

CARACTERIZAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS NUCLEAR "EX-GEL."

SINTERING CHARACTERIZATION OF EX-GEL NUCLEAR CERAMIC MATERIALS

Wilmar Barbosa Ferraz
Sérgio Carneiro dos Reis
Ana Maria Matildes dos Santos
Fernando Soares Lameiras

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN
Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN
Rua Prof. Mário Werneck s/nº - Cidade Universitária Pampulha
Caixa Postal 1941 - CEP 30161-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

ABSTRACT

The development and characterization at the CDTN/CNEN of ex-gel nuclear ceramic fuels as $(Th,5\%U)O_2$, UO_2 have been provided a data set through which it has been possible to study the influence of microspheres characteristics on the sintering behavior of these fuels.

A good correlation is found between the specific surface and apparent density of calcined/reduced microspheres with pellet densification. The relation between the green densities and microsphere characteristics is near a constant in the respective compactation pressing.

It was verified a great difference on the sintering behavior of $(Th,5\%U)O_2$ and UO_2 . It seems that this difference can be explained in terms of the reactivity of hiperstoichiometric UO_2 .

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis utilizados em reatores a água leve pressurizada (tipo PWR) são pastilhas cilíndricas de óxidos simples ou mistos de materiais nucleares. A reprodutibilidade na fabricação do combustível é de fundamental importância para o seu desempenho no reator. A qualidade da pastilha combustível sinterizada é bem estabelecida em termos de densidade e microestrutura [1,2,3]. Os resultados alcançados desta densidade e microestrutura são essencialmente função das características dos pós ou microesferas cerâmicos obtidos dos materiais nucleares. Portanto, de modo a prever o comportamento do combustível durante a sinterização é importante conhecer as propriedades destes materiais.

Este trabalho teve como objetivo levantar, analisar os dados de caracterização dos combustíveis cerâmicos nucleares ex-gel de $(Th,5\%U)O_2$ e UO_2 disponíveis no acervo do CDTN/CNEN e estudar a influência das características superfície específica e densidade aparente das microesferas ex-gel no comportamento de prensagem e sinterização destes combustíveis. Este estudo revelou uma grande diferença de comportamento na densificação entre o $(Th,5\%U)O_2$ e o UO_2 .



As pesquisas realizadas na área de combustível cerâmico nuclear ex-gel estão fundamentadas principalmente no contexto do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento sobre a Utilização do Tório em PWRs [3] e em seu desenvolvimento, participaram também os seguintes membros da equipe da Supervisão de Combustível Nuclear do CDTN: Armindo Santos, Gino de Assis, Ricardo A.N. Ferreira, Odair Miranda e Ivan D. Braga.

2. EXPERIÊNCIA

Os combustíveis cerâmicos de $(Th,5\%U)O_2$ e UO_2 foram desenvolvidos empregando-se a tecnologia sol-gel no processamento das microesferas para a fabricação de pastilhas combustíveis [3,4,5]. As principais etapas do desenvolvimento do combustível são: - produção de microesferas gel; tratamento térmico das microesferas gel; caracterização das microesferas tratadas termicamente; prensagem das microesferas e sinterização das pastilhas a verde. A seguir serão descritas cada uma destas etapas.

2.1 Produção das Microesferas Gel

As microesferas gel foram fabricadas a partir de soluções de alimentação cujas composições, em termos de teor de metal pesado, foram mantidas constantes em 200 g/l enquanto os teores de álcool polivinílico (PVA), etanol, uréia, NH_4NO_3 e fuligem foram variados. As soluções foram precipitadas em um meio amoniacal através de um bocal dosador para imprimir ao material precipitado o formato de pequenas esferas.

2.2 Tratamento Térmico das Microesferas Gel

As microesferas gel foram secas a $\approx 200^\circ C$, durante cerca de 15 horas. As microesferas secas de $(Th,5\%U)O_2$ foram calcinadas ao ar, na faixa de temperatura de $850^\circ - 1000^\circ C$ durante cerca de 3 horas, em bandejas de alumina. As de UO_2 foram calcinadas ao ar a $900^\circ C$ durante cerca de 3 horas, também em bandeja de alumina, e reduzidas a $600^\circ C$ durante cerca de 4 horas, em câmara rotativa, sob fluxo de hidrogênio.

2.3 Caracterização das Microesferas Tratadas Termicamente

As medidas de densidade aparente das microesferas foram feitas em uma pipeta graduada de diâmetro interno de 3,0 mm, sendo que o fator de empacotamento das microesferas é de 0,63. Este fator foi calculado correlacionando-se os valores das densidades aparentes com os das densidades das microesferas, medidas com porosímetro de mercúrio.

As medidas de superfície específica foram realizadas através da adsorção de nitrogênio conforme descrito na referência [6].

2.4 Prensagem e Sinterização

As microesferas de $(Th,5\%U)O_2$ e de UO_2 tratadas termicamente foram prensadas uniaxialmente com pressão variando na faixa de 20 - 50 kN/cm². A prensa utilizada foi uma prensa hidráulica de dupla ação com capacidade de 10 toneladas. As pastilhas a verde foram sinterizadas nas mesmas condições para os dois tipos de materiais em



questão. As condições de sinterização foram: temperatura - 1700°C; tempo - 2 horas; atmosfera - hidrogênio comercial; taxa de aquecimento - 10°C/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram as densidades das pastilhas a verde e sinterizada em função da superfície específica e densidade aparente para pressões de compactação de 20,0; 30,0; e 50,0 kN/cm².

Observa-se nessas figuras que a densidade da pastilha a verde é praticamente constante em ambos materiais e que esta aumenta discretamente, mas de maneira significativa, à medida em que se aumenta a pressão de compactação. Pode-se notar que a densidade a verde é praticamente igual em ambos os materiais, na respectiva pressão de compactação.

Verifica-se também que, diferentemente do observado para pastilhas a verde, o comportamento na sinterização das pastilhas de (Th,5%U)O₂ e de UO₂ é significativamente diferente. Na sinterização das pastilhas de (Th,5%U)O₂ à medida em que se aumenta a pressão de compactação aumenta-se a densidade das pastilhas sinterizadas. Verifica-se que o ganho de densidade para cada pressão de compactação é praticamente o mesmo ou seja, o índice de densificação das pastilhas sinterizadas em relação às pastilhas a verde é praticamente constante na faixa de pressão de compactação empregada.

Na sinterização das pastilhas de UO₂, exceto para os materiais com superfície específica extremamente baixa ($\leq 2\text{m}^2/\text{g}$), a densidade das pastilhas sinterizadas são muito elevadas ($\geq 97\%$ D.T. - DT=Densidade teórica) e, praticamente independem da pressão de compactação mesmo para pressões tão baixas quanto 20,0 kN/cm².

Observando-se a Figura 3 vê-se que as microesferas de (Th,5%U)O₂ localizam-se em uma região bem diferente das microesferas de UO₂ e que, ocorre um forte espalhamento dos pontos devido às condições de fabricação das microesferas. Já o mesmo não se observa nas microesferas de UO₂ ou seja, suas propriedades se correlacionam de uma maneira bem diferente das de (Th,5%U)O₂. Verifica-se então que as alterações nas características do material de UO₂ são bastante limitadas, dificultando o ajuste para a fabricação de pastilhas com determinadas propriedades.

Isto pode ser mostrado pela seguinte constatação. As características físicas das pastilhas sinterizadas para utilização nos reatores do tipo PWRs são especificadas com densidade de cerca de 95% D.T. e microestrutura com tamanho de porosidade média na faixa de 3-5µm. As pastilhas sinterizadas de (Th,5%U)O₂ alcançam estas especificações quando fabricadas com microesferas com características de superfície específica na faixa aproximada de 5-10 m²/g e densidade aparente na faixa aproximada de 20-30% DT. Por outro lado as pastilhas de UO₂ com densidade $\leq 95\%$ D.T. apresentam microestruturas de poros heterogêneas enquanto que a homogeneidade só é alcançada em pastilhas com alta densidade ($\geq 97\%$ D.T.).

É bem conhecido da literatura que, para materiais nucleares com estrutura do tipo fluorita, o coeficiente de difusão catiônica aumenta à medida em que se aumenta a hiperestequiometria [7,8]. Sabe-se também, que a tecnologia sol-gel favorece a sinterabilidade dos materiais [9]. Assim, a diferença de comportamento na sinterização observada entre o UO₂ e (Th,5%U)O₂ parece ser explicada pela hiperestequiometria do UO₂ uma vez que o (Th,5%U)O₂ não apresenta desvio estequiométrico acentuado.



4. CONCLUSÃO

As pastilhas combustíveis cerâmicas de $(Th,5\%U)O_2$ e UO_2 desenvolvidas pela tecnologia sol-gel mostraram diferentes comportamentos de densificação. A sinterabilidade destes dois tipos de materiais pode ser correlacionada com as propriedades das microesferas tratadas termicamente. Correlações foram observadas entre as densidades a verde e sinterizada em função da superfície específica e densidade aparente. Enquanto a densidade das pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ pode ser facilmente ajustada a 95% D.T., as pastilhas de UO_2 apresentam uma grande limitação no controle da sua densidade. Parece que a elevada densificação apresentada é devida a reatividade do UO_2 hiperestequiométrico.

5. REFERÊNCIAS

- [1] ASSMAN, H. Porengrößenverteilung zur Optimierung des Dimensionverhaltens von UO_2 Tabletten. Tagung: Charakterisierung und Qualitätskontrolle von Kernbrennstoffen, 13-15.6.78, Karlsruhe.
- [2] CARDOSO, P.E. et al. Caracterização de Materiais Cerâmicos - Alguns Métodos Empregados no Controle da Qualidade de Combustíveis Nucleares. Trabalho Apresentado 30º Congresso Brasileiro de Cerâmica, R.J., 20 a 23 de Abril de 1986.
- [3] PINHEIRO, R.B. et al. Program of Research and Development on the Thorium Utilization in PWRs. Final Report (1979 - 1988). Juel.-Spez.-ISSN 0343-7639 ISBN 3893360190, NUCLEBRAS/CDTN 600/88, NUKEM GmbH FUE-88003, SIEMENS UB KWU, U 692/88/080.
- [4] KADNER, M & BAIER, J. Production of Fuel Kernels for High Temperature Reactor Fuel Elements, Kerntechnik, 18 Jahrgang(10), 1976.
- [5] ZIMMER, E. et al. SGMP - An Advanced Method for Fabrication of UO_2 and Mox Fuel Pellets. Journal of Nuclear Materials, 152:169-177, 1988.
- [6] FERREIRA, R.A.N. et al. Desenvolvimento de um Equipamento para Medição de Superfície Específica. Trabalho apresentado 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, SC, 20 a 23 Maio de 1990.
- [7] MATZKE, HJ. Diffusion of Th and U in Thorium Dioxide. Journal de Physique Colloque, 37(12):C7-452-7, Déc. 1976 Supplément.
- [8] MATZKE, HJ. Diffusion Processes and Surface Effects in Non-stoichiometric Nuclear Fuel Oxides UO_{2+x} and $(U, Pu)O_{2+x}$. Journal of Nuclear Materials, 114 (2/3): 121-35, 1983.
- [9] HENCH, L.L.; ULRICH, D.R. (Eds). Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites; N.Y.: John Wiley & Sons, 1984



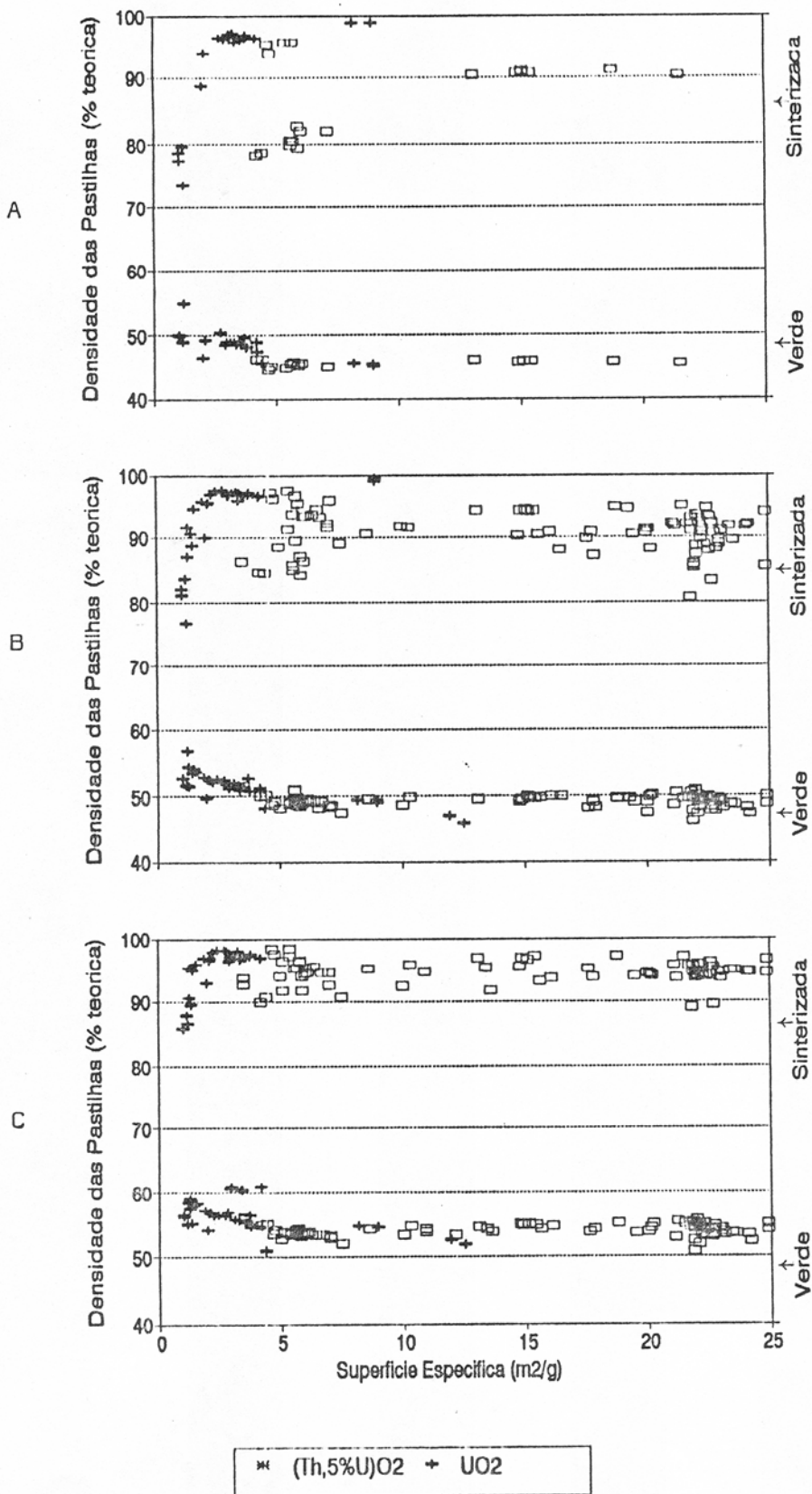


FIGURA 1 -Densidade das pastilhas a verde e sinterizadas em função da superfície específica das microesferas de $(Th,5\%U)O_2$ e de UO_2 . Pressão de compactação : A) 20kN/cm ; B) 30,0 kN/cm ; C) 50,0kN/cm .



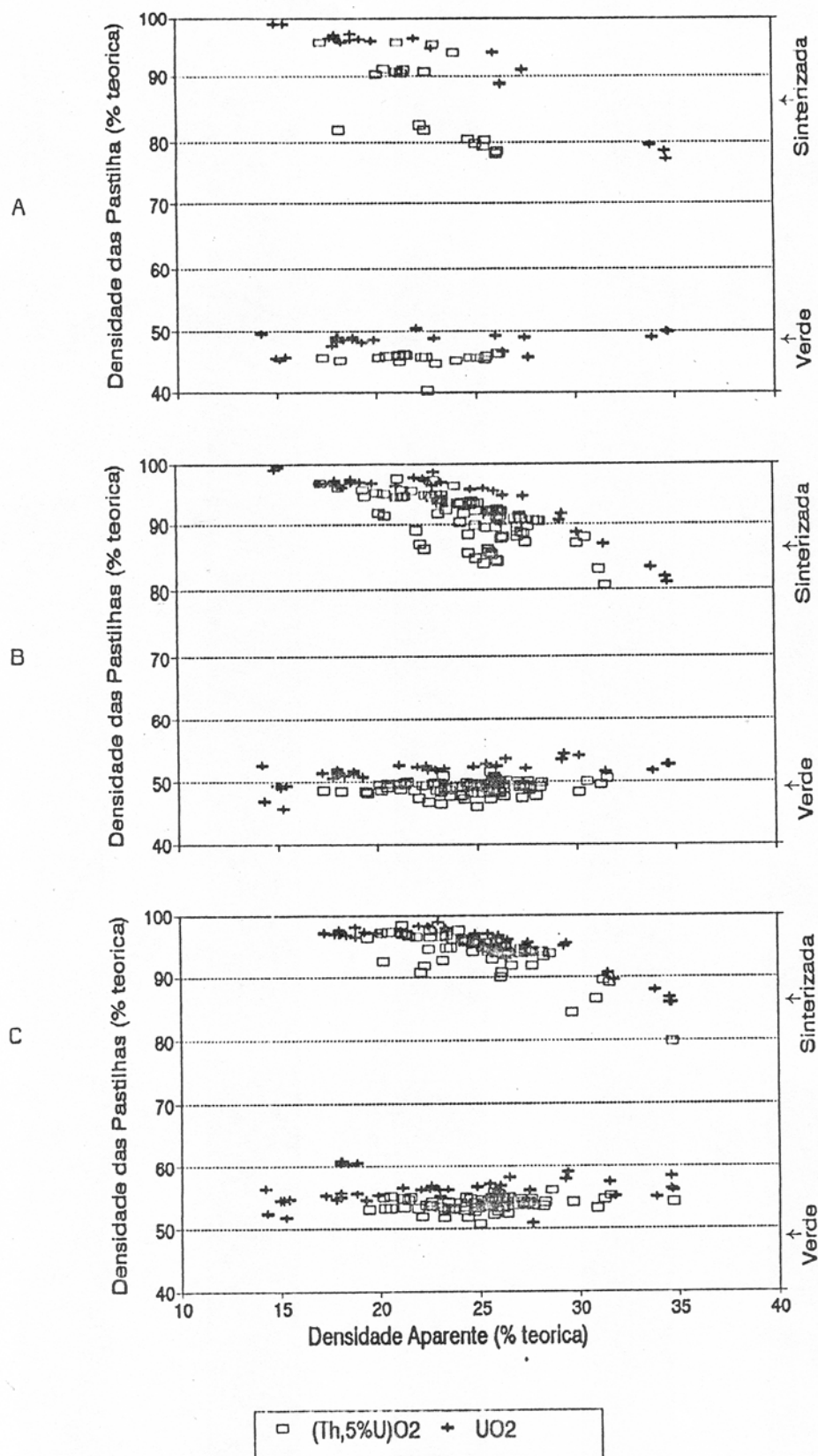


FIGURA 2 -Densidade das pastilhas a verde e sinterizadas em função da densidade aparente das microesferas de $(Th,5\%U)O_2$ e de UO_2 . Pressão de compactação : A) 20kN/cm ; B) 30,0 kN/cm ; C) 50,0kN/cm .

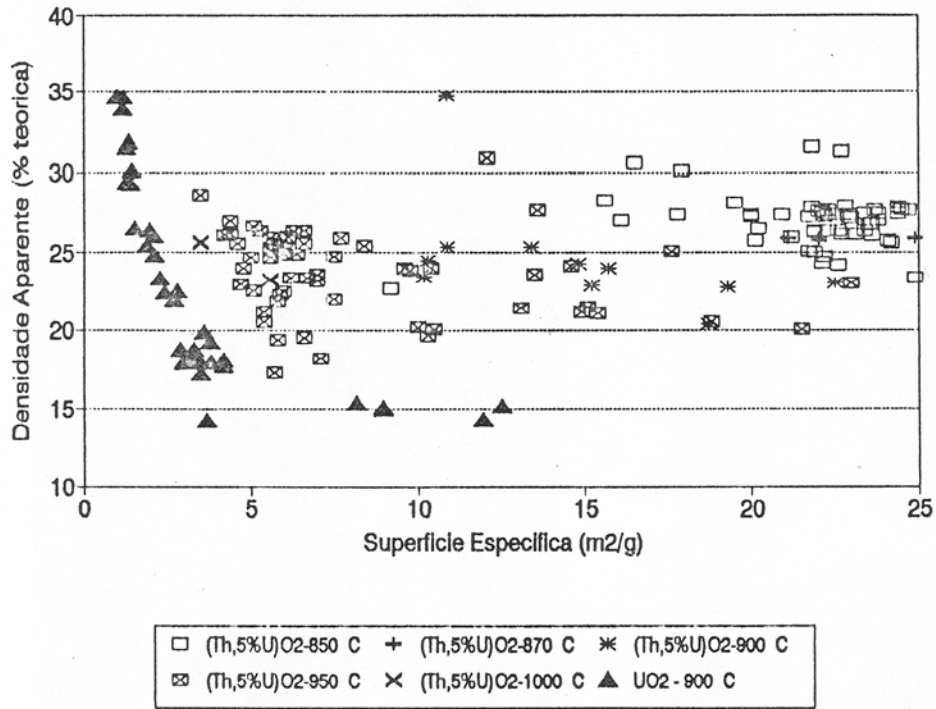


FIGURA 3 - Densidade aparente em função da superfície específica das microesferas de (Th,5%U)O₂ e de UO₂ tratadas termicamente.

