

ST7-A

INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL SOBRE A LIBERAÇÃO DOS ACTINÍDIOS E DO CÉSIO DAS PARTÍCULAS IRRADIADAS DO ELEMENTO COMBUSTÍVEL ESFÉRICO DO REATOR DE ALTA TEMPERATURA.

Antonio Teixeira e Silva
IPEN/CNEN-SP

Rudolph Hecker e Detlev Stöver
Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Institut für Reaktorentwicklung

SUMÁRIO :

O comportamento de transporte dos actinídeos e do produto de fissão Césio nas partículas irradiadas tipo BISO e TRISO, intactas e com falhas, dos elementos combustíveis esféricos propostos para o reator de alta temperatura é examinado experimentalmente. Os procedimentos experimentais são apresentados e os códigos computacionais necessários são discutidos.

Os coeficientes de difusão dos actinídeos-plutônio, amerício e cário - assim como do produto de fissão césio são derivados dos dados experimentais com auxílio de um tratamento estatístico numérico baseado em um modelo de difusão simples em geometria esférica multizona. Eles são apresentados na forma de diagramas de Arrhenius $D = D_0 e^{-Q/RT}$ para o núcleo de U(Th)-O₂ e para as camadas do revestimento HTI-PyC e SiC da partícula.

1. INTRODUÇÃO

Os reatores de alta temperatura refrigerados a gas (HTR) podem operar com combustíveis de diferentes composições baseados em dois ciclos conversores:

1. Ciclo conversor Th/U (urânio altamente enriquecido e tório como material conversor para U-233 físsil).
2. Ciclo conversor U/Pu (urânio com baixo enriquecimento e U-238 como material conversor para Pu-239 físsil).

Na comparação entre esses dois ciclos, verifica-se que a concentração de plutônio é cerca de 100 vezes maior nos elementos combustíveis do ciclo conversor U/Pu com baixo enriquecimento (LEU - Low Enriched Uranium) do que no ciclo conversor Th/U com urânio altamente enriquecido (HEU - High Enriched Uranium).

Durante a operação do reator, um pequeno número de partículas sofrerá uma falha, induzida pela irradiação, nas camadas que revestem o núcleo. Resultados de cálculos {1} demonstram que a maior fração de liberação de produtos de fissão advém destas partículas, mesmo se a fração que falha é da ordem de 2×10^{-4} .

Plutônio apresenta um risco à saúde e à segurança. A liberação desse metal pesado pode conduzir, devido a sua eficiência radiológica, a sérias consequências do ponto de vista dos aspectos de segurança, manutenção e reparação. Em consequência disso, é de interesse a investigação sistemática do comportamento de transporte do plutônio nas partículas intactas e com falhas do elemento combustível do HTR. Para isso, foram desenvolvidos procedimentos experimentais e teóricos que são descritos nesse trabalho. Essa investigação deve prever a fração de liberação do plutônio das partículas combustíveis. Ela não é, porém, apropriada para se determinar o mecanismo fundamental da difusão, devido à presença de outros actinídeos e produtos de fissão, à diversidade de influências dos parâmetros de irradiação e à diversidade de estruturas das partículas.

Sobre o transporte do plutônio nas partículas do elemento combustível do HTR, há poucas publicações. Autores Americanos mostram que o Plutônio difunde através da camada de carbono pirolítico (PyC) e, daí, pode ser liberado das partículas sem camadas de carbeto de silício (SiC) {2}. Em contra-partida, o plutônio é retido completamente na camada SiC {3}.

Junto com os isótopos de plutônio e os produtos de fissão, formam-se nos elementos combustíveis outros actinídeos, entre eles

os emissores alfa de longa vida. Onde houve a possibilidade, foram também examinadas as constantes de difusão desses actinídios.

Os coeficientes de difusão do Césio nas partículas combustíveis são conhecidas de outros trabalhos {4} , {5} . Apesar disso , eles foram investigados nesse trabalho, pois a análise do Césio foi necessária no cálculo dos coeficientes de difusão dos actinídios.

2. MATERIAIS USADOS E CONDIÇÕES DE IRRADIAÇÃO

Um tipo de núcleo proposto para o reator de alta temperatura desenvolvido na República Federal da Alemanha consiste de elementos combustíveis esféricos de 6 cm de diâmetro. Cada elemento combustível contém até cerca de 40000 diminutas partículas, as quais possuem em um núcleo de 200 até 600 μm , o material combustível ou conversor na forma de óxido ou carbeto. O revestimento do núcleo consiste de duas camadas de carbono pirolítico (partícula BISO) ou de camadas de carbono pirolítico e uma camada adicional de carbeto de silício (partícula TRISO). As partículas são distribuídas em uma matriz de grafite e prensadas na forma de uma esfera. A camada interna porosa da partícula BISO é decomposta através da pirólise do acetileno (C_2H_2) e a camada externa HTI (High temperature isotropic) através da pirólise do metano (CH_4) à temperatura de cerca de 2000°C . A partícula TRISO é composta de uma camada porosa e de duas camadas LTI (Low temperature isotropic) decomposta através da pirólise do propeno (C_3H_6) à temperatura de cerca de 1400°C . Entre as camadas LTI, existe uma camada adicional de carbeto de silício (SiC) decomposta do Metriltriclorosilan (CH_3SiCl_3 - Silan).

As partículas usadas em nossa investigação experimental foram fabricadas pela firma Hobeg GmbH-Hanau e irradiadas dentro da estrutura do programa de desenvolvimento do combustível do HTR (Tab. 1).

A espécie A consiste de núcleos UO_2 com urânio de baixo enriquecimento, do tipo TRISO, enquanto as outras espécies consistem de óxido de urânio/tório, do tipo TRISO e BISO, com uma relação Th/U (Valor N) de -5.

O experimento de irradiação HFR-M5 foi conduzido no reator Petten, nos Países Baixos. Os experimentos de irradiação R2-K12 e FRJ2-P22 foram conduzidos, respectivamente, nos reatores Studsvik/Suécia e FRJ2-DIDO/Júlich-Alemanha. Os valores atingidos para

	Espécie A EO 403-405				Espécie B EO 1607				Espécie C EO 1232-1234		
Material do Núcleo	UO ₂				(U,Th)O ₂				(U,Th)O ₂		
Enriquecimento U-235(%)	6,65				89,57				91,64		
Relação Th/U(N)	-				5,01				5,02		
Diâmetro do núcleo (µm)	615				494				407		
Densidade geométrica	10,47				10,12				10,03		
Camada - Nr.	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
Temperatura (°C)	1450	1340	1490	1340	-	-	-	-	1420	1500	2090
Gas	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	Silan	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ /C ₃ H ₆	CH ₃ SiCl ₃	C ₂ H ₂ /C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	CH ₄	CH ₄
Espessura (µm)	86	46	29	38	85	39	37	39	77	18	85
Densidade geométrica (g/cm ³)	-	-	3,21	1,94	1,09	1,93	3,20	1,93	1,14	1,52-1,60	1,84
Irradiação	HFR-M5				R2-K12				FRJ2-P22		
Queima (% fima)	6,8				12,1				9,1		
Tempo de irrad. (fpd)	239				307(2 Zyklen)				189,2		
Temp. média de irrad. (°C)	1070				1060				1054		
Dose rápida (10 ²¹ cm ⁻²)	3,1				5,52				1,0		

Tab. 1 - Dados de fabricação e irradiação das partículas examinadas.

queima, fluência rápida e temperatura de irradiação aproximam-se das metas definidas no programa de desenvolvimento do combustível: (a) queima de 10% fima; (b) fluência rápida de $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) e (c) temperaturas acima de 1100°C .

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O recozimento isotérmico das partículas a diferentes temperaturas é o fundamento necessário para a determinação de coeficientes de difusão dependentes da temperatura. Para se determinar esses coeficientes, nós trabalhamos com dois tipos de partículas: (a) partículas intactas e (b) partículas com falhas. Essas falhas nas partículas são simuladas por micro-perfurações com raio laser {6} através das camadas do núcleo (Fig. 1).

Nas partículas intactas SiC-TRISO e HTI-BISO, as constantes de difusão dessas camadas são menores que das camadas vizinhas e essas camadas sobrepõem-se frente às outras como determinantes da liberação. O recozimento isotérmico de partículas intactas a diferentes temperaturas permite a determinação dos coeficientes de difusão ou da camada SiC ou da camada HTI.

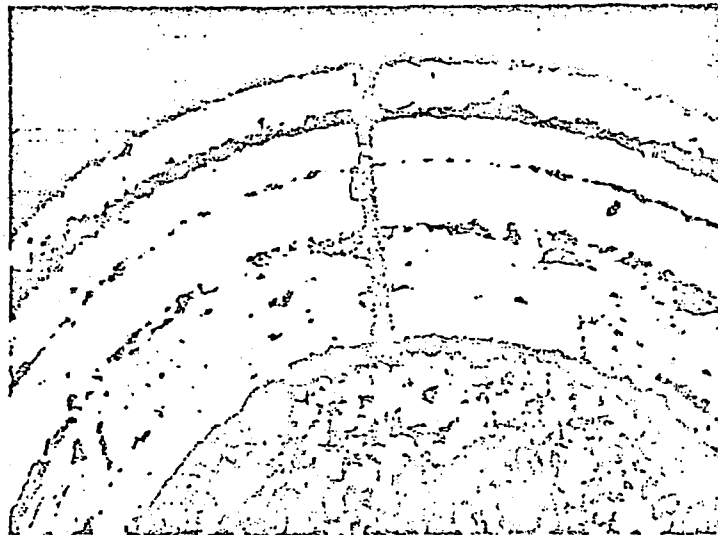


Fig. 1 : Partícula com falha da espécie EO-1607 obtida através de micro-perfurações com raio laser.

Nas partículas onde falhas são simuladas, os actinídios e o césio são liberados diretamente do núcleo e, nesse caso, são determinadas as constantes de difusão do núcleo.

O primeiro passo experimental para a determinação dos coeficientes de difusão é a medida da distribuição quantitativa (inventário) dos actinídios e do césio para cada espécie de partícula irradiada. As partículas são, em seguida, recozidas isotermicamente em um forno a vácuo a temperaturas entre 1400 e 1700°C. As temperaturas e os tempos de recozimento para cada partícula são dados na Tab.2.

A fração dos actinídios e do césio liberada é coletada sobre uma placa de cobre refrigerada a água. A placa é trocada de tempos em tempos e é, em seguida, analisada através de espectrometria alfa e gama para se determinar a atividade dos actinídios e do césio depositados sobre sua superfície. Após o tratamento de recozimento ter sido completado, o inventário dos actinídios e do césio é medido novamente.

Desses dados são determinadas curvas de liberação com o tempo e preparadas para uma análise posterior.

O método mais comum para a determinação do inventário do césio nas partículas ou nos elementos combustíveis irradiados é a espectrometria γ . Medidas não destrutivas são conduzidas com detectores

Nr. da Partícula	Material do Núcleo	Materiais das camadas	Temp. de Recozimento °C	Tempo de Recozimento (hrs)	Especie da Partícula	Tipo da Partícula
1	UO ₂ -LEU	LTI-TRISO	1600	57,4	EO 403-405	
2	"	"	1500	53,8	"	
3	"	"	1400	1299,2	"	
4	(U,Th)O ₂ -HEU	"	1700	30,0	EO 1607	com falha
5	"	"	1600	570,6	"	
6	"	"	1500	1055,0	"	
7	"	"	1500	3043,7	"	
8	UO ₂ -LEU	LTI-TRISO	1600	344,0	EO 403-405	
9	"	"	1500	1115,0	"	
10	"	"	1400	3403,8	"	
11	(U,Th)O ₂ -HEU	"	1700	20,0	EO 1607	intacta
12	"	"	1700	20,0	"	
13	"	"	1600	500,0	"	
14	"	"	1600	570,6	"	
15	"	"	1500	2150,7	"	
16	"	HTI-BISO	1600	594,7	EO 1232-1234	
17	"	"	1600	1357,5	"	

Tab. 2 - Combinação dos recozimentos conduzidos para as partículas intactas e com falhas.

Ge(Li) e a partir delas, são calculados os inventários com programas padrões integrados no sistema de medida [7].

Para a determinação do inventário dos actinídeos nas partículas irradiadas, necessita-se um procedimento experimental mais trabalhoso. Os actinídeos emitem partículas alfa na faixa de energia de 4 até 10 MeV. A grande perda de energia dessas partículas, já em camadas finas, causam um deslocamento de energia e um alargamento das linhas nos espectros. Para se contornar isso, é necessário que as amostras analisadas tenham uma densidade de área menor que $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. A perda de energia nessas amostras é desprezível. Para a obtenção dessas amostras extremamente finas, utiliza-se um aparelho de laser [6]. Com esse aparelho, são focalizados, sobre a superfície polida e equatorialmente cortada da partícula, impulsos de laser que podem perfurar a partícula a diferentes diâmetros e profundidades. O material evaporado numa quantidade pré-determinada é coletado sobre uma placa de vidro e forma a amostra com a espessura apropriada para a análise. Essa amostra é então analisada através de espectrometria alfa (Fig. 2).

Como os actinídeos que se formam nas partículas, devido à irradiação, possuem energias muito próximas, suas linhas irão se sobrepor nos espectros. A separação dessas linhas é feita com o programa SAMPO [8]. Ele é um programa interativo com o qual o espectro alfa

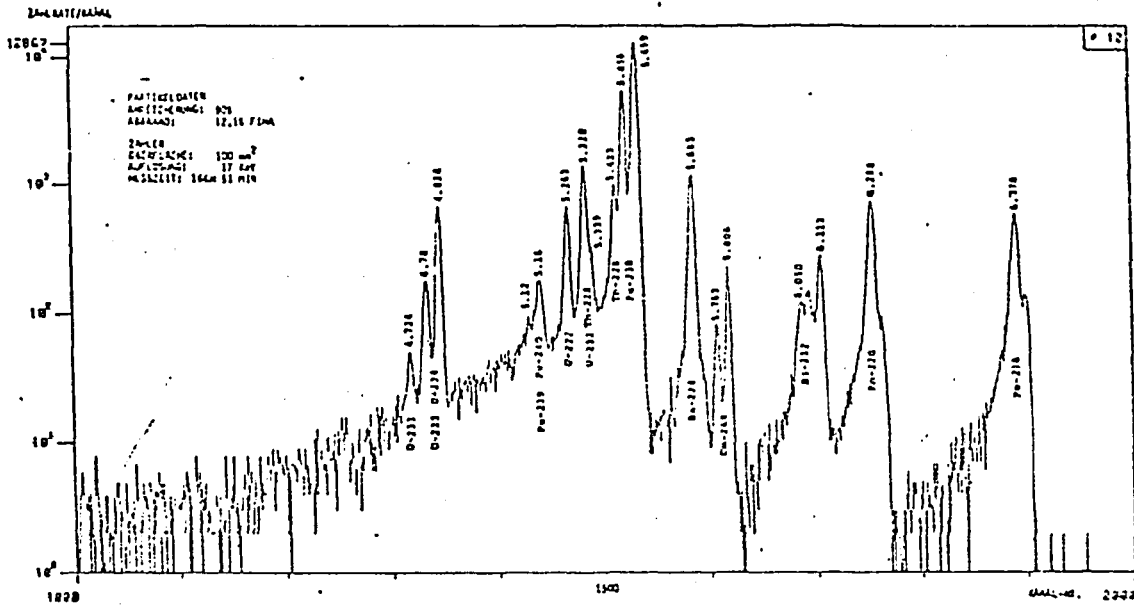
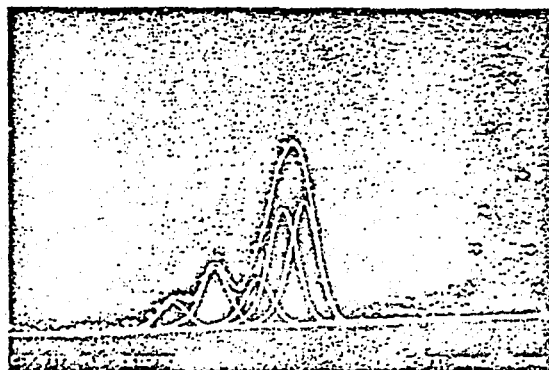


Fig. 2 - Espectro alfa de uma amostra do núcleo de uma partícula da espécie EO-1607.

é analisado por partes em um terminal gráfico. Primeiramente, dois picos isolados são escolhidos para calibrar o espectro, por exemplo, Cm-244 (5806 KeV) e U-232 (5263 KeV) na fig. 2. Através desses picos são fixadas as energias de calibração, a largura de meia altura e a cauda da gaussiana dos picos. Através de uma tabela de energias para os emissores alfa pode-se obter, para uma zona de energia, o número de picos existentes, suas energias e suas relações de intensidade. Marcando-se no terminal gráfico o início e o fim de cada pico, SAMPO analisa o espectro de forma que a soma dos picos individuais represente o espectro alfa (Fig. 3). Para cada pico, SAMPO fornece a sua área. A comparação do valor de área de cada pico do



Pu-239-Pu-240

Fig. 3 - Separação dos picos do Pu-239 e Pu-240 do espectro alfa da Fig. 2.

espectro com o valor de área de pico de uma amostra padrão (no nosso caso Am-241) permite a determinação da atividade de cada emissor alfa na amostra. Da composição do combustível, antes da irradiação, podem ser determinados quais os elementos que através captura neutrônica ou decaimento radioativo poderão existir nas amostras preparadas com laser. São eles:

U-235 e seus sucessores

U-235, U-236, Np-237, Pu-238

U-238 e seus sucessores

U-238, Pu-239, Pu-240, Am-241, Am-243, Cm-242, Cm-244

Th-232 e seus sucessores

Th-232, Pa-231, U-232, U-233, U-234 e Th-228, Ra-224, Rn-220, Po-216, Bi-212 como membros da cadeia de decaimento natural do Th-232.

Esses nuclídeos devem preencher duas condições para que possam ser analisados através de uma espectrometria alfa: (a) existir em quantidade suficiente na amostra; (b) ter uma meia-vida suficientemente pequena. Nem todos os emissores alfa preenchem essas condições e, assim, nem todos puderam ser analisados.

Nas temperaturas de irradiação conduzidas antes do recozimento, não há praticamente difusão significativa dos actinídeos na partícula e eles se concentram no núcleo. Sendo assim, na determinação de seus inventários, não há necessidade de se pesquisar a distribuição dos actinídeos nas camadas que revestem o núcleo. As amostras obtidas com o laser são tomadas apenas do núcleo. Os actinídeos e o césio se distribuem uniformemente no núcleo {9}. Conhecendo-se então a atividade dos actinídeos da amostra do núcleo, pode-se, através da comparação da atividade gama do césio no núcleo com aquela da amostra, determinar a atividade dos emissores alfa e daí sua concentração no núcleo das partículas. Na tab. 3 são listados os inventários dos actinídeos e do césio antes do recozimento.

Nota-se que a concentração do plutônio na partícula do ciclo U/Pu é maior do que as do ciclo U/Th.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E MODELO NUMÉRICO PARA ANÁLISE DOS DADOS.

Medidas de curvas de liberação foram conduzidas para sete partículas com falha e dez partículas intactas entre 1400 e 1700°C,

Nuclídeo	Partícula EO 403-405	Partícula EO 1607	Partícula EO 1232-1234
	Iv(1) (μCi)	Iv(2) (μCi)	Iv(3) (μCi)
U-234	-	6,65E-3	2,12E-2
U-233	-	4,40E-3	1,31E-1
Pu-239	2,35E-1	7,97E-3	1,55E-2
Pu-240	4,27E-1	1,31E-2	1,94E-2
Pu-241	4,24E-3	-	-
U-232	-	1,05E-1	8,24E-2
Th-228	-	6,66E-2	4,96E-2
Am-243	1,14E-2	-	-
Am-241	1,14E+0	-	-
Pu-238	1,35E+0	1,05E+0	1,24E+0
Ra-224	-	7,63E-2	5,59E-2
Cm-244	6,12E-1	1,70E-2	4,01E-3
Bi-212	-	1,04E-2	1,07E-2
Cm-242	-	2,74E-2	9,23E-3
Rn-220	-	5,81E-2	4,31E-2
Po-216	-	5,33E-2	4,13E-2
Cs-137	1,65E+2	1,75E+2	7,00E+1

Tab. 3 : Inventários medidos através de espectrometria alfa para as partículas irradiadas examinadas neste trabalho.

com tempos de recozimento entre 20 e 3464 horas (Tab. 2). A 1700°C as partículas arrebentaram e abaixo de 1400°C , a quantidade liberada não foi suficiente para uma análise através de espectrometria alfa. Para cada partícula examinada entre 1400 e 1600°C , foram obtidas curvas de liberação para os seguintes isótopos: Pu-238, Pu-239, Pu-240, Cm-244, Am-241, Am-243 e Cs-137. Pelas razões expostas no item anterior, não puderam ser medidas as curvas de liberação dos outros actinídeos. No total, foram medidas e analisadas 79 curvas de liberação para as partículas examinadas e duas destas curvas são mostradas nas figuras 4 e 5.

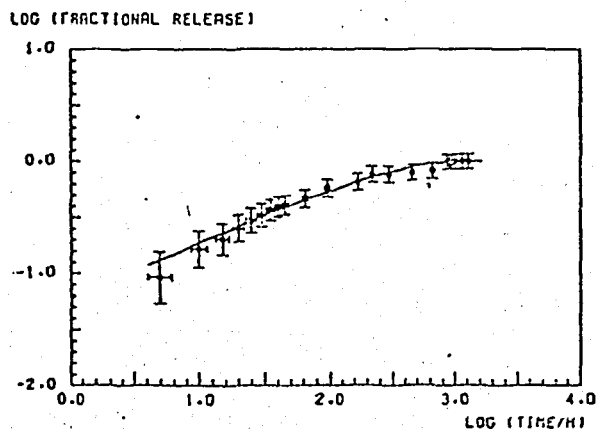


Fig. 4 - Curva de liberação do Cs-137 de uma partícula com falha da espécie EO 403-405 a 1400°C .

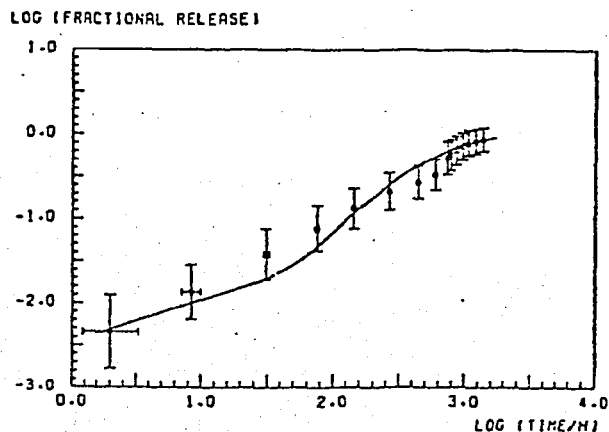


Fig. 5 - Curva de liberação do Pu-238 de uma partícula intacta da espécie EO 1232-1234 a 1500°C .

Os dados de liberação são representadas grãficamente em dupla escala logarítmica. Os valores experimentais e os erros calculados para cada ponto com respeito à liberação e o tempo são apresentados. As incertezas nas liberações é devido, principalmente, à estatística de contagens, geometria do sistema de contagem e sensibilidade do detetor. Todos os valores de liberação medidos foram normalizadas para o inventário do isótopo respectivo antes do rec^ozimento. Esses valores são chamados "liberações fracionais".

Os dados de liberação fracional servem como entrada para o programa "FLIPPER" {5} que calcula os valores para os coeficientes de difusão efetivos obtidos da equação de difusão para partículas multizonas abaixo :

$$\partial_t C(\underline{x}, t) = D_{\text{eff}} \partial_x^2 C(\underline{x}, t) - \lambda C(\underline{x}, t) + Q(\underline{x}, t) \quad (4.1)$$

com

$C(\underline{x}, t)$: concentração (cm^{-3})

D_{eff} : coeficiente de difusão efetivo ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)

λ : constante de decaimento (sec^{-1})

$Q(\underline{x}, t)$: fonte ($\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$)

Essa equação é solucionada numericamente pelo método das diferenças finitas {10} para um sistema esférico simétrico, o qual é constituído de calotas esféricas concêntricas com diferentes coeficientes de difusão. O coeficiente de difusão obtido para a camada ou o núcleo em questão, é ajustado aos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados não lineares {5} conforme apresentados na figura 4 e 5. Nas tabelas 4/8 são apresentados os valores do coeficiente de difusão obtidos das curvas de liberação fracional.

Os coeficientes de difusão foram concentrados e descritos na forma de diagramas de Arrhenius $D = D_0 e^{-Q/RT}$ (Tab.9), onde D_0 é o fator de frequência e Q o valor da energia de ativação. R é a constante universal dos gases (1,986 cal/mol - 8,314 Joule/Mol).

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Todas as técnicas experimentais e modelos teóricos aplicados nessa investigação experimental foram discutidos com detalhe em outro trabalho {11}. Nesta referência foram apresentadas todas as 79 curvas de liberação fracional e a fração liberada para cada isóto-

Part. Nr.	Temperatura (°C)	Isótopo	D (m ² /s)
1	1600	Pu-238	5,94 E-16
2	1600	Pu-239	7,62 E-16
3	1600	Pu-240	4,93 E-16
4	1600	Cm-244	2,01 E-15
5	1600	Am-241	6,97 E-15
6	1600	Am-243	8,33 E-15
7	1600	Cs-137	1,64 E-12
8	1500	Pu-238	7,34 E-17
9	1500	Pu-239	9,41 E-17
10	1500	Pu-240	9,59 E-17
11	1500	Cm-244	1,45 E-16
12	1500	Am-241	3,46 E-16
13	1500	Am-243	3,11 E-16
14	1500	Cs-137	1,25 E-13
15	1400	Pu-238	8,01 E-18
16	1400	Pu-239	8,64 E-18
17	1400	Pu-240	8,14 E-18
18	1400	Cm-244	1,22 E-17
19	1400	Am-241	1,20 E-17
20	1400	Am-243	1,17 E-17
21	1400	Cs-137	9,87 E-15

Tab. 4 - Coeficientes de difusão medidos nos núcleos das partículas da espécie EO 403-405.

Part. Nr.	Temperatura (°C)	Isótopo	D (m ² /s)
1	1600	Pu-238	3,30 E-15
2	1600	Pu-239	3,29 E-15
3	1600	Pu-240	3,25 E-15
4	1600	Cm-244	2,75 E-15
5	1600	Am-241	3,96 E-15
6	1600	Am-243	3,79 E-15
7	1600	Cs-137	1,91 E-15
8	1500	Pu-238	2,38 E-15
9	1500	Pu-239	1,89 E-15
10	1500	Pu-240	1,75 E-15
11	1500	Cm-244	3,04 E-15
12	1500	Am-241	8,32 E-15
13	1500	Am-243	9,08 E-15
14	1500	Cs-137	2,17 E-16
15	1500	Cs-137	4,01 E-15

Tab. 5 - Coeficientes de difusão medidos nos núcleos das partículas da espécie EO-1607

Part. Nr.	Temperatura (°C)	Isótopo	D (m ² /s)
1	1600	Pu-238	1,01 E-14
2	1600	Pu-239	1,02 E-14
3	1600	Pu-240	9,75 E-15
4	1600	Cm-244	1,03 E-14
5	1600	Am-241	1,57 E-14
6	1600	Am-243	1,20 E-14
7	1600	Cs-137	1,22 E-15
8	1500	Pu-238	7,06 E-15
9	1500	Pu-239	7,08 E-15
10	1500	Pu-240	7,65 E-15
11	1500	Cm-244	6,15 E-15
12	1500	Am-241	7,41 E-15
13	1500	Am-243	7,60 E-15
14	1500	Cs-137	8,32 E-16

Tab. 6 - Coeficientes de difusão medidos nas camadas HTI das partículas da espécie EO 1232-1234.

Part. Nr.	Temperatura (°C)	Isótopo	D (m ² /s)
1	1600	Pu-238	3,72 E-15
2	1600	Pu-239	4,24 E-15
3	1600	Pu-240	4,49 E-15
4	1600	Cm-244	2,50 E-15
5	1600	Am-241	7,82 E-16
6	1600	Am-243	9,72 E-16
7	1600	Cs-137	9,81 E-15
8	1500	Pu-238	4,77 E-17
9	1500	Pu-239	6,80 E-17
10	1500	Pu-240	4,73 E-17
11	1500	Cm-244	1,21 E-16
12	1500	Am-241	1,28 E-16
13	1500	Am-243	1,19 E-16
14	1500	Cs-137	9,94 E-14
15	1400	Cs-137	1,01 E-16

Tab. 7 - Coeficientes de difusão medidos na camada SiC, à 1600 e 1400°C, e no núcleo à 1500°C.

Part. Nr.	Temperatura (°C)	Isótopo	D (m ² /s)
1	1600	Pu-238	2,95 E-15
2	1600	Pu-239	2,51 E-15
3	1600	Pu-240	2,69 E-15
4	1600	Cm-244	2,63 E-15
5	1600	Am-241	3,05 E-15
6	1600	Am-243	3,29 E-15
7	1600	Cs-137	5,81 E-15
8	1600	Cs-137	2,03 E-15
9	1500	Pu-238	6,25 E-17
10	1500	Pu-239	6,30 E-17
11	1500	Pu-240	6,50 E-17
12	1500	Cm-244	6,04 E-17
13	1500	Am-241	5,51 E-17
14	1500	Cs-137	6,10 E-17

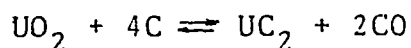
Tab. 8 - Coeficientes de difusão medidos nas camadas SiC das partículas da espécie EO-1607.

Elemento	D ₀ m ² /s	Q cal/Mol	Q Joule/Mol	Material
Pu	2,456 E+00	1,337 E+05	5,602 E+05	UO ₂
Am	7,483 E+08	1,975 E+05	8,274 E+05	
Cm	6,132 E+03	1,585 E+05	6,641 E+05	
Cs	2,384 E+06	1,563 E+05	6,547 E+05	
Pu	2,119 E-11	3,265 E+04	1,374 E+05	U(Th)O ₂
Pu	3,579 E-12	2,185 E+04	9,154 E+04	HTI-PyC
Am	6,904 E-10	4,026 E+04	1,687 E+04	
Pu	1,041 E+15	2,532 E+05	1,061 E+06	SiC
Am	1,065 E+14	2,456 E+05	1,029 E+06	
Cm	2,176 E+14	2,478 E+05	1,038 E+06	
Cs	2,296 E+12	2,318 E+05	9,711 E+05	

Tab. 9 - Diagramas de Arrhenius para os coeficientes de difusão das tabelas 4/8.

po em cada etapa de recozimento para as partículas examinadas. Os resultados foram discutidos, separadamente, para os núcleos de urânio e urânio/tório, para a camada HTI-PyC e para a camada SiC da partícula e comparados com resultados similares encontrados na literatura. Os principais resultados são abordados aqui.

Durante o recozimento das partículas com falhas da espécie 'EO 403-405, constatou-se a transformação dos núcleos de óxido em carbeto. Os óxidos de urânio reagiram nas temperaturas de recozimento conduzidas com a camada de carbono pirolítico (PyC), liberando monóxido de carbono e formando carbetos, segundo a reação:



Enquanto o revestimento do núcleo da partícula é denso à gases, a liberação de CO e com isso a redução do óxido é impedida. Se as moléculas de CO são liberadas através de uma falha na partícula durante o recozimento no vácuo, o núcleo reage com o carbono que o envolve, até que ele é transformado em carbeto em equilíbrio com o carbono.

A transformação dos núcleos de óxido de urânio em carbetos levou a um aumento das constantes de difusão dos actinídeos e do Césio. Num trabalho {12} desenvolvido em paralelo à essa investigação experimental, constatou-se que as constantes de difusão do plutônio e do amerício em núcleos de óxido de urânio à 1350°C são menores que $2,5\text{E}-22\text{m}^2/\text{s}$. Os altos valores encontrados para as constantes de difusão desses elementos (Tab. 4) confirma, então, a transformação acima. Essa transformação não pode, porém, ser constatada para os núcleos de urânio/tório.

As altas taxas de liberação dos núcleos transformados, não é devido, somente, a um maior poder de difusão dos elementos nos carbetos, mas também ao comportamento de evaporação desses elementos da superfície do núcleo. A pressão parcial dos actinídeos é dependente da composição do núcleo. É mostrado na literatura {13}, que a pressão de vapor dos actinídeos sobre os núcleos de carbeto nas temperaturas de recozimento conduzidas neste trabalho é maior que a pressão de vapor dos actinídeos sobre núcleos de óxido. Uma maior pressão de vapor conduz a uma maior evaporação e com isso a uma maior liberação.

Os coeficientes de difusão dos actinídeos, obtidos para partículas intactas do tipo BISO, mostram que a camada de carbono pirolítico (HTI) não é uma barreira efetiva para os actinídeos nas tem

peraturas medidas. A liberação relativa foi muito alta e confirmam os dados da referência { 3}.

Comparada com a camada HTI, a camada de carbeto de silício (SiC) é mais eficaz na retenção dos actinídeos. Nas temperaturas de operação do reator, por volta de 1000°C , não haverá difusão significativa desses metais pesados, se extrapolarmos os resultados do recozimento à 1400°C , num total de 3463 horas (Tab. 2), onde nenhuma liberação foi observada. Ao contrário do trabalho de Buzelli { 3} que atribui a liberação do plutônio de partículas intactas do tipo TRISO, entre 1550 e 1700°C , a contaminações nas partículas, foram constatados neste trabalho alto valores de liberação à 1500 e 1600°C .

Os coeficientes de difusão dos actinídeos na camada SiC à 1600°C tem a mesma ordem de grandeza nas partículas de óxido de urânio e urânio/tório (Tab. 7 e 8). No recozimento à 1500°C , (Tab.7) a partícula de óxido de urânio arrebentou e as liberações foram tratadas como numa partícula com falha. Nas partículas de óxido de urânio/tório os coeficientes de difusão dos actinídeos na camada SiC à 1500°C estão à duas ordens de grandeza abaixo dos valores à 1600°C .

Os parâmetros dos diagramas de Arrhenius para a camada SiC (TAB. 9) são muito altos. Embora eles representem os pontos de medida, o intervalo de temperatura (100°C) e a quantidade de pontos de medida são pequenos. Essa quantidade permite o cálculo da energia de ativação Q e o fator de frequência DO, mas não com uma alta precisão.

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho descrevem o comportamento de transporte dos actinídeos-plutônio, amerício e cúrio - e do produto de fissão césio nas partículas intactas e com falhas do elemento combustível esférico do reator de alta temperatura. As seguintes conclusões podem ser tiradas :

1. Durante o recozimento das partículas com falhas de óxido de urânio, foi constatado a transformação dos núcleos de óxido em carbeto. Através dessas transformações, aumentaram-se os coeficientes de difusão dos actinídeos e do césio. Amerício difunde mais rápido do que o plutônio e os valores para o cúrio localizam-se entre os valores do plu

tônio e do amerício. Dos altos valores de liberação do amerício, pode-se concluir que ele possui sobre o carbeto de urânio uma pressão de vapor maior que o plutônio.

- 2. Os óxidos de urânio/tório mostram um melhor poder de retenção para o césio em comparação com os núcleos de óxido de urânio. Em contra partida, as constantes de difusão dos actinídios são maiores do que nos núcleos de óxido transformados em carbetos. Uma transformação dos núcleos de óxido de urânio/tório em carbeto não pode ser assegurada com os experimentos conduzidos. Nas temperaturas medidas, as constantes de difusão do césio e dos actinídios possuem a mesma ordem de grandeza.
- 3. A liberação dos actinídios nas partículas HTI-BISO foi, nas temperaturas medidas, muito alta. Plutônio, amerício e cúrio difundem na camada HTI com a mesma velocidade. Os coeficientes de difusão do césio estão à uma ordem de grandeza abaixo dos actinídios.
- 4. A camada de carbeto de silício (SiC) tem um maior poder de retenção para os actinídios em comparação com a camada de carbono pirolítico (HTI). A 1400°C não se observou nenhuma liberação. Para as temperaturas acima de 1400°C, os actinídios difundem, praticamente, com a mesma velocidade. Os resultados não mostram superioridade da camada de carbeto de silício em relação à camada de carbono pirolítico na retenção do césio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. M. Helmbold: "Calculations for the Release of Metallic Fission Products of HTR Cores of Different Variant", Jul - 1674 (1980).
- 2. N.L. Baldwin, P. Winchel, S. Langer: "Diffusion of Plutonium in High Temperature Pyrolytic Carbon", General Atomic Company - Report GA-A 14136 (1977).
- 3. G. Buzelli: "In Pile Release of Plutonium from BISO and TRISO Fuel Particles", General Atomic Company, Jul-1502/GA-A14759 (August 1978), p.1-1 até 1-10.
- 4. D. Stöver, R. Hecker: "Cesium Release Data for BISO-Coated Particles", Nucl. Technol. 35,465 (1977).

5. W. Amian, D. Stöver: "Cesium Release from Coated Fuel Particles with Failed Coatings", Nucl. Technol. 59, 279 (1982).
6. A. Max: Entwicklung und Erprobung eines Laser-Systems zur Bestimmung der Spaltproduktfreisetzung und-Verteilung beschichteter Brennstoffteilchen", JUL-1496 (1978).
7. R. Duwe, N. Kühnlein, R. Schröder: "Gamma-spektrometrische Abbrandmessung an Kugelförmigen Brennelementen", JUL-1428 (1977).
8. J.T. Routti, S.G. Prussin; Nucl. Instr. and Meth. 72 (1969) 125.
9. B. Hagmann: "Isotopenkorrelation in bestrahlten HTR-Brennstoff" Dissertation TH-Aachen, JUL-1708 (1981).
10. L. Uhlenbusch: "Anwendung von Zwei-Phasen-Diffusion zur Beschreibung der Freisetzung von Cäsium aus Kugelförmigen HTR-brennelementen", KFA-Jülich, JUL-1325 (1976).
11. A. Teixeira e Silva: "Experimentelle Untersuchungen der Aktinidenfreisetzung aus Brennstoffteilchen für Hochtemperaturreaktoren, Dissertation TH-Aachen, JUL-1833 (1983).
12. R. Förthmann, E. Vekens: "Transportverhalten von Plutonium und Americium in niedrig angereicherten HTR-Brennstoffteilchen bei hohen Bestrahlungstemperaturen", JUL-1811 (October-1982).
13. P. E. Potter: "The Ternary System Plutonium-Carbon-Oxygen", Proceed Thermodynamics of Nuclear Materials 1967, IAEA-SM-98/29 (1968), pag. 364.