

INVESTIGAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃOS EM PASTILHAS DE UO_2 ATRAVÉS DE SEMEAMENTO ISOESTRUTURAL CONJUGADO COM ADIÇÃO DE Al_2O_3 E SiO_2

Wilmar B. Ferraz, Gino de Assis, Ana Maria M. Santos
Comissão Nacional de Energia Nuclear/Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, CEP 30 161-970, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil
ferrazw@cdtn.br

RESUMO

Combustível cerâmico na forma de pastilhas de UO_2 com maiores tamanhos de grão são de grande interesse para aumentar o desempenho do combustível nuclear uma vez que grãos maiores possibilitam uma maior retenção dos gases de fissão. Isto afeta diretamente propriedades térmicas e mecânicas do combustível. Existem muitas técnicas para promover o crescimento de grãos do UO_2 durante a etapa de sinterização como alteração nas condições de sinterização, o semeamento isoestrutural, o uso de adição de dopantes para estimular a formação de fase líquida, etc. Neste trabalho são utilizadas e intercomparadas as técnicas de semeamento isoestrutural, adição de Al_2O_3 , adição de 0,04% Al_2O_3 e 0,06% SiO_2 , e semeamento isoestrutural associado à adição de alumina e sílica. Os grãos obtidos foram maiores do que os observados para UO_2 puro.

Palavras-chave: combustível nuclear, óxido de urânio, semeamento, tamanho de grão.

1. INTRODUÇÃO

No desenvolvimento e fabricação do combustível nuclear o controle da microestrutura são essenciais aos requisitos de qualidade do combustível pois as propriedades dos materiais dependem da microestrutura. Um importante elemento microestrutural que deve ser controlado é a estrutura de grãos, pois esta influencia

diretamente no desempenho do combustível durante a operação do reator, como na liberação de gases de fissão, na condutividade térmica, na interação mecânica combustível/revestimento, na pressão interna da vareta combustível, etc. Um maior tamanho de grão leva a uma maior retenção dos gases de fissão^(1,2).

Muitos esforços estão sendo realizados buscando-se aumentar o tamanho de grão de pastilhas de UO_2 . Sabe-se que o tamanho médio de grão pode ser modificado em pastilhas de UO_2 obtidas pela tecnologia do pó, alterando-se as condições de sinterização ou adicionando-se aditivos ao pó de UO_2 antes da etapa de prensagem^(3,4). Alguns compostos são investigados como aditivos para alterar o tamanho de grão no UO_2 tais como SiO_2 , TiO_2 , $AlOOH$, Nb_2O_5 , Al_2O_3 etc.^(4-7*).

Apesar dos bons resultados obtidos, o uso de aditivos tem criado controvérsias entre os pesquisadores e fabricantes de combustíveis, uma vez que estas adições podem alterar propriedades importantes do combustível durante sua operação no reator. No caso do aumento do tamanho de grão da pastilha de UO_2 , por exemplo, com objetivo de reter mais gases de fissão no interior da pastilha combustível, estudos mostram que o aditivo remanescente na pastilha após a sinterização pode influenciar adversamente no aumento da difusividade dos gases de fissão na pastilha⁽⁷⁾. Outros pesquisadores mostraram efeitos diferenciados de vários aditivos tanto na densificação do combustível quanto no crescimento de grãos. Eles correlacionaram cada um dos aditivos aos mecanismos envolvidos na melhora ou inibição da densificação e crescimento de grãos, mas nada mencionaram sobre o aumento da difusividade dos produtos de fissão na pastilha combustível sob operação do reator⁽⁸⁾.

Neste trabalho, um estudo foi realizado através da adição simultânea de sementes de UO_2 com os óxidos de Al_2O_3 e SiO_2 ao pó de UO_2 , como também a adição de Al_2O_3 ao pó de UO_2 . Os resultados alcançados foram comparados com aqueles obtidos com pastilhas de UO_2 com e sem adição de sementes de UO_2 .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As pastilhas de UO_2 foram obtidas pela tecnologia do pó e consistiu na mistura de pós de UO_2 com os aditivos, prensagem e sinterização. O pó de UO_2 foi fornecido pelo IPEN sendo este obtido pelo processo tricarbonato de amônio e uranila (TCAU)⁽⁹⁾ e os aditivos utilizados foram sementes de UO_2 e óxidos de Al_2O_3

(Puratronic, 99,995%) e SiO_2 (J & J, padrão analítico). As sementes de UO_2 foram obtidos no CDTN e maiores detalhes podem ser obtidos na referência⁽¹⁰⁾. Essas sementes são partículas de UO_2 de elevada densidade. Pastilhas sem adição de sementes e aditivos foram obtidas para efeito de comparação.

Os aditivos foram misturados ao pó de UO_2 nas quantidades adequadas e homogeneizados por 2 h em um sistema de homogeneização do tipo planetário.

Após a homogeneização o pó foi prensado a 400MPa utilizando-se uma prensa de compressão uniaxial de dupla ação. Em seguida, as pastilhas foram colocadas em forno tubular e sinterizadas à temperatura de 1750°C por 4h em atmosfera de hidrogênio. As pastilhas a verde apresentaram diâmetro e altura de aproximadamente 10mm.

Assim, foram obtidas pastilhas cerâmicas de UO_2 com adição de uma fração fixa de 0,04% Al_2O_3 e 0,06% SiO_2 variando-se o teor de semente de UO_2 e com adição variada de Al_2O_3 sem adição de semente conforme mostrado na Tabela 1. Todas as porcentagens são em peso.

As densidades das pastilhas a verde foram medidas pelo método geométrico e das pastilhas sinterizadas pelo método de penetração e imersão em xilol.

A investigação microestrutural foi realizada em seções longitudinais das pastilhas as quais foram preparadas pelas técnicas usuais da ceramografia como lixamento com lixas de carbetto de silício e polimento com pastas de diamante. Para a revelação de grãos foram realizados ataques térmicos à temperatura de 1300°C durante 2 horas em atmosfera CO/CO_2 .

Micrografias ópticas foram obtidas no microscópio Leitz modelo Ortholux com sistema de aquisição de imagens. As distribuições e os tamanhos médios de grãos foram obtidos através do método de Saltykov⁽¹¹⁾.

Tabela 1 – Concentração dos aditivos em porcentagem em peso.

Semente de UO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	semente de UO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0,0	0,04	0,06	0	0,1
0,0	0,04	0,06	0	0,15
0,5	0,04	0,06	0	0,2
1,0	0,04	0,06	0	0,25
1,5	0,04	0,06	0	0,3
2,0	0,04	0,06		
2,5	0,04	0,06		
3,0	0,04	0,06		
3,5	0,04	0,06		
4,0	0,04	0,06		
4,5	0,04	0,06		
5,0	0,04	0,06		

O tamanho médio de grão foi obtido através da seguinte expressão obtida pelo método de Saltykov:

$$\bar{D} = \left(\frac{6\bar{V}}{\pi} \right)^{1/3} \quad \text{sendo } \bar{V} = \frac{\sum(\Delta V/V)_i}{\sum \frac{6}{\pi} (\Delta V/V)_i \frac{1}{D_i^3}} \quad \text{onde } \bar{V} \text{ é o volume médio do grão e}$$

D_i é o maior diâmetro da classe i de tamanho.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são mostrados os resultados de medida de densidade pelo método de penetração e imersão. Observa-se que o semeamento isoestrutural levou a uma diminuição de densidade das pastilhas e que as adições de óxido de alumínio isoladamente não influenciaram a densidade das pastilhas na faixa de teores estudada. Efeito da adição de sementes sobre a densidade das pastilhas de UO₂ foi também verificado e explicado em outros trabalhos^(10,13). O decréscimo na densidade pode ser atribuído à coalescência dos poros localizados nos contornos de grão devido ao crescimento de grão.

Tabela 2 – Densidades das pastilhas sinterizadas obtidas com pó de UO_2 com elementos de adição.

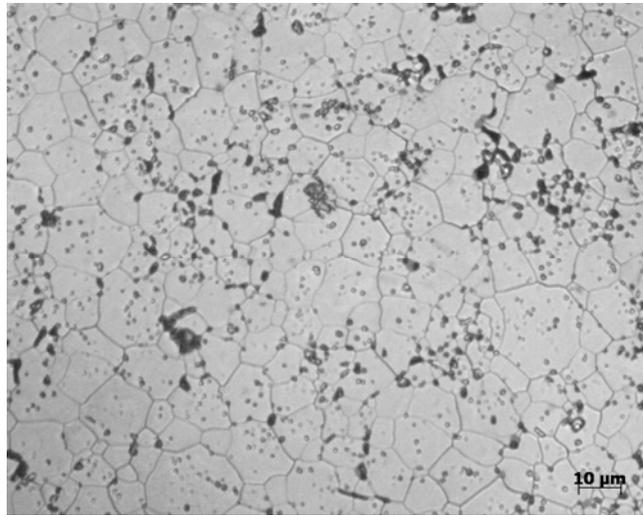
Sementes de UO_2 (% em peso)	Densidade (%DT)	Al_2O_3 (% em peso)	Densidade (%DT)
0,00	95,1	0,00	95,2
0,30	95,1	0,10	95,5
1,00	95,0	0,15	95,5
1,50	94,7	0,2	95,4
2,00	94,7	0,25	95,3
2,50	94,5	-	-
3,00	94,3	-	-
3,50	94,1	-	-
4,00	93,8	-	-
4,50	93,6	-	-
5,00	93,3	-	-

Na Figura 1 são apresentadas estruturas de grãos de pastilhas de UO_2 com e sem aditivos e pode-se observar que o tamanho de grão aumentou com a introdução de 0,04% Al_2O_3 e 0,06% SiO_2 e com o semeamento com UO_2 .

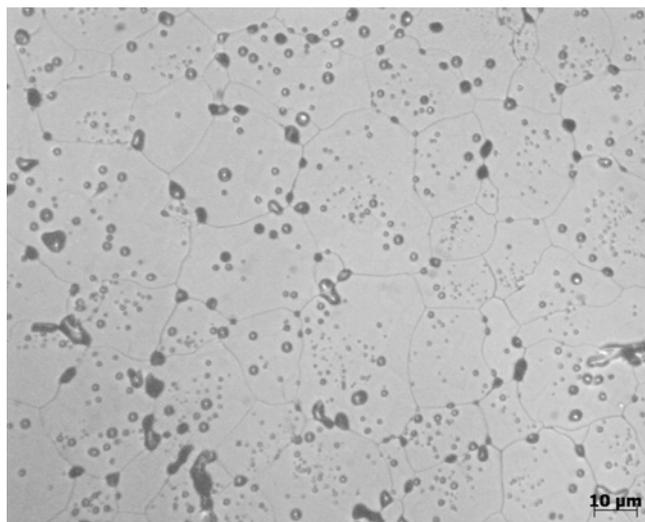
Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os tamanhos médios de grão obtidos pelo método de Saltykov. Na Figura 2 são apresentados os tamanhos médios de grãos das pastilhas de UO_2 obtidas com a adição de Al_2O_3 . Observa-se que a adição de 0,1% em peso de Al_2O_3 ao pó de UO_2 promoveu um crescimento considerável dos grãos e que adições acima deste teor praticamente não alterou o tamanho de grão, ou seja, não houve uma dependência do tamanho de grão com o teor de alumina na faixa de teores estudada. Isto também foi observado por Yoo et al.⁽¹⁴⁾ para teores acima de 0,06% em peso de hidróxido de alumínio.



Pastilha de UO_2 .



Pastilha de UO_2 com 0,1% de Al_2O_3 .



Pastilha de UO_2 com 1,5% semente de UO_2 .

Figura 1 – Micrografias ópticas de estruturas de grãos.

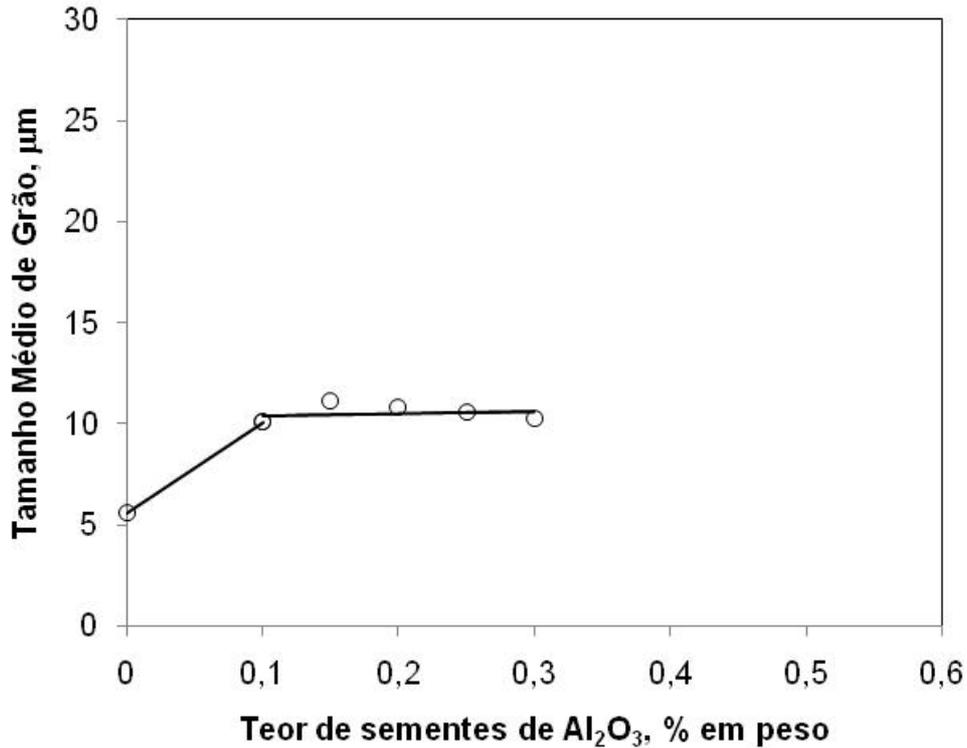


Figura 2 – Tamanho médio de grão em função do teor de Al₂O₃.

Na Figura 3 são apresentados resultados de pastilhas de UO₂ sem aditivos, com adição apenas de sementes de UO₂ e com adição apenas de 0,04%Al₂O₃ e 0,06%SiO₂. Pode-se observar, nesta figura, que o tamanho médio de grãos diminuiu de ~21% com a adição apenas de 1% de semente mas aumentou sensivelmente com a adição de sílica e alumina (~160%). Maiores tamanhos de grãos foram observados na faixa de teores de semente de UO₂ entre 1,5 e 2,5% em peso (~200%). Para maiores teores de sementes ocorre diminuição do tamanho de grãos. Vê-se, portanto, que a adição de 0,04%Al₂O₃ e de 0,06%SiO₂ influencia predominantemente no aumento do tamanho de grão da pastilha.

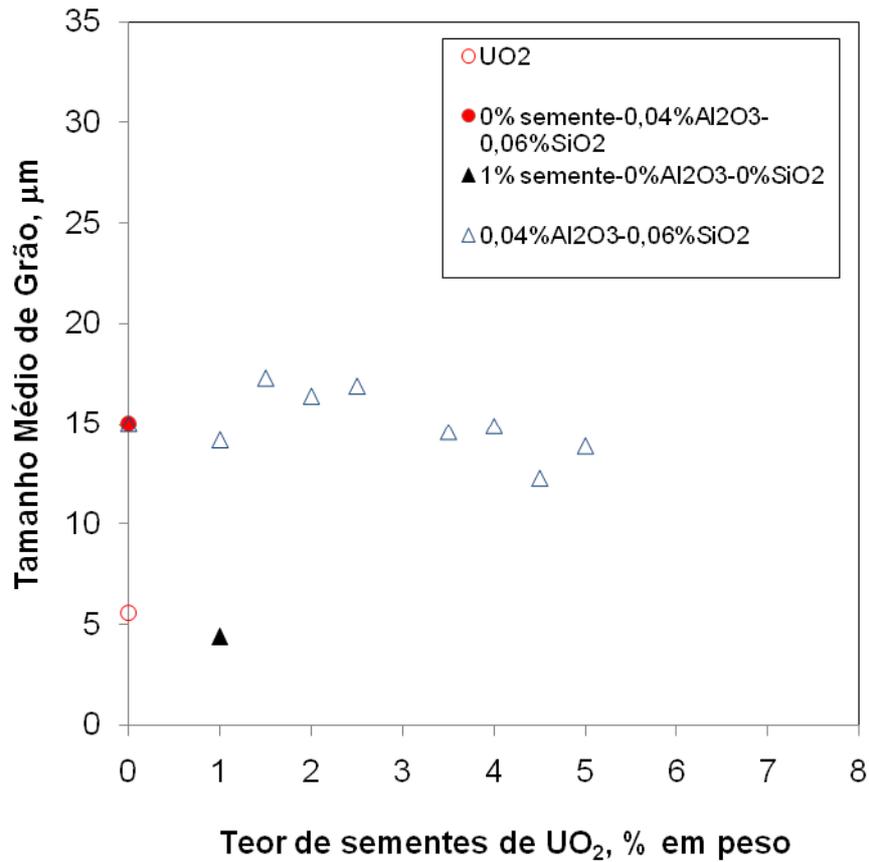


Figura 3 - Tamanho médio de grão em função do teor sementes de UO₂.

Nas Figuras 4 e 5 são mostradas, respectivamente, as distribuições de tamanho de grãos para as pastilhas com adição de Al₂O₃ e com sementes de UO₂. As distribuições para pastilhas sem aditivo e apenas com sementes de UO₂ também são apresentadas. Todas as distribuições ficaram monomodais. Distribuições monomodais também foram observadas por Song et al⁽¹²⁾ e Perkins & Wood⁽¹³⁾ após a completa recristalização das pastilhas de UO₂ semeadas com partículas de UO₂.

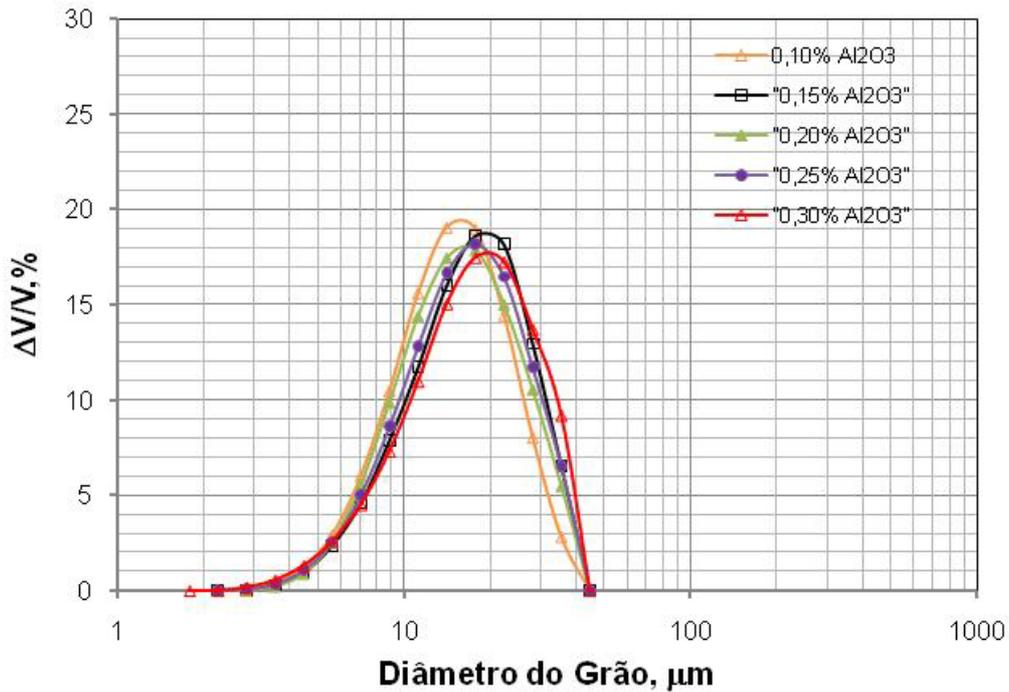


Figura 4 – Distribuições de tamanhos de grão de pastilhas de UO_2 com adição de Al_2O_3 .

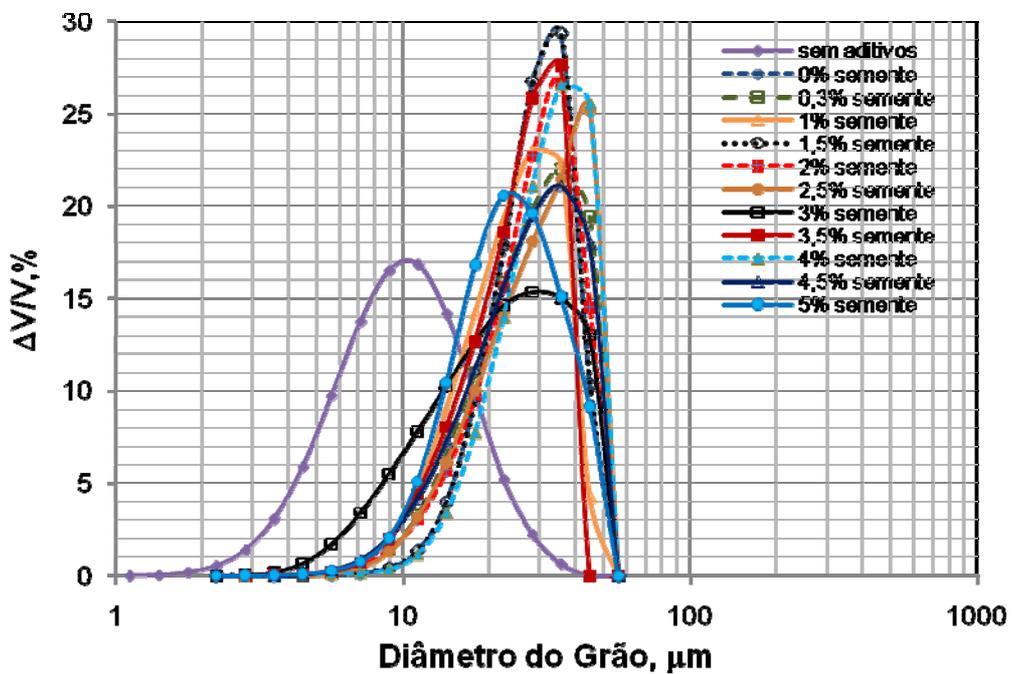


Figura 5 – Distribuições de tamanhos de grão de pastilhas de UO_2 sem e com adição de $0,04\%Al_2O_3, 0,06\%SiO_2$ em função dos teores de sementes de UO_2 .

4 CONCLUSÕES

Na obtenção de pastilhas de UO_2 com sementeamento isoestrutural observou-se que a adição das sementes causa uma leve inibição no crescimento de grãos no único teor pesquisado. No entanto com a adição de alumina pura observou-se um aumento do tamanho médio de grãos de cerca de 160% e este aumento foi de cerca de 200% com a adição simultânea de 0,04% de Al_2O_3 e 0,06%. Não foi observada nenhuma dependência do tamanho de grão com a variação do teor de óxido de alumínio na faixa de 0,1 a 0,3% em peso.

REFERÊNCIAS

- [1] HIRAI, M. et al. Grain size effects on fission gas release and bubble swelling at high burnup. In: Proceedings of the International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, p. 580-589, La Grange Park: American Nuclear Society, 2000. 645p.
- [2] STEHLE, H. ET al. Review of UO_2 powder and pellet fabrication under the aspects of in reactor fuel behaviour. In: IAWCNEA International Seminar on Heavy Water Reactor Fuel Technology, june 27 to july 1, 1983, San Carlos de Bariloche. p.1-18.
- [3] Joung, C.Y. et al. Fabrication method for UO_2 pellets with large grains or a single grain by sintering in air, Journal of Nuclear Materials, v.375, p.209-212 , 2008.
- [4] BOURGEOIS, L. et al. Factors governing microstructure development of Cr_2O_3 -doped UO_2 during sintering, Journal of Nuclear Materials, v. 297, p. 313-326, 2001.
- [5] HARADA, Y. Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO_2 pellets, Journal of Nuclear Materials, v. 238, p. 237-243, 1996.
- [6] DOOIES, B. J. Enhancement of uranium dioxide thermal and mechanical properties by oxide dopants. 2008. 67p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade da Flórida. 2008.
- [7] UNE, K.; TANABE, I.; OGUMA, M. Effect of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO_2 . Journal of Nuclear Materials, v.150, p. 93-99, 1987.
- [8] RADFORD, K. C.& POPE, J. M. UO_2 fuel pellet microstructure modification through impurity additions, Journal of Nuclear Materials, v. 116, p. 305-313, 1983.

- [9] SANTOS, L. R. & RIELLA, H. Processo para obtenção de tricarbonato de amônio e uranilo. In: Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 5 a 9 de julho de 1992. Anais, v.1, p.261-263.
- [10] ASSIS, G. Crescimento de grãos em pastilhas de UO_2 para uso como combustível Nuclear de elevado desempenho. 2007. 227p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). UNICAMP, São Paulo, 2007.
- [11] SALTYKOV, S.A. Stereometrische Metallographie, VEB Deutcher Verlag fuer Grundstoffindustrie, Leipzig, p.252, 1974.
- [12] SONG, K.W. et. al. Grain size control of UO_2 pellets by adding heat-treated U_3O_8 particles to UO_2 powder, Journal of Nuclear Materials, v.317, p.204-211, 2003.
- [13] PERKINS, C.P. & WOOD, G.A. Large-grained UO_2 pellets without impurity additives. In: Characterization and quality control of nuclear fuels. C. Ganguly & R.N. Jayaraj. 2004.
- [14] YOO, H. et al. Effect of $AlOOH$ on the microstructure of UO_2 pellets, Journal of Nuclear Materials, v.281, p.191-194, 2000.

INVESTIGATION OF GRAIN SIZE IN UO_2 PELLET OBTAINED BY
ISOSTRUCTURAL SEEDING CONJUGATED WITH Al_2O_3 AND SiO_2 ADDITIONS

ABSTRACT

Ceramic fuel in the form of UO_2 pellets with large grain size is of great interest to increase the fuel performance since large grains allow a smaller accumulation of fission gas in the grain boundaries. This directly affects the thermal conductivity of the fuel and other thermal and mechanical properties. There are many techniques to promote grain growth of UO_2 , e.g. changing sintering conditions, employing the isostructural seeding and doping with compounds to stimulate the formation of liquid phase. In this paper the technique of isostructural seeding with UO_2 particles, Al_2O_3 and SiO_2 powders was investigated. An intercomparison of these kind of seeds in grain size growth is presented. The grains obtained were higher than those observed for pure UO_2 .

Key-words: nuclear fuel, uranium oxide, seeding, grain size.