

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL (U,Gd)O₂

Michelangelo Durazzo, Marli Hirata e Humberto Gracher Riella
Coordenadoria para Projetos Especiais - COPESP.
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242
05508-900, Cidade Universitária - São Paulo, S.P.

RESUMO

O óxido de gadolínio incorporado homogêneo ao dióxido de urânio vem sendo utilizado como veneno queimável nos modernos reatores LWR. Este trabalho descreve os resultados obtidos nas etapas iniciais de desenvolvimento deste tipo de combustível. Soluções sólidas de UO₂ com adições de Gd₂O₃ de 0,5 a 10% em peso foram preparadas através das seguintes rotas: (a) mistura mecânica de ambos os pós cerâmicos; (b) coprecipitação via DUA e (c) coprecipitação via TCAU. Foram realizadas análises microestruturais por meio de ceramografia e microsonda eletrônica para observação da estrutura e homogeneidade obtidas. Estão apresentados e discutidos os resultados de densificação obtidos durante a sinterização.

INTRODUÇÃO

O interesse na utilização de gadolínio como absorvedor de neutrons queimável (veneno queimável) em reatores tipo PWR tem-se intensificado como resultado da tendência em adotar-se ciclos de queima mais longos, ou seja, intervalos de recarga de 18 meses com maiores taxas de queima, otimizando-se a utilização do combustível [1]. Tendo isto em vista, o gadolínio, incorporado diretamente no combustível na forma de Gd₂O₃, torna-se importante para compensação da reatividade e para ajuste da distribuição da densidade de potência. Sob o ponto de vista nuclear, o Gd₂O₃ é um excelente veneno queimável, possuindo alta secção de choque de absorção de neutrons acoplada a uma taxa de queima que pode, por meio de um projeto apropriado, acompanhar a queima do U₂₃₅.

O potencial para a utilização do gadolínio em termos de benefícios quando comparado com absorvedores queimáveis a base de boro está bem documentado [1,2,3,4,5,6], sendo as seguintes as principais vantagens:

- (a) - devido à altíssima secção de choque de absorção de neutrons do gadolínio, sua eficácia como absorvedor no início do ciclo de queima é maior que a do boro com uma pequena perda de reatividade do reator no final do ciclo (menor do que a associada ao boro);
- (b) - uma vez que o gadolínio está incorporado ao combustível, após a queima do absorvedor não existirá o deslocamento de água pelos tubos de revestimento associados aos absorvedores a base de boro, que atuam como material "parasita";
- (c) - no caso de utilização do gadolínio como absorvedor queimável são eliminados os problemas de manuseio e armazenamento de absorvedores irradiados, uma vez que o gadolínio é processado conjuntamente com o combustível queimado;
- (d) - como o gadolínio é parte constituinte do combustível, ele diminui a reatividade de combustíveis novos durante o transporte e armazenamento;
- (e) - a utilização do gadolínio como absorvedor queimável resulta numa maior flexibilidade no projeto do ciclo de queima;
- (f) - a utilização do gadolínio diminui o custo do ciclo do combustível em 1 a 2% [5].

Em contraposição à esta série de vantagens, a utilização do gadolínio como absorvedor queimável distribuído homogêneo no combustível apresenta duas desvantagens sobre a utilização de absorvedores queimáveis a base de boro:

- (a) - maior dificuldade na realização dos cálculos neutrônicos, conduzindo a maiores incertezas na determinação de picos de potência, da duração do ciclo de queima e das margens de

desligamento;

- (b) - necessidade de uma distribuição axial não uniforme de gadolínio no núcleo do reator para compensação de oscilações axiais na distribuição de potência, minimizando-se o fator de

desligamento. Com relação à primeira desvantagem, estudos realizados utilizando-se determinados métodos de cálculo têm obtido resultados satisfatórios [7,8,9,10,11,12]. Com relação à segunda, estudos realizados visando a determinação da distribuição axial ideal de gadolínio também obtiveram resultados satisfatórios [13,14].

As vantagens apresentadas pelo uso de UO₂-Gd₂O₃, representando um avanço na utilização do combustível, aliadas ao seu bom desempenho no reator [15] e à base tecnológica desenvolvida pelo seu uso em reatores BWR [16], colocam este tipo de material absorvedor queimável em posição muito promissora para a sua ampla utilização em reatores tipo PWR.

O sistema UO₂-Gd₂O₃ tem sido extensivamente utilizado em reatores tipo BWR, mas seu uso em reatores PWR é mais recente e, em geral, requer maiores concentrações de Gd₂O₃. Vários trabalhos publicados sobre a sinterização de óxidos mistos UO₂-Gd₂O₃ reportam que o aumento da concentração de Gd₂O₃ conduz à dificuldades na obtenção de pastilhas combustíveis com boas densidades após a sinterização.

Tendo em vista estas dificuldades de fabricação e a importância tecnológica da utilização do combustível UO₂-Gd₂O₃ em reatores tipo PWR, como parte do programa de desenvolvimento da tecnologia nuclear da COPESP (Coordenadoria para Projetos Especiais do Ministério da Marinha), a qual tem sempre direcionado esforços no sentido de acompanhar os mais recentes desenvolvimentos tecnológicos na área de combustíveis nucleares, através do LABMAT (Laboratório de Materiais), em conjunto com o IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da CNEN), o objetivo deste trabalho é iniciar o estudo do processo de fabricação deste tipo de combustível, adotando-se diferentes possíveis rotas para incorporação do Gd₂O₃ ao UO₂.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O combustível UO₂-Gd₂O₃ pode ser obtido, na forma de pastilhas sinterizadas, através de diferentes processamentos. O processo mais utilizado atualmente é o de mistura mecânica dos pós de UO₂ e Gd₂O₃, adotado pela República Federal da Alemanha [15,17]. Este método é, sem dúvida, o mais simples e econômico, resultado da implantação de uma única etapa adicional de homogeneização a seco dos pós de UO₂ e Gd₂O₃ no processo normal de produção de pastilhas de UO₂. Contudo, este processo apresenta a desvantagem de resultar em pastilhas com heterogeneidades

na distribuição de gadolínio, existindo uma fase contendo UO_2 livre, outra contendo uma solução sólida $(U,Gd)O_2$ e uma terceira fase muito rica em gadolínio, sendo considerada praticamente como Gd_2O_3 livre [17,18]. Outra desvantagem é a dificuldade encontrada na densificação das pastilhas obtidas por este método durante a etapa de sinterização, sendo necessária a adição de dopantes como Al [17] ou a execução de etapas de moagem, adição de plastificantes e granulação [19,20] para atingir-se a especificação de densidade.

Um processo alternativo é a coprecipitação de sais de urânio com gadolínio, seja o Diuranato de Amônio (DUA ou ADU) ou o Tricarbonato de Amônio e Urânio (TCAU ou AUC). Através deste processo é possível a obtenção de pastilhas de $UO_2-Gd_2O_3$ com muito boa homogeneidade na distribuição de gadolínio (estrutura monofásica), incrementando-se a sinterabilidade [19]. Devido ao alto grau de homogeneidade obtido, este processo é bastante utilizado para a obtenção de amostras da solução sólida $(U,Gd)O_2$ para estudos de caracterização. Neste processo, a incorporação de gadolínio é realizada logo no início do processamento (antes da precipitação), sendo normalmente necessárias etapas de granulação.

A obtenção de uma perfeita homogeneidade é importante sob o ponto de vista de desempenho e estabilidade do combustível $(U,Gd)O_2$ em condições de operação, sendo, portanto, necessário especificar-se com muito cuidado as concentrações máximas permitidas de UO_2 e Gd_2O_3 livres [17]. Por outro lado, a presença da fase UO_2 livre incrementa a condutividade térmica da pastilha, uma vez que a solução sólida $(U,Gd)O_2$ tem condutividade térmica inferior à do UO_2 . Sendo assim, tendo em vista as vantagens e desvantagens dos processos mistura de pós e coprecipitação, neste trabalho ambos os processos são considerados, realizando-se todas as etapas de processamento e adquirindo-se experiência na fabricação deste tipo de combustível visando, futuramente, a otimização e a implantação de um destes processos para a produção de combustíveis $(U,Gd)O_2$.

Preparação dos Pós. Para avaliação da influência da concentração de Gd_2O_3 nas características das pastilhas sinterizadas, foram preparados pós contendo de 0 a 10% em peso de Gd_2O_3 , incorporado ao UO_2 através de mistura mecânica e coprecipitação.

Na obtenção dos pós através de mistura mecânica adotou-se, basicamente, os mesmos procedimentos adotados por Manzel e Dorr [15]. O óxido de gadolínio, com pureza de 99,9%, fornecido pela Ventron Alfa Produkte (RFA), foi misturado ao UO_2 proveniente da redução do tricarbonato de amônio e urânio (TCAU) [21] em atmosfera de H_2/H_2O num forno de leito estático intermitente tipo túnel a $650^\circ C$. Os pós de UO_2 e Gd_2O_3 foram pesados na proporção de 1 : 1 e homogeneizados para a obtenção de uma mistura matriz. A homogeneização foi realizada num misturador Turbula T2C utilizando-se um frasco de polietileno de 300 cm^3 com uma tela em seu interior para melhorar a eficiência da homogeneização. Uma vez obtida a mistura matriz, foram adicionadas as massas de UO_2 necessárias para obter-se as concentrações desejadas, homogeneizando-se novamente sob as mesmas condições. As principais impurezas presentes nos pós de UO_2 e Gd_2O_3 estão apresentadas na tabela 1.

No método de coprecipitação, todas as operações foram realizadas manualmente, em bancada. As soluções aquosas de nitrato de urânio $UO_2(NO_3)_2$ e nitrato de gadolínio $Gd(NO_3)_3$ foram preparadas dissolvendo-se pós de U_3O_8 e Gd_2O_3 em ácido nítrico 7 N. As soluções de nitratos de urânio e gadolínio foram misturadas em proporções correspondentes à concentrações de Gd_2O_3 em UO_2 de até 10% em peso. A seguir, as soluções de nitrato de urânio a 400 g U/l, previamente misturadas com as soluções de nitrato de gadolínio, foram lentamente adicionadas à uma solução de carbonato de amônio a 10%, obtendo-se precipitados de tricarbonato de amônio e urânio contendo gadolínio (TCAUGd). A temperatura de precipitação foi de $60^\circ C$ e o valor de pH variou de 8,0 a 8,5. O precipitado obtido foi filtrado sob vácuo e lavado com etanol absoluto para diminuição da umidade residual.

Foram também preparados pós de diuranato de amônio contendo diferentes concentrações de gadolínio através da adição de uma solução 13 N de hidróxido de amônio (NH_4OH) às soluções de nitratos preparadas como descrito

Tabela 1 Impurezas presentes nos pós de UO_2 e Gd_2O_3

	UO_2	Gd_2O_3
ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	
B	0,3	< 30
Cd	< 0,1	—
Fe	14	75
Ni	< 4	< 45
Si	60	< 60
Ca	< 2	75
F-	< 10	< 10
Cl-	< 30	—
C	271	473
Mo	< 2	< 100
Cr	< 5	< 45
Superfície Específica (m^2/g)	$5,53 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,2$
Diâmetro Médio (μm)	8,6	2,8

acima. A temperatura de precipitação foi de $60^\circ C$ e o final da operação de precipitação foi definido com a obtenção do pH final de 8,5. O precipitado de diuranato de amônio contendo gadolínio (DUGdA) foi filtrado a vácuo, sendo a torta obtida seca em estufa a $80^\circ C$ por 24 horas.

Todos os precipitados obtidos, acondicionados em botes de aço inoxidável 304, foram reduzidos a $UO_2-Gd_2O_3$ num forno de leito estático intermitente tipo túnel a $650^\circ C$ por 3 horas em atmosfera de H_2/H_2O , sob condições análogas às utilizadas na obtenção do pó de UO_2 [22] usado na preparação das misturas mecânicas $UO_2-Gd_2O_3$.

Compactação dos Pós e Sinterização. A compactação dos pós para obtenção das pastilhas a verde foi realizada numa prensa hidráulica com matriz fluante sob pressões de 2 a 4 tf/cm^2 . Não foi adicionado nenhum tipo de aditivo aos pós, sendo a matriz lubrificada com uma suspensão de 5% em peso de estearato de zinco em acetona. Os pós preparados por meio de mistura mecânica puderam ser compactados diretamente, sem nenhum prétratamento, atingindo-se sem dificuldades densidades da ordem de 53% da densidade teórica do sistema $UO_2-Gd_2O_3$, sendo este o comportamento característico dos pós de UO_2 obtidos por meio da conversão via TCAU. Contudo, a compactação direta dos pós oriundos da coprecipitação via TCAU e DUA não foi possível, mesmo para pressões de compactação bastante baixas ($1,5\text{ tf/cm}^2$), sendo necessária a realização de uma operação de précompactação e granulação.

A précompactação foi realizada sob pressão de 2 tf/cm^2 , sendo as pastilhas obtidas desagregadas utilizando-se um moinho tipo planetário e o pó resultante peneirado em malha 100 mesh. Após a granulação os pós foram compactados como no caso de mistura mecânica, obtendo-se densidades a verde na faixa de 46 a 53% da densidade teórica.

As pastilhas compactadas foram sinterizadas num forno resistivo tubular intermitente sob atmosfera redutora de H_2/N_2 a $1650^\circ C$ por 3 horas e 6 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Densificação. As densidades das pastilhas sinterizadas obtidas foram determinadas hidrostáticamente, sendo expressas em fração porcentual das densidades teóricas correspondentes à cada composição estudada. As densidades teóricas foram calculadas utilizando-se a expressão empírica obtida por Assmann, Peehs e Roepenak [17].

$$D_t = 10,96 - 0,04 \cdot C \quad (1)$$

onde C é a fração em massa de Gd_2O_3 presente.

Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 1, 2 e 3, para mistura mecânica de pós, coprecipitação via DUA e coprecipitação via TCAU, respectivamente. As curvas apresentadas representam os resultados de densificação

obtidos a partir de pastilhas compactadas com densidade de 51% da densidade teórica, densidade esta facilmente atingida sem a observação de dificuldades na operação de compactação e recomendada por Assmann, Pehhs e Roepenak [17]. Nestas figuras estão apresentados os limites máximo e mínimo de densidades permitidas segundo especificação usual utilizada na prática industrial [17]. Os pontos apresentados nestas figuras representam a média obtida, sendo a máxima dispersão observada de $\pm 1\%$ da densidade teórica.

No caso de mistura mecânica de pós (figura 1) pode-se observar que a presença de Gd_2O_3 inibe fortemente a sinterabilidade do UO_2 , comportamento este também observado por outros pesquisadores [15,17,20]. Manzel e Dörr [15] observaram que a densificação de pastilhas $UO_2-Gd_2O_3$ é prejudicada a partir de 1200 °C, quando inicia-se a formação da solução sólida $(U,Gd)O_2$ por interdifusão de íons Gd^{3+} na rede cristalina do UO_2 e íons U^{4+} na rede cristalina do Gd_2O_3 . Segundo estes pesquisadores, o início deste processo de interdifusão diminui a taxa de densificação, prejudicando a sinterabilidade a temperaturas mais elevadas e impedindo a completa formação de solução sólida mesmo após 2 horas a 1750 °C.

Observa-se nas curvas da figura 1 que é possível o atendimento da especificação de densidade para concentrações de Gd_2O_3 de até 1% em peso por meio de sinterização a 1650 °C por 6 horas de pastilhas compactadas a 51% da densidade teórica com pós obtidos por mistura mecânica. Maiores densidades podem, provavelmente, ser obtidas através do aumento do teor de alumínio no UO_2 para 40 a 100 ppm, incorporado na forma de $Al(OH)_3$, o qual atua como auxiliador na densificação [17]. O aumento da temperatura de sinterização para 1750 °C também pode ser considerado como possível solução, uma vez que densidades obtidas utilizando-se esta temperatura de sinterização por um período de 2 horas situaram-se dentro da faixa especificada para concentrações de até 10% em peso de Gd_2O_3 [23]. Finalmente, a elevação da atividade do pó de UO_2 para 7 a 8 m^2/g pode, também, elevar as densidades obtidas por meio de mistura mecânica de pós [23].

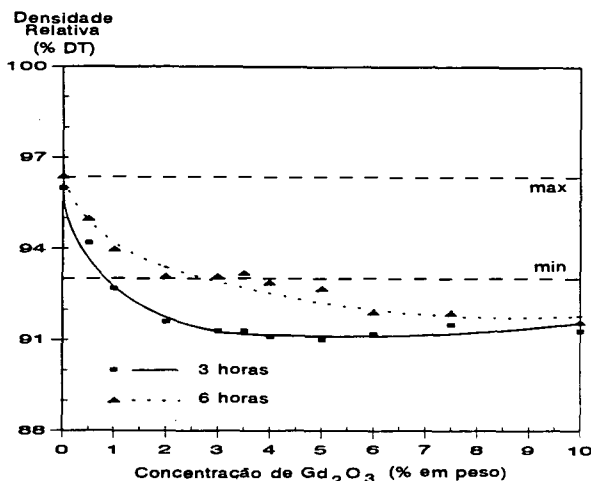


Figura 1 Densidades obtidas na rota de mistura mecânica de pós

No caso de coprecipitação via DUA (figura 2), as densidades obtidas nas pastilhas sinterizadas mostraram-se bastante elevadas para toda a faixa de concentrações de Gd_2O_3 estudada, muito superiores às atingidas no caso de mistura mecânica de pós. As densidades aumentam com a concentração de Gd_2O_3 , atingindo um valor máximo entre 6 e 8% em peso. Uma possível explicação para este comportamento é que com a adição de Gd_2O_3 íons Gd^{3+} substituem íons U^{4+} na rede cristalina do UO_2 , formando-se lacunas de oxigênio e íons U^{5+} para balanceamento elétrico da rede cristalina. Tanto a presença de defeitos como a oxidação dos íons U^{4+} incrementam significativamente a sinterabilidade do UO_2 . Este comportamento prevê um alto grau de homogeneidade entre partículas de UO_2 e Gd_2O_3 ,

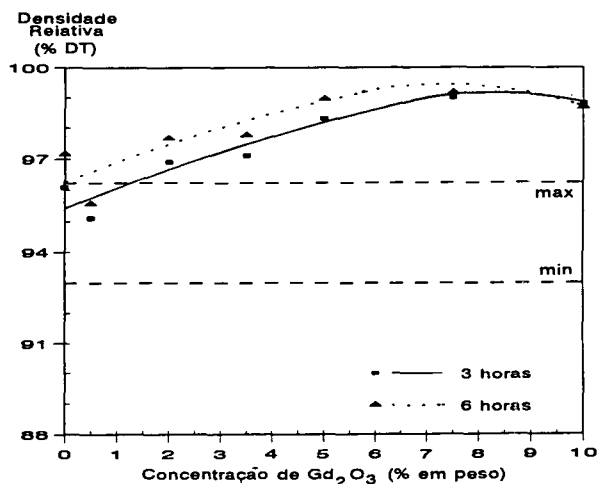


Figura 2 Densidades obtidas na rota de coprecipitação via DUA

diminuindo-se o caminho médio para a interdifusão (formação da solução sólida) e resultando na não formação da barreira de difusão proposta por Manzel e Dörr [15]. Os resultados das caracterizações de homogeneidade realizadas nas pastilhas sinterizadas obtidas neste trabalho, apresentados adiante, suportam esta teoria. Pode-se verificar na figura 2 que as densidades obtidas encontram-se acima da máxima especificada, sendo necessária a otimização do ciclo de sinterização e/ou a adição de U_3O_8 , o qual atua como formador de porosidade, para calibração da densidade final após a sinterização.

No caso de coprecipitação via TCAU (figura 3), as densidades obtidas mostraram-se superiores às atingidas no caso de mistura mecânica de pós mas inferiores às obtidas no caso de coprecipitação via DUA. Neste caso as densidades mostraram-se pouco dependentes da concentração de Gd_2O_3 presente. Contudo, as densidades obtidas mostraram-se bem mais sensíveis ao tempo de sinterização do que no caso de coprecipitação via DUA. Isto deve indicar que o caminho médio para interdifusão (formação de solução sólida) é maior neste caso do que no caso de coprecipitação via DUA, sendo, portanto, mais dependente do tempo de sinterização. Neste caso, o grau de homogeneidade obtido deve ser menor do que o obtido na coprecipitação via DUA e maior do que o obtido na mistura mecânica de pós. Realmente, como será discutido a seguir, os resultados de homogeneidade comprovam esta suposição. Pode-se verificar na figura 3 que as densidades obtidas encontram-se mais próximas da faixa de densidade especificada, sendo, contudo, necessária a mesma calibração

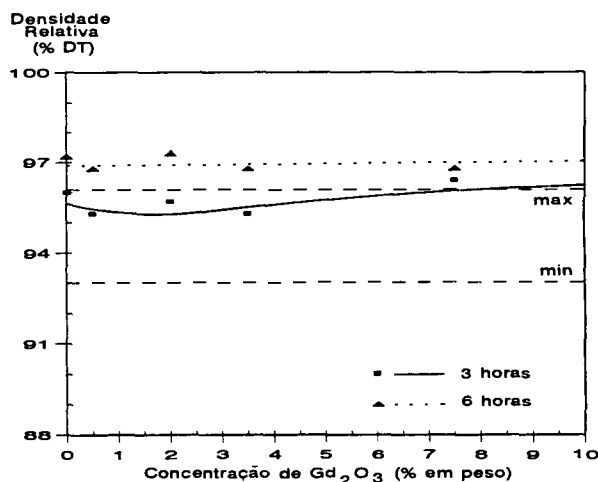


Figura 3 Densidades obtidas na rota de coprecipitação via TCAU

da densidade final necessária no caso de coprecipitação via DUA.

Homogeneidade. A caracterização da homogeneidade da distribuição de gadolínio nas pastilhas sinterizadas foi realizada por meio de microsonda eletrônica, varrendo-se 1,5 mm da sua seção transversal. A figura 4 apresenta os resultados obtidos em amostras preparadas segundo as três rotas estudadas contendo 7,5% em peso de Gd_2O_3 e sinterizadas por 3 horas. Pode-se observar claramente três diferentes níveis de homogeneidade, os quais correspondem aos três níveis de densificação observados nas figuras 1, 2 e 3. Estes resultados suportam o modelo de livre caminho médio para interdifusão e formação da solução sólida $(U,Gd)O_2$, discutido anteriormente. Caso não seja formada a barreira de interdifusão, a formação da solução sólida conduz à maior densificação devido à formação de defeitos e/ou oxidação do íon U^{4+} . Comparando-se os resultados de homogeneidade apresentados nas figuras 4 e 5, a qual apresenta os resultados obtidos nas mesmas amostras da figura 4 sinterizadas por 6 horas, pode-se observar que a dependência do tempo de sinterização é maior no caso de mistura de pós e coprecipitação via TCAU, nesta ordem, e é praticamente nula no caso de coprecipitação via DUA, o que também suporta o modelo apresentado.

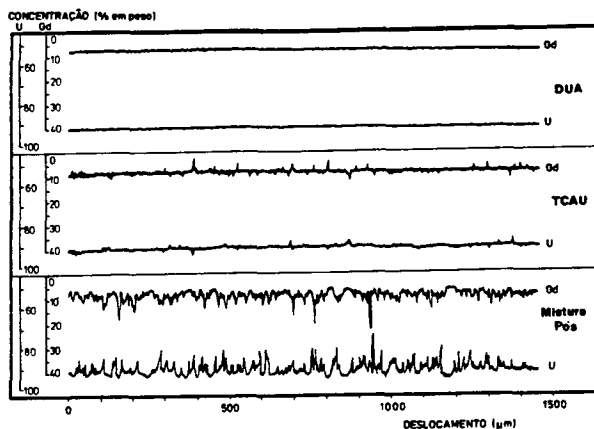


Figura 5 Homogeneidade da distribuição de Gd_2O_3 em pastilhas sinterizadas por 6 horas

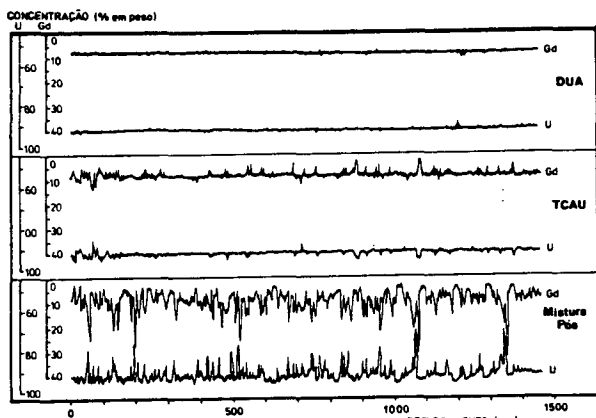


Figura 4 Homogeneidade da distribuição de Gd_2O_3 em pastilhas sinterizadas por 3 horas

A homogeneidade obtida foi também caracterizada por meio de ceramografia utilizando-se um ataque químico desenvolvido para obter-se a exposição das fases UO_2 livre, a qual adquire a cor azul, Gd_2O_3 livre, a qual adquire a cor branca, e solução sólida $(U,Gd)O_2$, a qual adquire cor marrom a amarela [24]. Através da imagem obtida em seções polidas das amostras após realizado o ataque químico, é possível a quantificação do tamanho máximo das partículas de UO_2 e Gd_2O_3 livres, assim como das suas respectivas frações volumétricas.

Confirmando-se os resultados obtidos por meio de microsonda eletrônica, pode-se também notar nas micrografias três níveis distintos de homogeneidade, que decresce no sentido coprecipitação via DUA, coprecipitação via TCAU e mistura mecânica, evidenciados pelas frações volumétricas da fase UO_2 livre, de 0,68, 1,58 e 5,61, respectivamente (3,5% em peso Gd_2O_3 , 3 horas a 1650 °C).

Os tamanhos máximos da fase UO_2 livre, tomados como a maior dimensão das partículas, foram de 54 μm no caso de coprecipitação via DUA, 59 μm no caso de coprecipitação via TCAU e 81 μm no caso de mistura mecânica de pós. Estes valores atendem folgadoamente à especificação proposta por Assmann, Pehhs e Roepenak [17], de 1000 μm . Nos casos de coprecipitação, seja via DUA ou TCAU, não foi detectada a fase Gd_2O_3 livre, sendo detectada no caso de mistura de pós com tamanho máximo de 24 μm , muito abaixo do máximo especificado [17], de 220 μm .

Algumas análises por difração de raios-X foram realizadas em busca de uma possível explicação para o comportamento da homogeneidade de distribuição de Gd_2O_3 em função da rota utilizada na obtenção dos pós. Devido à proximidade da posição dos picos de difração característicos do UO_2 e do Gd_2O_3 (os principais, ou de mais alta intensidade, são praticamente coincidentes), os pós foram analisados após calcinação a 800 °C por 3 horas, convertendo-se a U_3O_8 , não ocorrendo, neste caso, a coincidência de picos. A figura 6 apresenta os difratogramas obtidos em pós calcinados contendo 10% em peso de Gd_2O_3 oriundos de mistura mecânica (a), coprecipitação via DUA (b) e coprecipitação via TCAU (c). No difratograma do pó oriundo de mistura mecânica (a) pode-se observar a presença dos picos característicos do Gd_2O_3 (CFC), identificados por um asterisco, e do U_3O_8 (ortorrômbico). O difratograma do pó oriundo de coprecipitação via TCAU (c) é muito semelhante ao difratograma (a), com uma ligeira diminuição da intensidade dos picos principais do Gd_2O_3 . No difratograma do pó oriundo de coprecipitação via DUA (b) observa-se o desaparecimento praticamente total dos picos característicos do Gd_2O_3 , ao mesmo tempo que são modificados os dois principais picos dupletos característicos do U_3O_8 ortorrômbico (ângulo de Bragg 2θ 26° e 34°), desaparecendo os dupletos. Observou-se que estes dois picos vão se modificando à medida em que aumenta a concentração de Gd_2O_3 presente nos pós coprecipitados via DUA, desaparecendo os dupletos para uma concentração de 2% em peso. Em nenhum caso foram observados os picos característicos do Gd_2O_3 .

Estas observações indicam que no caso de coprecipitação via DUA, já no processo de redução, ocorre, pelo menos em parte, a solubilização do Gd_2O_3 no UO_2 . No caso de coprecipitação via TCAU a presença de Gd_2O_3 praticamente não interferiu no difratograma característico do U_3O_8 , sendo detectados os picos de Gd_2O_3 com uma ligeira diminuição de suas intensidades quando comparadas com aquelas observadas no caso de mistura mecânica. No caso de mistura mecânica de pós não se observou qualquer interferência causada pela presença de Gd_2O_3 .

Com base nestes resultados de difração, acoplados aos resultados de caracterização da homogeneidade por microsonda eletrônica e ceramografia, concluímos que os pós $UO_2-Gd_2O_3$ oriundos das três rotas de obtenção estudadas apresentam diferentes níveis de homogeneidade na distribuição de Gd_2O_3 , a saber:

- (1) - na rota de coprecipitação via DUA obtém-se um pó $UO_2-Gd_2O_3$ que deve conter a maior parte do Gd_2O_3 presente já solubilizado no reticulado cristalino do UO_2 (solução sólida substitucional), resultando num alto grau de homogeneidade na distribuição de Gd_2O_3 (nível atômico);

INTENSIDADE

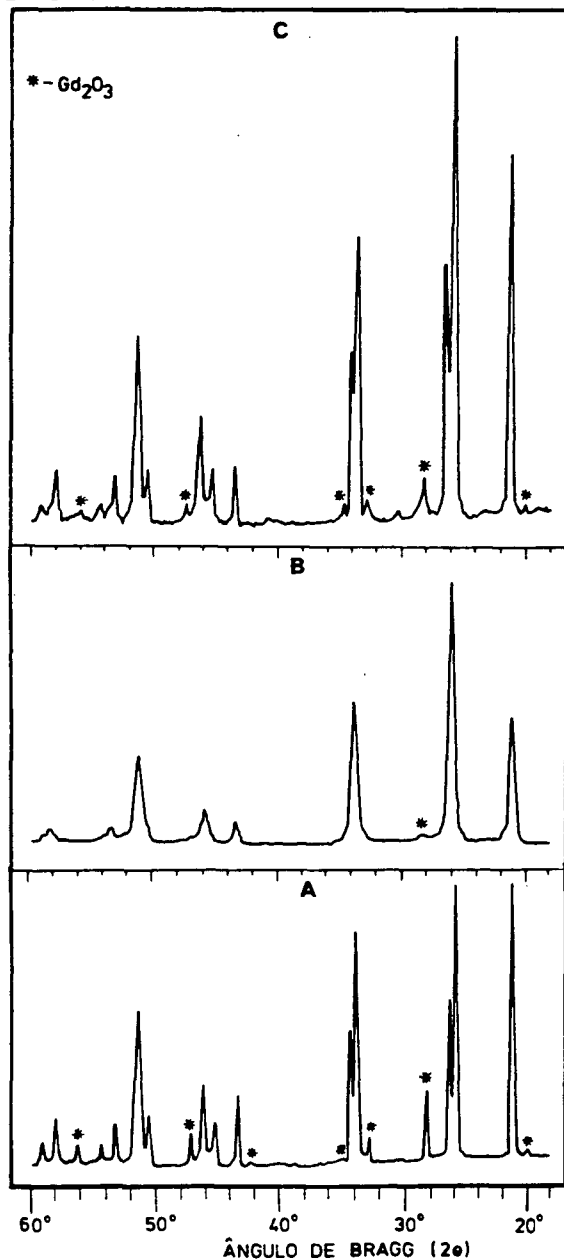


Figura 6 Difratomogramas de pós calcinados a 800 °C
 (a) mistura mecânica de pós
 (b) coprecipitação via DUA
 (c) coprecipitação via TCAU

(2) - na rota de coprecipitação via TCAU obtém-se um pó $UO_2-Gd_2O_3$ que, por ter sido homogeneizado na fase líquida, apresenta uma homogeneidade bastante satisfatória, ainda que mecânica, com partículas finas de Gd_2O_3 intimamente dispersas no pó de UO_2 (nível microscópico). Uma pequena parte do Gd_2O_3 presente deve estar solubilizado no reticulado cristalino;

(3) - na rota de mistura mecânica de pós obtém-se um pó $UO_2-Gd_2O_3$ com pouca homogeneidade, resultando numa dispersão de aglomerados de Gd_2O_3 no pó de UO_2 (nível macroscópico).

Segundo esta proposta, estes três níveis de homogeneidade resultam nos três níveis de densificação observados, sendo maior a densificação quanto maior o nível de homogeneidade na distribuição do Gd_2O_3 . Este comportamento se explicaria com base no caminho médio para interdifusão e formação da solução sólida $(U,Gd)O_2$, ou seja, existindo homogeneidade não é possível a formação da barreira de difusão com alta concentração de gadolínio (de 50 a 90 mol% de Gd_2O_3).

Estrutura de Poros. Os principais fatores que determinam o comportamento dimensional do combustível UO_2 são o inchamento e a densificação. O inchamento da matriz de UO_2 (material livre de poros) é causado pela acomodação ineficiente de produtos de fissão e, sob condições típicas de operação de reatores LWR, segue lei linear com o aumento da queima do combustível a uma taxa média de 0,4 % em volume por 10^{20} fissões/cm³ [25]. A densificação ocorre através da diminuição do volume de porosidade durante a irradiação (termicamente ativada e induzida por irradiação, dependendo da temperatura do combustível), seguindo lei exponencial com o aumento da queima do combustível. A densificação através da redução da porosidade e o inchamento da matriz induzido por fissão são considerados como operando simultaneamente e independentemente, sendo assumida uma superposição linear destes dois mecanismos concorrentes.

Tendo em mente a melhor compensação possível destes dois fenômenos concorrentes, com o objetivo de obter-se uma variação de volume mínima (próxima a zero) no final da queima para a qual o combustível foi projetado, é possível, com base neste modelo, a definição de uma porosidade inicial ideal e uma ótima distribuição de diâmetro de poros que otimizem a variação de volume global do combustível. Foram determinados os valores ideais da porosidade total e do diâmetro médio dos poros para combustíveis de alto desempenho (altas queimas), obtendo-se os valores de 5 % em volume e 2 a 3 μm , respectivamente. Assmann e Stehle [26] recomendam, em termos gerais, uma porosidade total entre 4 e 7 % em volume e uma distribuição do diâmetro de poros do tipo log-normal monomodal com máximo entre 1 e 10 μm , recomendação esta que embasa a especificação do combustível alemão. Entenda-se como o máximo da distribuição do diâmetro de poros aquele diâmetro para o qual é máxima a fração volumétrica de poros, correspondendo à moda da distribuição log-normal. Convém notar que se a distribuição aproxima-se de uma gaussiana perfeita, a moda coincidirá com a média.

No caso do combustível $(U,Gd)O_2$ é mantida esta recomendação com base na assunção de que o comportamento dimensional sob irradiação deste combustível é o mesmo observado para o combustível UO_2 puro, como demonstram resultados experimentais [15].

Para a determinação da distribuição do diâmetro de poros das pastilhas $(U,Gd)O_2$ obtidas neste trabalho foi utilizada a técnica de observação de seções polidas, cuja imagem é analisada automaticamente e tratada matematicamente utilizando-se o método Saltykov [27,28,29,30], obtendo-se, a partir de uma imagem bidimensional, a distribuição volumétrica do diâmetro de poros. Convém notar que este é o método utilizado pelos autores alemães, proporcionando a facilidade de comparação direta dos resultados aqui obtidos com os obtidos e recomendados para o combustível alemão.

Devido à dificuldade na preparação ceramográfica das amostras, operação bastante trabalhosa, aliada ao fato das análises terem sido realizadas no CDTN-Belo Horizonte, foi necessária alguma restrição no número de amostras analisadas, não sendo possível a análise de amostras obtidas para cada uma das condições estudadas (concentração de Gd_2O_3 e tempo de sinterização). No caso de pastilhas sinterizadas obtidas pelo processo de mistura de pós, somente foi possível a análise de pastilhas contendo até 3,0 % em peso de Gd_2O_3 (6 horas de sinterização) devido à alta porosidade presente, o que inviabilizou o método. No caso de pastilhas sinterizadas obtidas por coprecipitação via DUA, foram analisadas 1 pastilha por concentração de Gd_2O_3 para os dois tempos de sinterização utilizados, resultando numa amostragem completa. No caso de pastilhas sinterizadas obtidas por coprecipitação via TCAU, quatro concentrações foram

analisadas para os dois tempos de sinterização. A tabela 2 apresenta as características das pastilhas analisadas e os resultados obtidos quanto à sua porosidade. Nesta tabela estão apresentados, para comparação, os diâmetros médios, mínimos e máximos das distribuições ideal (teórica calculada) e típica do combustível alemão [18]. Todas as distribuições de diâmetro de poros obtidas neste trabalho são do tipo log-normal aproximando-se bastante de uma gaussiana perfeita. Na tabela 2 os diâmetros médios apresentados correspondem à moda das distribuições.

Observando-se os dados da tabela 2 pode-se notar que as distribuições de diâmetros de poros referentes a pastilhas sinterizadas obtidas a partir de mistura mecânica de pós (UO_2 proveniente de TCAU) e coprecipitação via TCAU encaixam-se muito bem nas distribuições ideal e do combustível padrão UO_2 alemão, com valores máximos situados bastante próximos ao valor correspondente ao combustível alemão padrão e situados folgadoamente entre os valores de 1 a 10 μm recomendados, aproximando-se da faixa ótima de 2 a 3 μm . Este resultado é característico do processo de reconversão via TCAU [18].

Tabela 2 Características da estrutura de poros de pastilhas sinterizadas (U,Gd) O_2

Tipo	Teor de Gd_2O_3 (% peso)	Tempo de Sinterização (horas)	Diâmetro Médio (μm)	Diâmetro Mínimo (μm)	Diâmetro Máximo (μm)
Mistura de Pós	0,5	3	1,51	0,41	5,56
	0,5	6	1,96	0,41	9,38
	3,0	6	1,57	0,43	7,54
TCAU	0,5	3	1,16	0,41	7,22
	0,5	6	1,51	0,41	15,81
	3,5	3	1,83	0,58	18,35
	3,5	6	2,91	0,73	18,35
	5,0	3	1,96	0,41	9,38
	5,0	6	1,51	0,41	9,38
	7,5	3	1,83	0,73	18,35
	7,5	6	2,92	0,58	7,34
DUA	0	3	1,74	0,41	9,38
	0	6	3,30	0,53	20,53
	0,5	3	3,57	0,44	17,10
	0,5	6	2,54	0,31	15,81
	2,0	3	2,41	0,41	15,81
	2,0	6	1,96	0,53	20,53
	3,5	3	3,66	0,73	23,10
	3,5	6	4,61	0,92	18,35
	5,0	3	5,56	1,16	12,18
	5,0	6	6,39	1,16	12,18
	7,5	3	5,80	0,92	18,35
	7,5	6	6,55	0,92	18,35
	10,0	3	6,02	1,25	17,10
10,0	6	9,38	1,16	20,56	

Distribuição Ideal	2,50	0,50	9,00
Distribuição Típica	2,00	0,35	11,00

Com relação às pastilhas sinterizadas obtidas a partir de coprecipitação via DUA, observou-se claramente nas distribuições dos diâmetros de poros uma tendência ao seu deslocamento para a direção de maiores diâmetros. Contudo, os diâmetros médios (correspondentes à moda da distribuição), apesar de se distanciarem da faixa ótima de 2 a 3 μm , ainda permanecem na faixa recomendada de 1 a 10 μm .

Observando-se na tabela 2 as amplitudes das distribuições de diâmetro de poros, nota-se que no caso de mistura de pós esta amplitude está perfeitamente coerente com a amplitude da distribuição relativa ao combustível padrão UO_2 alemão, e até menor, o que é desejável, aproximando-se mais da distribuição ideal. Com relação aos casos de coprecipitação, seja via TCAU ou DUA, nota-se uma amplitude maior no sentido de maiores diâmetros, afastando-se as distribuições das distribuições ideal e referente ao

combustível padrão UO_2 alemão (no sentido de maiores diâmetros de poros). Esta abertura das distribuições no sentido de maiores diâmetros é tanto maior quanto maior é a concentração de Gd_2O_3 presente. Uma possível explicação para este comportamento é a maior sinterabilidade observada para os pós obtidos por coprecipitação, principalmente via DUA, evidenciada pela grande densificação observada. Este deslocamento da distribuição no sentido de maiores diâmetros está relacionada à sinterização demasiada [18], o que permite o controle deste problema através do controle do ciclo de sinterização, diminuindo-se a temperatura e/ou o tempo. Isto possibilitaria aproximar-se estas distribuições da ideal mesmo no caso de utilização de pós provenientes de coprecipitação via DUA, além de, conjuntamente com a adição de U_3O_8 , que atuará como formador de porosidade, obter as densidades finais dentro da faixa especificada. Convém notar que, através da calibração da granulometria deste U_3O_8 , algum controle da posição da moda das distribuições, aproximando-as do valor ideal entre 2 e 3 μm , também é possível.

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que as pastilhas (U,Gd) O_2 obtidas neste trabalho, seja qual for a rota de obtenção dos pós ou concentração de Gd_2O_3 (até 10 % em peso) utilizadas, apresentam distribuições de tamanho de poros perfeitamente aceitáveis, com diâmetros médios (correspondentes à moda das distribuições de diâmetros) dentro da faixa recomendada por Assmann e Stehle [26] de 1 a 10 μm . No caso de pós oriundos de coprecipitação via DUA, cujas pastilhas sinterizadas apresentaram estes diâmetros próximos ao máximo recomendado, pode-se, ainda, obter uma otimização através do ajuste do ciclo de sinterização e/ou granulometria do U_3O_8 a ser utilizado como formador de porosidade.

Estrutura de Grãos A diminuição da distância que os gases de fissão devem percorrer por difusão até atingir um contorno de grão deve conduzir a uma maior liberação em estado estacionário [31,18]. Durante a operação do reator em estado não estacionário, a movimentação de contornos de grão aumenta a liberação de gases de fissão [18]. Portanto, o aumento do tamanho de grão inicialmente presente no combustível, com base neste modelo, conduz à uma menor liberação de gases de fissão, seja pelo aumento da distância a ser percorrida até que estes gases encontrem um contorno de grão (estado estacionário), seja pela menor mobilidade de contornos relacionada à maiores tamanhos de grão (estado não estacionário). Ainda, o aumento da área total de contornos decorrente de uma estrutura fina de grãos possibilita a ocorrência de maior número de acessos para a liberação dos gases acumulados nos contornos de grão. O aumento da liberação de gases de fissão, assim como do inchamento, com a diminuição do tamanho de grão foi observado experimentalmente no combustível UO_2 [32]. Por outro lado, uma estrutura grosseira de grãos diminua a plasticidade do UO_2 [26].

Desta forma, como no caso da porosidade, torna-se necessária a adoção de uma solução de compromisso. Com base no que se pode encontrar na literatura aberta sobre esta solução de compromisso, pode-se notar que ela não está tão bem elaborada como no caso da porosidade, encontrando-se apenas uma recomendação para que a média do tamanho de grão esteja situada entre 3 e 30 μm , sem nenhuma menção sobre a distribuição de tamanho [26]. Ainda, o termo "tamanho de grão" pode ser entendido de várias maneiras, sendo necessário numa discussão, recomendação ou especificação uma definição clara desta grandeza, o que normalmente não acontece nas publicações consultadas. Como o tratamento dos dados de porosidade sempre são realizados por pesquisadores alemães com base no método Saltykov, intuímos que a recomendação de 3 a 30 μm para o tamanho médio de grão refere-se ao diâmetro médio determinado pelo método Saltykov, e desta forma tratamos nossos dados.

As distribuições de diâmetro de grão obtidas pelo método Saltykov, para os três tipos de matéria prima utilizadas neste trabalho, são do tipo log-normal e, de maneira geral, apresentaram pronunciada assimetria, com seu máximo sempre deslocado na direção de maiores diâmetros. Como a recomendação alemã refere-se ao diâmetro médio de grão e, devido à assimetria, a moda destas distribuições afastam-se sensivelmente de suas médias, foi necessária a determinação

Tabela 3 Características da estrutura de grãos de pastilhas sinterizadas (U,Gd)O₂

Tipo	Teor de Gd ₂ O ₃ (% peso)	Tempo de Sinterização (horas)	Diâmetro Médio (µm)	Diâmetro Mínimo (µm)	Diâmetro Máximo (µm)
Mistura de Pós	0,5	3	11,1	1	22
	0,5	6	9,0	1	20
	3,0	6	5,3	1	13
	3,5	3	5,5	1	13
TCAU	0,5	3	10,9	2	23
	0,5	6	16,6	3	38
	5,0	3	3,8	1	8
	5,0	6	4,5	1	11
DUA	0	3	33,3	2	74
	0	6	36,9	2	74
	0,5	3	17,5	2	36
	0,5	6	21,8	2	56
	2,0	3	10,7	2	26
	2,0	6	15,1	2	36
	5,0	3	9,1	2	18
	5,0	6	8,9	2	18
	10,0	3	7,8	2	13
	10,0	6	10,7	2	21

gráfica aproximada (erro máximo estimado em 10%) da média de cada uma das distribuições obtidas. Na tabela 3 estão apresentados os dados obtidos nas caracterizações das estruturas de grãos.

Pode-se observar nos dados da tabela 3 que os diâmetros médios de grão diminuem consistentemente com o aumento da concentração de Gd₂O₃ e com a diminuição do tempo de sinterização. Estes resultados estão coerentes com os resultados obtidos por Littlechild, Butler e Lester [20], os quais também demonstraram a diminuição do tamanho de grão com o aumento da concentração de Gd₂O₃.

Situando-se nesta faixa os resultados experimentais obtidos neste trabalho, verificamos que, no caso de DUA coprecipitado, a presença de apenas 0,5% em peso de Gd₂O₃ já conduz a diâmetros médios de grão cujos valores atendem à recomendação (3 a 30 µm), isto ocorrendo para todas as concentrações de Gd₂O₃ testadas (até 10 % em peso). Contudo, nos casos de misturas de pós e TCAU coprecipitado, a partir de 3 a 3,5 % em peso de Gd₂O₃ observamos diâmetros médios próximos do mínimo recomendado. Um ajuste no ciclo de sinterização, seja no aumento da temperatura ou tempo, permitiria o ajuste destes diâmetros médios, no sentido de seu aumento nos casos de mistura de pós e TCAU coprecipitado, tendo em vista a flexibilidade que os resultados de porosidade oferecem (baixo diâmetro de poros). Ainda, no caso de DUA coprecipitado, um ajuste do ciclo de sinterização no sentido contrário (diminuição do tempo de sinterização) seria positivo em termos de diâmetro de poros e grãos e de densidades finais, diminuindo-os. Conclui-se, portanto, que de modo geral os diâmetros médios de grão obtidos atendem à recomendação para o combustível UO₂.

CONCLUSÕES

Através da rota de coprecipitação, seja via DUA ou TCAU, é possível a obtenção de pastilhas (U,Gd)O₂ com densidades suficientemente elevadas e alta homogeneidade na distribuição de gadolínio. Os diâmetros médios observados nas suas estruturas de poros e grãos, apesar de distanciarem-se, em alguns casos, dos valores ótimos, situam-se dentro da faixa recomendada internacionalmente. Estes valores muito provavelmente poderão ser otimizados sem maiores dificuldades por meio do ajuste do ciclo de sinterização e/ou da granulometria do U₃O₈ adicionado como formador de porosidade, reduzindo-se as elevadas densidades observadas. No caso de coprecipitação via DUA este ajuste deve ser

realizado no sentido de diminuição da temperatura e tempo de sinterização. No caso de coprecipitação via TCAU este ajuste deve ser realizado no sentido oposto, aumentando-se ligeiramente o diâmetro médio de grão.

Através da rota de mistura mecânica de pós, não foi possível a obtenção de pastilhas sinterizadas com densidades acima da mínima especificada para concentrações de Gd₂O₃ acima de 1% em peso. Nesta concentração, a homogeneidade obtida foi suficiente, apesar de menor do que as obtidas no caso de coprecipitação. Os diâmetros médios de poros e grãos situaram-se dentro da faixa recomendada internacionalmente.

A implantação dos processos de coprecipitação representam um grande problema operacional, uma vez que seria necessária a duplicação da linha normal de produção de UO₂ puro até a fase de compactação, tendo em vista problemas de contaminação. Além disto, caso se adote a rota de coprecipitação via DUA, a qual apresentou os melhores resultados, ainda seria necessária a incorporação de uma etapa de granulação no processo de produção, uma vez que este processo de coprecipitação não é tão reprodutivo e resulta num pó com baixa escoabilidade e compactabilidade quando comparado ao processo de coprecipitação via TCAU a partir do UF₆.

A densificação das pastilhas (U,Gd)O₂ é fortemente dependente do nível de homogeneidade na distribuição do Gd₂O₃ no pó de UO₂, dependência esta relacionada à formação ou não de uma barreira de difusão nas interfaces Gd₂O₃/UO₂. Isto indica que o processo de mistura mecânica dos pós de UO₂ e Gd₂O₃ poderia ser viabilizado por meio da otimização da homogeneização, atingindo-se, pelo menos, o mesmo nível de homogeneidade obtido no caso de coprecipitação via TCAU, nível este que conduziu a resultados satisfatórios. Uma proposta seria a incorporação do pó de Gd₂O₃ ao pó de UO₂ proveniente da linha normal de produção do combustível puro (conversão via TCAU) por meio de uma homogeneização e/ou comoagem em etanol, ou mesmo em água, seguida de uma secagem por atomização. Isto resultaria num pó com bom nível de homogeneidade (nível microscópico) e boas características de escoabilidade e compactabilidade. Estas etapas de homogeneização/comoagem e secagem por atomização poderiam ser incorporadas ao processo normal de produção do combustível padrão de UO₂ puro sem grandes interferências e sem necessidade de duplicações na linha. Esta será a ação a ser tomada para dar continuidade a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] BOHM, W.; KIEHLMANN, H.D.; NEUFERT, A.; PEELS M. Gd₂O₃ up to 9 Weight Percent, an Established Burnable Poison for Advanced Fuel Management in Pressurized Water Reactors. *Kerntechnik*, 50, N 4: 234, 1987.
- [2] SKOGEN, F.B.; STOUT, R.B.; SOFER, G.A. Experience with Gadolinia Burnable Absorbers in Light Water Reactors. *Trans.Am.Nucl.Soc.*, 39: 401, 1981.
- [3] SOFER, G.A. Technology of Burnable Absorber Reactivity Control and other Techniques to Increase Fuel Burnup in LWR Fuel Cycles. *Trans.Am. Nucl.Soc.*, 40: 183, 1982.
- [4] ROTHLEDER, B.M. Use of Gadolinium in PWR Cores for Reactivity Parameter and Power Distribution Control. *Trans.Am.Nucl.Soc.*, 41: 593, 1982.
- [5] GOLDSTEIN, L.; STRASSER, A.A. A Comparison of Gadolinia and Boron for Burnable Poison Applications in Pressurized Water Reactors. *Nuclear Technology*, 60: 352, 1983.
- [6] KRYSINSKI, T.; SKOGEN, F.B.; PATTEN, T.W. Improving Uranium Utilization in LWRs. *Nucl.Eng.Int.*, (Dec 1986): 37.
- [7] EKBERG, K.; JONSSON, E.B.; GOSTAUSSON, V.; NORINDER, O. A Study of Long PWR Cycles Using Gadolinia. *Trans.Am.Nucl.Soc.*, 38: 184, 1981.

- [8] CRUMP, M.W.; HARRIS, R.P.; JOSSON, A.; LORETZ, R.A.; MATZIE, R.A.; REC, J.R. Modeling Features in the Analysis of Gadolinia-Bearing Fuel. *Trans.Am.Nucl.Soc.*,41: 593,1982
- [9] AHLIN, A.; EDENIUS, M. MICBURN-CASMO/CPM Analysis of Assemblies with Gadolinium. *Trans.Am.Nucl.Soc.*,41: 594,1982.
- [10] ROSHD, M.; ZERO, S. GEDEON 1 : A Benchmark Experiment for the UO_2 - Gd_2O_3 Depletion in PWR Assemblies. *Trans.Am.Nucl.Soc.*,47: 418,1984.
- [11] DO, Q.Q.; DOUTRIAUX, D.; ZERO, S. GEDEON 1 : A First Interpretation of a Benchmark Experiment for UO_2 - Gd_2O_3 Depletion in PWR Assemblies. *Trans.Am.Nucl.Soc.*,50: 560,1985.
- [12] DO, Q.Q.; DOUTRIAUX, D.; ZERO, S. GEDEON II : A Benchmark Experiment for the UO_2 - Gd_2O_3 Depletion in Realistic PWR Designs. *Trans.Am.Nucl.Soc.*,52: 651,1986.
- [13] DRUMM, C.R. Gadolinium Burnable Absorber Optimization by the Method of Conjugate Gradients. *Nuclear Science and Engineering*,96: 17,1987.
- [14] ROTHLEDER, B.M. Feasibility of Using Gadolinium as a Burnable Poison in PWR Cores. Electric Power Research Institute, 1981. (EPRI NP-1663).
- [15] MANZEL, R.; DORR, W.O. Manufacturing and Irradiation Experience with UO_2/Gd_2O_3 Fuel. *Am.Ceram.Soc.Bull.*,59,Nº 6: 601,1980.
- [16] BAILEY, W.E.; CROWTHER, R.L. Gadolinia Fuel Performance in BWRs. *Trans.Am.Nucl.Soc.*, 50: 552,1985.
- [17] ASSMANN, H.; PEEHS, M.; ROEPENAK, H. Survey of Binary Oxide Fuel Manufacturing and Quality Control. *J.Nucl.Mat.*,153: 115,1988.
- [18] ASSMANN, H.; DOERR, W.; PEEHS, M. Oxide Fuels with Controlled Microstructure. *J.Am.Ceram.Soc.*,67,Nº 9: 631.
- [19] SOMAYAJULU, G.V.S.R.K.; BALARAMAMOORTHY, K.; CHANDRAMOULI, V.A.; KULKARNI, A.P.; RAJENDRAN, R.; BALAKRISHNA, P.; KRISHNAN, T.S.; NARAYANAN, P.S.A. PHWR/BWR Fuel Manufacturing Experience in India Proceedings Series. IAEA International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization. IAEA-SM--288/55. 1987.p.493.
- [20] LITTLECHILD, J.E.; BUTLER, G.G.; LESTER, G.W. The Production of Burnable Poison Oxide Fuel. in: *Proc. Intern.Conf. on Nuclear Fuel Performance*, London, 1973, Eds. C.T.John et al. (The British Nuclear Energy Society, 1973),65.1.
- [21] SANTOS, L.R. Unidade Piloto de Obtenção do Tricarbonato de Amônio e Urânio. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP. São Paulo. 1989.
- [22] RIELLA, H.G.; LAINETTI, P.E.O.; FOGAÇA FILHO, N. Análise da Influência da Temperatura e Atmosfera no Processo de Redução do Tricarbonato de Amônio e Urânio - TCAU. In: *Proceedings 7th CBECIMAT*, UFSC, Florianópolis, SC, 1986. p.431.
- [23] RUSSO, D. Venenos Quemables Homogeneos - Obtencion de Pastillas de Uranio con Distinto Contenido de Gadolinia. *Proceedings of Annual Meeting of the Argentine Association of Nuclear Technology*. Buenos Aires 4 - 7 Dec. 1989.
- [24] HAMMERSCHMIDT, H; SAIGER, S. Homogenitätsbestimmung an $(U,Gd)O_2$ Mischoxid Sinterkörpern. *J.Nucl.Mat.*,81: 153,1979.
- [25] ASSMANN, H.; MANZEL, R. The Matrix Swelling Rate of UO_2 . *J.Nucl.Mat.*,68: 360,1977.
- [26] ASSMANN, H.; STEHLE, H. Anforderungen an LWR-Brennstoff aus Der Sicht Des Betriebsverhaltens. *J.Nucl.Mat.*,81: 19,1979.
- [27] CARDOSO, P.E.; FERRAZ, W.B.; LAMEIRAS, F.S.; LOPES, V.A.M.; SANTOS, A.M.M.; FERREIRA, R.A.N. Caracterização de Materiais Cerâmicos - Alguns Métodos Empregados no Controle de Qualidade de Combustíveis Nucleares. *Cerâmica*, 32(199): 191, Agosto 1986.
- [28] DEHOFF, R.T.; RHINES, F.N. *Quantitative Microscopy*. New York, McGraw-Hill, 1968.
- [29] UNDERWOOD, E.E. *Quantitative Stereology*. Addison-Wesley, 1970.
- [30] SANTOS, N.A.; LEITÃO Jr., C.B.; RIELLA, H.G.; ROSSI, J.L. Uso de uma Planilha de Cálculo para a Determinação da Distribuição do Tamanho de Partículas. In: *Proceedings 48º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*. Rio de Janeiro, RJ. 1983. p.447.
- [31] HERING, W. The KWU Fission Gas Release Model for LWR Fuel Rods. *J.Nucl.Mat.*, 114: 41,1983.
- [32] TURNBULL, J.A. The Effect of Grain Size on the Swelling and Gas Release Properties of UO_2 During Irradiation. *J.Nucl.Mat.*,50: 62,1974.

ABSTRACT

Gadolinium oxide homogeneously mixed with uranium oxide nuclear fuel is used as burnable poison in modern LWR. Solid solutions of UO_2 with Gd_2O_3 additions between 0.5 and 10 wt% have been prepared according to the following routes: (a) mechanical mixing of both ceramic powders; (b) ADU coprecipitation and (c) AUC coprecipitation. Microstructural analyses have been carried out by optical ceramography and electron microprobe for observation of microstructure and homogeneity. Sintered densities of the ceramic pellets have also been measured.