


DETR.PD-072/79

TITULO

EXPANSÃO TÉRMICA DE SOLUÇÕES SÓLIDAS DE (Th,U)O₂

NOTAS CORRELATAS DETR.PD 077/79 DETR.PD 098/80	OBJETIVO Desenvolver modelo para o cálculo da expansão térmica de soluções sólidas de (Th,U)O ₂ .															
LISTA DE DISTRIBUIÇÃO SUPED * (1) ASPC.PD * (1) DETR.PD (2) DIAAC.PD () DIECB.PD (1) DIFNU.PD * (1) DISCO.PD () DITES.PD () LABFRE.PD () LABTEH.PD () AUTOR (ES) (2) SEDOTE.PD (1) OUTROS DITCO.PD (1)	RESUMO E CONCLUSÕES Dando seqüência ao estudo das propriedades de combustíveis baseados em tória, propomos neste trabalho uma expressão geral para a expansão térmica de soluções sólidas de (Th,U)O ₂ contendo até 10% de UO ₂ . A expressão geral obtida nos fornece a expansão térmica em termos da composição e temperatura. Valores fornecidos por esta expressão comparados aos dados experimentais nos mostra a boa qualidade de ajuste da mesma. É feita, também, uma aplicação da expressão da expansão térmica obtida, determinando - se uma expressão da densidade em função da temperatura para o material ThO ₂ - 5%UO ₂ , que é um combustível de possível interesse para PWRs.															
* Apenas folha de rosto  mab	ÍNDICE <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:5%;">1.</td> <td style="width:85%;">Introdução</td> <td style="width:10%; text-align: right;">1/12</td> </tr> <tr> <td>2.</td> <td>Expressão Geral da Expansão Térmica</td> <td style="text-align: right;">2/12</td> </tr> <tr> <td>3.</td> <td>Aplicação</td> <td style="text-align: right;">5/12</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Referências</td> <td style="text-align: right;">6/12</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Figuras</td> <td style="text-align: right;">8/12</td> </tr> </table>	1.	Introdução	1/12	2.	Expressão Geral da Expansão Térmica	2/12	3.	Aplicação	5/12		Referências	6/12		Figuras	8/12
1.	Introdução	1/12														
2.	Expressão Geral da Expansão Térmica	2/12														
3.	Aplicação	5/12														
	Referências	6/12														
	Figuras	8/12														
Nº. CÓPIAS 10																

AUTOR (ES)	VISTO	DATA	APROVAÇÃO	VISTO	DATA
A.C.S.SABIONI	<i>Alsal</i>	03.07.80	CHEFE DO LAB. OU GRUPO		
M.S. DIAS	<i>M. Dias</i>	03.07.80	CHEFE DA DIVISÃO	<i>[Signature]</i>	03.07.80
			CHEFE DO DEPARTAMENTO	<i>[Signature]</i>	03.07.80
CLASSIFICAÇÃO			TAREFA:		
			11.21.03		

EXPANSÃO TÉRMICA DE SOLUÇÕES SÓLIDAS DE (Th,U)O₂

1. INTRODUÇÃO

Dando sequência ao estudo das propriedades de combustíveis baseados em tória, determinamos neste trabalho a expansão térmica de soluções sólidas de (Th,U)O₂ em função da temperatura e composição, para materiais não irradiados contendo até 10% de UO₂.

2. EXPRESSÃO GERAL DA EXPANSÃO TÉRMICA

A expansão térmica linear pode ser definida pela seguinte equação:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \alpha \Delta t \quad (1),$$

onde:

Δa : variação da constante da rede entre uma temperatura t e a de referência t_0 ;

a_0 : constante da rede à temperatura de referência t_0 ;

α : coeficiente de expansão térmica linear médio;

$$\Delta t = t - t_0 \quad (^\circ\text{C})$$

Para expressarmos o segundo membro de (1) em termos de composição do material e temperatura faremos as seguintes considerações abaixo.

Consideremos:

a : constante da rede da solução sólida de (Th,U)O₂;

a_1 : constante da rede do UO₂;

a_2 : constante da rede do ThO₂

0 706

Assim, de acordo com a lei de Vegard [1] vem:

$$a = a_2 + y (a_1 - a_2) \quad (2), \text{ onde } y \text{ é a fração molar de } \text{UO}_2$$

Da observação de resultados experimentais podemos escrever que:

$$a_1 = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 \quad (3), \text{ e}$$

$a_2 = B_0 + B_1 t + B_2 t^2$ (4), expressões estas que nos fornecem as constantes das redes de UO_2 e ThO_2 , respectivamente, em função da temperatura.

De (2), (3) e (4) vem:

$$a = B_0 + B_1 t + B_2 t^2 + y [(b_0 - B_0) + (b_1 - B_1)t + (b_2 - B_2)t^2] \quad (5),$$

que nos fornece a constante da rede da solução sólida em função da temperatura e composição do material.

Fazendo-se:

$$b_0 - B_0 = A_0$$

$$b_1 - B_1 = A_1$$

$$b_2 - B_2 = A_2, \text{ de (5) vem:}$$

$$\Delta a = B_1 (t - t_0) + B_2 (t^2 - t_0^2) + y [A_1 (t - t_0) + A_2 (t^2 - t_0^2)] \quad (6), \text{ e}$$

$$a_0 = B_0 + B_1 t_0 + B_2 t_0^2 + y [A_0 + A_1 t_0 + A_2 t_0^2] \quad (7)$$

Portanto, dividindo-se a equação (6) pela equação (7), obtemos a forma geral da variação da expansão térmica linear com a composição e temperatura.

Passaremos a denominar a expansão térmica linear a partir de agora de $\Delta L/L_0$ e conforme foi dito anteriormente temos:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{B_1(t - t_0) + B_2(t^2 - t_0^2) + y \left[A_1(t - t_0) + A_2(t^2 - t_0^2) \right]}{B_0 + B_1 t_0 + B_2 t_0^2 + y \left[A_0 + A_1 t_0 + A_2 t_0^2 \right]} \quad (8)$$

onde: A_0 , A_1 , A_2 , B_0 , B_1 e B_2 são parâmetros a determinar.

Estes parâmetros foram determinados, empiricamente, por ajuste de (8) aos dados experimentais através do Programa GMAR [2].

As amostras utilizadas se distribuem do seguinte modo quanto à composição:

MATERIAL	Nº DE AMOSTRAS	REFERÊNCIAS
ThO ₂	8	[3,4,5,6,7]
ThO ₂ - 2,5%UO ₂	1	[8]
ThO ₂ - 9 %UO ₂	1	[9]
ThO ₂ -10 %UO ₂	2	[8,9]

No ajuste consideramos todos os dados da expansão térmica linear, fornecidos pela literatura disponível, em termos de $\Delta a/a_0$ (medidas fornecidas pela difração de raios X) ou $\Delta l/l$ (medidas macroscópicas da expansão) em função da temperatura. A seguir impusemos aos dados satisfazer a equação (8), de modo a se obter para a mesma uma expressão final capaz de fornecer valores representativos para a expansão térmica linear de materiais baseados em tória.

Com tal procedimento obtivemos para os parâmetros os seguintes valores:

$$\begin{aligned} A_0 &= - 21,1 & B_1 &= 2,45 \times 10^{-5} \\ A_1 &= - 1,59 \times 10^{-4} & B_2 &= 3,97 \times 10^{-9} \\ A_2 &= - 3,17 \times 10^{-8} \\ B_0 &= 3,03 \end{aligned}$$

0 707

Assim, tomando-se como temperatura de referência $t_0 = 20^\circ\text{C}$, a equação (8) se reduz a:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(t-20)(2,45 \times 10^{-5} - 1,59 \times 10^{-4}y) + (t^2-20^2)(3,97 \times 10^{-9} - 3,17 \times 10^{-8}y)}{3,08 - 21,4y} \quad (9)$$

com o desvio padrão $\sigma = 3,76 \times 10^{-4} \text{ cm/cm}$.

As figuras (1), (2), (3) e (4) mostram a boa qualidade de ajuste da expressão (9) aos dados experimentais, para composições de 0; 2,5; 9 e 10% de UO_2 .

3. APLICAÇÃO

Faremos uma aplicação da expressão (9), determinando a expressão geral da densidade em função da temperatura para o material $\text{ThO}_2 - 5\% \text{UO}_2$, que é um combustível de possível interesse para PWRs.

Consideremos:

ρ_0 : densidade à temperatura de referência (20°C);

ρ : densidade a uma temperatura t ;

γ : coeficiente de expansão térmica volumétrica médio;

α : coeficiente de expansão térmica linear médio;

Temos que:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \gamma \Delta t} \quad (10)$$

Para materiais isotrópicos, o coeficiente de expansão térmica volumétrica médio (γ), sobre uma faixa limitada de temperatura, é relacionado ao coeficiente de expansão térmica linear α por [10]:

$$\gamma = 3\alpha + 3\alpha^2 \Delta t + \alpha^3 (\Delta t)^2 \quad (11)$$

Conforme (1) temos:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta t} \quad (12)$$

De (11) e (12) vem:

$$1 + \gamma \Delta t = 1 + 3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) + 3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^3 \quad (13)$$

Logo, de (10) e (13) vem:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + 3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) + 3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^3} \quad (14), \text{ onde}$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = (t-20) \cdot 8,23 \times 10^{-6} + (t^2-20^2) \cdot 1,19 \times 10^{-9}$$

Considerando-se um material, por exemplo, com 93% DT, o valor de ρ_0 calculado conforme [1] e corrigido para a percentagem de densidade teórica acima é 9,35g/cm³.

Nestas condições a curva correspondente à equação (14) é mostrada na Figura (5) comparativamente aos dados de um material análogo fornecidos por [11].

REFERÊNCIAS

- [1] SABIONI, A.C.S. Estudo das Propriedades Materiais do ThO₂ e Soluções Sólidas de ThO₂-UO₂. NUCLEBRÁS/CDTN, Belo Horizonte, 28.09.79. (Nota Técnica DETR.PD 077/79).
- [2] FELDER, R.M. A rotina GMAR é uma versão modificada, por FELDER, do programa NONLS2 escrito por G.W.Weatley da Union Carbide Corporation, Oak Ridge, Tennessee. Esta versão modificada foi posteriormente alterada por outros autores, sendo usada aquela disponível no DICOT.PD/CDTN.

- [3] SHAFFER, P.T.B - OXIDES. In: PLENUM PRESS HAND-BOOKS OF HIGH - TEMPERATURE MATERIALS N° 1. New York, PLENUM PRESS, c 1963, P. 308-387.
- [4] HIRATA, K. e al. High Temperature Thermal Expansion of ThO_2 , MgO e Y_2O_3 by X - ray Diffraction. In: Journal of Mat. Science, 12: 838-839, 1977. LETTERS.
- [5] WHITEMORE O.J. & AULT, N.N. Thermal Expansion of Various Ceramic Materials to 1500°C . In: Journal of the American Ceramic Society, 39 (12): 443-444.
- [6] KEMPTER, C.P. & ELLIOT, R.O. Thermal Expansion of $\langle \text{UN} \rangle$, $\langle \text{UO}_2 \rangle$, $\langle \text{ThO}_2 \cdot \text{UO}_2 \rangle$ and $\langle \text{ThO}_2 \rangle$. The Journal of Chemical Physics, 30 (6): 1524-1526, Jun, 1959.
- [7] OHNYSTY, B. & ROSE, F.K. Thermal Expansion Measurements on Thoria and Hafnia to 4500°F . In: Journal of the American Ceramic Society, 47 (8): 398-400, August, 1964.
- [8] WEISSERT, L.R. & SCHILEO, G. Fabrication of Thorium fuel Elements. Published by American Nuclear Society, 1968.P.33
- [9] PETERSON, S. & CURTIS, C.E. Thorium Ceramics Data Manual. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1970. (ORNL - 4503, Vol. 1).
- [10] KINGERY, W.D. et al. Properties of Ceramics, Chapter IV. In: INTRODUCTION TO CERAMICS, 2d ed. John Wiley & Sons, New York, 1976. Pág. 593
- [11] BERMAN, R.M. et al. Thermal Conductivity of Polycrystalline Thoria and Thoria - Urania Solid Solutions, USA, 1972 (WAPD-TM-908).

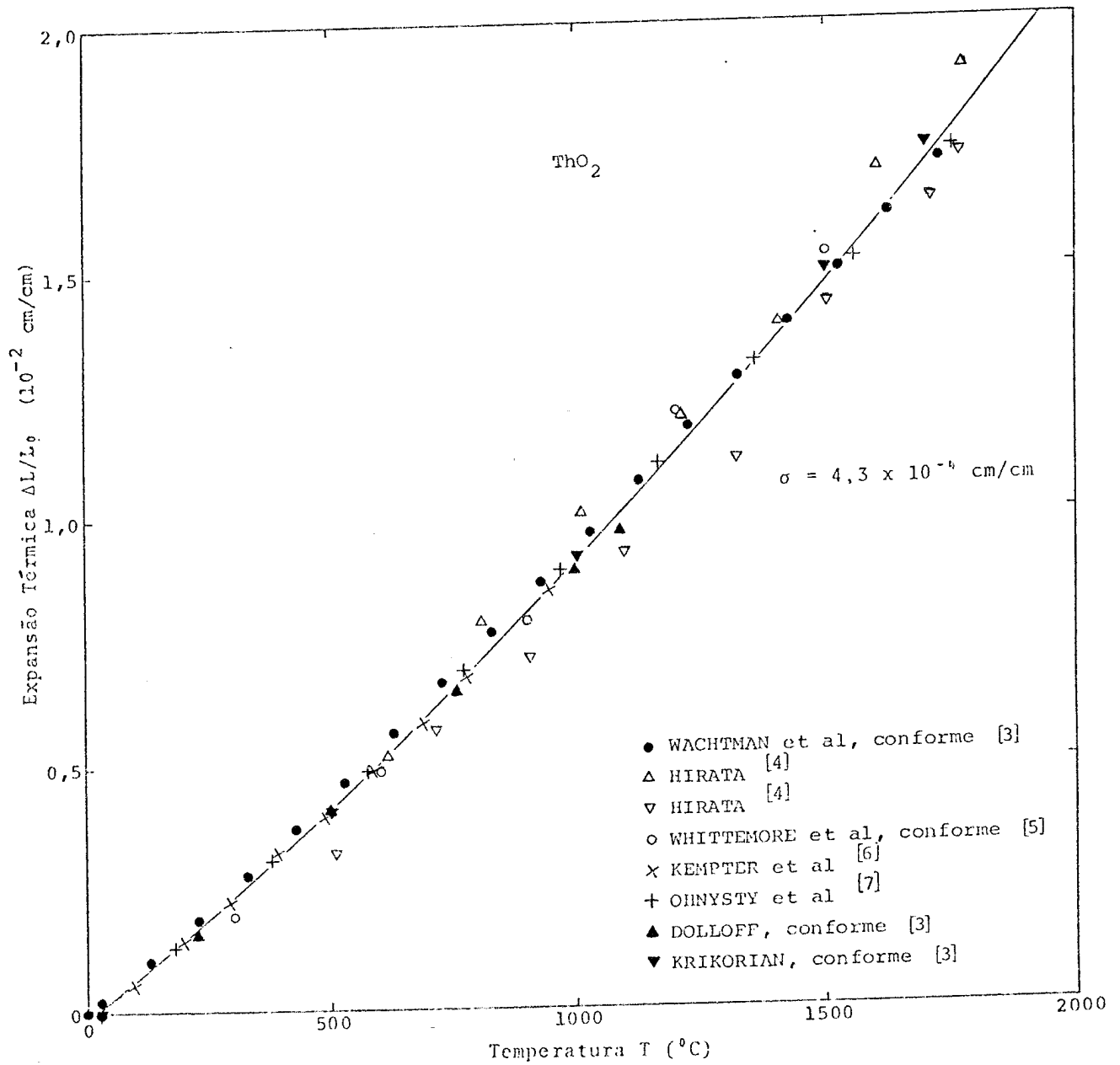


FIGURA 1: Comparação entre o ajuste obtido e os resultados experimentais do ThO₂.

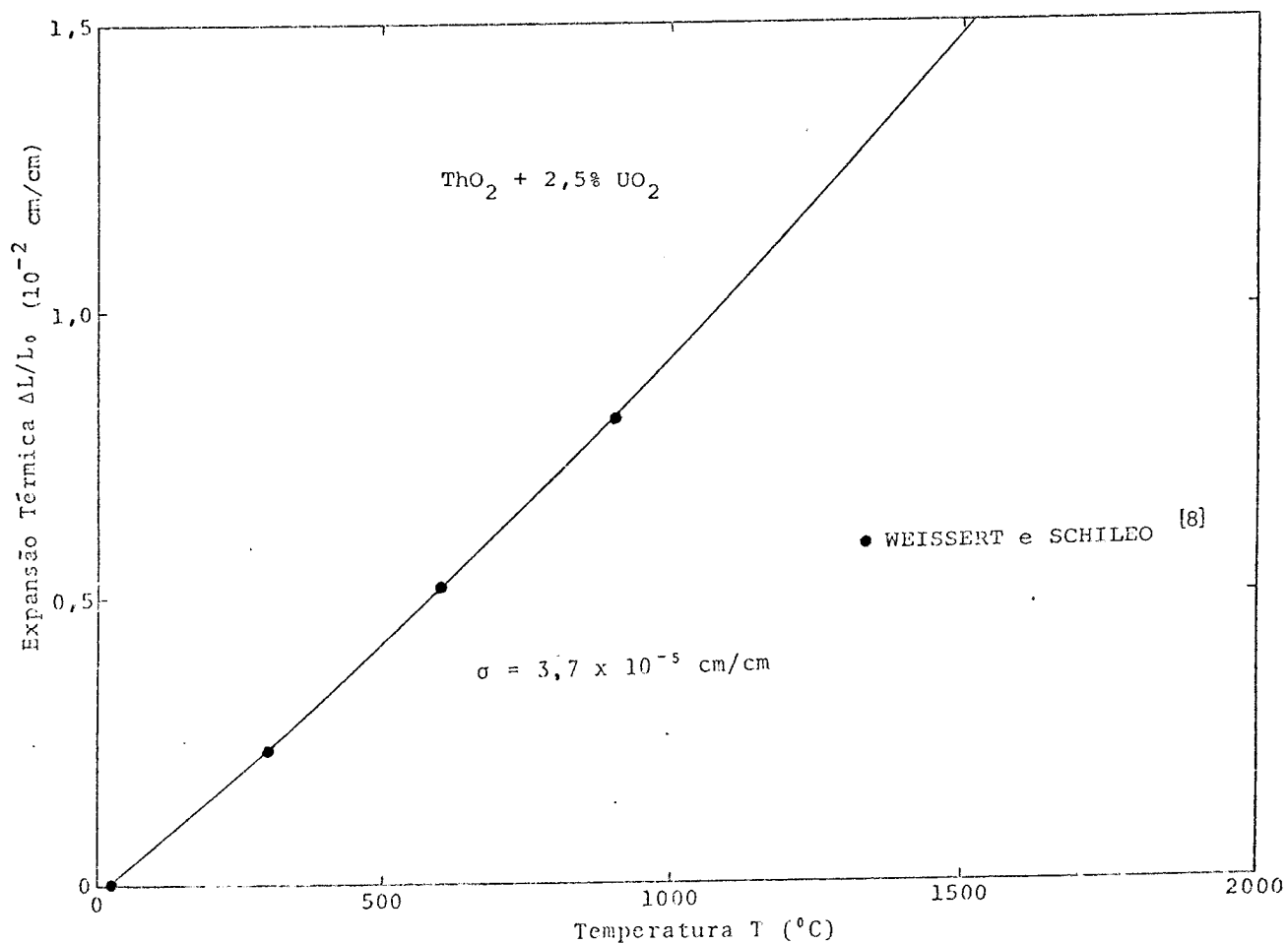


FIGURA 2: Comparação entre o ajuste obtido e os resultados experimentais do $\text{ThO}_2 + 2,5\% \text{UO}_2$.

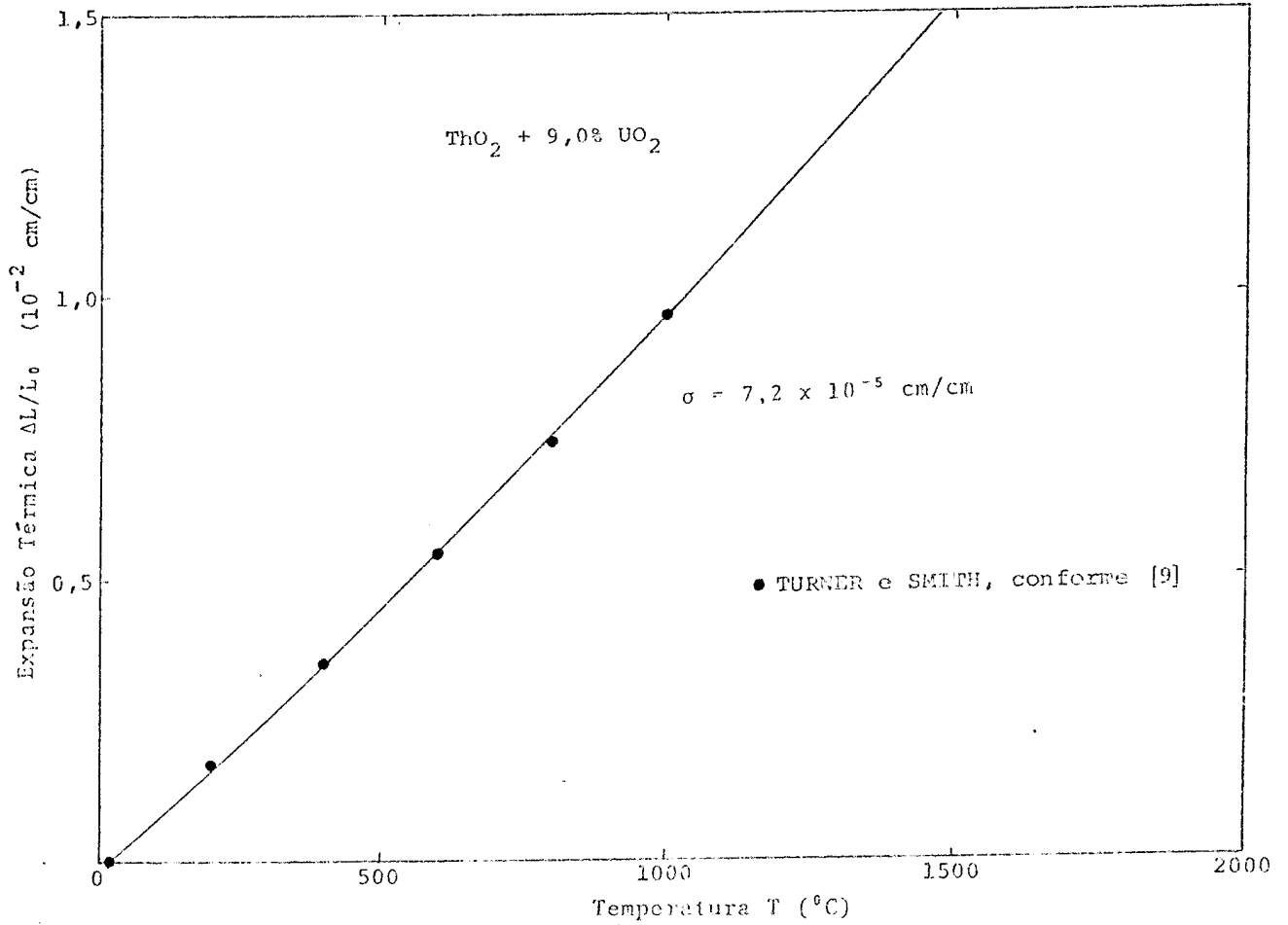


FIGURA 3: Comparação entre o ajuste obtido e os resultados experimentais do $\text{ThO}_2 + 9,0\% \text{UO}_2$.

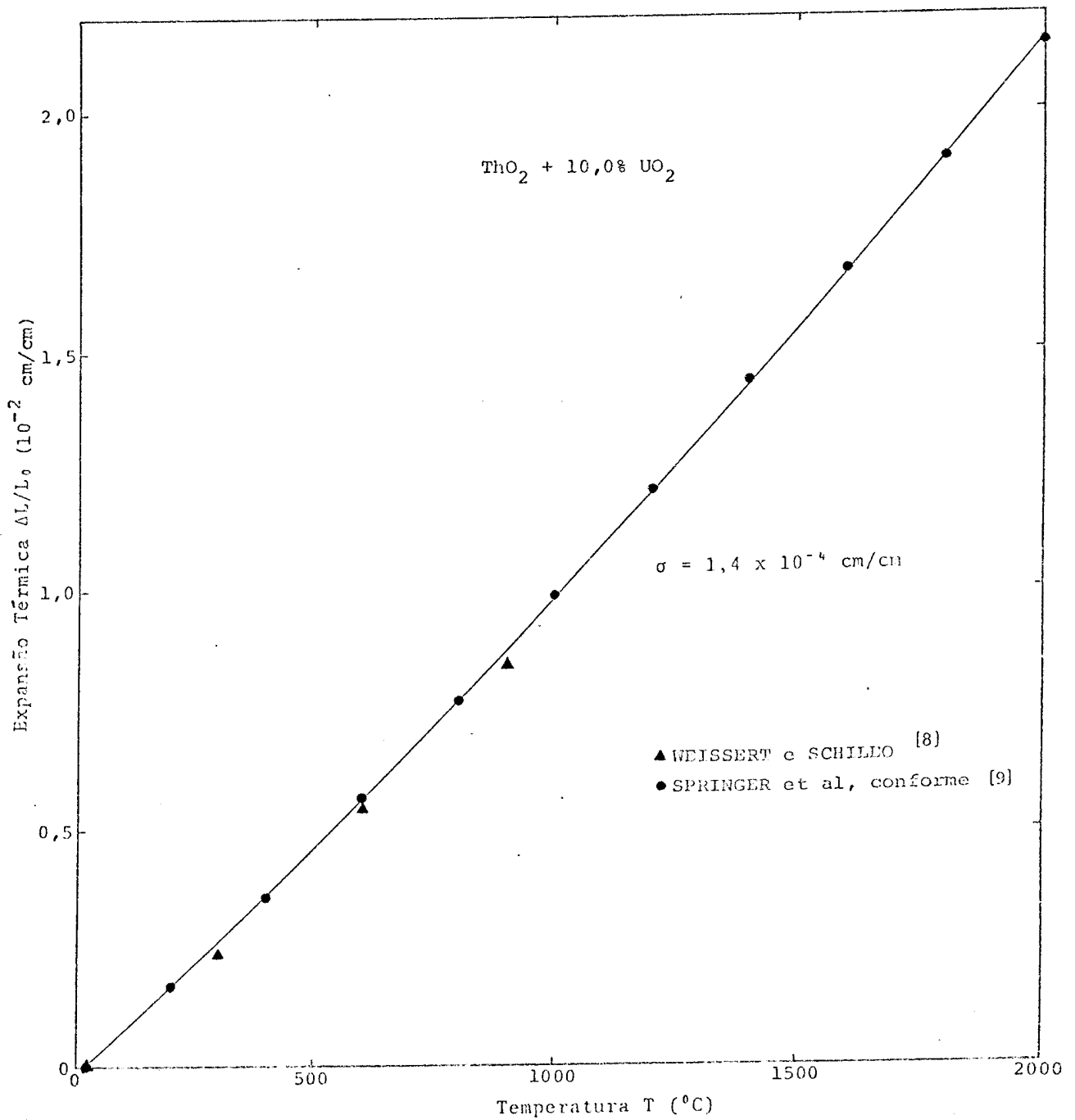


FIGURA 4: Comparação entre o ajuste obtido e os resultados experimentais do ThO₂ + 10,0% UO₂.

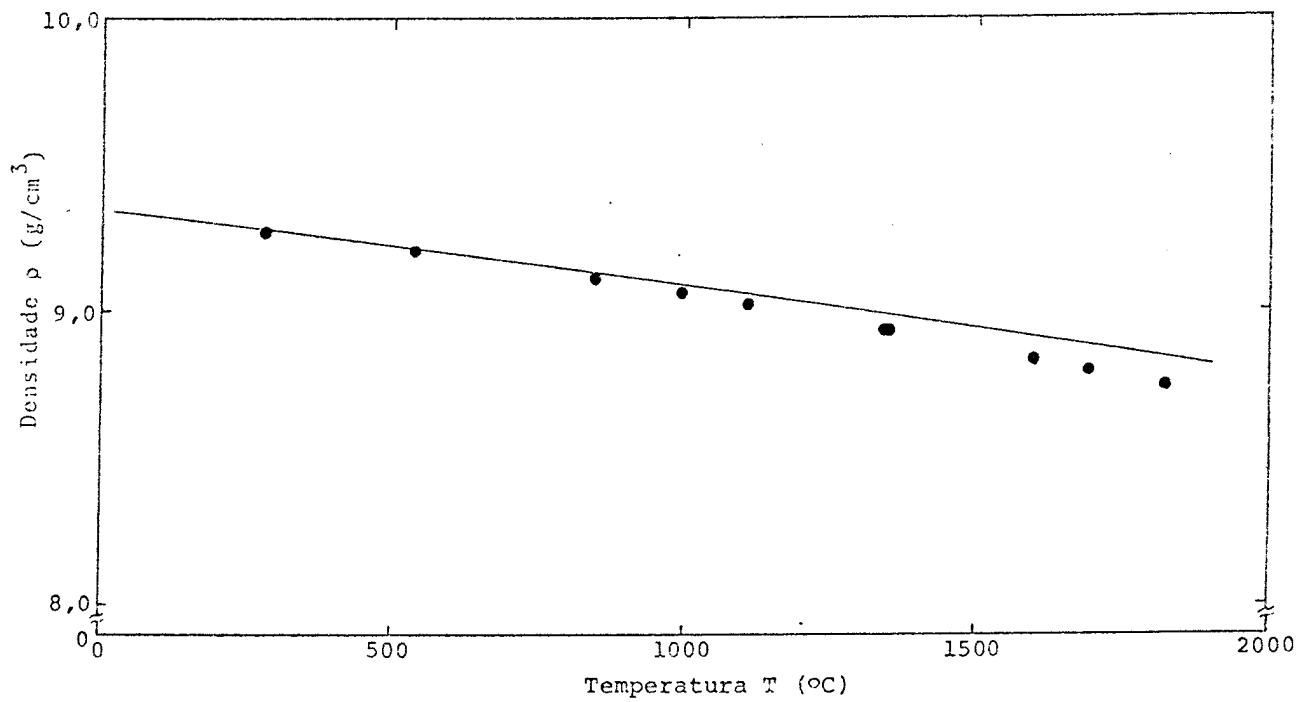


FIGURA 5: Comparação entre a densidade prevista (equação 14) e os resultados fornecidos por BERMAN ^[10] para o $\text{ThO}_2 + 5,03\% \text{UO}_2$, com 93% da densidade teórica.