

ASPECTOS TECNOLÓGICOS RELACIONADOS AOS PROCEDIMENTOS DE FABRICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL $UO_2-Gd_2O_3$

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

A incorporação de pó de Gd_2O_3 diretamente no pó de UO_2 por mistura mecânica a seco é o processo mais atraente para a produção do combustível nuclear $UO_2-Gd_2O_3$. Contudo, nossos resultados experimentais obtidos previamente indicaram que a formação de poros devido ao efeito Kirkendall retarda a densificação e, conseqüentemente, diminui a densidade final desse tipo de combustível nuclear. Considerando esse mecanismo como o responsável pelo mau comportamento da sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ preparado pelo método de mistura mecânica, foi possível propor, discutir e, em alguns casos, testar preliminarmente, possíveis ajustes nos procedimentos de fabricação que poderiam minimizar, ou mesmo compensar totalmente, os efeitos negativos da formação de poros devido ao efeito Kirkendall. Este trabalho apresenta essas considerações.

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

ABSTRACT

The direct incorporation of Gd_2O_3 powder into UO_2 powder by dry mechanical blending is the most attractive process for producing the $UO_2-Gd_2O_3$ nuclear fuel. However, our previous experimental results indicated that pore formation due to the Kirkendall effect delays the densification and consequently decrease the final density of this type of nuclear fuel. Considering this mechanism as responsible for the bad sintering behavior of the $UO_2-Gd_2O_3$ fuel prepared by the mechanical blending method, it was possible to propose, to discuss and, in some cases, to test preliminarily, feasible adjustments in fabrication procedures that would minimize, or even compensate totally, the negative effects of pore formation due to the Kirkendall effect. This work presents these considerations.

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

INTRODUÇÃO

O uso de venenos queimáveis em reatores nucleares de potência de água pressurizada, tipo PWR, possibilita ciclos de queima mais longos e altas queimas, razão pela qual seu uso nos reatores modernos tem-se tornado quase que uma imposição. O Gd_2O_3 é um veneno queimável adequado para uso nos modernos reatores PWR, uma vez que a queima desse absorvedor acompanha de perto a queima do combustível, minimizando os efeitos negativos de sua presença no final do ciclo de

queima. Esse tipo de combustível está sendo planejado para ser implantado no Brasil pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil).

O processo mais atraente tecnologicamente para a incorporação do gadolínio no combustível tradicional UO_2 é a mistura mecânica a seco dos pós de Gd_2O_3 e UO_2 , devido à sua simplicidade. As boas características físicas do pó de UO_2 derivado do TCAU [1] permitem que esse processo seja aplicado na fabricação do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ quando esse é o pó

utilizado. 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 a 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 [3]. Esse mau comportamento da sinterização foi confirmado experimentalmente em nossos trabalhos prévios [5,6].

Como a tecnologia do TCAU já está implantada na INB, o método para a preparação das pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ será a mistura mecânica a seco. Assim, foi iniciado um programa de investigação com o objetivo de determinar as possíveis causas que poderiam explicar o mau comportamento da sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ 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 $(U,Gd)O_2$ 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.

Na segunda parte, 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 hipótese foi confirmada experimentalmente [6]. Ficou demonstrado que o mecanismo de bloqueio da sinterização está baseado na formação de poros devido à ocorrência do efeito Kirkendall. O gadolínio proveniente de 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 . Dessa forma, a solubilização do Gd_2O_3 na matriz de UO_2 para

a formação da solução sólida $(U,Gd)O_2$ durante o estágio intermediário de sinterização (ao redor de $1100^\circ C$) leva à formação de poros, cuja remoção, no estágio final de sinterização, é difícil.

Uma vez conhecido o mecanismo que explica a insuficiente densificação do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ durante o processo de sinterização, é possível propor ações que possam minimizar ao eliminar o problema. Algumas delas foram propostas com base em resultados experimentais obtidos neste trabalho, os quais também fortalecem a sustentação do mecanismo proposto em nosso trabalho prévio [6], baseado na formação de poros estáveis devido ao efeito Kirkendall.

A solução tecnológica adotada industrialmente para o problema da sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ foi a incorporação de alumínio ao pó de UO_2 (derivado do TCAU) na forma de $Al(OH)_3$. O alumínio é incorporado na etapa de homogeneização em concentrações variando de 5 a 500 ppm, a qual depende da concentração de gadolínio no combustível [4]. Com a ampliação do conhecimento do processo de sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$, proporcionado pelas conclusões de nossos trabalhos prévios, outras ações de caráter tecnológico podem ser propostas, as quais são baseadas em modificações de alguns procedimentos de fabricação, tais como:

- a) otimização do ciclo de sinterização pelo ajuste da taxa de aquecimento e da temperatura e tempo de permanência na etapa isotérmica da sinterização;
- b) otimização da atividade do pó de UO_2 usado na preparação do pó misto $UO_2-Gd_2O_3$ pelo método de mistura mecânica a seco, a qual pode ser realizada pelo ajuste das condições de redução do TCAU;
- c) ajuste no procedimento de homogeneização dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 com o objetivo de se obter uma mistura com alto nível de homogeneidade (nível microscópico, pelo menos) [7].

A seguir está discutida cada uma das ações, enumeradas acima, propostas buscando a solução tecnológica para o problema da sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$.

AJUSTE DO CICLO DE SINTERIZAÇÃO

A formação de poros que acompanha a formação da solução sólida, devida à ocorrência do efeito Kirkendall, segundo os resultados obtidos em nosso trabalho prévio [6], começa a acontecer acima de 1000°C, durante o segundo estágio da sinterização, quando o processo de densificação já está iniciado, e termina ao redor de 1350°C, quando o processo de densificação da matriz de UO_2 já está bastante adiantado e a taxa de densificação está em declínio. Nestas condições, os poros formados são de difícil eliminação, principalmente se o nível de homogeneidade na distribuição de Gd_2O_3 é macroscópico [7], onde estão presentes aglomerados de grande diâmetro.

A primeira possibilidade para atuação no processo seria a antecipação da formação da solução sólida, ou seja, atuar na formação de poros de maneira que ela ocorra em menores temperaturas, antes do início do segundo estágio da sinterização e da densificação. Dessa forma os poros derivados do efeito Kirkendall seriam formados numa estrutura de poros aberta e poderiam ser mais facilmente eliminados. Nesta linha, foram realizados tratamentos isotérmicos a 800°C e 1200°C, por 4 e 12 horas, durante o aquecimento na sinterização. O objetivo foi completar a reação no estado sólido na temperatura a mais baixa possível, formando-se os poros decorrentes do efeito Kirkendall numa estrutura de poros a mais aberta possível. Nestes testes foram utilizados os mesmos pós de UO_2 e Gd_2O_3 e os mesmos procedimentos de homogeneização descritos em trabalhos anteriores [7,8]. Nas etapas de aquecimento foi mantida a taxa de 5°C/min e a atmosfera foi H_2 puro. Os resultados estão apresentados na figura 1. Observa-se nessa figura que todos os tratamentos térmicos aplicados mostraram-se ineficazes, resultando em níveis de densificação muito próximos do nível obtido no ciclo de sinterização sem a aplicação do tratamento térmico. Os tratamentos térmicos a 800°C não impediram a formação de poros devido ao efeito Kirkendall, uma vez que a forma das curvas de sinterização não foi alterada, demonstrando que esta temperatura é muito baixa para que ocorra a formação da solução sólida, mesmo aplicando-se prolongados tempos de tratamento térmico. O tratamento térmico a 1200°C

também se mostrou ineficaz, uma vez que não ocorreu o esperado aumento da taxa de densificação quando foi retomado o programa de aquecimento. Isso é devido à formação da solução sólida numa estrutura de poros já muito fechada, mostrando que a temperatura do tratamento térmico foi demasiadamente elevada.

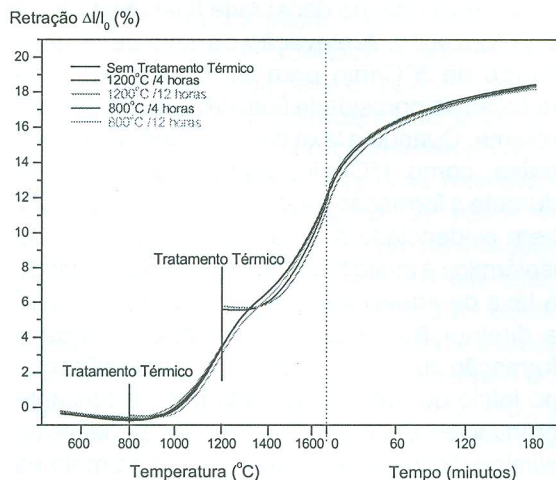


Figura 1 – Efeito de tratamentos térmicos na sinterização de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (10% em peso Gd_2O_3 , 5°C/min, H_2)

Outra possibilidade para atuação no processo seria o retardamento do processo de sinterização, ou seja, atuar na cinética de sinterização de maneira que ela ocorra em maiores temperaturas, depois da formação da solução sólida e da formação de poros. Como no caso anterior, dessa forma os poros derivados do efeito Kirkendall também poderiam ser formados numa estrutura de poros aberta e poderiam ser mais facilmente eliminados. O retardamento da sinterização possivelmente poderia ser compensado na etapa isotérmica do ciclo de sinterização. Uma forma de atingir este objetivo é aumentar a taxa de aquecimento no ciclo de sinterização. Atuando nesse parâmetro, se a cinética de formação da solução sólida, e, portanto, da formação de poros decorrente do efeito Kirkendall, for mais rápida do que a cinética de sinterização, o efeito seguramente seria benéfico em termos de porosidade residual, uma vez que uma maior fração de poros formados poderia ser eliminada na sinterização posterior. Para testar essa possibilidade, pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, contendo 10% em peso de Gd_2O_3 foram sinterizadas sob

atmosfera de H_2 sob diferentes taxas de aquecimento, variando desde $1^\circ C/min$ até $90^\circ C/min$. As curvas de sinterização obtidas estão apresentadas na figura 2. As taxas de densificação derivadas dessas curvas estão apresentadas na figura 3.

Observando-se as figuras 2 e 3 pode-se verificar o efeito positivo do aumento da taxa de aquecimento na densidade final obtida após a sinterização. A elevação da taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ para $90^\circ C/min$ conduz à redução da porosidade final em quase 1,5% em volume. Quando a taxa de aquecimento é muito baixa, como $1^\circ C/min$, a formação de poros durante a formação da solução sólida fica muito bem evidenciada e a densificação no período isotérmico é muito baixa. Por outro lado, quando a taxa de aquecimento é superior a $10^\circ C/min$, a diminuição da taxa de retração devida à formação de poros é menor e a densificação no início do tratamento isotérmico é bastante pronunciada, resultando num efeito benéfico na eliminação da porosidade, obtendo-se maiores densidades no corpo sinterizado.

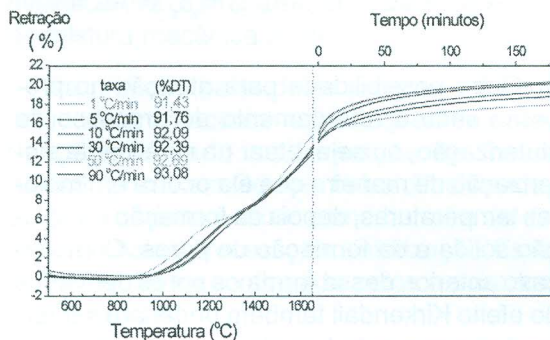


Figura 2 – Efeito da taxa de aquecimento na sinterização de pastilhas de $UO_2-Gd_2O_3$. (10 % em peso Gd_2O_3 , H_2)

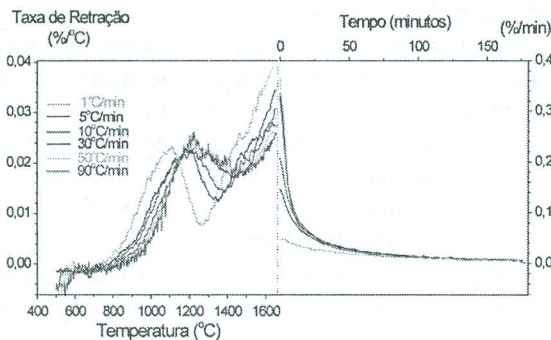


Figura 3 – Taxas de densificação derivadas das curvas apresentadas na figura 2.

As figuras 4 e 5 apresentam respectivamente a curva de sinterização e a correspondente taxa de densificação de uma pastilha $UO_2-Gd_2O_3$ sinterizada sob argônio com taxa de aquecimento de $90^\circ C/min$. Essas figuras ilustram com mais clareza o efeito benéfico do aumento da taxa de aquecimento na sinterização do sistema. Quando a taxa de aquecimento é elevada, no caso $90^\circ C/min$, a taxa máxima de formação de poros simultaneamente à sinterização é menor e a taxa de sinterização quando termina a formação de poros é consideravelmente maior, resultando numa maior recuperação na densificação do sistema, o que conseqüentemente conduz a uma porosidade residual menor após o ciclo de sinterização.

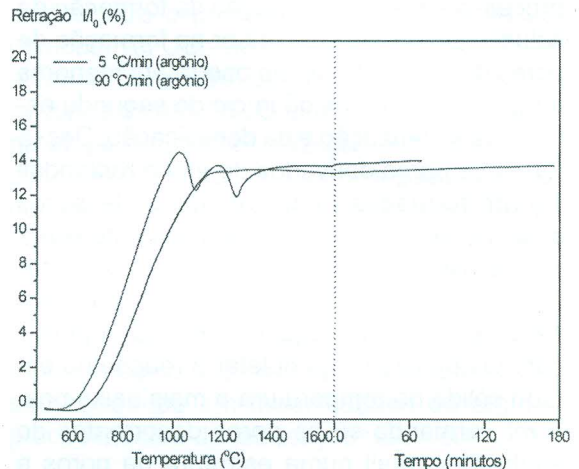


Figura 4 – Efeito da taxa de aquecimento na sinterização de pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ sob atmosfera de argônio. (10% em peso de Gd_2O_3)

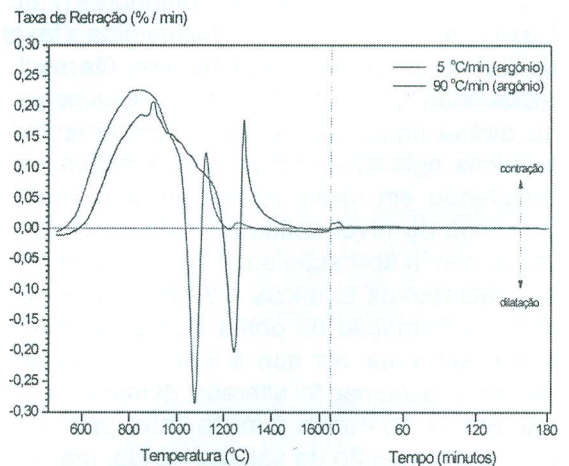


Figura 5 – Taxas de retração derivadas das curvas apresentadas na figura 4.

Essas observações são evidências experimentais adicionais que comprovam o mecanismo de formação de poros estáveis. Convém mencionar que a temperatura de sinterização usualmente utilizada na sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$ é de 1700 a 1750°C [10,3,11,4,12,9]. Como neste trabalho a temperatura de sinterização adotada foi de 1650°C, devido a limitações experimentais, o aumento dessa temperatura para 1750°C em conjunto com o aumento da taxa de aquecimento possivelmente permitiria a obtenção da densidade mínima especificada para o combustível, de 93,5 % da densidade teórica [13,14].

AJUSTE DA ATIVIDADE DO PÓ DE UO_2

Uma outra maneira de atuar na cinética de sinterização, de forma que ela ocorra em maiores temperaturas, depois da formação da solução sólida e da formação de poros, é a diminuição da atividade do pó de UO_2 utilizado na preparação da mistura de pós. Seguindo a mesma linha de raciocínio apresentada na seção anterior, com o retardamento da sinterização os poros derivados do efeito Kirkendall seriam formados numa estrutura de poros ainda aberta e poderiam ser mais facilmente eliminados.

Essa possibilidade foi testada utilizando-se pó de UO_2 , proveniente do TCAU, com diferentes áreas de superfície específica. O controle da atividade do pó de UO_2 é possível por meio do controle dos parâmetros de redução do TCAU. Pós menos ativos podem ser obtidos por meio do aumento da temperatura e/ou tempo de redução. Os resultados estão apresentados nas figuras 6 e 7. Uma vez que os pós de UO_2 com alta superfície específica iniciam a densificação em menores temperaturas, a formação da solução sólida, e a conseqüente formação de poros devido ao efeito Kirkendall, ocorre numa estrutura de poros bastante fechada, durante uma etapa já avançada do estágio intermediário da sinterização. Por esse motivo é difícil a eliminação dos poros formados. Por outro lado, quando a superfície específica do pó de UO_2 utilizado é demasiadamente baixa, apesar do processo de formação de poros ocorrer numa estrutura de poros mais aberta, após a sua formação não existe disponível suficiente atividade no sistema para que ocorra uma boa densificação, resultando em densidades muito baixas. Parece, então, existir uma superfície

específica ótima para o pó de UO_2 , não suficientemente alta para fechar demasiadamente a estrutura de poros antes da formação da solução sólida, e não muito baixa de forma que comprometa o processo de sinterização do sistema como um todo. A superfície específica ótima deve ser aquela que confira ao pó de UO_2 da mistura características de sinterabilidade de tal forma que na fase de densificação a alta temperatura, após a formação da solução sólida, ainda se tenha sinterabilidade suficiente para se eliminar em grande parte os poros formados pelo efeito Kirkendall, otimizando-se a densificação. Dessa forma é reforçada a densificação em temperaturas acima daquelas nas quais ocorre a formação de poros, ao redor de 1350°C, por meio de uma reserva de atividade para sinterização em temperaturas elevadas. Neste trabalho, o melhor resultado foi obtido utilizando-se pó de UO_2 com superfície específica de 4,5 m²/g. Observa-se nas figuras 6 e 7 que, no caso da utilização deste pó de UO_2 , a densificação durante o período isotérmico do ciclo de sinterização foi consideravelmente maior do que a observada no caso de utilização de pó de UO_2 com maiores superfícies específicas. Isso explica os resultados obtidos por Agueda et al [9], que obtiveram densidades após a sinterização sensivelmente superiores quando utilizaram pó de UO_2 com menor área de superfície específica. Estes pesquisadores obtiveram uma densidade final até 4% da densidade teórica superior quando a superfície específica do pó de UO_2 foi diminuída de 6,65 m²/g para 4,37 m²/g.

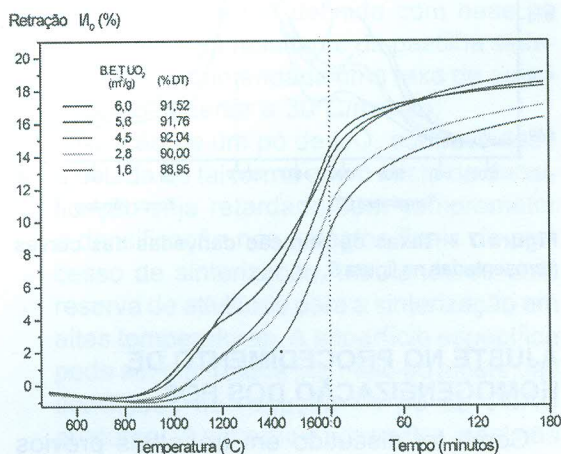


Figura 6 – Efeito da superfície específica do pó de UO_2 na sinterização de pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$. (10 % em peso de Gd_2O_3 , 5 °C/min, H_2)

Essas observações também são evidências experimentais adicionais que comprovam o mecanismo proposto de formação de poros estáveis. Como comentado na seção anterior, a utilização de uma maior temperatura de sinterização, como a usualmente utilizada na sinterização do combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (1700 a 1750°C), certamente conduziria a resultados mais positivos, uma vez que a melhoria observada no comportamento da sinterização do sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ em função do controle da superfície específica do pó de UO_2 não permitiu, por si só, a obtenção da densidade mínima especificada para o combustível. Observando-se a densificação que ocorre na parte isotérmica do ciclo de sinterização, pode-se também concluir que o aumento do tempo de tratamento isotérmico deve conduzir à obtenção de maiores densidades nos corpos sinterizados. Isso é confirmado por resultados obtidos num trabalho anterior que estudou a sinterização do sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ [8]. Nesse trabalho, na faixa de concentração de 2 a 6% em peso de Gd_2O_3 , foi possível a eliminação adicional de aproximadamente 2% em volume de porosidade com o aumento do tempo de tratamento isotérmico de 3 para 6 horas.

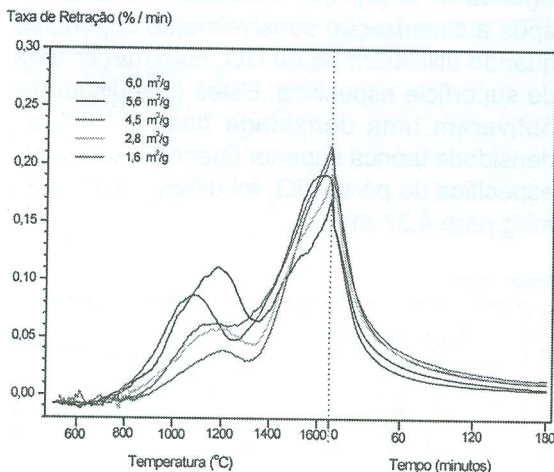


Figura 7 – Taxas de retração derivadas das curvas apresentadas na figura 6.

AJUSTE NO PROCEDIMENTO DE HOMOGENEIZAÇÃO DOS PÓS

Como foi discutido em trabalhos prévios [5,7], verificou-se que a homogeneidade da distribuição do Gd_2O_3 no pó misto exerce uma decisiva influência na sinterização de pastilhas

$\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, ou seja, tanto maior é a densidade final obtida quanto maior é a homogeneidade na distribuição. Esse comportamento é explicado com base no mecanismo de poros estáveis. Quando o nível de homogeneidade é macroscópico, estão presentes aglomerados de Gd_2O_3 que conduzem à formação de grandes poros quando ocorre a sua solubilização na matriz de UO_2 , decorrente do efeito Kirkendall. Se o tamanho do aglomerado é suficientemente pequeno, ou se as partículas de Gd_2O_3 estão presentes individualmente, com diâmetro médio da ordem de 2,5 μm , como é o caso do pó de Gd_2O_3 utilizado neste trabalho, os poros formados por estas partículas de pequeno tamanho possivelmente podem ser eliminados após a sua formação, nas etapas subsequentes de sinterização. Essa situação ocorre quando é atingido o nível microscópico de homogeneidade na distribuição de Gd_2O_3 no pó misto. Essa afirmação é baseada nos resultados experimentais obtidos nos nossos trabalhos previamente publicados [7,8]. Quando a homogeneidade na distribuição de Gd_2O_3 atinge o nível atômico, o pó misto já se encontra na forma de solução sólida, não sendo possível a ocorrência do efeito Kirkendall, conduzindo à obtenção de altas densidades após a sinterização, uma vez que a sinterização é beneficiada pela presença dos cátions Gd^{3+} na rede cristalina do UO_2 . Portanto, o desenvolvimento de um método alternativo de homogeneização dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 , o qual permita a obtenção do nível microscópico de homogeneidade, é uma possível solução para o problema observado na sinterização do sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$.

O método de homogeneização deve preservar a morfologia original das partículas de TCAU, a qual confere ao UO_2 produzido a desejável boa escoabilidade que permite a compactação direta. A utilização do método de coagem, seja a úmido ou a seco, apesar de resultar em boas densidades após a sinterização (nível microscópico de homogeneidade), não é tecnologicamente interessante por destruir a morfologia original do pó de UO_2 , o que implica na necessária incorporação da etapa de granulação.

O processo de coprecipitação via TCAU, que na verdade é uma precipitação simultânea, permite a obtenção do nível microscópico de

homogeneidade na distribuição de Gd_2O_3 no pó misto $UO_2-Gd_2O_3$, o que resulta num nível de densificação suficiente durante a sinterização [7,8]. Contudo, a desvantagem da incorporação do gadolínio na etapa da precipitação é a contaminação do reator, exigindo equipamentos exclusivos. Como o combustível $UO_2-Gd_2O_3$ é sempre utilizado em conjunto com o combustível padrão de UO_2 , toda a instalação de precipitação deve ser necessariamente duplicada. Para evitar a duplicação da instalação, uma alternativa seria a incorporação do gadolínio, na forma de óxido, à suspensão de TCAU antes da filtração. Dessa forma seria realizada uma homogeneização em meio líquido, muito mais eficiente por permitir a desaglomeração do Gd_2O_3 , dispersando-se as partículas individuais nos cristais de TCAU. Neste caso, após a precipitação do TCAU no reator tradicional, a suspensão seria bombeada para um tanque de homogeneização e, a partir daí, para um filtro especial, diferente do utilizado no processo de produção do combustível UO_2 padrão. Nesse caso seriam necessárias apenas a duplicação do sistema de filtração e a instalação de um tanque de homogeneização adicional.

Essa solução foi tentada no presente trabalho, em escala de laboratório. Contudo, os resultados obtidos não mostraram ser satisfatórios, uma vez que foi observada uma forte tendência à segregação do Gd_2O_3 na suspensão, assim como uma também acentuada tendência à aglomeração durante a filtração. É necessária a execução de um programa de pesquisa com o objetivo específico de encontrar meios que garantam uma boa homogeneidade na suspensão e filtração, possivelmente por meio da utilização de algum tipo de dispersante.

Os métodos de síntese de Gd_2O_3 mais comuns são baseados na decomposição térmica de carbonatos e hidróxidos. A partir desses métodos, o mínimo tamanho de partícula obtido é limitado pela sensível tendência à aglomeração durante a decomposição térmica. Contudo, Mazdiyani e Brown [15] desenvolveram uma técnica de calcinação dinâmica que previne a agregação durante a decomposição térmica, o que possibilitou a obtenção partículas finas de Gd_2O_3 , ao redor de 28 nm. Além disto, como novas aplicações do Gd_2O_3 têm sido recentemente investigadas, principal-

mente como aditivos e dopantes, novos métodos para a sua preparação também têm sido investigados. Pó de Gd_2O_3 ultrafino tem sido obtido por meio de síntese mecânico-química, resultando em partículas de 0,1 μm [16,17]. A utilização de pós de Gd_2O_3 ultrafinos que exibem baixa tendência à aglomeração, adotando-se a técnica de homogeneização na suspensão de TCAU, ou mesmo a técnica de mistura mecânica a seco dos pós, provavelmente conduziria a um bom resultado, minimizando-se os efeitos do mecanismo demonstrado neste trabalho por meio da diminuição do diâmetro dos poros formados devido ao efeito Kirkendall.

CONCLUSÕES

Foi observado experimentalmente que o aumento da taxa de aquecimento no ciclo de sinterização e a diminuição da atividade do pó de UO_2 exercem uma influência positiva no processo de densificação. Esse comportamento está em acordo com o mecanismo de formação de poros estáveis, proposto e demonstrado em trabalhos prévios, válido no caso do método de mistura mecânica a seco para a incorporação de Gd_2O_3 . Essas observações direcionam possíveis ações de ajuste nos procedimentos de fabricação para minimização dos efeitos do mecanismo e, portanto, para otimização da densidade final das pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ sinterizadas, a saber:

- a) utilização da taxa de aquecimento no ciclo de sinterização a mais alta aplicável tecnologicamente, a ser definida com base na microestrutura resultante da pastilha sinterizada. É recomendada uma taxa de aquecimento superior a 30°C/minuto;
- b) utilização de um pó de UO_2 com atividade ajustada de tal forma que o início da densificação seja retardado sem comprometer a densificação nos estágios finais do processo de sinterização, mantendo-se uma reserva de atividade para a sinterização em altas temperaturas. A superfície específica pode ser controlada por meio do ajuste das condições de redução do pó de TCAU precursor. A superfície específica ideal não foi precisamente determinada neste trabalho, mas deve estar situada na faixa entre 4 m²/g e 5 m²/g;

- c) aumento da temperatura de sinterização para 1750°C, a qual é a temperatura de sinterização usualmente adotada no processo de fabricação do combustível UO_2 a partir da tecnologia do TCAU;
- d) aumento do tempo de sinterização para maximização da densificação na etapa isotérmica da sinterização, utilizando-se ao máximo a reserva de atividade mencionada no item b.

Provavelmente, uma combinação dos ajustes nos parâmetros de sinterização e do ajuste na atividade do pó de UO_2 irá resultar na obtenção de pastilhas UO_2 - Gd_2O_3 com a mínima densidade requerida pela especificação. Contudo, um trabalho complementar com esse objetivo específico ainda deve ser realizado.

Finalmente, sabendo-se a causa primária responsável pelo mau comportamento da sinterização do sistema UO_2 - Gd_2O_3 é uma homogeneidade insuficiente na distribuição de Gd_2O_3 no pó de UO_2 , o que viabiliza a ocorrência do efeito Kirkendall, pode-se também concluir que o desenvolvimento de técnicas alternativas de homogeneização, em conjunto com a utilização de pó de Gd_2O_3 com características especiais, provavelmente permitiriam a obtenção de pastilhas UO_2 - Gd_2O_3 com a densidade mínima especificada. Porém, um trabalho específico nessa área ainda deve ser conduzido.

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] M. DURAZZO, H. G. RIELLA, E. U. C. FRAJNDLICH, R. M. LEAL NETO. O Mecanismo de bloqueio da sinterização no sistema UO_2 - Gd_2O_3 . Parte1: A hipótese da barreira de difusão. A ser publicado.
- [6] M. DURAZZO, H. G. RIELLA, E. U. C. FRAJNDLICH, R. M. LEAL NETO. O Mecanismo de bloqueio da sinterização no sistema UO_2 - Gd_2O_3 . Parte2: A ocorrência do efeito Kirkendall. A ser publicado.
- [7] M. DURAZZO, H. G. RIELLA. Key Eng. Mat.189-191 (2001), p. 60.
- [8] H. G. RIELLA, M. DURAZZO, M. HIRATA, R. A. NOGUEIRA, J. Nucl. Mater. 178 (1991), p. 204.
- [9] 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.
- [10] S. M. HO AND K. C. RADFORD, Nuclear Technology 73 (1973), p. 350.
- [11] S. FUKUSHIMA, T. OHMICHII, A. MAEDA AND H. WATANABE, J. Nucl. Mater. 105 (1982), p. 201.
- [12] K. UNE AND M. OGUMA, J. Nucl. Mater. 131 (1985), p. 88.
- [13] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Characteristics and use of uranium-gadolinium fuels. *Relatório IAEA-TECDOC-844*. Vienna, Austria: IAEA, 1995.
- [14] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Guidebook on quality control of mixed oxides and gadolinium bearing fuels for light water reactors. *Relatório IAEA-TECDOC-584*. Vienna, Austria: IAEA, 1991.
- [15] MAZDIYASNI, K. S.; BROWN, L. M. J. Am. Ceram. Soc., v. 54, n. 10, p. 479-483, 1971.
- [16] TSUZUKI, T.; HARRISON, W. T. A.; McCORMICK, P. G. Journal of Alloys and Compounds, v. 281, p. 146-151, 1998.
- [17] TSUZUKI, T.; PIRault, E.; McCORMICK, P. G. Nanostructured Materials, v. 11, n. 1, p. 125-131, 1999.