



ESTUDO DE FASES NO SISTEMA UO_2 - Gd_2O_3

M. Durazzo ¹, H. G. Riella ²

¹ Centro do Combustível Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Caixa Postal 11049, Pinheiros 05499, São Paulo, Brasil mdurazzo@net.ipen.br

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil

RESUMO

A incorporação do gadolínio diretamente no combustível de reatores nucleares de potência é importante para compensação de reatividade e ajuste da distribuição de potência, permitindo ciclos de queima mais longos. A mistura mecânica dos pós é o processo comercialmente mais atraente devido à sua simplicidade. Contudo, esta rota apresenta dificuldades na obtenção da densidade mínima especificada devido a um mecanismo de bloqueio da sinterização, o qual é baseado na hipótese de formação de uma fase $(U,Gd)O_2$ rica em gadolínio com baixa difusividade. Não há nenhuma evidência experimental que apóia este mecanismo. Este trabalho tem como objetivo estudar as fases neste sistema, contribuindo para esclarecer a causa do bloqueio da sinterização do combustível UO_2 - Gd_2O_3 . Os resultados obtidos apontam para a existência de fases no sistema $(U,Gd)O_2$ com estrutura cristalina diferente da típica estrutura fluorita do UO_2 . Estas fases provavelmente são isoestruturais às fases observadas no sistema terras raras-oxigênio.

Palavras-chave: combustível nuclear, urânio-gadolínia, UO_2 , Gd_2O_3

INTRODUÇÃO

Desde o início do uso da energia nuclear para geração de eletricidade tem-se buscado otimizar o desempenho dos reatores nucleares por meio da otimização do uso do combustível, principalmente adotando-se ciclos de queima mais longos. Como conseqüência, o enriquecimento inicial do combustível deve ser aumentado, o que significa que a quantidade adicional de material físsil (^{235}U) presente no núcleo do reator deve ser compensada por meio da introdução de material absorvedor adicional. Essa compensação era realizada inicialmente somente com o uso de materiais absorvedores de nêutrons incorporados em barras de controle ou/e adicionados ao refrigerante do reator, na forma de ácido bórico.

Contudo, o uso de ácido bórico como absorvedor solúvel adicionado ao refrigerante do reator não pode compensar indefinidamente o aumento do

enriquecimento do combustível. A elevação da concentração de ácido bórico acima de um valor máximo conduz a uma situação de operação insegura do reator, o que é inaceitável. Essa é a razão pela qual o absorvedor sólido queimável (ou veneno queimável) foi considerado para ser usado introduzido diretamente no combustível nuclear.

O uso de venenos queimáveis promove um coeficiente negativo de reatividade no início da vida do núcleo e melhora a distribuição de potência do caroço do reator⁽¹⁾. O material absorvedor deve ter uma alta seção de choque de absorção de nêutrons e os produtos gerados devem ter baixa seção de choque de absorção, de modo que, com o prosseguimento da irradiação, o material absorvedor vai sendo consumido (ou queimado) acompanhando a queima do combustível.

Sob o ponto de vista nuclear, o gadolínio é um excelente veneno queimável, possuindo uma alta seção de choque de absorção combinada com uma taxa de queima que se aproxima da queima do ^{235}U , minimizando o impacto na reatividade do final do ciclo de queima do combustível^(2,3). O uso do gadolínio nos reatores a água pressurizada (PWR), na forma de Gd_2O_3 , normalmente requer concentrações da ordem de 10 % em peso. Esse tipo de combustível será utilizado no Brasil, segundo o que está estabelecido para a usina nuclear de Angra II.

Quatro diferentes métodos para a conversão do UF_6 a pó de UO_2 foram desenvolvidos em escala industrial⁽⁴⁾. Dois deles, os processos baseados no diuranato de amônio (DUA) e no tricarbonato de amônio e urânio (TCAU), são baseados na precipitação de compostos de urânio a partir de soluções aquosas. Os outros dois seguem a rota seca, na qual o UF_6 é decomposto e reduzido por vapor de água e hidrogênio em fornos rotativos ou de leito fluidizado.

De todos esses processos, o processo do TCAU⁽⁵⁾ é o mais atrativo devido ao menor número de etapas envolvidas. A sua maior vantagem é a boa escoabilidade do pó de UO_2 produzido, possibilitando o processo de compactação direta. No processo do TCAU o pó de Gd_2O_3 é incorporado ao pó de UO_2 pelo método de mistura mecânica a seco. O pó misto de UO_2 e Gd_2O_3 é diretamente compactado na forma de pastilhas, sem necessidade de etapas adicionais de pré-compactação e granulação^(6,7). Nos outros processos industriais o pó de Gd_2O_3 é adicionado ao pó de UO_2 na etapa de moagem, os quais são moídos conjuntamente. Nesse caso, o pó misto necessariamente deve ser pré-compactado e granulado⁽⁶⁾.

Porém, a incorporação do pó de Gd_2O_3 ao pó de UO_2 proveniente do TCAU conduz à dificuldades para a obtenção de pastilhas sinterizadas de $UO_2-Gd_2O_3$ com a mínima densidade requerida^(7,8), devido ao efeito deletério do Gd_2O_3 no comportamento da sinterização do UO_2 tradicional.

Uma vez que a tecnologia do TCAU já está implantada na INB (Indústrias Nucleares do Brasil), o processo de produção do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ será a mistura mecânica a seco. Assim, o objetivo deste trabalho foi o de investigar as possíveis causas para explicar o mau comportamento da sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ preparado segundo o método de mistura mecânica.

As poucas curvas de sinterização disponíveis na literatura mostram que a baixa densidade obtida quando se utiliza o método de mistura mecânica é devida a uma anomalia observada no processo de sinterização do $UO_2-Gd_2O_3$, quando comparado ao processo de sinterização do combustível UO_2 tradicional. A análise dilatométrica mostra que em temperaturas na faixa de 1100 a 1400 °C, a retração das pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ é retardada, a taxa de sinterização diminui e a densificação é deslocada na direção de maiores temperaturas^(7,9,10). A figura 1 mostra a curva de densificação típica obtida na sinterização de pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ preparadas segundo o método de mistura mecânica dos pós.

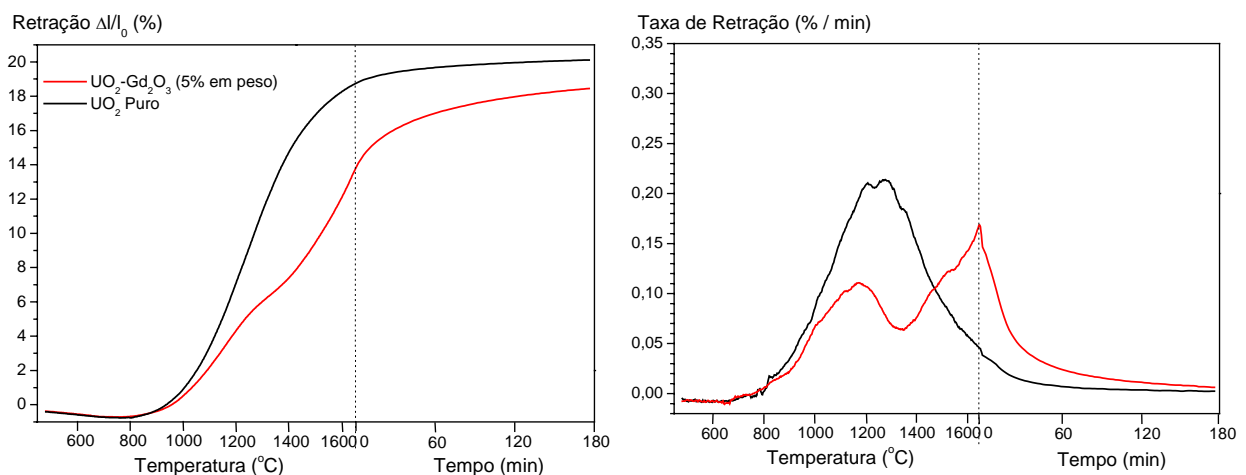


Figura 1 – Efeito da adição de Gd_2O_3 na sinterização de pastilhas de UO_2 .

Manzel e Dörr⁽⁷⁾ atribuem as baixas densidades obtidas na sinterização de pastilhas de $UO_2-Gd_2O_3$ à formação da solução sólida simultaneamente ao processo de densificação. Durante a sinterização, o processo de difusão seria responsável não só pela densificação, mas também pela formação da solução sólida, diminuindo

a taxa de sinterização e deslocando a densificação na direção de maiores temperaturas. Assmann, Pehhs e Roepenack⁽⁸⁾ complementam essa proposição mencionando que os coeficientes de difusão no sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ dependem de forma complexa da relação U:Gd:O presente nas fases formadas. Peehs, Dörr, Gradel e Maier⁽¹¹⁾ detectaram a presença de uma fase $(\text{U}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})\text{O}_2$ em pastilhas $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ sinterizadas, sem, contudo, discutir sua possível participação no mecanismo de bloqueio da sinterização.

Considerando-se que o bloqueio da sinterização ocorre durante a formação da solução sólida, que o coeficiente de difusão depende das fases de óxido misto formadas e que foi observada a fase $(\text{U}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})\text{O}_2$, pode-se inferir que a causa para o bloqueio da sinterização no sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ estaria relacionada à formação de fases de baixa difusividade durante o processo de sinterização, o que reduziria a densificação e conduziria às baixas densidades observadas. Em todos esses estudos, as amostras foram preparadas segundo o método de mistura mecânica a seco, o qual utilizou pó de UO_2 derivado do TCAU.

Neste trabalho, procurou-se obter evidências experimentais da existência de fases de baixa difusividade no sistema $(\text{U,Gd})\text{O}_2$, as quais poderiam atuar como barreira de difusão durante o processo de sinterização, dando suporte a essa hipótese para explicar o comportamento anormal da sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ quando comparado ao da sinterização do combustível UO_2 puro.

MATERIAIS E MÉTODOS

A coprecipitação do pó misto $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ a partir da mistura dos nitratos de urânio e gadolínio, por meio da adição de hidróxido de amônia, resulta, após a redução, num pó muito homogêneo, sendo por isso um método muito utilizado para produzir pastilhas homogêneas em laboratório, para medidas de constante de rede e propriedades térmicas de soluções sólidas $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ ^(12,13,14).

Isso foi demonstrado experimentalmente, obtendo-se amostras com alto grau de homogeneidade na distribuição de gadolínio (solução sólida)⁽⁹⁾. Assim, esse método foi selecionado para a preparação das amostras para o estudo de fases no sistema $(\text{U,Gd})\text{O}_2$, à procura de alguma fase de baixa difusividade que poderia embasar a hipótese da barreira de difusão.

As amostras foram preparadas a partir de soluções de nitrato de urânio e gadolínio, misturados, obtendo-se pós mistos $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ preparados com

concentrações de Gd_2O_3 variando de 0 a 100 % em peso. O óxido de gadolínio foi obtido da Ventron Alfa Produkte, com pureza de 99,9%. O pó de UO_2 foi obtido a partir da conversão via TCAU. As soluções de nitrato foram preparadas por meio da dissolução de pós de UO_2 e Gd_2O_3 com solução de ácido nítrico 7N. As soluções de nitrato de urânio e gadolínio foram misturadas e o DUA misto foi precipitado por meio da adição de uma solução de NH_4OH 13 M (4 ml/min, 60 °C) às soluções de $UO_2(NO_3)_2/Gd(NO_3)_3$. O valor final do pH foi ajustado para o valor 9. Os precipitados foram filtrados a vácuo e secos em estufa a 80 °C durante 24 h. Os precipitados secos foram reduzidos a $UO_2-Gd_2O_3$ num forno tubular a 650 °C sob atmosfera de H_2 comercial. Os óxidos mistos foram compactados na forma de pastilhas sob pressão ajustada para obter-se densidade a verde de 50 % da densidade teórica. Antes da compactação, os pós foram granulados para viabilizar a obtenção da densidade a verde requerida. As pastilhas verdes foram sinterizadas sob H_2 puro a 1650 °C por 3 h. As densidades foram determinadas hidrosticamente, utilizando-se xylol (princípio de Arquimedes).

As pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ sinterizadas foram moídas e analisadas por difração de raios-x. Os parâmetros de rede foram determinados com base nos difratogramas.

Foram realizados estudos de interdifusão por meio da determinação de perfis de concentração de gadolínio (curves de penetração) num par UO_2/Gd_2O_3 sinterizado. O coeficiente de interdifusão foi determinado em função da fração molar de gadolínio na amostra, aplicando-se o método Matano-Boltzman. O par UO_2/Gd_2O_3 foi preparado por meio da compactação simultânea dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 . Inicialmente, a cavidade da matriz foi preenchida com pó de Gd_2O_3 , o qual foi pré-compactado sob baixa pressão. Depois disso, o pó de UO_2 foi introduzido na cavidade da matriz e o par foi compactado na forma de um corpo sólido com densidade aproximada 50 % da densidade teórica. O par foi sinterizado a 1650 °C por 3 horas. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min e a atmosfera de sinterização foi H_2 puro. O corpo sinterizado obtido foi cortado na sua direção longitudinal, perpendicular à interface. A superfície foi polida aplicando-se as técnicas convencionais de metalografia.

Em três posições diferentes da amostra, em linhas perpendiculares à interface UO_2/Gd_2O_3 , foram determinadas as concentrações de gadolínio por meio de microanálise no modo de detecção por comprimento de onda (WDS), em pontos espaçados 0,5 μm entre si. A precisão na determinação da concentração de

gadolínio foi estimada ser de 0,1 %. A partir das curvas de penetração, foi determinado o coeficiente de interdifusão por meio de integração gráfica aplicando-se o método de Matano-Boltzmann.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação das densidades obtidas após a sinterização em função da fração molar de gadolínio presente na amostra demonstra que existem faixas de concentração de gadolínio para as quais a densidade é inequivocamente diminuída, como pode ser observado na figura 2. É observado um aumento na densidade com o aumento da concentração de Gd_2O_3 até 10 % em peso. Esse aumento atinge o máximo para a composição $(U_{0,9}Gd_{0,1})O_2$, a partir da qual um alto nível de densificação é mantido (98 a 99 % da densidade teórica) até a composição $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$. Essas altas densidades podem ser explicadas pelo modelo proposto por Ho e Radford⁽¹⁵⁾, no qual a presença de íons Gd^{3+} causa um aumento na difusividade catiônica, conduzindo a um aumento na sinterabilidade do UO_2 .

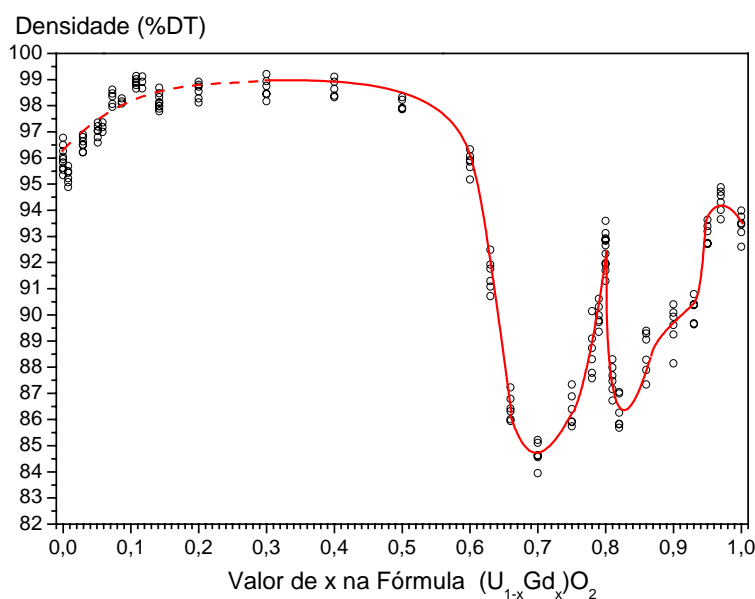


Figura 2 – Efeito da concentração de gadolínio na densidade de pastilhas $(U,Gd)O_2$ sinterizadas preparadas por coprecipitação (solução sólida).

Quando o número de átomos de Gd ultrapassa o número de átomos de U ($x>0,5$), a densidade diminui drasticamente até atingir um valor mínimo para a composição $(U_{0,3}Gd_{0,7})O_2$. A partir dessa composição, observa-se um novo aumento da sinterabilidade do sistema $(U,Gd)O_2$, até que um máximo é atingido para a composição $(U_{0,2}Gd_{0,8})O_2$, quando densidades de cerca de 93 % da densidade

teórica são obtidas. Após esse pico de densificação, uma nova diminuição na sinterabilidade é observada, atingindo-se um novo mínimo para a composição $(U_{0,18}Gd_{0,82})O_2$, a partir do qual se eleva novamente o nível de densificação até o valor típico da densidade obtida na sinterização de pastilhas de puro Gd_2O_3 (94 % da densidade teórica).

A figura 3 apresenta a variação do parâmetro de rede em função da fração molar de gadolínio presente na amostra. Uma diminuição linear ocorre para composições inferiores a $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$, seguindo a Lei de Vegard. Isso indica a presença de apenas uma fase de estrutura tipo fluorita, onde íons Gd^{3+} substituem íons U^{4+} (solução sólida). Um bom ajuste é obtido numa regressão linear, cuja reta pode ser expressa pela equação:

$$a = 0,54636 - 0,01592 \cdot x \quad (A)$$

onde: a é o parâmetro de rede (nm) e x é a fração molar de gadolínio.

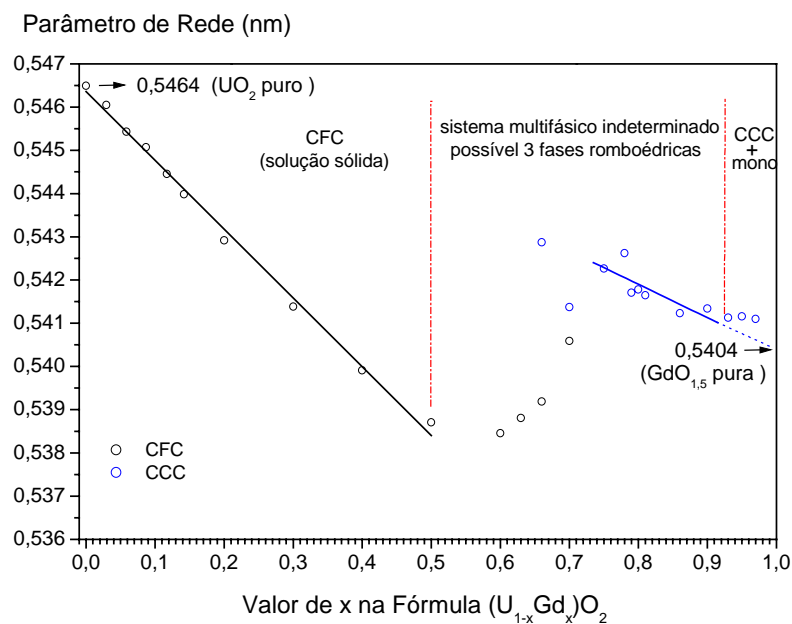


Figura 3 – Variação do parâmetro de rede da solução sólida $(U,Gd)O_2$ com a concentração de gadolínio.

Quando a fração molar de gadolínio ultrapassa o valor 0,5, o comportamento do parâmetro de rede da estrutura fluorita não é mais linear, o que indica o final do campo monofásico. Para composições entre $(U_{0,25}Gd_{0,75})O_2$ e $(U_{0,10}Gd_{0,90})O_2$, os difratogramas indicam somente a presença da estrutura cúbica de corpo centrado, quando a tendência da diminuição linear do parâmetro de rede também pode ser

observada. Contudo, nesse caso, não é possível afirmar que a Lei de Vegard é obedecida, uma vez que um bom ajuste não é obtido na regressão linear, o que indica a presença de duas ou mais fases nessa faixa de composição. Uma tentativa de ajustar uma reta aos dados experimentais resultou na equação:

$$a = 0,54809 - 0,00773 \cdot x \quad (B)$$

Na faixa intermediária de composição, entre $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$ e $(U_{0,25}Gd_{0,75})O_2$ não se pode afirmar que ocorre simplesmente uma coexistência entre as fases CFC e CCC, uma vez que o parâmetro de rede não é constante para nenhuma das duas estruturas. Para composições entre $(U_{0,25}Gd_{0,75})O_2$ e $(U_{0,1}Gd_{0,9})O_2$ também não se pode afirmar que o sistema é monofásico com estrutura CCC, uma vez que a Lei de Vegard não é obedecida. Então, na extensa faixa de composição entre 50 e 90 % em mol de gadolínio, os dados indicam a existência de uma ou mais fases diferentes da fase fluorita do UO_2 e da fase CCC do Gd_2O_3 . Para composições superiores a $(U_{0,10}Gd_{0,90})O_2$, foi evidenciada a coexistência entre as formas C e B do Gd_2O_3 , com estruturas CCC e monoclinica, respectivamente.

Aitken, Bartran e Juenke⁽¹⁶⁾ observaram duas fases com estrutura romboédrica no sistema U-Y-O. Essas fases romboédricas também foram observadas no sistema U-La-O⁽¹⁷⁾ e nos compostos U-R-O (R=Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Tm, Yb e Lu).

Kang e Eyring⁽¹⁸⁾ observaram que os óxidos de terras raras que podem apresentar as valências +3 e +4 (sistemas R-O, com R=Ce, Pr e Tb), exibem estruturas fluorita deficientes em oxigênio. Dentre eles, a composição R_7O_{12} possui a mesma estrutura romboédrica observada no sistema U-Y-O. Esses pesquisadores propõem a construção de estruturas cristalinas de um grupo de compostos no sistema R-O por meio da montagem de módulos que são células unitárias da estrutura fluorita com vacâncias de oxigênio em situadas em diferentes posições da célula⁽¹⁹⁾. A fase R_7O_{12} possui a mesma estrutura romboédrica da fase UGd_6O_{12} .

A observação experimental das fases construídas segundo a metodologia proposta por Kang e Eyring indica que deve existir uma série extensiva de fases com estrutura baseada na estrutura fluorita com vacâncias de oxigênio distribuídas de diferentes formas. Essa é uma importante conclusão, uma vez que fases isoestruturais às fases observadas por Kang e Eyring no sistema R-O devem

provavelmente existir no sistema U-Gd-O, o qual contém íons U^{4+} e íons Gd^{3+} , correspondendo às valências +4 e +3 dos óxidos de terras raras.

O início da diminuição da sinterabilidade no sistema UO_2 - Gd_2O_3 corresponde ao final da região monofásica, correspondente à composição $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$. Isso também corresponde ao início da formação sistemática de vacâncias de oxigênio, evidenciada pela diminuição da razão O/M, a qual é aproximadamente constante até essa composição⁽²⁰⁾. Apesar de novas fases $(U,Gd)O_2$ não terem sido diretamente observadas neste trabalho, os resultados obtidos dão suporte à proposição de que podem ocorrer uma ou mais fases $(U,Gd)O_2$ com estrutura cristalina diferente da estrutura fluorita do UO_2 . Uma delas muito provavelmente seria a fase romboédrica observada no sistema U-Y-O. Essa complexa estrutura de fases seria responsável pela diminuição da difusividade catiônica do sistema, conduzindo à diminuição da sinterabilidade. A presença de alguma fase com boa difusividade (não detectada diretamente neste trabalho) seria responsável pela forma da curva apresentada na figura 2, a qual revela boa sinterabilidade para a composição $(U_{0,2}Gd_{0,8})O_2$.

Os resultados experimentais apresentados na figura 3, em conjunto com as evidências recolhidas da literatura, dão suporte à hipótese da barreira de difusão. Contudo, nada pode ser afirmado sobre a dependência do coeficiente de interdifusão no sistema UO_2 - Gd_2O_3 em função da concentração de gadolínio, o que determina, em última instância, a sinterabilidade do sistema. Com o objetivo de complementar o embasamento da hipótese, foi realizado um estudo de interdifusão no sistema UO_2 - Gd_2O_3 , cujos resultados estão apresentados e discutidos a seguir.

A figura 4a apresenta uma micrografia eletrônica ilustrando a interface UO_2 / Gd_2O_3 . Em geral, foi observada a presença de um vazio entre as fases, com largura entre 1 e 3 μm . As concentrações de urânio (vermelho) e gadolínio (verde) foram determinadas ao longo da linha indicada na figura 4. Os perfis de concentração indicaram uma penetração de aproximadamente 16 μm após sinterização por 3 horas a 1650 °C. A penetração de gadolínio na fase UO_2 é sensivelmente maior que a penetração do urânio na fase Gd_2O_3 (maior do que 2/3 da distância total de interpenetração). Os pontos experimentais obtidos nas três seções transversais estão apresentados na figura 4b. Uma vez construída a curva de penetração, o coeficiente de interdifusão no sistema UO_2 - Gd_2O_3 foi calculado em função da fração molar de gadolínio aplicando a análise de dados proposta por Matano⁽²¹⁾.

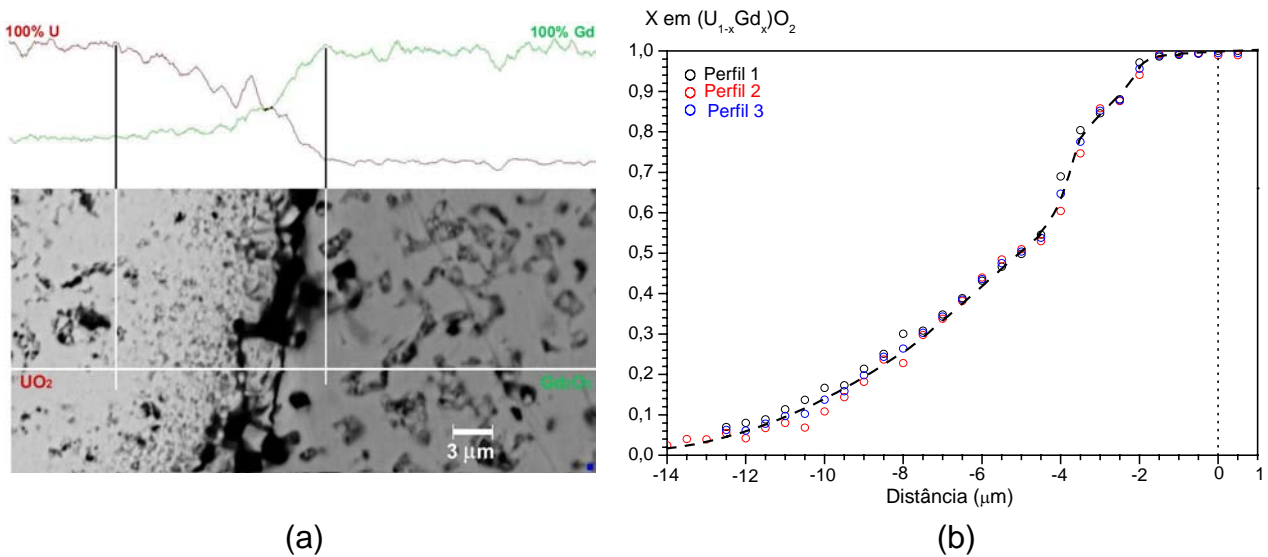


Figura 4 – Perfil de concentração obtido no teste de interdifusão.
 a) Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a interface $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$.
 b) Perfis de concentração transversais à interface $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$.

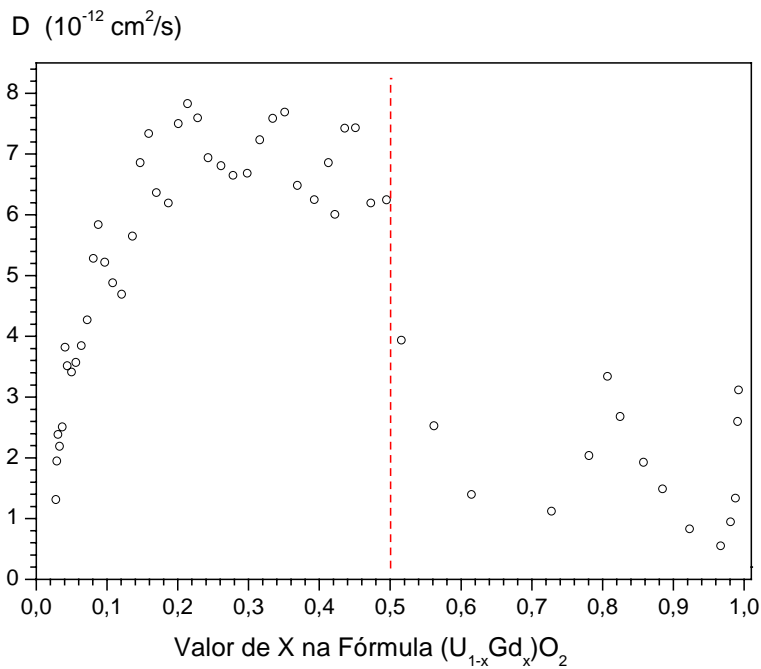


Figura 5 – Coeficiente de interdifusão em função da fração molar de gadolínio presente na amostra.

Os coeficientes de interdifusão obtidos estão apresentados na figura 5. A característica mais importante desta curva é a abrupta queda do coeficiente de interdifusão observada para concentrações de gadolínio superiores a 50 % em mol. Também é interessante notar o aumento do valor do coeficiente de interdifusão para a concentração de gadolínio ao redor de 80 % em mol. Esses resultados concordam com os resultados apresentados na figura 2, vista a similaridade da aparência das

curvas. Observando os resultados obtidos, é conclusivo que a sinterabilidade do $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ diminui drasticamente a partir da composição $(\text{U}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})\text{O}_2$ devido à também drástica diminuição do coeficiente de interdifusão no sistema observado a partir dessa composição.

CONCLUSÕES

A presença de fases com estruturas cristalinas diferentes da estrutura tipo fluorita do UO_2 foi indiretamente detectada. Essas fases possuem baixa difusividade e ocorrem quando a fração molar de gadolínio ultrapassa o valor de 0,5. Essas fases não puderam ser identificadas neste trabalho, mas elas provavelmente são isoestruturais às fases identificadas nos sistemas Ce-O, Pr-O e Tb-O. Essas evidências experimentais dão suporte à hipótese mais freqüentemente proposta para explicar o comportamento da sinterização do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, baseada na formação de uma barreira de difusão ao redor de aglomerados de Gd_2O_3 devido à formação de fases de baixa difusividade ricas em gadolínio.

REFERÊNCIAS

- (1) BÖHM, W.; KIEHLMANN, H. D.; NEUFERT, A.; PEEHS, M. Gd_2O_3 up to 9 weight percent, na established burnable poison for advanced fuel management in pressurized water reactors. *Kerntechnik*, v. 50, n. 4, p. 234-240, 1987.
- (2) HOVE, C. M. Use of $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ in very low leakage, extended burnup fuel cycles. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, v. 50, p. 555-555, 1985.
- (3) BÖHM, W.; KIEHLMANN, H. D. $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ burnable poison reactivity control in PWRs. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, v. 40, p. 185-188, 1982.
- (4) BRANDBERG, S. G. The conversion of uranium hexafluoride to uranium dioxide. *Nuclear Technology*, v. 18, p. 177-184, 1973.
- (5) ASSMANN, H.; BECKER, M. Technology of UO_2 fuel fabrication by the AUC powder process. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, v. 31, p. 147-148, 1979.
- (6) ASSMANN, H.; DÖRR, W. Microstructure and density of UO_2 pellets for light water reactors as related to powder properties. *Materials Science Monographs*, n. 16, Ceramic Powders. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. 1983. p. 707-718.
- (7) MANZEL, R.; DÖRR, W. O. Manufacturing and irradiation experience with $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ fuel. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 59, n. 6, p. 601-603, 1980.
- (8) ASSMANN, H.; PEEHS, M.; ROEPENACK, H. Survey of binary oxide fuel manufacturing and quality control. *J. Nucl. Mater.*, v. 153, p. 115-126, 1988.
- (9) DURAZZO, M.; RIELLA, H.G. Effect of mixed powder homogeneity on the $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ nuclear fuel sintering behavior. *Key Eng. Materials*, v. 189-191, p. 60-66, 2001.
- (10) YUDA, R.; UNE, K. Effect of sintering atmosphere on the densification of $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ compacts. *J. Nucl. Mater.*, v. 178, p. 195-203, 1991.
- (11) PEEHS, M.; DÖRR, W.; GRADEL, G.; MAIER, G. Zur wärmeleitfähigkeit und plastizität von UO_2 mit Gd-zusätzen. *J. Nucl. Mater.*, v. 106, p. 221-230, 1982.

- (12) FUKUSHIMA, S.; OHMICH, T.; MAEDA, A.; WATANABE, H. The effect of gadolinium content on the thermal conductivity of near-stoichiometric (U,Gd)O₂ solid solutions. *J. Nucl. Mater.*, v. 105, p. 201-210, 1982.
- (13) WADA, T.; NORO, K.; TSUKUI, K. Behaviour of UO₂-Gd₂O₃ fuel. In: NUCLEAR FUEL PERFORMANCE. PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE, 15-19 October, 1973, London. *Anais...* London: The British Nuclear Energy Society, 1973. p. 63.1-63.3.
- (14) MIYAKE, C.; KANAMARU, M.; IMOTO, S. X-Ray photoelectron spectroscopy of U_{1-x}Gd_xO₂ solid solution. *J. Nucl. Mater.*, v. 138, p. 36-39, 1986.
- (15) HO, S. M.; RADFORD, K. C. Structural chemistry of solid solutions in the UO₂-Gd₂O₃ system. *Nucl. Technology*, v. 73, p. 350-360, 1986.
- (16) AITKEN, E. A.; BARTRAM, S. F.; JÜENKE, E. F. Crystal chemistry of the rhombohedral MO₃.3R₂O₃ compounds. *Inorg. Chem.*, v. 3, n. 7, p. 949-954, 1964.
- (17) GSCHNEIDER Jr., K. A.; EYRING, L. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Non-Metallic Compounds – I, v. 3. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam. 1979. p. 444.
- (18) KANG, Z. C.; EYRING, L. A compositional and structural rationalization of the higher oxides of Ce, Pr, and Tb. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 249, p. 206-212, 1997.
- (19) KANG, Z. C.; EYRING, L. The prediction of the structure of members of the homologous series of the higher rare earth oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 275-277, p. 30-36, 1998.
- (20) BEALS, R. J.; HANDWERK, J. H. Solid solutions in the system urania-rare-earth oxides: I, UO₂-GdO_{1.5}. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.48, n. 5, p. 271-274, 1965.
- (21) MATANO, C. On the relation between the diffusion-coefficients and concentration of solid metals (the nickel-copper system). *Japanese Journal of Physics*, v. 8, n. 3, p. 109-113, 1933.

PHASE STUDIES IN THE UO₂-Gd₂O₃ SYSTEM

ABSTRACT

The direct incorporation of gadolinium into nuclear power reactor fuel is important to the reactivity compensation and adjustment of power distribution thus enabling longer fuel cycles. Dry mechanical blending of Gd₂O₃ and UO₂ powders is commercially the most attractive process route due to its simplicity. Nevertheless, processing by this route leads to difficulties in getting sintered pellets with the minimum required density due to a sintering blocking mechanism, which is focused on the formation of a low diffusivity Gd-rich (U,Gd)O₂ phase during sintering process. An attempt to understand the mechanism for this effect was done in this work. Experimental evidences indicated the existence of phases in the (U,Gd)O₂ system with structure different from the fluorite-type UO₂ structure. These phases appear to be isostructural to the phases observed in the rare earth-oxygen system.

Key-words: nuclear fuel, urania-gadolinia, UO₂, Gd₂O₃