto segundo o método de mistura mecânica a seco resulta na presença de aglomerados de Gd_2O_3 (cerca de 40 μm) nas pastilhas verdes.

A essa altura da discussão, torna-se necessária a obtenção de evidências experimentais que relacionem diretamente a formação da solução sólida com o bloqueio da sinterização no sistema $UO_2-Gd_2O_3$, evidenciado nas curvas apresentadas na figura 1. Se o efeito Kirkendall realmente ocorre, é esperada uma expansão na pastilha de $UO_2-Gd_2O_3$ durante a solubilização dos aglomerados de Gd_2O_3 na matriz do UO_2 ao mesmo tempo em que os poros são formados. De acordo com a hipótese

proposta, devem ocorrer durante a sinterização do $UO_2-Gd_2O_3$ dois fenômenos simultâneos. Um deles é a retração resultante do processo de sinterização. O outro é a expansão que acompanha a formação da solução sólida, a qual determina a formação de poros devido ao efeito Kirkendall. Nesse caso o bloqueio da sinterização não deve ser entendido como um bloqueio, mas sim como uma competição entre dois fenômenos independentes e opostos (retração e expansão) que ocorrem simultaneamente durante o processo de sinterização.

Essa evidência experimental pode ser obtida separando-se os dois fenômenos opostos. Isso foi realizado por meio de um teste dilatométrico onde a atmosfera redutora de H_2 foi substituída por uma atmosfera inerte de argônio. Como a razão O/U do pó de UO_2 original usado na preparação das pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ era de 2,15, a quantidade de cátions U^{5+} presente era considerável. Se a atmosfera de sinterização é fortemente redutora, esses cátions são reduzidos a U^{4+} em baixas temperaturas (cerca de 400°C) antes do início do processo de sinterização. Por outro lado, se a atmosfera de sinterização é inerte, os cátions U^{5+} originalmente presentes no pó $UO_{2.15}$ permanecem nesse estado de oxidação durante o processo de sinterização. Como a difusividade dos cátions U^{5+} é muito maior do que a dos cátions U^{4+} , o processo de sinterização é substancialmente beneficiado, iniciando-se e finalizando-se em temperaturas significativamente menores. Dessa forma, toda a curva de sinterização é deslocada na direção de menores temperaturas. Seguindo essa linha de raciocínio, foi possível obter-se um resultado por meio de dilatométrica onde a separação da retração devido à sinterização e da dilatação devido ao efeito Kirkendall foi evidenciada. A figura 4 apresenta esse resultado. Nessa figura, a curva de sinterização obtida com uma amostra $UO_2-Gd_2O_3$ sinterizada sob atmosfera fortemente redutora (H_2 puro) também está apresentada, para efeito de comparação.

Pode-se observar na figura 4 que um processo de dilatação inicia-se em temperaturas superiores a 1000°C nas pastilhas sinterizadas sob atmosfera de argônio. Nessa atmosfera, como era esperado, a sinterização começa em temperaturas muito inferiores àquelas correspondentes à atmosfera redutora de H_2 . Isso

ocorre devido à presença de cátions U^{5+} no sistema.

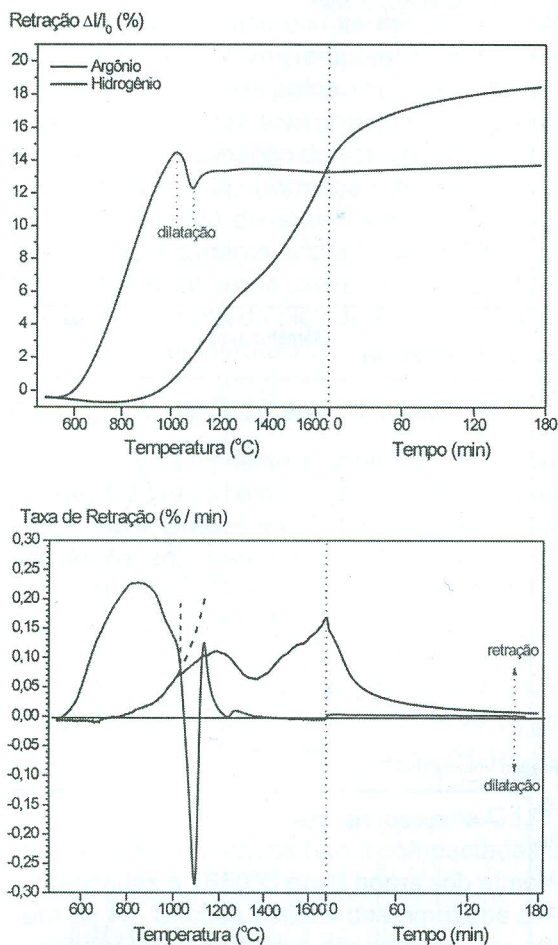


Figura 4 – Curvas de sinterização de pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ sob atmosferas de argônio e hidrogênio (10 % em peso de Gd_2O_3 , taxa de aquecimento $5^\circ C/min$).

Quando a formação da solução sólida é iniciada, a componente de retração devido à sinterização é menor do que a componente de dilatação devido à formação de poros pelo efeito Kirkendall, o que resulta numa dilatação que pode ser detectada, como está indicado na figura 4. Nota-se que quando a formação de poros termina, 1% de retração adicional pode ser observada. Isso demonstra que parte dos poros formados devido ao efeito Kirkendall (provavelmente aqueles com menores diâmetros) são eliminados durante a sinterização do sistema, a qual não estava ainda totalmente completada.

Esse resultado demonstra que o fenômeno não é um bloqueio na sinterização. Ele é mais bem caracterizado como uma competição

entre retração e dilatação, ou eliminação e formação de poros. Sob atmosfera redutora, o componente de dilatação é bem menor do que o de retração, o qual é muito significativo na faixa de temperatura para a qual o efeito Kirkendall ocorre. Assim, a resultante é retração, e a ocorrência do efeito Kirkendall (formação de poros) causa uma diminuição da taxa de retração durante o período em que a solução sólida é formada. Esse mecanismo explica a forma das curvas de sinterização apresentadas na figura 1 e da curva de sinterização obtida por Manzel e Dörr [3]. Quando a formação da solução sólida é completada, a taxa de retração aumenta novamente.

Com o objetivo de se verificar experimentalmente que a formação de poros no sistema (ou dilatação) está relacionada com a formação da solução sólida, ocasião na qual ocorre o efeito Kirkendall, foi realizada uma análise térmica diferencial (DTA) onde fragmentos de uma pastilha verde de $UO_2-Gd_2O_3$, preparada pelo método de mistura mecânica, foram analisados. A composição também foi 10% em peso de Gd_2O_3 . O teste foi conduzido sob atmosfera de argônio. Devido aos baixos níveis de energia envolvidos na reação para a formação da solução sólida, para detecção da reação foi necessária a elevação da taxa de aquecimento para $15^\circ C/min$, o que resultou num bom resultado. A curva DTA obtida está apresentada na figura 5, onde também está apresentada a curva de sinterização para facilitar a visualização da correspondência entre a formação de poros (dilatação) e a formação da solução sólida.

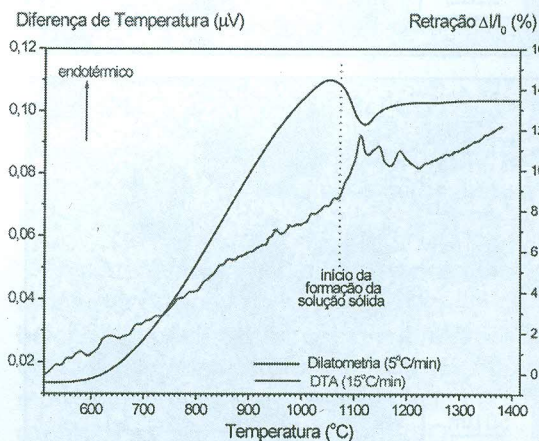
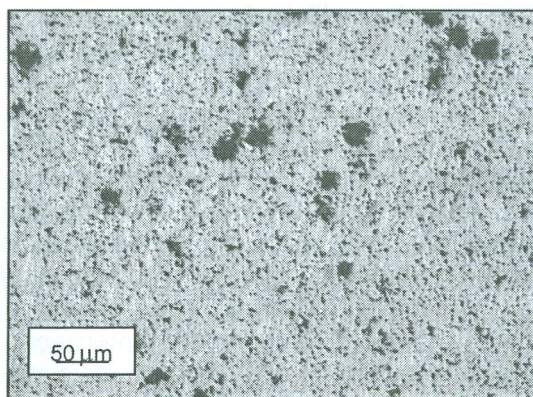
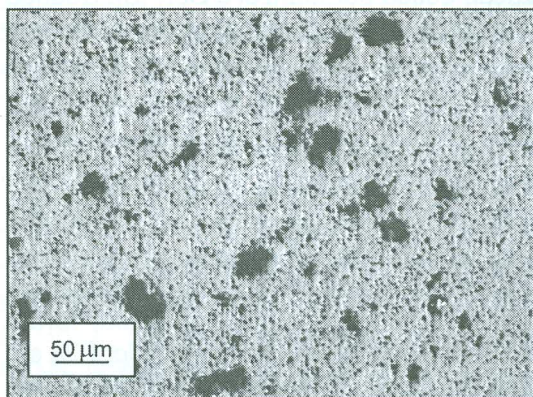
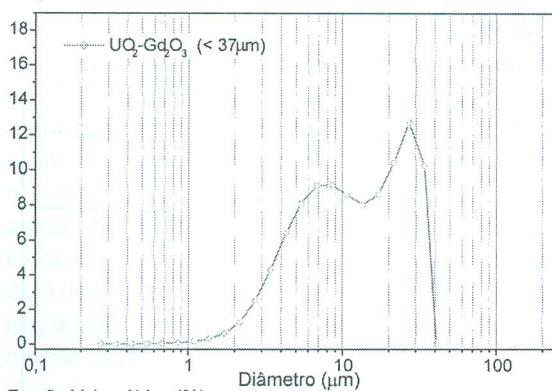


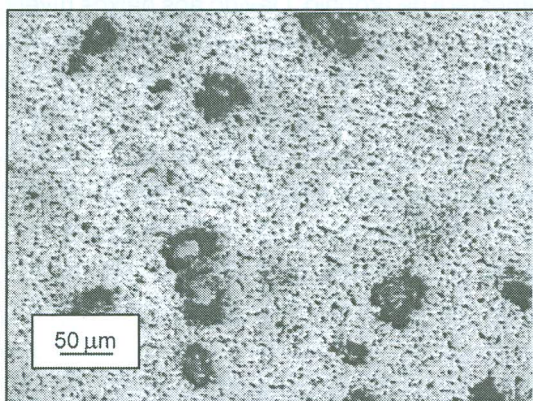
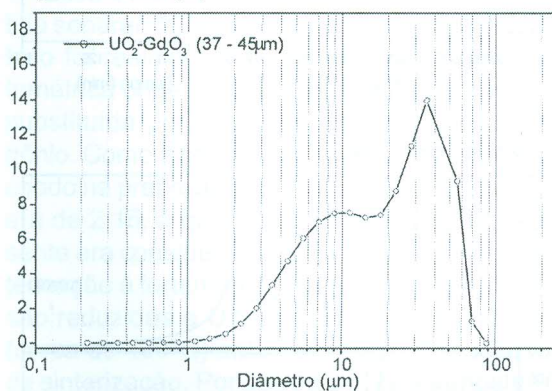
Figura 5 – Curva DTA evidenciando a formação da solução sólida $(U,Gd)O_2$. (10 % em peso de Gd_2O_3 , atmosfera de argônio)



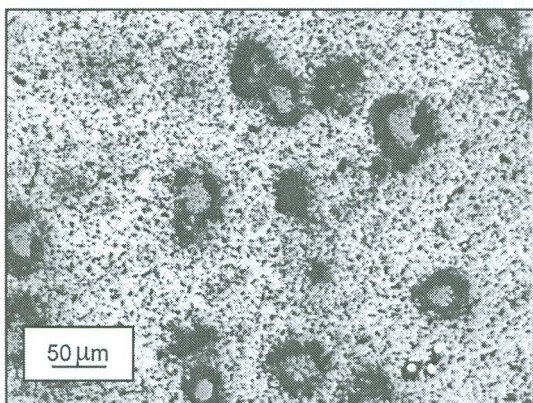
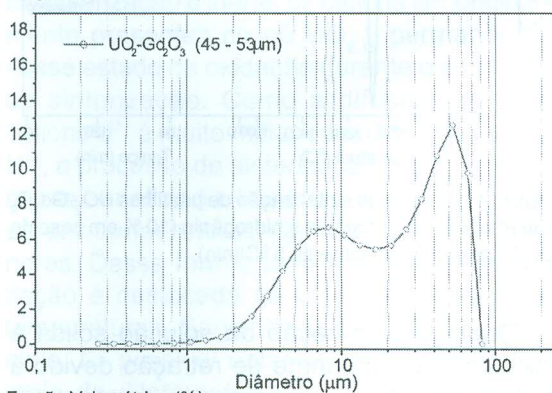
Fração Volumétrica (%)



Fração Volumétrica (%)



Fração Volumétrica (%)



Fração Volumétrica (%)

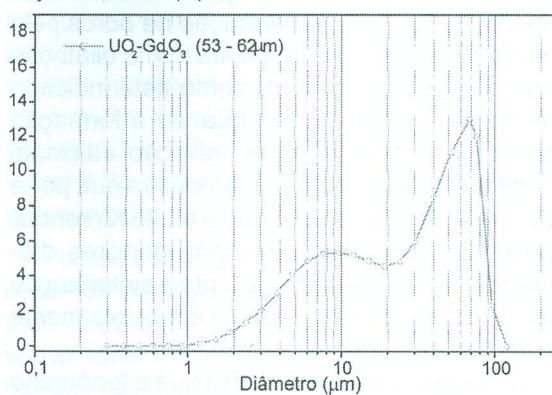


Figura 6 – Estrutura de poros de pastilhas de UO₂-Gd₂O₃ sinterizadas preparadas com grânulos de Gd₂O₃ de diferentes diâmetros.

O resultado apresentado na figura 5 confirma que a formação da solução sólida, evidenciada pelos picos endotérmicos da curva DTA, ocorre na mesma temperatura nas quais ocorre a formação de poros. O pequeno deslocamento que se observa entre o início do pico endotérmico (formação da solução sólida) e o início da dilatação (formação de poros pelo efeito Kirkendall) deve ser atribuído à maior taxa de aquecimento adotada na análise térmica diferencial, o que causa, como esperado, um deslocamento do pico de DTA na direção de maiores temperaturas.

TESTE DA HIPÓTESE

O teste da hipótese foi realizado por meio da preparação de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ onde foram incorporados ao pó de UO_2 , via mistura mecânica, aglomerados de Gd_2O_3 com tamanho controlado. Os aglomerados de Gd_2O_3 foram obtidos por meio de compactação e granulação do pó de Gd_2O_3 original. Os grânulos foram classificados em faixas de tamanho $<37\ \mu\text{m}$, entre 37 e 45 μm , entre 45 e 53 μm e entre 53 e 62 μm . A concentração de Gd_2O_3 foi sempre de 10% em peso. As misturas $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ preparadas com os grânulos de Gd_2O_3 de diferentes tamanhos foram compactadas e sinterizadas a 1650°C por 3 horas sob atmosfera de H_2 . Seções polidas das amostras sinterizadas obtidas foram observadas em microscópio óptico e as suas distribuições de diâmetro de poros foram determinadas.

As micrografias apresentadas na figura 6 mostram estruturas de poros com diâmetros superiores à faixa de diâmetros tipicamente observada no combustível UO_2 tradicional obtido a partir do TCAU, o qual varia entre 0,5 μm e cerca de 10 μm [2,13]. Nessas micrografias é possível observar um aumento consistente no diâmetro dos poros grandes com o aumento do diâmetro dos grânulos inicialmente incorporados ao pó de UO_2 . Quando o diâmetro dos grânulos ultrapassa 45 μm , é possível observar que alguns grânulos não puderam ser totalmente solubilizados durante a sinterização. Essa observação experimental demonstra que os poros grandes observados nas micrografias da figura 6 foram realmente formados em locais onde originalmente existia um aglomerado de Gd_2O_3 . Esses poros são os responsáveis pela forma bimodal das curvas de dis-

tribuição de diâmetro de poros, também apresentadas na figura 6. Pode-se observar que a posição do segundo pico das distribuições bimodais está relacionada ao tamanho dos grânulos de Gd_2O_3 adicionados. Quanto maior é o diâmetro do grânulo, maior é o diâmetro correspondente ao segundo pico da distribuição bimodal. Se o tamanho dos aglomerados é suficientemente pequeno, o diâmetro do poro formado devido ao efeito Kirkendall é incorporado no primeiro pico da distribuição bimodal, o que resulta numa distribuição monomodal deslocada na direção de maiores diâmetros.

A micrografia eletrônica de varredura apresentada na figura 7 ilustra a formação do poro devido ao efeito Kirkendall. Nessa figura observa-se que parte do gadolínio do aglomerado de Gd_2O_3 já se difundiu para a matriz de UO_2 , mas a solubilização não foi completada. Observa-se um aglomerado de Gd_2O_3 no interior de um poro em formação.

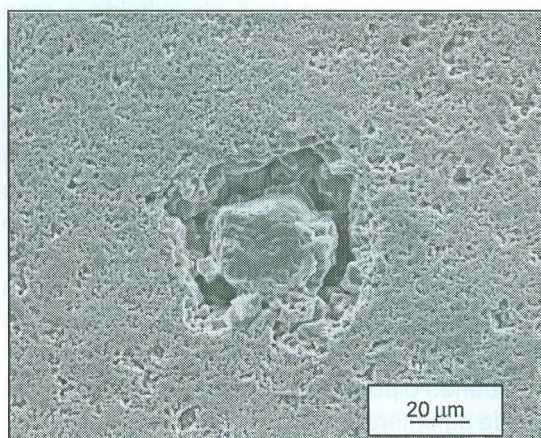


Figura 7 – Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a formação de um poro no local de um aglomerado de Gd_2O_3 , (elétrons secundários).

Essa observação foi confirmada por meio de microanálise. Os resultados estão apresentados na figura 8.

A correlação entre o diâmetro dos aglomerados e a posição do segundo pico da distribuição bimodal, assim como a presença de Gd_2O_3 no interior de poros em formação, demonstram que os poros grandes são gerados a partir dos aglomerados de Gd_2O_3 quando estes são solubilizados na estrutura cristalina do UO_2 durante a sinterização, o que é resultado da ocorrência do efeito Kirkendall. Como a

formação da solução sólida ocorre em temperaturas elevadas, quando a estrutura de poros provavelmente já é essencialmente fechada, durante o segundo estágio da sinterização, os poros formados não podem ser eliminados, pelo menos não totalmente, resultando num corpo sinterizado com alta porosidade residual.

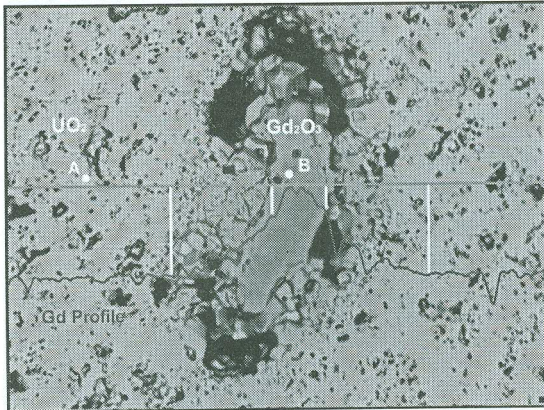


Figura 8 – Perfil de concentração de gadolínio confirmando a presença de Gd_2O_3 no interior de um poro em formação (MEV - elétrons retroespalhados).

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho corroboram o mecanismo proposto baseado na formação de poros estáveis para explicar o comportamento da sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$. Além disso, esse mecanismo explica também a forte influência que a homogeneidade da distribuição de Gd_2O_3 no pó misto exerce sobre a densidade final obtida após a sinterização [14,5].

Quando o pó de Gd_2O_3 está presente na forma de aglomerados (nível macroscópico de homogeneidade) [14], o mecanismo é válido e atuante. Quando o Gd_2O_3 está presente na forma de pequenas partículas finamente dispersas (nível microscópico de homogeneidade), os poros formados segundo o mecanismo proposto também possuem pequeno diâmetro, o que torna possível sua eliminação durante o processo subsequente de sinterização. Quando o Gd_2O_3 está presente num nível atômico, na forma de solução sólida (nível atômico de homogeneidade), o mecanismo proposto não ocorre, resultando em altas densidades após a sinterização, maiores do que as obtidas para UO_2 puro, uma vez que o sistema apresenta alta difusividade, de acordo com o modelo proposto por Ho e Radford [15]. Nesse caso obtêm-se curvas de sinterização com um único estágio.

Esse mecanismo explica as menores densidades obtidas na sinterização de pastilhas de $UO_2-Gd_2O_3$ sob atmosfera oxidante [6,7,8]. Nesse caso, como a sinterização ocorre em menores temperaturas, quando os poros são formados a estrutura de poros já está quase totalmente fechada e o ciclo de sinterização está terminando, o que impede totalmente a eliminação dos novos poros formados. Nessas condições, o fenômeno é mais fortemente evidenciado.

O mecanismo proposto explica também a influência que a superfície específica do pó de UO_2 exerce na densidade de pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ sinterizadas, como observado por Agueda e outros [16]. Seus resultados mostraram um significativo aumento na densidade obtida quando a superfície específica do pó de UO_2 diminui de 6,5 to 4,4 m^2/g . Se a superfície específica do pó de UO_2 é menor, o processo de sinterização é suficientemente retardado de forma que a formação de poros devido ao efeito Kirkendall ocorre numa estrutura de poros aberta o suficiente para permitir sua futura eliminação durante a sinterização posterior. Em outras palavras, uma atividade residual estaria disponível para a sinterização em altas temperaturas. Essa observação indica que existe uma atividade ótima do pó de UO_2 que pode maximizar a densidade obtida nas pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ sinterizadas.

Finalmente, o mecanismo proposto explica o comportamento do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ durante a irradiação. Manzel e Dörr [3] observaram o desenvolvimento de grandes poros durante a irradiação do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ fabricado pelo método de mistura mecânica. Foi observado que esses grandes poros apareceram em áreas onde originalmente existia uma grande concentração de Gd_2O_3 . Como a especificação do combustível permite áreas de Gd_2O_3 puro com tamanho de até 220 μm [4], o efeito Kirkendall ocorre nessas áreas durante a irradiação, formando-se os grandes poros observados. Nos testes de irradiação observou-se experimentalmente que a formação desses poros cessa após certo nível de queima, o que ocorre porque se completa a formação de solução sólida.

ANÁLISE TECNOLÓGICA

Uma vez conhecido o mecanismo que explica a densificação insuficiente do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ durante o processo de sinterização, é possível propor ações que podem minimizar, ou mesmo eliminar o problema.

A solução tecnológica adotada industrialmente foi a incorporação de alumínio ao pó de UO_2 (oriundo do processo do TCAU) na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$. O alumínio é incorporado na etapa de homogeneização em concentrações que variam de 5 a 500 ppm, dependendo da concentração de gadolínio no combustível [4]. Outras ações que podem ser propostas, as quais são baseadas na modificação de alguns procedimentos de fabricação, são as seguintes:

- otimização da atividade do pó de UO_2 usado na preparação do pó misto $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ pela técnica de mistura mecânica;
- otimização do ciclo de sinterização pelo ajuste da taxa de aquecimento e tempo e temperatura do estágio isotérmico de sinterização;
- ajuste no procedimento de homogeneização dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 para garantir a obtenção de pós mistos com alto nível de homogeneidade (nível microscópico, no mínimo).

Cada uma dessas possibilidades está sendo testada em laboratório. Os resultados preliminares indicam que a diminuição da atividade do pó de UO_2 e o aumento da taxa de aquecimento no ciclo de sinterização exercem uma influência positiva no processo de densificação. Esse comportamento está em concordância com o mecanismo demonstrado neste trabalho e essas observações orientam as seguintes ações no ajuste de procedimentos de fabricação do combustível para minimização dos efeitos desse mecanismo, buscando-se a otimização da densidade final obtida na sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ fabricadas pelo método de mistura mecânica:

- a) adotar a maior taxa de aquecimento possível de ser aplicada tecnologicamente no ciclo de sinterização, a ser definida com

base na microestrutura desenvolvida na pastilha sinterizada;

- b) adotar uma atividade do pó de UO_2 ajustada de forma a retardar o início da densificação sem comprometer a futura densificação nos estágios finais do processo de sinterização, guardando-se uma reserva de atividade para sinterização a alta temperatura;
- c) aumento do tempo de duração do estágio isotérmico do processo de sinterização para maximização da densificação nesse estágio, de modo a otimizar o uso da reserva de atividade do pó de UO_2 mencionada no item b.

Provavelmente, uma combinação dos ajustes sugeridos acima resultará na obtenção de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas com a densidade mínima requerida pelas especificações. Contudo, um trabalho complementar com o objetivo de fundamentar essas recomendações deve ainda ser realizado.

Finalmente, os resultados experimentais demonstraram que a causa primária para a densificação insuficiente observada na sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ é a má qualidade da homogeneidade da distribuição de Gd_2O_3 no pó misto quando se adota o método de mistura mecânica a seco, condição em que ocorre o mecanismo da formação de poros estáveis. Assim, o desenvolvimento de técnicas alternativas para a homogeneização dos pós, aliado ao uso de pó de Gd_2O_3 com pouca tendência a aglomerar-se, provavelmente contribuiria muito para a solução do problema tecnológico em questão.

CONCLUSÕES

Com base nas evidências experimentais obtidas neste trabalho, a hipótese baseada na formação de poros estáveis pode ser considerada demonstrada. O mecanismo que explica o comportamento da sinterização do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ preparado segundo o método de mistura mecânica a seco, usando-se pó de UO_2 derivado da tecnologia do TCAU, é baseada na ocorrência do efeito Kirkendall. Uma diferença significativa entre os coeficientes de interdifusão do gadolínio no UO_2 e do urânio

fenômeno, a densificação durante a sinterização ocorre simultaneamente com a formação de poros nos locais onde originalmente existiam aglomerados de Gd_2O_3 . O diâmetro desses poros formados é proporcional ao diâmetro dos aglomerados inicialmente presentes na pastilha verde. Os poros formados são estáveis, uma vez que foram formados em alta temperatura numa estrutura de poros essencialmente fechada. Nessa situação, não é possível a eliminação desses poros após a sua formação (chamados estáveis), nos estágios subsequentes do processo de sinterização. Os poros formados permanecem na pastilha sintetizada e são os causadores das baixas densidades observadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CTMSP (Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo) pela permissão no uso de suas facilidades. Os autores também desejam expressar seus sinceros agradecimentos à equipe do Laboratório de Materiais Nucleares do CTMSP pela ajuda prestada no decorrer deste estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] H. ASSMANN AND M. BECKER, *Trans. Am. Nucl. Soc.* 31 (1979), p. 147.
- [2] H. ASSMANN AND W. DÖRR, *Materials Science Monographs* n. 16 (1983), p. 707.
- [3] R. MANZEL AND W. DÖRR, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59, n. 6 (1980), p. 601.
- [4] H. ASSMANN, M. PEEHS AND H. ROEPENACK, *J. Nucl. Mater.* 153 (1988), p. 115.
- [5] Parte 1 desse trabalho.
- [6] T. NISHIDA AND R. YUDA, In: *Proc. of a Technical Committee meeting*, Vienna, 1998, p. 73. IAEA-TECDOC—1036.
- [7] K. W. SONG, K. S. KIM, J. H. YANG, K. W. KANG, Y. H. JUNG. *J. Nucl. Mater.* 288 (2001), p. 92.
- [8] R. YUDA, K. UNE. *J. Nucl. Mater.* 178 (1991), p. 195.
- [9] R. M. GERMAN. *Sintering theory and practice*. New York. NY. John Willey & Sons. 1996.
- [10] K. A. GSCHNEIDER JR AND L. EYRING. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Non-metallic compounds-I*, v. 3. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam. 1979. p. 444.
- [11] R. J. BEALS, J. H. HANDWERK AND B. J. WRONA. *J. Am. Ceram. Soc.* 52, n. 11 (1969), p. 578.
- [12] C. KELLER. *Ternäre und polynäre oxide des urans*. *Gmelin handbuch der anorganischen chemie*. Springer-Verlag. Berlin. 1975.
- [13] H. ASSMANN, W. DÖRR AND M. PEEHS, *J. Am. Ceramic Society.* 67, n. 9 (1984), p. 631.
- [14] M. DURAZZO, H. G. RIELLA. *Key Eng. Mat.* 189-191 (2001), p. 60.
- [15] S. M. Ho and K. C. Radford, *Nuclear Technology* 73 (1973), p. 350.
- [16] H. C. AGUEDA, A. D. HEREDIA, D. C. AMAYA, M. E. STERBA AND D. RUSSO, In: *Proc. 5 General Congress on Nuclear Energy*, v. 2, Rio de Janeiro, 1994. p. 567.