

Obtenção de pó de U₃O₈ para combustíveis tipo MTR a partir do Tricarbonato de Amônio e Uranilo- TCAU.

(G. H. Marcondes; H. G. Riella; M. Durazzo)

R. do Matão, travessa R, nº 400 Cidade Universitária S.P. CEP 05508-900

ghm@zaz.com.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-Comissão Nacional de Energia Nuclear

RESUMO

Este trabalho objetiva desenvolver um método de obtenção de pó de U₃O₈ a ser empregado na fabricação de elementos combustíveis tipo MTR, tais quais os consumidos pelo Reator IEA-RIm, a partir do tricarbonato de amônio e uranilo (TCAU).

Após tratamentos de calcinação e sinterização em tempos e temperaturas diversos, o TCAU deu origem a um pó de U₃O₈ com as propriedades necessárias a seu emprego como combustível, o que pôde ser comprovado não só mediante a devida caracterização deste pó, como também das placas dele constituídas. Destas placas foram realizadas ceramografias, a partir das quais foram obtidas imagens via microscopia eletrônica, analisadas em termos de distribuição plana e volumétrica de poros e de partículas físseis, através do analisador microestrutural Quantikov ⁽¹⁾. Conclusões positivas quanto à aplicabilidade imediata do método proposto são apresentadas, tanto no que diz respeito ao seu reduzido número de etapas de processamento, quanto à padronização da matéria prima a partir da qual poderão ser produzidos tanto o UO₂ utilizado em combustíveis tipo PWR, como também o U₃O₈ em combustíveis tipo MTR.

Palavras-chave: U₃O₈, combustíveis, T.C.A.U., Quantikov ⁽¹⁾

INTRODUÇÃO

Dentre os objetivos do IPEN/CNEN-SP na sua atribuição de realizar pesquisas científicas e desenvolvimentos tecnológicos na área nuclear, destacam-se a produção de radioisótopos empregados na indústria, agropecuária, meio ambiente e na medicina

nuclear. Durante muitos anos, o reator IEA-R1m dependeu totalmente da importação de elementos combustíveis para sua operação. Em 1988, foi produzido no IPEN/CNEN-SP o primeiro elemento combustível para o reator IEA-R1m. Em 1990, foram produzidos 4 elementos combustíveis, suficientes para sua operação a 2MW, num regime de 8 horas/dia, 5 dias/semana. A partir daí, supriu-se totalmente as necessidades do reator e a tecnologia de fabricação do combustível foi comprovada pela qualificação do primeiro elemento combustível, irradiado até queima média de 36% [2]. Reformas em instalações produtivas e no reator IEA-R1, o aumento de sua potência de 2 para 5 MW, operando 100 horas contínuas por semana e a instalação de um novo ciclotron, capacitaram o IPEN a produzir novos insumos para medicina nuclear no país, implicando na necessidade da ampliação da capacidade produtiva de elementos combustíveis e na utilização dos compostos com maiores concentrações de urânio disponíveis na atualidade (3), o U_3O_8 e o U_3Si_2 . A rota tradicional adotada no IPEN para a obtenção do U_3O_8 parte da hidrólise do UF_6 precipitando-se o diuranato de amônio (DUA). Como o IPEN possui desenvolvido o processo de produção do UO_2 para reatores de potência, o qual prevê a reconversão do UF_6 a tricarbonato de amônio e uranilo (TCAU), por razões econômicas e estratégicas, estão previstas a utilização do TCAU tanto para a obtenção do U_3O_8 para combustíveis tipo MTR, como do UO_2 , para combustíveis PWR, unificando-se as rotas de reconversão do UF_6 .

Os parâmetros operacionais de reatores tipo MTR como o IEA-R1, exigem características físicas e químicas muito bem definidas do pó de U_3O_8 utilizado nas placas combustíveis, que deve satisfazer a alguns requisitos como: (4,5,6)

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

Partículas pouco densas e angulosas produzem durante a laminação uma estrutura texturada; partículas maiores que $88\mu m$ podem originar "hot points", regiões localizadas com alto teor de urânio; partículas menores que $44\mu m$ comprometem requisitos de estabilidade à irradiação; porém, um teor de finos de até 20 % em

peso é admitido. ⁽⁷⁾ Estes requisitos impostos ao pó de U_3O_8 procuram prever o efeito de sua fragmentação após as etapas de compactação do briquete e de laminação da placa combustível. Porém, não existem na literatura especificações para partículas físseis como as encontradas nas placas laminadas.

O objetivo deste trabalho, além de verificar a viabilidade técnica da utilização do TCAU para a obtenção do U_3O_8 como especificado, é comparar as distribuições volumétricas de tamanho de partículas e poros em placas combustíveis fabricadas segundo o método convencional e o método ora proposto.

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Processamento do pó. O TCAU (um sal de urânio cuja partícula é o próprio cristalito ⁽⁸⁾) utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi produzido pela Divisão de Processos Químicos (MCR) do IPEN, a partir do UF_6 . ⁽⁹⁾ As figuras 1 e 2 apresentam respectivamente a microscopia eletrônica de varredura do pó de T.C.A.U. e os métodos de obtenção de pós de U_3O_8 convencional (1) e proposto (2).

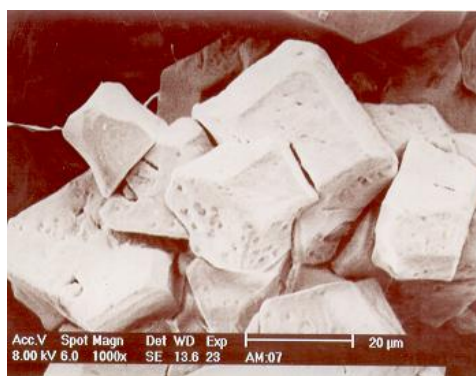


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura de pó de T.C.A.U.

A calcinação do T.C.A.U. a U_3O_8 foi efetuada ao ar, em botes de inonel utilizando-se forno resistivo. Três temperaturas foram testadas, 600, 700 e 800°C durante 3 horas. Com base na análise termogravimétrica do T.C.A.U. ⁽⁹⁾, definiu-se a temperatura mínima de calcinação de 600° C. O tempo de 3 horas é suficiente para a completa transformação do T.C.A.U. em U_3O_8 ⁽⁵⁾. Após resfriamento ao ar, os pós

calcinados foram caracterizados quanto à densidade, área de superfície específica e impurezas presentes.

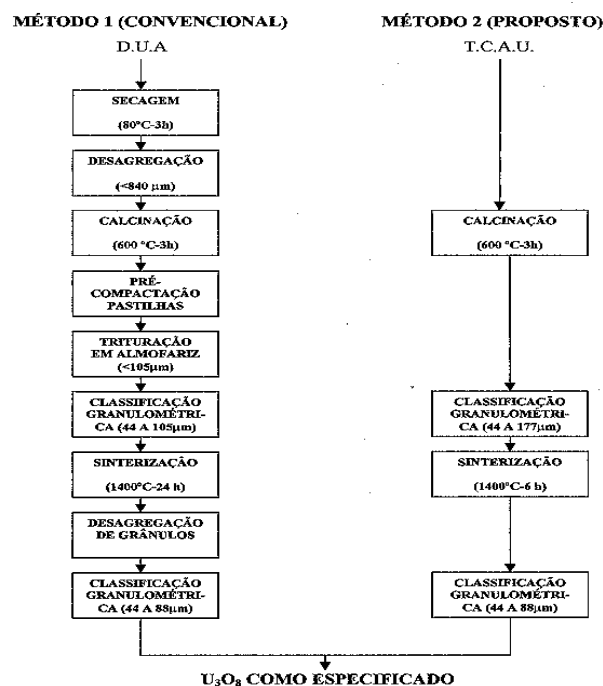


Figura 2. Métodos de Obtenção do U_3O_8 Convencional (1) e Proposto (2)

Os pós de U_3O_8 calcinados foram classificados granulometricamente nas frações menor que $44\mu m$ e entre 44 e $177\mu m$, propícia à sinterização e sinterizados ao ar a $1400^\circ C$ durante $6h$ [5]. Resfriado no interior do forno à temperatura ambiente, o U_3O_8 sinterizado foi classificado granulometricamente, nas frações abaixo de $44\mu m$ (finos) e entre 44 e $88\mu m$ e caracterizados quanto à densidade, área de superfície específica e impurezas presentes.

Fabricação de placas combustíveis Foram fabricadas 3 placas combustíveis com o U_3O_8 obtido pelo método proposto, em 3 condições : a) U_3O_8 entre $(44$ e $88) \mu m$, com 20% de finos $(<44\mu m)$ normalmente gerados pelo método convencional; b) U_3O_8 na faixa entre $(44$ e $88)\mu m$, acrescido do teor de finos $(<44\mu m)$ gerado pelo método proposto definido a seguir e c) U_3O_8 na faixa $(44$ e $88) \mu m$, sem finos, para avaliar o grau de fragmentação das partículas de U_3O_8 após a laminação, originando respectivamente as placas 01, 02 e 03/99. As condições de fabricação destas placas foram as adotadas no procedimento padronizado de produção de combustíveis

contendo $1,9 \text{ gU/cm}^3$ [5]. De cada uma dessas placas foram extraídos 4 corpos de prova (B, C, E, G) para análise ceramográfica, segundo o plano de corte apresentado na figura 3.

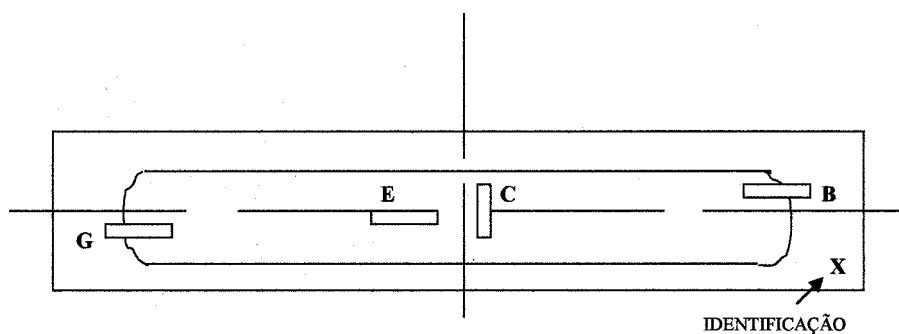


Figura 3. Plano de corte metalográfico de uma placa combustível – regiões B, C, E, G.

Análise de imagens As imagens obtidas a partir da ceramografia das placas combustíveis investigadas, foram utilizadas para identificar e quantificar a presença de duas fases distintas dispersas na matriz de alumínio: as partículas de U_3O_8 e a porosidade do núcleo laminado, através de suas distribuições volumétricas de tamanho, obtidas em analisador microestrutural Quantikov^[1], segundo o método de Saltikov. Os resultados obtidos foram comparados àqueles de 1 placa convencional (432) representativa de um lote qualificado, que se encontra em operação no Reator IEA-R1. Assim, cada corpo de prova (B, C, E, G) foi observado em microscópio eletrônico, sendo capturadas 6 imagens por corpo de prova, totalizando 24 imagens por placa, processadas digitalmente em tal analisador.

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Caracterização dos pós de U_3O_8 Os teores de impurezas relativos à condição de processamento mais crítica quanto à contaminação, o U_3O_8 calcinado a 800°C e posteriormente sinterizado a 1400°C , encontraram-se abaixo dos máximos especificados^[10]. Resultados de caracterização física do U_3O_8 calcinado são apresentados na tabela 1. Ela nos mostra que com o aumento da temperatura de calcinação, houve uma diminuição da área de superfície específica, do teor de material na faixa entre 44 a $177 \mu\text{m}$ adequada à sinterização e um aumento da densidade

aparente do pó, indicativos de uma menor reatividade do pó a ser sinterizado e de um menor rendimento granulométrico entre 44 a 88 μm após a sinterização. Resultados de caracterização física do U_3O_8 sinterizado são apresentados na tabela 2. Ela nos mostra que o percentual de finos de sinterização é independente da temperatura de calcinação e do teor inicial de finos gerado na calcinação. O percentual obtido de finos de sinterização, em torno de 29%, é ligeiramente superior ao obtido segundo o método convencional, de 21% [5], porém inferior aos 50% encontrados na literatura [11]. Todas as condições fornecem pós com área de superfície específica inferior a 0,1 m^2/g .

Tabela 1. Caracterização física do U_3O_8 calcinado

Parâmetros de processo	Temperatura de calcinação (°C)								
	600			700			800		
Área sup. esp. (m^2/g) B.E.T.	3,2			1,3			0,9		
Rendimento granulométrico(%)	0	72	28	0	58	42	0	40	60
+177 μm	(-177+44 μm)		-44 μm						
Densidade aparente (g/cm^3) (porosimetria Hg)	3,36			3,71			3,95		

Tabela 2. Caracterização física do U_3O_8 sinterizado

Parâmetros de processo	Temperatura de calcinação (°C)								
	600			700			800		
Área sup. esp. (m^2/g) B.E.T.	<0,1			<0,1			<0,1		
Rendimento granulométrico(%)	0	71	29	0	70	30	0	69	31
+88 μm	(-88+44 μm)		-44 μm						
Densidade aparente (g/cm^3) (porosimetria Hg)	8,22			8,29			8,30		

Com base na análise desses resultados, adotou-se calcinar o pó a 600°C e sinterizá-lo a 1400°C. As figuras 4 e 5 apresentam as microscopias eletrônicas de varredura respectivamente de pós de U_3O_8 calcinado a 600°C e sinterizado a 1400°C.



Figura 4. M.E.V. U₃O₈ Calc. 600°C-3h

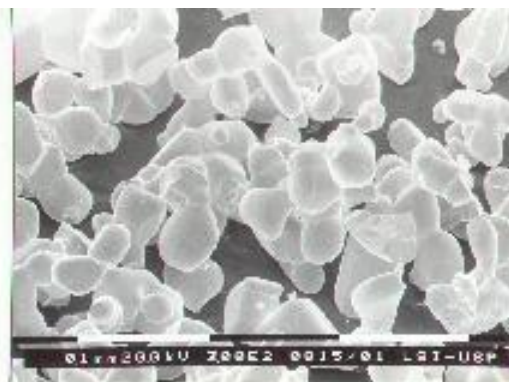
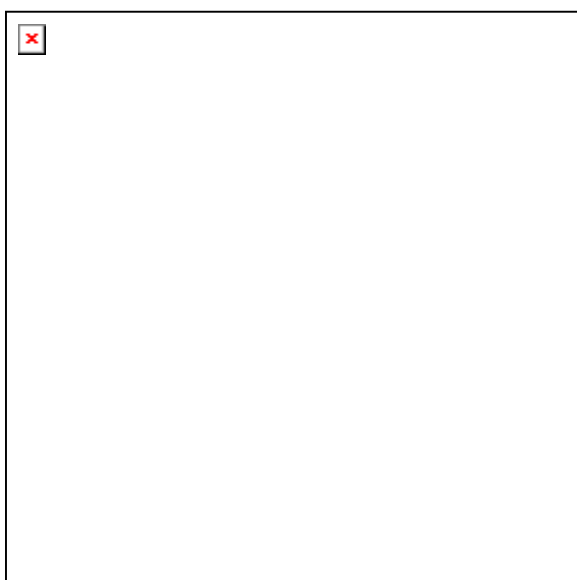


Figura 5. M.E.V. U₃O₈ Sint. 1400°C-6h



Caracterização das placas combustíveis As placas 01, 02 e 03/99 produzidas segundo o método proposto foram caracterizadas normalmente conforme procedimento usual adotado na fabricação de elementos combustíveis. A análise feita a seguir, enfatiza apenas as distribuições volumétricas de tamanho das partículas de U₃O₈ dispersas na matriz de alumínio e da porosidade da mesma após a laminação. Os valores de intercepto linear médio (λ), representativo da medida no espaço do tamanho médio de partículas (em termos de diâmetro equivalente) e de poros (em termos de largura equivalente), obtido mediante processamento das imagens no analisador microestrutural Quantikov^[1], encontram-se nas tabelas 3 e 4 respectivamente. Estes valores representam a média das curvas de distribuição volumétrica de tamanho de partículas e poros dispostas nas figuras de 5 a 12. De acordo com a tabela 3, as placas

432 (método convencional), 01, 02 e 03/99 (método proposto, com 20, 29 e 0 % de finos) possuem partículas de U_3O_8 com λ_{PA} (diâmetros equivalentes) estatisticamente iguais, em torno de $9 \mu m$, inferiores aos $44 \mu m$ especificados para o pó de U_3O_8 antes da laminação, sugerindo ocorrer uma fragmentação semelhante, que independe da morfologia inicial das partículas . Observa-se também que o tamanho médio das partículas de U_3O_8 nas placas independe do seu teor inicial de finos ($<44 \mu m$). De acordo com a tabela 4, as placas acima mencionadas possuem porosidades similares, com λ_{PO} (larguras equivalentes) em torno de $90 \mu m$. As curvas de distribuições volumétricas de tamanhos de partículas e de poros das referidas placas, dispostas nas figuras de 6 a 13, sugerem que, na ausência de um tratamento estatístico mais aprofundado, não há diferença significativa quer entre os métodos convencional e proposto, bem como entre as diversas composições em termos de finos inicialmente presentes. Para tanto, basta a simples superposição das respectivas curvas.

Tabela 3. Valores de interceptos lineares médios para partículas (λ_{PA}) e respectivos desvios (σ_{PA}) de placas combustíveis

PLACA	432	01/99	02/99	03/99
λ_{PA}	10,085	9,716	9,075	9,040
σ_{PA}	1,903	1,454	1,029	0,827
$(\lambda_{PA})_{MÁX}$	11,988	11,170	10,104	9,867
$(\lambda_{PA})_{MÍN}$	8,182	8,262	8,046	8,213

Tabela 4. Valores de interceptos lineares médios (λ_{PO}) e respectivos desvios (σ_{PO}) para porosidade de placas combustíveis

PLACA	432	01/99	02/99	03/99
λ_{PO}	99,487	82,171	87,163	102,061
σ_{PO}	44,928	24,083	22,325	18,476
$(\lambda_{PO})_{MÁX}$	144,415	106,254	109,488	120,537
$(\lambda_{PO})_{MÍN}$	54,559	58,088	64,838	83,585

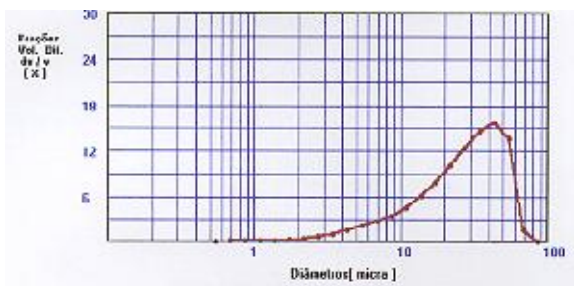


Figura 6. Distribuição espacial de tamanho de partículas Placa 432. 24 regiões



Figura 7. Distribuição espacial de tamanho de poros Placa 432. 24 regiões

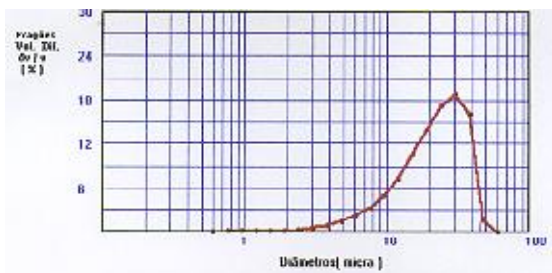


Figura 8. Distribuição espacial de tamanho de partículas Placa 01/99 24 regiões



Figura 9. Distribuição espacial de tamanho de poros Placa 01/99 24 regiões

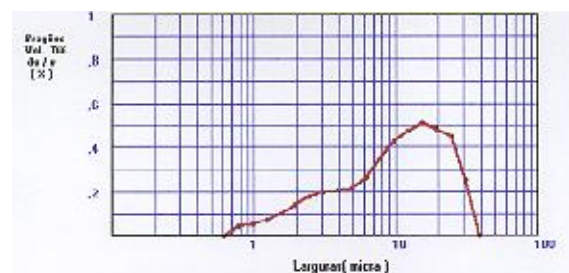
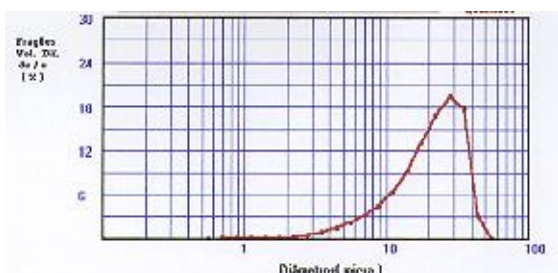


Figura 10. Distribuição espacial de tamanho de partículas
Placa 05/99 24 regiões

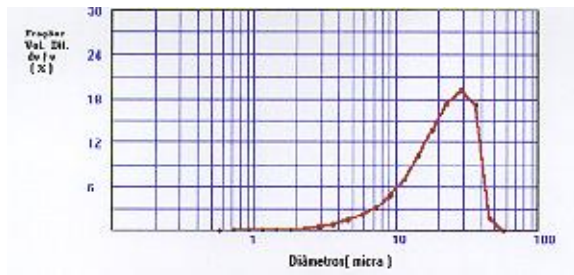


Figura 11. Distribuição espacial de tamanho de poros
Placa 05/99 24 regiões



Figura 12. Distribuição espacial de tamanho de partículas
Placa 07/99 24 regiões

Figura 13. Distribuição espacial de tamanho de poros
Placa 07/99 24 regiões

CONCLUSÕES

O pó de U_3O_8 obtido a partir do Tricarbonato de Amônio e Uranilo segundo o método proposto, atendeu às especificações exigidas para emprego em reatores M.T.R.

A condição de processamento preferível dentre as testadas é a de calcinação a $600^\circ C$ e sinterização a $1400^\circ C$, pois é a que envolve menor gasto energético, propicia maior vida útil ao forno de calcinação, além de conferir ao pó sinterizado um maior rendimento granulométrico na faixa de interesse (entre 44 e $88 \mu m$) e uma maior reatividade do pó a ser sinterizado.

O método proposto apresenta um significativo menor número de etapas de processamento face ao convencional, já que dispensa a granulação do U_3O_8 calcinado, além de viabilizar a padronização da matéria prima para obtenção do UO_2 utilizado em combustíveis P.W.R. e do U_3O_8 em combustíveis M.T.R.

A fragmentação das partículas físséis na placa laminada independe do método de obtenção do U_3O_8 e de seu teor inicial de finos, razão pela qual o método proposto, que gera um teor de finos de 29%, não pode ser considerado inferior ao convencional, que gera 20%. Além disso, especificações internacionais^[8] permitem o emprego de até 50% de finos.

Diante dos resultados obtidos, o método proposto mostrou-se viável à aplicação imediata na produção de elementos combustíveis tipo M.T.R.

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Lúcio Carlos Martins Pinto, pelos ensinamentos relativos à aplicação do analisador microestrutural Quantikov⁽¹⁾.
- Aos pesquisadores José Antônio B. de Souza e Elita Frajndlich, pelo apoio e facilidades concedidos.

REFERÊNCIAS

1. PINTO, L. C. M. **Quantikov – um analisador microestrutural para o ambiente WindowsTM**. São Paulo, 1996. Tese (Doutoramento)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
2. PERROTA, J. A.; MARRA NETO, A.; DURAZZO, M ; SOUZA, J.A.B.; FRAJNDLICH, R. Irradiation Experience of Ipen Fuel at IEA-R1 Research Reactor. Proceedings of the 21th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), October 18-23, 1998, São Paulo, Br.
3. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Implantação de um Centro de Processamento de Combustíveis no IPEN – Plano Diretor. Departamento do Ciclo do Combustível. Relatório Interno MC.PT.0001.97.0. São Paulo, 1997. 35p.
4. 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 – U₃O₈. **Metalurgia** 26 (146) : 31 : 43 :1970.
5. LEAL NETO, R.M. **Estudo de processo de obtenção de pó de U₃O₈ empregado em elementos combustíveis do tipo M.T.R.** São Paulo, 1989. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
6. KUCERA, W. J.; LEITTEN Jr, C. F.; BEAVER, R. J. Specifications and procedures used in manufacturing U₃O₈-Aluminum dispersion fuel elements for core I of the Puerto Rico research reactor. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1966. (ORNL-TM-1377).
7. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. **Especificação do pó de U₃O₈ para a placa combustível do elemento combustível padrão do Reator IEA-R1.** fev. 09, 1988. (R19-IPN-213PR-4ee-001).

8. ASSMANN, H. & BECKER, M. Technology of UO_2 fuel fabrication by the AUC powder process. In: KRAFTWERK UNION. European nuclear conference, held in Hamburg, May 6-11, 1979, Berlin, s.d. p.2-6.

9. SANTOS, L. R. **Unidade piloto de obtenção do tricarbonato de amônio e urânio.** São Paulo: 1989. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

10. MARCONDES, G. H. ; RIELLA, H.G. Obtenção do pó de U_3O_8 para combustíveis M.T.R. a partir do Tricarbonato de Amônio e Urânio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, dez., 1992, Águas de Lindóia, SP, v.1. p. 76-79.

11. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Standardization OF SPECIFICATIONS AND INSPECTION PROCEDURES FOR LEU PLATE-TYPE RESEARCH REACTOR FUELS.** Apr. 16-18, 1986. (IAEA-TECDOC-467).

ABSTRACT

This work describes a method of obtaining U_3O_8 powder for MTR type fuel elements by AUC calcination and sintering at specific conditions. The obtained U_3O_8 powder has the characteristics suitable to be used as a nuclear fuel. It can be checked by analyzing both its physical and chemical properties and those ones resulting from the obtained fuel plates. Ceramographic tests were carried out in those fuel plates and the corresponding digital images analyzed in terms of U_3O_8 particle and pore size volume distribution, by using the Quantikov System for microstructural analysis. The main conclusions show the immediate applicability of the method, due to the reduced number of processing steps, and the standardization of the starting material -AUC- that can be used to produce both UO_2 and U_3O_8 powder for PWR and MTR type fuel, respectively.

Key words: U_3O_8 , fuel, AUC, Quantikov ⁽¹⁾