



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO O/U DAS PASTILHAS SINTERIZADAS DE
ÓXIDO DE URÂNIO-GADOLÍNIO PELA TÉCNICA GRAVIMÉTRICA

KATIA REGINA FERRARI
MARLI HIRATA
OSCAR VEGA BUSTILLOS
HUMBERTO RIELLA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros - 05499 - São Paulo - Brasil

SUMÁRIO

A determinação da razão estequiométrica (O/U) em pastilhas de Urânio-Gadolínio consiste num parâmetro importante no contexto da qualificação do combustível nuclear. A relação O/U está relacionada tanto com a caracterização do estado físico-químico das pastilhas como também com o processo de sinterização. Além disso, a razão estequiométrica afeta uma série de fenômenos que ocorrem na vareta do combustível nuclear durante a irradiação, tais como, a reação entre o combustível e o encamisante, o grau de retenção dos gases de fissão e a condutividade térmica do combustível.

A técnica gravimétrica para a determinação da razão O/U consiste na medida da variação da massa inicial e final quando a pastilha é submetida a um processo de oxidação. Esta oxidação é realizada numa temperatura de 800°C durante quatro horas e a pesagem das amostras em atmosfera com controle de umidade.

ABSTRACT

In the present work, the stoichiometric oxygen/metal ratio of UO_2/Gd_2O_3 samples was determined by gravimetric method. The method consists in oxidising the sample at 800°C for 4 hours under controlled atmosphere. Three different lots of UO_2/Gd_2O_3 samples were investigated, all of them with less than 10% of Gd_2O_3 .

INTRODUÇÃO

A utilização das pastilhas de $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, em caráter experimental, são de grande importância como combustível nuclear, pois o Gd_2O_3 , possui a característica de captar neutrons no aquecimento do reator nuclear do tipo PWR, aumentando a vida útil do combustível nuclear.

Considerando este fator, a determinação da variação estequiométrica, é um parâmetro importante no controle de qualidade do combustível, no caso do $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, afeta diretamente sua condutividade térmica, a reação entre o combustível e o encamisante (Zircaloy) e o grau de retenção dos gases de fissão. Esta determinação estequiométrica é realizada por meio da técnica gravimétrica, que consiste na determinação da massa inicial e final quando o $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, é submetido a um processo de oxidação, convertendo o UO_2 de estequiometria desconhecida, a U_3O_8 de estequiometria estável.

As pastilhas utilizadas neste trabalho foram produzidas na Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Comissão Nacional de Energia Nuclear/SP.

As pastilhas produzidas contem porcentagem variadas de Gd_2O_3 , em matriz de UO_2 .

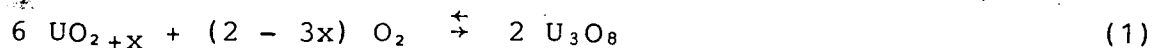
O objetivo do presente trabalho é determinar a razão estequiométrica nas pastilhas sinterizadas de $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, com diferentes teores de Gd_2O_3 , e para verificar a interpretação dos resultados obtidos neste processo, foram realizadas algumas análises complementares antes e depois da determinação estequiométrica, com estas amostras. As análises complementares foram as seguintes: difração de raios-X (para as pastilhas de $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$); determinação de voláteis e estequiometria (para o pó de Gd_2O_3).

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nas pastilhas de $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, o óxido de gadolínio se encontra nos interstícios da rede cristalina de UO_2 e do U_3O_8 (após a oxidação). Nas análises feitas por difração de raios-X, foi conferido este fato, as quais identificaram somente picos de UO_2 ou U_3O_8 (Fig. 1). Esta característica do Gd_2O_3 , irá alterar os resultados da estequiometria da seguinte forma:

- A presença de óxido de gadolínio na pastilha de UO_2 , faz com que a razão estequiométrica se torne hipo-estequiométrica. Isto se deve ao fato no qual o óxido de gadolínio ocupa os espaços intersticiais antes ocupados pelos átomos de oxigênio em excesso na pastilha hiper-estequiométrica de UO_{2+x} ⁽³⁾. Outro fator importante observado no óxido de gadolínio, é que este se apresenta inalterado quando tratado isoladamente, com respeito a sua determinação estequiométrica (processo de oxidação) e com respeito a sua determinação de voláteis, que serão explicados mais adiante.

Para a realização dos cálculos da razão O/U no dióxido de urânio partimos da seguinte reação de oxidação:



onde x é o desvio da relação de estequiometria.

Baseando-se no balanço de massa da equação (1) obtém-se:

$$x = \frac{1}{16} \left[\frac{1/3 m_i M \text{U}_3\text{O}_8}{m_f} - M \text{UO}_2 \right] \quad (2)$$

onde m_i = massa inicial da amostra UO_{2+x} (g)

m_f = massa final U_3O_8

$M \text{UO}_2$ = peso molecular do UO_2

$M \text{U}_3\text{O}_8$ = peso molecular do U_3O_8 (g)

A equação (2) pode ser escrita:

$$\text{O/U} = \frac{m_i}{m_f} \cdot 17,54156 - 14,87489 \quad (3)$$

Para o combustível nuclear constituído de $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, a equação (3) torna-se:

$$\text{O/U} = \frac{(m_i - m_f \cdot F \cdot 0,01)}{(m_f - m_i \cdot F \cdot 0,01)} \cdot 17,54156 - 14,87489 \quad (4)$$

onde F é a porcentagem em peso de óxido de gadolínio (Gd_2O_3).

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

A técnica gravimétrica segue o esquema divulgado na publicação anterior (5), com uma pequena modificação, que foi a de abrir o fluxo de oxigênio após o forno resistivo atingir a temperatura de 800°C , isto no entanto, não prejudica os resultados finais.

Com o intuito de verificar alguma alteração no pó de Gd_2O_3 , foi realizada a análise para a determinação de voláteis utilizando-se o seguinte método:

- a) Pesagem das amostras antes do processo de desumidificação, (massa inicial, mi).
- b) Aquecimento das amostras a $120^{\circ}C$ durante 1 hora na atmosfera de nitrogênio de pureza tipo U (H_2O e O_2 menor que 5 ppm).
- c) Resfriamento e pesagem da amostra desumidificada, (massa final, mf).

RESULTADOS OBTIDOS

O presente trabalho foi realizado com três diferentes tipos de amostras, conforme o procedimento as quais foram fabricadas, ou seja:

1. Lote TC : pastilhas fabricadas pela co-precipitação TCAU;
2. Lote DU : pastilhas fabricadas pela co-precipitação DUA;
3. Lote UE : pastilhas fabricadas pela compactação dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 .

As pastilhas foram sinterizadas a $1650^{\circ}C$ durante 6 horas numa atmosfera de hidrogênio.

Os resultados estequiométricos, são apresentados nas tabelas 1, 2 e 3 e nos gráficos da Figura 2. Através destes gráficos, foi observado que a razão estequiométrica não sofre uma variação relevante conforme a variação da concentração de Gd_2O_3 , (entre 0.1% a 5.7%), mantendo-se constante em torno de $O/U = 2.006$ a 1.983 .

Esta pequena variação é devido a erros estatísticos analíticos tais como:

- interferência da porcentagem de umidade nas amostras;
- erro de leitura na balança analítica;
- variação na medida de temperatura dentro do forno de oxidação;
- teor de oxigênio e umidade dentro da "glove-box".

A razão estequiométrica representativa de cada lote (TC, DU e UE) consiste na média estatística das razões de todas as pastilhas com diferentes teores de Gd_2O_3 (entre 0.1% a 5.7%) ou seja, O/U lote TC = 1.997 ± 0.004 ; O/U lote DU = 1.993 ± 0.007 ; O/U lo-

te UE = 2.002 ± 0.003 . (Ver figura 2).

Portanto, verificou-se que o Gd_2O_3 é estável, não se altera durante o processo de oxidação nas pastilhas de UO_2/Gd_2O_3 . Com o objetivo de verificar este fato, foi realizado um tratamento de oxidação no pó de Gd_2O_3 , da mesma forma que o da pastilha de UO_2/Gd_2O_3 , notou-se apenas um decréscimo entre as massa iniciais e finais. Como se tratava de pó de Gd_2O_3 , argumenta-se proveniente dos elementos voláteis tais como: água e outros elementos leves. Para se observar este fato, fez-se o teste da determinação de voláteis segundo o procedimento citado anteriormente, constatou-se uma variação idêntica a primeira, com uma porcentagem de 0.1% de voláteis para cada grama de pó de Gd_2O_3 .

A utilização da equação 4 é válida para o cálculo de razão estequiométrica de pastilhas de UO_2/Gd_2O_3 que possuem teores baixos de Gd_2O_3 (1) isto é, menores que 10% em peso. Portanto pode-se afirmar que para teores inferiores a 10%, o Gd_2O_3 não interfere nem se altera durante o processo estequiométrico. Esta afirmação foi verificada realizando-se difratogramas por meio de Raios-X, dos óxidos UO_2/Gd_2O_3 e U_3O_8/Gd_2O_3 que são produtos anteriores e posteriores da determinação de razão estequiométrica, respectivamente. Por meio destas análises verificamos que se apresentam os óxidos UO_2 e U_3O_8 claramente, não alterando as fases do Gd_2O_3 .

Para teores maiores que 10% do óxido Gd_2O_3 nas pastilhas de UO_2/Gd_2O_3 , deve-se utilizar outra equação para o cálculo da razão estequiométrica (O/U). Quando há teores maiores que 10% de Gd_2O_3 , este óxido ocupa lugares da rede cristalina do UO_2 , alterando desta forma o óxido final (U_3O_8) do processo de oxidação.

CONCLUSÕES

As principais conclusões do presente trabalho são:

1. Os três processos de fabricação da pastilha de UO_2/Gd_2O_3 , não influenciam no resultado final da estequiometria.
2. Mostrando-se estável durante os tratamentos da obtenção estequiométrica conclui-se que o Gd_2O_3 não altera a composição química da pastilha de UO_2/Gd_2O_3 em porcentagens menores de 10% de Gd_2O_3 .
3. A pastilha de UO_2/Gd_2O_3 fornece um resultado hipo-estequio-

métrico, devido a que o Gd_2O_3 tem a prioridade de se difundir entre a rede cristalina do UO_2 .

4. Para cada grama de Gd_2O_3 , tem-se 0.1% de umidade retido no pó deste óxido, sendo que este teor não altera a determinação da estequiometria da pastilha de UO_2/Gd_2O_3 .
5. Existem diferentes fórmulas para o cálculo da razão estequiométrica das pastilhas UO_2/Gd_2O_3 , dependendo somente da porcentagem do óxido de Gd_2O_3 nas mesmas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração de J.F.Gamaro e L.Nolla.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM Designation: C 968-81; Standard Methods for ANALYSIS OF SINTERED GADOLINIUM OXIDE-URANIUM DIOXIDE PELLETS.
2. DOOR WOLFGANG, O.; MANZEL, REINER - Manufacturing and Irradiation Experience with UO_2/Gd_2O_3 Fuel. Cer. Bul. V. 59, nº 6 (1980).
3. HANDWERK, J.H.; REALS, R.J. - Solid Solutions in the system Urania-Rare Earth Oxides: I, $UO_2-Gd_{0.15}$. J. Am. Cer. Soc. V. 48 nº 5 (1965).
4. OGUMA, M.; UNE, K. - Thermodynamic Properties and Nonstoichiometric Urania-Gadolinia Solid Solutions in the Temperature Range 700-1100°C. J. Nucl. Mat. 110 (1982) 215-222.
5. VEGA, O.; RIELLA, H.G. - Determinação da Razão O/U no Dióxido de Urânio pela Técnica Gravimétrica. IPEN-Pub. 101 Abril (1986).

TABELA 1

LOTE TC

% EM PESO Gd_2O_3	O/U
0.0	1.993 ± 0.003
0.1	1.992 ± 0.003
1.5	1.998 ± 0.005
2.6	2.000 ± 0.002
3.7	2.001 ± 0.003

TABELA 2

LOTE DU

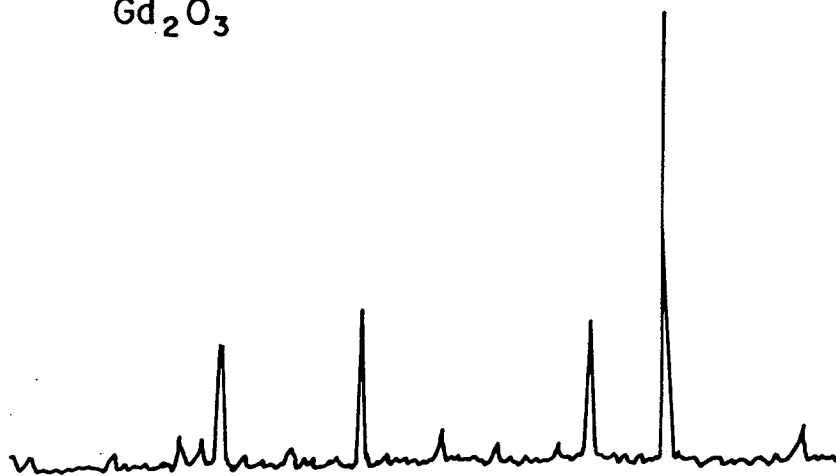
% EM PESO Gd_2O_3	O/U
0.0	1.995 ± 0.003
0.1	1.990 ± 0.002
1.5	2.006 ± 0.003
2.6	1.990 ± 0.002
3.7	1.992 ± 0.001
5.7	1.983 ± 0.002

TABELA 3

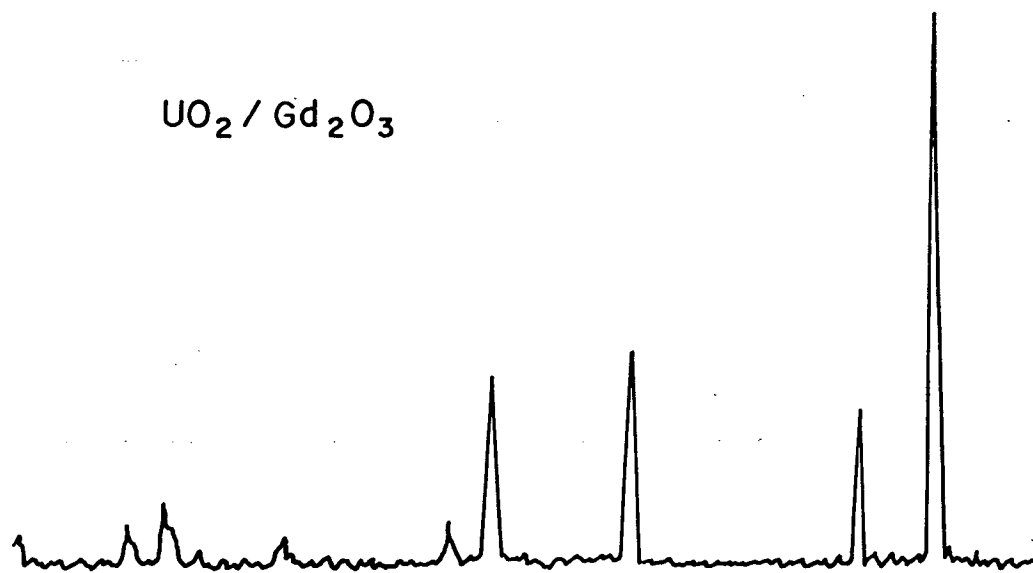
LOTE UE

% EM PESO Gd_2O_3	O/U
0.0	2.001 ± 0.001
0.1	2.001 ± 0.004
0.7	1.999 ± 0.002
1.5	2.004 ± 0.002
2.2	2.004 ± 0.001
3.0	2.008 ± 0.001
4.5	1.999 ± 0.001

Gd_2O_3



UO_2 / Gd_2O_3



U_3O_8 / Gd_2O_3

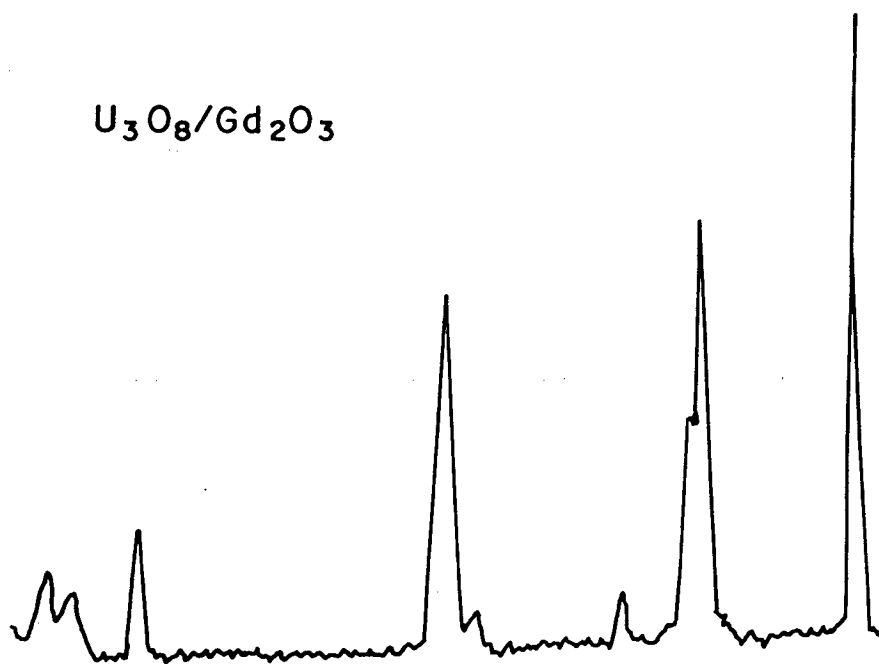


FIGURA 1 - Difractogramas do Gd_2O_3 ; UO_2 / Gd_2O_3 e U_3O_8 / Gd_2O_3

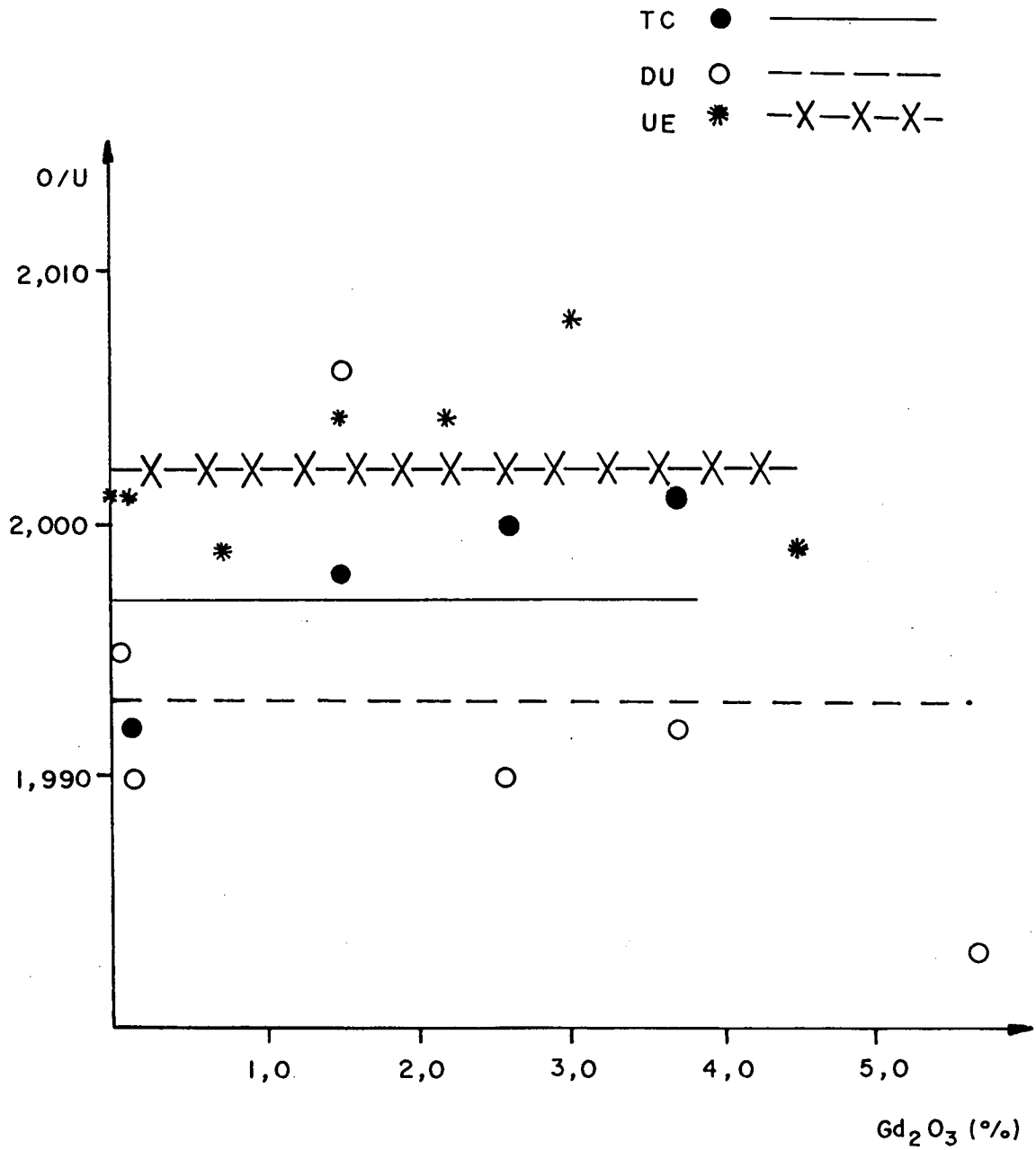


FIGURA 2 - Gráficos da variação da razão estequiométrica em função da concentração do Gd₂O₃ em UO₂