

OBTENÇÃO DO PÓ DE U_3O_8 PARA COMBUSTÍVEIS MTR A PARTIR DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO



UNICAMP

Gilberto H. Marcondes - IPEN-CNEN/SP

Humberto G. Riella - Coordenadoria para Projetos Especiais.



cbecimat

Este trabalho descreve o desenvolvimento em andamento no IPEN para a obtenção de pó de U_3O_8 a ser utilizado na fabricação de combustíveis tipo MTR, a partir do tricarbonato de amônio e urânio (T.C.A.U.). Os principais parâmetros do pó sinterizado como densidade, tamanho e área de superfície específica das partículas são analisadas em função da temperatura de calcinação do T.C.A.U.

INTRODUÇÃO

O princípio básico de operação dos reatores é a fissão de determinados isótopos de U ($U-233$ e $U-235$) através de nêutrons térmicos, gerando-se a cada fissão uma quantidade de energia (aproximadamente 200 MeV), produtos de fissão radioativos e 2 a 3 nêutrons rápidos. A fissão de vários núcleos promove a emissão de vários nêutrons rápidos que, após moderação, provocam novas fissões. Gera-se assim, uma reação em cadeia que controlada, pode ser utilizada por exemplo, para geração de energia (reatores de potência), testes de ativação e irradiação de materiais, bem como produção de radioisótopos para fins médicos, industriais e agrícolas (reatores de pesquisa).

Dentre os reatores de pesquisa, encontram-se os reatores tipo piscina, moderados e refrigerados a água leve, tal qual o reator do IPEN-CNEN/SP. possui 25 Elementos Combustíveis, cada qual com 18 placas à base de uma dispersão de U_3O_8 -Al enriquecida a 20% em U-235 /1/. Os parâmetros operacionais de reatores tipo MTR (material Testing Reactor) como o IEA-R1, exigem características físicas e químicas muito bem definidas do pó de U_3O_8 componente das placas combustíveis. São considerados aspectos relativos ao comportamento do combustível em operação, bem como aqueles relativos à fabricação do briquete que resultará na placa combustível após laminação. Deste modo, o pó de U_3O_8 deve satisfazer a alguns requisitos como:

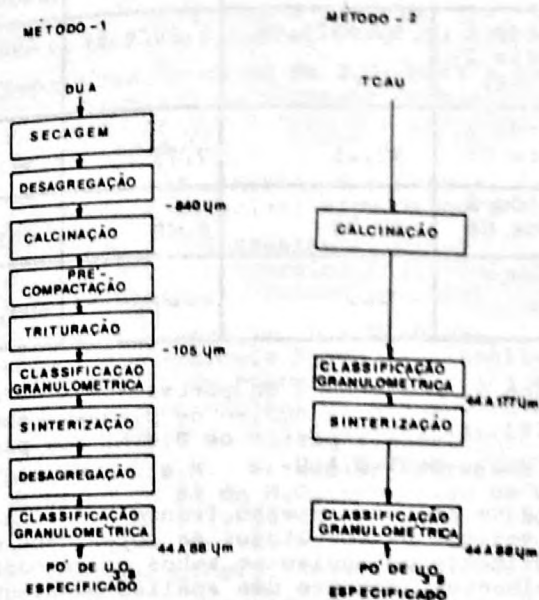
- concentração de impurezas abaixo de limites máximos permissíveis /2/
- densidade superior a $8,0g/cm^3$ /2/
- área de superfície inferior a $0,1m^2/g$ /2/
- tamanho de partícula entre 44 e 88 $m/2/$
- alta resistência à compressão /3,4/
- morfologia das partículas definida para facilitar a homogeneização dos pós. /3,4/.

Cada um destes requisitos tem sua finalidade: Partículas pouco densas e angulosas tendem a produzir durante a laminação uma estrutura texturada. /5,6/; Partículas maiores que 88 m apresentam maior probabilidade à fragmentação durante a laminação do briquete e à formação de "White Points" (partículas de U_3O_8 que penetram no Al no final do núcleo); partículas menores que 44 m comprometem requisitos de estabilidade à irradiação. /7/. Porém,

um teor de finos de até 50% em peso é admitido /8/.

O método atual de obtenção do pó de U_3O_8 utilizado no IPEN, emprega o diuranato de amônio e urânio (D.U.A.) /6/, que tem como inconveniente o fato de ser precipitado em diversas condições de pH, o que faz com que ocorra uma variação considerável de suas propriedades físicas /9/. Com o intuito de minimizar a falta de reprodutibilidade das características do D.U.A., o IPEN procede a uma granulação do U_3O_8 calcinado, para que se tenha um maior controle da área de superfície específica e da granulometria do produto. Por outro lado, o T.C.A.U. é precipitado em condições de pH e concentração de reagentes bem definidas /10/, o que facilita sua reprodutibilidade. Além disto, uma enorme vantagem que ele possui em relação ao D.U.A., é que poderia tornar-se uma matéria prima utilizada tanto para a fabricação de pastilhas combustíveis para reatores tipo PWR, como também para a fabricação de placas combustíveis para reatores tipo MTR, o que resultaria na adoção de uma mesma linha de processamento. A figura 1 apresenta os diagramas relativos aos métodos de obtenção do U_3O_8 . Ela mostra que o método 2 (investigado) apresenta ainda a vantagem de possuir um número menor de etapas de processamento, devido à eliminação da etapa de granulação do U_3O_8 calcinado empregada no método 1 (atualmente adotado).

Experimental. O T.C.A.U. utilizado para a obtenção do U_3O_8 , fornecido pelo departamento de Química do IPEN, foi obtido a partir de uma solução de nitrato de urânio em meio aquoso contendo bicarbonato de amônio /10/. As condições de precipitação desse sal de urânio, (que é um monocristal amarelo) foram muito bem controladas, para reprodutibilidade de seu tamanho e de sua morfologia. Recebido o lote, procedeu-se à sua transformação em U_3O_8 , mediante calcinação ao ar, durante 3 horas de patamar a 600, 700 e 800°C por condição. A quantidade calcinada foi de 1Kg, com uma camada de 2,5cm de espessura. Após resfriamento dentro do próprio forno, o material foi classificado granulometricamente em lotes de 100g durante 15 minutos, a fim de se separar o material entre 44 e 177 m (faixa de calcinação) e o abaixo de 44 m (finos de calcinação). Os pós de U_3O_8 calcinados a 600, 700 e 800°C por 30 horas e classificados nas frações entre (44 e 177 m) e abaixo de 44 m foram

FIGURA 1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO U_3O_8 .

sinterizados em separado num forno tipo caixa com 8 resistores de carbetto de silício dispostos lateralmente em 2 grupos de 4, por $1400^{\circ}C$ de patamar durante 6h, a fim de se aumentar a densidade das partículas. Foram utilizados botes de alumina, carregados com uma camada de 3,5cm de espessura, e posicionados dentro do limite definido pelos resistores, com um gradiente térmico de $35^{\circ}C$ nesta região. Após resfriamento natural abaixo de $1100^{\circ}C$, o U_3O_8 foi classificado granulometricamente em lotes de 100g por 15 minutos tanto para a sinterização de finos de calcinação (abaixo de 44 m), como para a de faixa de calcinação (entre 44 e 177 m), resultando nas frações entre (44 e 88 m) e abaixo de 44 m.

Caracterização dos pós de U_3O_8 . Após as etapas de calcinação e de sinterização, procedeu-se à caracterização física e química do U_3O_8 . Utilizou-se o método espectrográfico para a determinação de impurezas, comparando-se os teores obtidos com os máximos admissíveis especificados /2/. Para a identificação do material processado, utilizou-se a difração de raios X. A área de superfície do U_3O_8 foi determinada pelo método de adsorção gasosa, utilizando-se nitrogênio, com equipamento marca STROHLEIN INSTRUMENTS (método B.E.T.). A avaliação morfológica das partículas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. A densidade das partículas de U_3O_8 foi determinada por porosimetria de mercúrio, que é o método mais adequado para este fim, devido à necessidade de se avaliar sua fração de poros abertos e de poros fechados /1/. Frações maiores de porosidade fechada são desejadas para uma maior capacidade de retenção de produtos de fissão.

Discussão de Resultados. A tabela 1 apresenta resultados dos teores de impurezas encontrados no U_3O_8 calcinado a $800^{\circ}C$, no U_3O_8 calcinado a $800^{\circ}C$ e sinterizado a $1400^{\circ}C$ e dos teores máximos admissíveis /2/. Ela mostra que os teores encontrados encontram-se abaixo dos limites especificados.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (% U ₃ O ₈)		CONC MÁXIMA (% U ₃ O ₈)
	U ₃ O ₈ CALCINADO	U ₃ O ₈ SINTERIZADO	
Cd	0,1	0,1	0,5
B	0,1	0,1	2
P	110	55	250
Fe	25	40	250
Cr	95	5	200
Ni	44	12	200
Mo	2	2	250
Zn	10	10	250
Si	25	16	250
Al	14	14	250
Mn	22	22	250
Mg+Ca	20	20	200
Pb	1	1	250
Sn	1	1	250
V	3	3	250
Cu	14	5	250
Co	10	10	10
F+Cl	10	10	350

TABELA 1 - Teores de impurezas no U_3O_8 calcinado e no U_3O_8 sinterizado.

Resultados de caracterização física do U_3O_8 calcinado são apresentados na tabela 2. Ela nos mostra que com o aumento da temperatura de calcinação, houve uma diminuição da área de superfície específica do pó, um aumento do teor de finos e da densidade aparente além de uma diminuição da porosidade total. Todos esses efeitos, são indicativos de que houve uma aniquilação de poros e de trincas nas partículas de U_3O_8 . Tais poros e trincas podem ser observados na figura 2 e são devidos à brusca liberação da amônia contida nas partículas de T.C.A.U., durante a calcinação. A figura 3 apresenta o aspecto das partículas de TCAU sem a presença desses poros e trincas.

	TEMPERATURA CALCINAÇÃO ($^{\circ}C$)		
	600	700	800
Área de superfície específica - BET (m^2/g)	3,2	1,3	0,9
Classificação granulométrica (%) +80 μ -80-325 -325 μ (+177 μ -177 μ -44 μ -44 μ)	0/72/28	0/58/42	0/40/60
Densidade aparente (g/cm^3) (porosimetria)	3,00	3,68	4,22
Densidade aparente / Densidade teórica (%)	35,71	43,80	50,24
Porosidade total (%)	64,28	56,20	49,76
Fração de poros abertos (%)	99,22	98,96	91,90
Fração de poros fechados (%)	0,78	1,04	8,10
Fração volumétrica poros abertos (%)	63,78	55,61	45,73
Fração volumétrica poros fechados (%)	0,50	0,67	4,03

TABELA 2 - RESULTADOS CARACTERIZAÇÃO FÍSICA U_3O_8 CALCINADO.

PROPRIEDADE	TEMPERATURA CALCINAÇÃO (°C)		
	600	700	800
Área de superfície específica - BET (m ² /g)	0,1	0,1	0,1
Classificação granulométrica (%) +170µ/-170+325µ/ -325µ (+88µm/-88µm + 44µm/-44µm).	0/6733	0/68/32	0/68/32
Densidade aparente (g/cm ³) (poro simetria)	8,20	8,24	8,25
Densidade aparente (%) Densidade teórica	97,62	98,10	98,21
Porosidade total (%)	2,38	1,90	1,79
Fração de poros abertos (%)	0	0	0
Fração de poros fechados (%)	100	100	100
Fração volumétrica de poros abertos (%) = P _{tot} · x F.P.A	0	0	0
Fração volumétrica de poros fechados (%) = P _{tot} · x F.P.F	2,38	1,90	1,79

Tabela 3. Resultados de caracterização física do U₃O₈ sinterizado a 1400°C.

A tabela 3. Apresenta os resultados de caracterização física do U₃O₈ sinterizado. Ela nos mostra que o percentual de finos de sinterização é independente quer da temperatura de calcinação, como também do teor inicial de finos gerado na calcinação. Os finos de sinterização, cujo percentual situa-se em torno dos 32%, encontram-se abaixo dos 50% estipulados por renomados consultores da área nuclear reunidos em GEESTHATCH, Alemanha, em documento emitido pela Agência Internacional de Energia Atômica. /11/. O teor de finos gerado pelo método 1 situa-se em torno dos 21% /6/, aparentemente preferível em relação ao gerado pelo método 2 aqui proposto. Porém, deve-se considerar que a fração de poros abertos do pó proveniente do TCAU é nula, enquanto que a do pó proveniente do D.U.A. situa-se em torno dos 35%, o que sugere que as partículas do U₃O₈ provenientes do TCAU possuem uma maior resistência à fragmentação na laminação das placas combustíveis, gerando deste modo, uma menor quantidade de finos nesta etapa do processamento. Este raciocínio é reforçado, mediante a comparação dos resultados obtidos de porosidade e de comprimento de núcleo de duas placas combustíveis utilizando o U₃O₈ obtido pelo método proposto, com a média de 27 placas obtidas pelo método 1, a partir do DUA. A tabela 4. Fornece esses resultados, bem como os valores especificados /12,13/.

De acordo com essa tabela, não se pode afirmar que o método proposto, por apresentar um maior teor de finos de sinterização, apre-

	DENSIDADE APARENTE (%)	POROSIDADE (%)	COMPRIMENTO DE NÚCLEO (mm)
	DENSIDADE TEÓRICA		
Método 1 (média 27 placas)	92,85±0,96	7,20±0,91	606,0±140
Método 2 placa G7	92,25	7,75	597,0
Método 2 placa G8	93,20	6,80	602,0
Especificado	---	---	600,0±100

TABELA 4. Resultados de porosidade e de comprimento de núcleo de placas combustíveis a partir de D.U.A. e a partir de T.C.A.U.

sente um pior desempenho frente à laminação, uma vez que os resultados de porosidade e de comprimento do núcleo em ambos os métodos são semelhantes. Somente uma análise metalográfica com o uso de analisador e imagens comprovará o teor de finos presente na placa combustível nos dois métodos após laminação.

A tabela 3 ainda nos mostra que toda a porosidade aberta do pó sinterizado foi aniquilada nas 3 condições de calcinação, enquanto que a porosidade fechada diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação dos pós sinterizados, densificando o pó quase que ao limite do valor teórico. A figura 4 apresenta o aspecto das partículas de U₃O₈ sinterizado.

Conclusões:

Os diferentes tipos de pós de U₃O₈ analisados atendem às especificações exigidas para materiais combustíveis tipo MTR.

A condição de processamento do pó sinterizado preferível é a de calcinação a 600°C, (por aspectos econômicos) em relação às de calcinação por 700 e 800°C. Além disto, é a condição que apresenta maior porosidade fechada, ideal para a retenção de produtos de fissão. A calcinação do T.C.A.U. nas diversas condições, não influenciou a quantidade de finos gerados na sinterização.

O método aqui proposto, é muito promissor tanto do ponto de vista de um reduzido número de etapas de processamento, quanto em relação à padronização de matéria prima a ser utilizada tanto em elementos combustíveis tipo MTR como em PWR. Cabe no entanto, ressaltar-se a necessidade de um estudo mais amplo no sentido de se verificar o comportamento do pó de U₃O₈ na etapa de laminação em comparação com o U₃O₈ proveniente do D.U.A., a fim de se avaliar a integridade das partículas mediante análise metalográfica.

ABSTRACT

This paper describes the development carried out at IPEN-CNEN/SP in order to obtain the AUC powder to be employed in the MTR type fuelmaking, by AUC calcination. The main parameters of the sinterized powder like density, size and specific surface of the particles are analysed as function of AUC calcination temperature.

REFERÊNCIAS

- 1/ Reator de Pesquisas/São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1958/IEA-PUB.1).
- 2/ Especificação do pó de U_3O_8 para a placa combustível do Elemento Combustível Padrão do Reator IEA-R1 /Doc.nº R19-IPN-213PR-4ES-001.
- 3/ Castilho, F.J.; Marin, E.; Chavez, P. U_3O_8 para combustível tipo disperso.
- 4/ Samoilow, A.G.; Kashtanov, A.I.; Volvok, V.S. Dispersion Fuel Nuclear Reactor Elements. Jerusalém, IPST, 1968.
- 5/ Cintra, S.; Gentile, E.; Nishioka, I.; Abrão, M.; Ambrosio Filho, F. Análise de variáveis do processo de fabricação de placas com núcleos de dispersões Al- U_3O_8 - METALURGIA 26(146):31:43; 1970.
- 6/ Leal Neto, R.M. Estudo de Processos de obtenção do pó de U_3O_8 empregado em elementos combustíveis do tipo MTR. São Paulo, 1989. (Diss. Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 7/ Kucera, W.J.; Leitten, C.F.; Beaver, R.J. Specifications and procedures used in manufacturing U_3O_8 -Al dispersion fuel elements for core I of the Puerto Rico Research Reactor. OAK Ridge; Tenn., OAK Ridge - National Lab., 1963 (ORNL-3458)
- 8/ Standardization of Specifications and inspection procedures for leu plate-type research reactor fuels. Doc. IAEA-TECDOC 467.
- 9/ Vollath, D. & Wedmeyer, H. Uranium dioxide, UO_2 , preparation and crystallographic properties. In: Klein, R., ed. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8. ed. Berlin, Springer Verlag, 1984. V. 55, p.315-17.
- 10/ Santos, L.R. Unidade Piloto de Obtenção do Tricarbonato de Amônio e Uranilo São Paulo, 1989. (Diss. Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 11/ Standardization of Specifications and Inspection Procedures for Leu Plate-Type Research Reactor Fuels. / Doc. IAEA-TECDOC-467, 1988.
- 12/ Análise dimensional de placas combustíveis internas - Documento Interno IPEN.
- 13/ Determinação da densidade hidrostática de placas combustíveis - Documento Interno. IPEN.

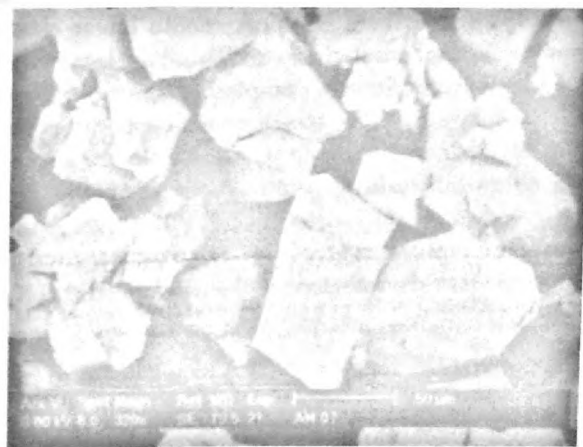
FIGURA 2- M.E.V. U_3O_8 CALCINADO (1000X)

FIGURA 3- M.E.V. TCAU. (320X)

FIGURA 4- M.E.V. U_3O_8 SINTERIZADO (1000X)