



PASTILHAS DE UO_2 DE ELEVADA DENSIDADE

*HELITON MOTTA HAYDT, CLAUER TRENCH DE FREITAS,
JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI*

PUBLICAÇÃO IEA N.º **154**
Fevereiro — 1968

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

PASTILHAS DE UO₂ DE ELEVADA DENSIDADE

Heliton Motta Haydt
Clauer Trench de Freitas
José Deodoro Trani Capocchi

Divisão de Metalurgia Nuclear
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA nº 154
Fevereiro - 1968

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Uriel da Costa Ribeiro

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof. Dr. Luis Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof. Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof. Dr. José Augusto Martins		
Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco	}	pela CNEN
Prof. Dr. Theodoreto H. I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -

Chefe: Prof. Dr. Marcello D. S. Santos

Divisão de Radioquímica -

Chefe: Prof. Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -

Chefe: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -

Chefe: Prof. Dr. Tharcísio D. S. Santos

Divisão de Engenharia Química -

Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -

Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -

Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -

Chefe: Prof. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -

Chefe: Prof. Rui Ribeiro Franco

PASTILHAS DE UO₂ DE ELEVADA DENSIDADE

Heliton Motta Haydt
Clauer Trench de Freitas
José Deodoro Trani Capocchi

RESUMEN

Los combustibles nucleares cerámicos presentan gran interés en reactores de potencia, principalmente por posibilitar temperaturas elevadas de operación, lo que concurre para el aumento del rendimiento térmico del reactor. En particular, el empleo de óxido de uranio es debido a su estabilidad dimensional durante las irradiaciones y su compatibilidad con la mayoría de los materiales. La determinación de la influencia de las principales variables que interesan a la producción de más de 7000 pastillas utilizadas en el conjunto subcrítico "RE-SUCO" fue objeto de extenso programa de estudios experimentales en la División de Metalurgia Nuclear.

El programa de investigaciones, actualmente en andamiento, abarca ahora la producción de pastillas de elevada densidad y que puedan ser producidas a temperatura de hasta 1450 °C, bajo atmosfera de argón o de nitrógeno. Otra etapa abordará la sinterización en atmosfera de hidrógeno hasta 1800 °C.

Los estudios experimentales comprendieron la determinación de la influencia de las siguientes variables: 1) pre-compactación; 2) presión de compactación; 3) tiempo de sinterización a 1400 °C y 4) atmosfera del horno. Toda la parte experimental fue realizada con hornos y aparatos construidos localmente.

Los resultados obtenidos mostraron que: 1) la pre-compactación de las cargas condicionadas aumenta relativamente poco la densidad de las pastillas sinterizadas; 2) la densidad de las pastillas aumenta con la presión utilizada en la compactación; 3) para la misma presión de compactación la densidad aumenta con el tiempo de sinterización, los resultados tienden para valores límites en tiempos del orden de 9 horas y 4) en las condiciones en que fueron realizadas las experiencias finales, las densidades obtenidas (cerca de 9,8 g/cm³) son coherentes con los valores de la literatura.

RÉSUMÉ

Les combustibles nucléaires céramiques sont très importants pour les réacteurs de puissance puisqu'ils permettent des températures élevées d'opération ce qui permet d'augmenter le rendement thermique du réacteur.

On a employé l'oxyde d'uranium à cause de sa stabilité dimensionnelle pendant les longues périodes d'irradiation et, aussi à cause de sa facilité de compactage avec d'autres matériaux.

La Divisão de Metalurgia Nuclear a aussi longuement étudié la détermination de l'influence des principales variables concernant la production de plus de 7000 pastilles utilisées dans l'ensemble sous critique "Re-Suco".

Le programme de recherches actuellement en cours est destiné à la production de pastilles de haute densité qui peuvent être produites en températures jusqu'à 1450°C sous atmosphère d'argon ou de nitrogène. Dans un autre programme on étudiera aussi le frittage sous atmosphère d'hydrogène jusqu'à 1800°C.

Les études expérimentales ont été réalisées pour la détermination de l'influence des variables suivantes: 1) pré-compactage; 2) pression de compactage; 3) temps de frittage à 1400°C; 4) atmosphère du four.

Toutes les expériences ont été réalisées dans des fours et appareils de construction locale.

Les résultats obtenus montrent que: 1 - le pré-compactage des charges conditionnées n'augmente pas sensiblement la densité des pastilles frittées; 2 - la densité des pastilles augmente avec la pression de compactage; 3 - pour la même pression de compactage, la densité augmente avec le temps de frittage, les résultats s'approchant d'une valeur limite pour un temps de l'ordre de 9 h; 4 - aux conditions des expériences réalisées, les valeurs des densités obtenues de (l'ordre de 9,8 g/cm³) sont comparables à celles citées dans la littérature.

ABSTRACT

The ceramic nuclear fuels present great interest in power reactors, principally because they assure high temperature operations, giving better thermal efficiency of the reactor. The use of uranium oxide is due chiefly to its dimensional stability during long

irradiations and to its compatibility with a large number of materials. The determination of the influence of the principal variables which interested the production of more than 7000 pellets used at the "RE-SUCO" subcritical assembly was object of an extense program of experimental studies at the Divisão de Metalurgia Nuclear.

The actual research program covers now the production of pellets of high density to be produced in temperatures up to 145°C under argon or nitrogen atmosphere. Next step will be the sintering in hydrogen, up to 1800°C .

The experimental studies included the determination of the influence of the following variables: 1) pre-pressing; 2) pressing pressure; 3) sintering time at 1400°C and 4) furnace atmosphere. The experimental part was all carried out with locally built furnaces and equipments.

The data obtained showed that: 1) the pre-pressing of the conditioned charges increases a small bit the density of the sintered pellets; 2) the density of the pellets increases with the pressing pressures; 3) for the same pressure pressing the density increases with the sintering time, the results having limit values for times of the order of nine hours and 4) in the conditions with which the final experiments were carried out, the densities obtained (around $9,8\text{ g/cm}^3$) are comparable with the data of the literature.

PASTILHAS DE UO_2 DE ELEVADA DENSIDADE ⁽¹⁾

HELITON MOTTA HAYDT ⁽²⁾

CLAUER TRENCH DE FREITAS ⁽³⁾

JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI ⁽⁴⁾

RESUMO

Os combustíveis nucleares cerâmicos apresentam grande interesse em reatores de potência, principalmente por possibilitarem temperaturas elevadas de operação, o que concorre para o aumento do rendimento térmico do reator. Em particular, o emprego do óxido de urânio é devido à sua estabilidade dimensional durante longas irradiações e à sua compatibilidade com a maioria dos materiais. A determinação da influência das principais variáveis que interessavam à produção de mais de 7.000 pastilhas utilizadas no conjunto sub-crítico "RE-SUCO", foi objeto de extenso programa de estudos experimentais na Divisão de Metalurgia Nuclear.

O programa de pesquisas presentemente em andamento abrange agora a produção de pastilhas de elevada densidade e que possam ser produzidas em temperaturas de até $1450^{\circ}C$, sob atmosfera de argônio ou de nitrogênio. Outra etapa abordará a sinterização em atmosfera de hidrogênio até $1800^{\circ}C$.

Os estudos experimentais compreenderam a determinação da influência das seguintes variáveis: 1) pré-compactação; 2) pressão de compactação; 3) tempo de sinterização a $1400^{\circ}C$ e 4) atmosfera do forno. Toda a parte experimental foi realizada com fornos e aparelhos construídos localmente.

Os resultados obtidos mostraram que: 1) a pré-compactação das cargas condicionadas aumenta relativamente pouco a densidade das pastilhas sinterizadas; 2) a densidade das pastilhas aumenta com a pressão utilizada na compactação; 3) para a mesma pressão de compactação, a densidade aumenta com o tempo de sinterização, os resultados tendendo para valores limites em tempos da ordem de 9 horas e 4) nas condições em que foram realizadas as experiências finais, as densidades obtidas (cerca de $9,8 \text{ g/cm}^3$) são coerentes com os valores da literatura.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis nucleares cerâmicos apresentam grande interesse no desenvolvimento de vários programas de reatores de potência, principalmente por possibilitarem temperaturas elevadas de operação, o que concorre para o aumento do rendimento térmico do reator. O emprego do óxido de urânio, em particular, é devido à sua estabilidade dimensional durante longas irradiações e à sua compatibilidade com a maioria dos materiais de refrigeração, líquidos ou gasosos.

A Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo já realizou extenso programa de estudos experimentais visando determinar a influência das principais variáveis que interessavam ao programa de produção de mais de 7000 pastilhas de UO_2 de 40 mm de diâmetro, para o conjunto sub-crítico

co "RE-SUCO" ^{1, 2, 3}. O processo de fabricação inclui a fase de projeto, construção, montagem e instalação dos fornos e demais unidades necessárias. Nessa primeira etapa do programa de óxido de urânio foram assim realizados os trabalhos referentes à pré-sinterização em temperaturas relativamente baixas.

A fase atual dos trabalhos visou a obtenção de pastilhas de UO_2 de alta densidade. Para isto foi necessário um forno que atingisse pelo menos $1400^{\circ}C$, sendo as experiências feitas em atmosfera de argônio ou de nitrogênio. A etapa final consistirá de sinterização até $1800^{\circ}C$ em atmosfera de hidrogênio.

2. ESTRUTURA DO DIÓXIDO DE URÂNIO, UO_2

O dióxido de urânio, UO_2 , estequiométrico, é obtido por redução em atmosfera de hidrogênio, dos óxidos de urânio mais oxigenados, como o UO_3 e o U_3O_8 . Quando, porém, o UO_2 , em pó, é exposto ao ar, à temperatura ambiente, o teor de oxigênio aumenta principalmente em função do tamanho das partículas do pó e também em consequência do tempo de exposição. Não sendo estequiométrico, o que existe é uma mistura de duas fases com as composições de UO_2 e U_4O_9 . O UO_2 tem uma estrutura cúbica do tipo de fluorita, enquanto o U_4O_9 , com

(1) Contribuição Técnica n.º 731. Apresentada ao XXII Congresso da ABM; Vitória, ES; julho de 1967.

(2) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista. Divisão de Metalurgia Nuclear. Instituto de Energia Atômica; São Paulo, SP.

(3) Membro da ABM; Engenheiro Civil e Nuclear. Divisão de Metalurgia Nuclear. Instituto de Energia Atômica; São Paulo, SP.

(4) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista e Nuclear. Divisão de Metalurgia Nuclear. Instituto de Energia Atômica; São Paulo, SP.

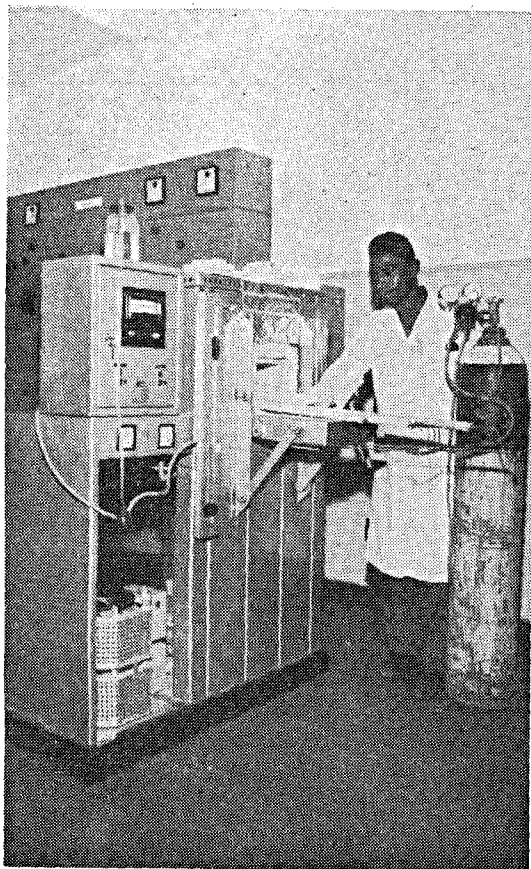


Fig. 1 — Vista do forno de resistência Global, como utilizado na fase inicial do programa. Observa-se o conjunto de tubos de alumina bem como o tubo de sílica, não transpassando o forno.

1420 mm de comprimento, colocado dentro de outro tubo de alumina recristalizada "purox", da Morgan Refractories de 50 mm de diâmetro interno, 4,5 mm de espessura de parede e 1220 mm de comprimento. Esta modificação deu ao forno a possibilidade de carregamento contínuo (figs. 2 e 3). Foram, então, utilizadas atmosferas de argônio e de nitrogênio para períodos de 1, 3 e 9 horas a 1400°C.

O regime de sinterização temperatura-tempo para as pastilhas de UO_2 foi de 300°C/hora no aquecimento e a velocidade de resfriamento foi de 400°C/hora.

A tabela I reúne os valores obtidos para as densidade no estado compactado, tendo em vista a pré-compactação, ou não, do pó e para as pressões de compactação de 1 a 5 t/cm².

Os dados dessa tabela mostram que o efeito da pré-compactação é anulado para pressões de compactação de 4 e 5 t/cm².

Na tabela II são apresentados os resultados das densidades sinterizadas já com o forno modificado, para atmosferas de argônio e nitrogênio.

TABELA I — Influência da pré-compactação e da pressão de compactação sobre a densidade no estado compactado

Carga para compactação	Pressão de compactação (t/cm ²)	Densidade no estado compactado (g/cm ³)
Não pré-compactada	1	6,9 ± 0,3
	2	7,0 ± 0,1
	3	7,07 ± 0,02
	4	7,39 ± 0,01
	5	7,45 ± 0,01
Pré-compactada sob 1 t/cm ²	1	7,1 ± 0,3
	2	7,2 ± 0,1
	3	7,32 ± 0,02
	4	7,39 ± 0,01
	5	7,44 ± 0,01

Verifica-se, em primeiro lugar, desta tabela, que a principal influência sobre as densidades das pastilhas sinterizadas no forno com a geometria modificada, tanto em atmosfera de argônio como de nitrogênio, foi o tempo de sinterização, atingindo valores limites em torno das 9 horas.

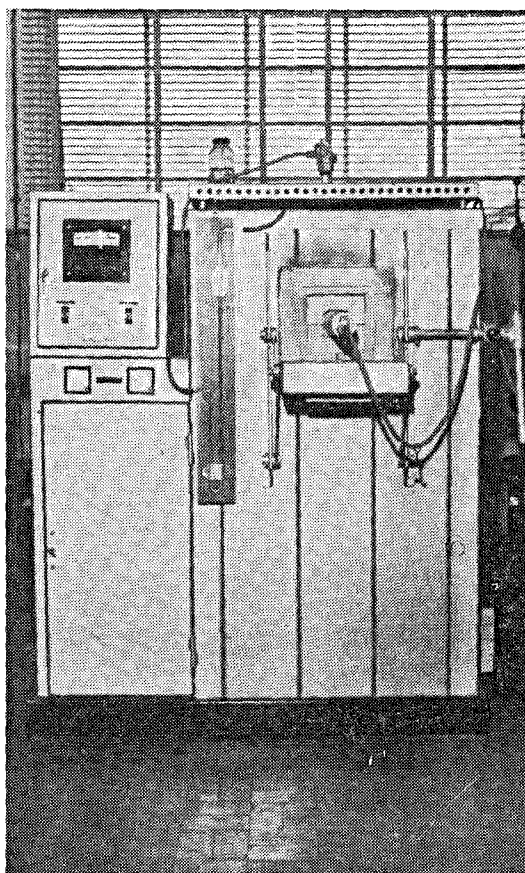


Fig. 2 — Vista frontal do forno de resistência Global, depois de modificado para utilizar um tubo passante de alto teor de alumina, possibilitando o carregamento contínuo.

TABELA II — Influência da pré-compactação, da pressão de compactação e do tempo de sinterização sobre a densidade (pelo método hidrostático) de pastilhas sinterizadas em atmosfera de argônio e de nitrogênio, a $1400^\circ C$

Carga para compactação	Pressão de compactação (t/cm ²)	Tempo de sinterização (h)	Densidade no estado sinterizado			
			sob argônio		sob nitrogênio	
			(g/cm ³)	(%) *	(g/cm ³)	(%) *
Não pré-compactada	1	1	8,2	75	8,2	75
	2	1	8,4	77	8,3	76
	3	1	8,5	78	8,4	77
Pré-compactada sob 1 t/cm ²	1	1	8,5	78	8,3	76
	2	1	8,7	79	8,4	77
	3	1	8,9	81	8,5	78
Não pré-compactada **	1	3	8,5	78	8,5	78
	2	3	8,9	81	8,8	80
	3	3	9,1	83	9,6	88
Pré-compactada sob 1 t/cm ²	1	3	8,8	80	8,5	78
	2	3	9,0	82	8,8	80
	3	3	9,2	84	9,3	85
Não pré-compactada	1	9	9,2	84	9,6	88
	2	9	9,4	86	9,6	88
	3	9	9,8	90	9,7	89
Pré-compactada sob 1 t/cm ² ***	1	9	9,4	86	9,4	86
	2	9	9,6	88	9,5	87
	3	9	9,8	90	9,7	89

* Em porcentagem da densidade teórica do UO_2 .** Para 4 t/cm², densidade no estado sinterizado (argônio) = 10,1 g/cm³.*** Para 4 t/cm², densidade no estado sinterizado (argônio) = 10,2 g/cm³.

TABELA III — Influência da pré-compactação, da pressão de compactação, do tempo e da atmosfera de sinterização sobre os valores do "índice de sinterização"

Carga para compactação	Pressão de compactação (t/cm ²)	Tempo de sinterização (h)	Índice de sinterização *	
			sob argônio	sob nitrogênio
Não pré-compactada	1	1	0,32	0,33
	2	1	0,38	0,34
	3	1	0,41	0,37
Pré-compactada sob 1 t/cm ²	1	1	0,33	0,32
	2	1	0,38	0,32
	3	1	0,38	0,35
Não pré-compactada	1	3	0,42	0,40
	2	3	0,52	0,47
	3	3	0,54	0,66
Pré-compactada sob 1 t/cm ²	1	3	0,43	0,38
	2	3	0,52	0,44
	3	3	0,58	0,55
Não pré-compactada	1	9	0,60	0,66
	2	9	0,60	0,68
	3	9	0,68	0,69
Pré-compactada sob 1 t/cm ²	1	9	0,60	0,60
	2	9	0,64	0,61
	3	9	0,68	0,66

* O erro é da ordem de 0,02.

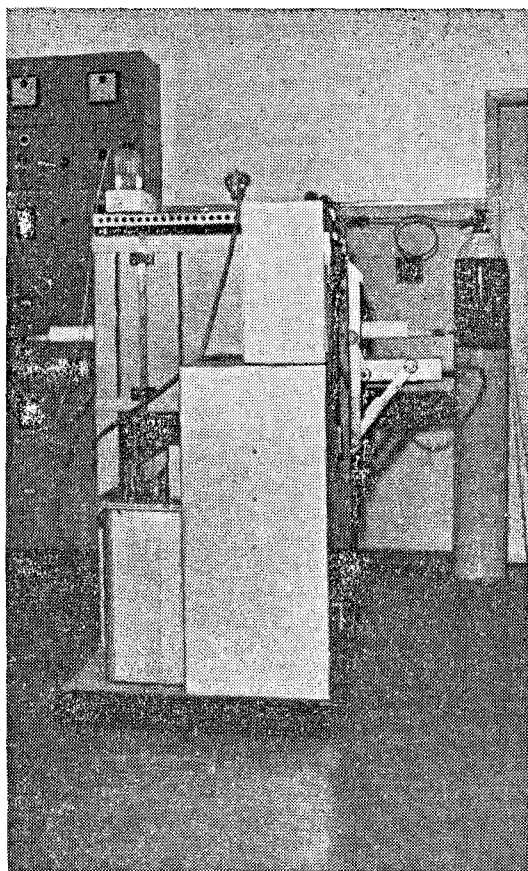


Fig. 3 — Vista lateral do mesmo forno, mostrando o tubo passante de alto teor de alumina.

Observa-se, ainda, que a densidade das pastilhas sinterizadas aumentou com as pressões de compactação, não se constatando, contudo, influência das atmosferas utilizadas.

Foram calculados os valores do "índice de sinterização"⁵ para os dados obtidos. Os valores estão reproduzidos na Tabela III.

Por estes resultados, os índices de sinterização das pastilhas de UO_2 têm seus valores duplicados quando o tempo de sinterização aumenta de 1 hora para 9 horas, porém, se equivalem para ambas as atmosferas. Os resultados mostram ainda que a pré-compactação das cargas condicionadas aumenta relativamente pouco a densidade das pastilhas sinterizadas.

No arranjo anterior do forno, os valores obtidos ainda foram mais elevados, atingindo mesmo uma densidade de $10,2 \text{ g/cm}^3$ para pressão de compactação de 3 t/cm^2 , com pré-compactação sob 1 t/cm^2 e tempo de sinterização de 9 horas.

5. CONCLUSÕES

1. A pré-compactação das cargas condicionadas aumenta relativamente pouco a densidade das pastilhas sinterizadas.

2. A densidade das pastilhas sinterizadas aumenta com a pressão utilizada na compactação, tanto em atmosfera de argônio como na de nitrogênio.

3. Para a mesma pressão de compactação, a densidade aumenta com o tempo de sinterização, os resultados tendendo para valores limites para tempos da ordem de 9 horas.

4. Nas condições em que foram realizadas experiências finais, as densidades obtidas (cêrca de $9,8 \text{ g/cm}^3$) são coerentes com os valores constantes da literatura^{4, 6}.

5. As sinterizações realizadas com o primeiro arranjo apresentaram resultados elevados para as densidades, em virtude do aumento no teor de oxigênio do UO_{2+x} ⁶.

BIBLIOGRAFIA

1. SOUZA SANTOS, T. D.; BIDWELL, R. M.; FREITAS, C. T.; HAYDT, H. M. e PEREIRA DA SILVA, P. S. C. — Estudo experimental das principais variáveis para a produção de pastilhas de UO_2 para o reator sub-crítico "RE-SUCO". ABM-BOLETIM, vol. 20, n.º 85, págs. 771-784, 1964.
2. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M. e FREITAS, C. T. — Fabricação de elementos combustíveis de UO_2 para o conjunto sub-crítico "RE-SUCO". METALURGIA, vol. 21, n.º 88, págs. 217-222, 1965.
3. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M.; FREITAS, C. T.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTRA, S. H. L.; GENTILE, E. F. e PUCCINI, E. C. — Principais características metalúrgicas dos elementos combustíveis fabricados para o conjunto sub-crítico "RE-SUCO". METALURGIA, vol. 23, n.º 112, págs. 175-190, 1967.
4. MURRAY, P. e WILLIAMS, J. — Ceramic and cermet fuels — Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/318, vol. 6, págs. 538-550, Geneva, 1958.
5. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M.; FREITAS, C. T.; CAPOCCHI, J. D. T. e PUCCINI, E. C. — Estudo experimental da produção de pastilhas de ThO_2 e de ThO_2-UO_2 . METALURGIA, vol. 22, n.º 112, págs. 883-888, 1966.
6. HAUSNER, H. H. — Powder Metallurgy in Nuclear Reactor Construction. I.A.E.A. Review Series n.º 11, pág. 39, 1961.

DISCUSSÃO

PEDRO MIJARES CIBRIÁN⁽¹⁾ — A minha pergunta refere-se ao estearato de zinco na mistura para a compactação. Não teria nenhum efeito no resultado da sinterização a presença de óxido de zinco?

HELITON MOTTA HAYDT⁽²⁾ — Com a sinterização o aglomerante e o lubrificante são removidos quase totalmente.

- (1) Membro da ABM. Pesquisador do CTA; São José dos Campos, SP.
- (2) Membro da ABM e co-autor da CT. Engenheiro Metalurgista; Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA; São Paulo, SP.

T. D. DE SOUZA SANTOS (3) — A concentração residual é extremamente pequena.

OSCAR WORTMAN (4) — Gostaria de saber se a pastilha é homogênea, se a densidade é uniforme através de toda a pastilha. Os senhores verificaram isto?

J. D. TRANI CAPOCCHI (5) — Gostaria de informar ao Eng.^o Oscar Wortman que não se efetuaram medidas no estado sinterizado, dos gradientes de densidade; mas posso adiantar que o método de compactação das pastilhas permite uma uniformidade de distribuição de densidade. Foi adotado o método de compactação em matriz fluante, por duplo esforço, empregado em metalurgia do pó para peças que tenham

- (3) Membro da ABM e na Presidência da Sessão. Chefe da Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo. Professor Catedrático e Diretor, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo, SP.
- (4) Membro da ABM. Pesquisador da "Comisión Nacional de Energía Atómica"; Buenos Aires, Argentina.
- (5) Membro da ABM e co-autor da CT. Engenheiro Metalurgista e Nuclear; Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA; São Paulo, SP.

necessidade de homogeneidade na distribuição de tensões. Assim, supomos que, no estado compactado, elas apresentem razoável uniformidade.

HELITON MOTTA HAYDT — Isto também é favorecido em função da geometria, já que a altura da pastilha é igual ao diâmetro.

CLAUER TRENCH DE FREITAS (6) — Com relação à pergunta do Eng.^o Oscar Wortman devo dizer que temos, de experiências anteriores, a variação da densidade ao longo do eixo longitudinal da pastilha para o caso do reator sub-crítico "RE-SUCO". É verdade que neste caso as pastilhas não foram sinterizadas, mas algumas experiências foram desenvolvidas em temperatura de sinterização, a 1100°C, e, nesses casos, constatou-se que o gradiente de densidade não ultrapassava a variação de 2% ao longo do eixo longitudinal da pastilha. Acredito que os mesmos resultados foram obtidos para essas pastilhas menores. As pastilhas do "RE-SUCO" eram de 40 mm de diâmetro. Não supomos que superem 2% de variação.

- (6) Membro da ABM e co-autor do C.T. Engenheiro Metalurgista e Nuclear; Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA; São Paulo, SP.