

O EFEITO KIRKENDALL COMO CAUSA DO BLOQUEIO DA SINTERIZAÇÃO NO SISTEMA $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Carla Kuyumdjian, José Octávio Armani Paschoal
Departamento do Ciclo do Combustível - MC

OBJETIVO

O interesse na utilização de gadolínio como absorvedor queimável em reatores tipo PWR têm-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. Tendo isto em vista, o gadolínio, incorporado diretamente no combustível na forma de Gd_2O_3 , torna-se importante para compensação da reatividade e para ajuste da distribuição da densidade de potência.

Usualmente, o absorvedor de nêutrons utilizando é o Boro, diluído numa matriz cerâmica de Al_2O_3 , distribuído na forma de varetas contendo pastilhas sinterizadas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ em posições estratégicas do caroço do reator para controle do perfil de potência. O potencial para a utilização do gadolínio em termos de benefícios quando comparado com absorvedores queimáveis a base de boro onde tem como principais vantagens:

- devido a altíssima secção de choque de absorção de nêutrons do gadolínio, sua eficácia como absorvedores no início do ciclo de queima é maior que a do boro com uma pequena perda de reatividade do retorno final do ciclo;
- 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";

- gadolínio como absorvedor queimável elimina os problemas de manuseio e armazenamento de absorvedores irradiados;
- diminui a reatividade de combustíveis novos durante transporte e armazenamento;
- a utilização do gadolínio diminui o custo do ciclo do combustível de 1 a 2%

O processo economicamente mais atrativo para a obtenção deste combustível é o de mistura mecânica dos pós de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, sendo este combustível utilizado no caroço do reator em apenas alguns elementos combustíveis distribuídos estrategicamente, juntamente com elementos combustíveis contendo apenas UO_2 puro.

Deslocando a sinterização para maiores temperaturas, caracteriza-se um bloqueio na sinterização causado pela presença do Gd_2O_3 . É conhecido que a solubilidade do UO_2 na forma cúbica dos óxidos dos lantanídeos é pequena, diminuindo com o aumento da temperatura, sendo insolúvel nas formas monoclinica e hexagonal. Por outro lado, é conhecido que o gadolínio dissolve-se facilmente no UO_2 . Esta situação onde os coeficientes de interdifusão do Gd no UO_2 e do U no Gd_2O_3 são sensivelmente diferentes, sugere a ocorrência do efeito Kirkendall, e, portanto, a formação de vazios devido a este efeito. É razoável a proposição de uma

hipótese em que o mecanismo de bloqueio da sinterização do sistema $UO_2-Gd_2O_3$ está relacionado à formação de porosidades, as quais seriam desenvolvidas devido ao efeito "Kirkendall".[5]

O objetivo do trabalho de iniciação científica é explorar melhor esta hipótese, apresentando-se neste relatório os resultados obtidos até este momento.

METODOLOGIA

Foram utilizadas amostras de pastilhas sinterizadas preparadas a partir de pastilhas de UO_2 e de Gd_2O_3 compactadas conjuntamente, utilizando-se uma prensa hidráulica automática, sob duplo efeito. As amostras foram lixadas sucessivamente com lixas de diferentes granulometrias. Após o lixamento, foi realizada a operação de polimento que consiste na obtenção de uma superfície isenta de riscos de modo a se obter uma imagem clara e perfeita ao microscópio eletrônico de varredura.

RESULTADOS

Os pares obtidos após a sinterização foram submetidos a microanálises pontuais, em pontos espaçados a cada $0,5 \mu m$. Os resultados da concentração de gadolínio obtidos foram plotados em função da posição na amostra em que a microanálise foi realizada, obtendo-se curvas de concentração de Gd_2O_3 em função da distância da microanálise da interface entre o UO_2 puro. Podemos observar claramente a interface onde ocorre desenvolvimento de vazios.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até o momento permitiram a obtenção de evidências indiretas e diretas que fundamentam a hipótese de que a formação de vazios estáveis durante o processo de solubilização do Gd_2O_3 no UO_2 é a

responsável pela queda da sinterabilidade do sistema, conduzindo à baixas densidades nas pastilhas sinterizadas. Esta formação de vazios é decorrente do efeito Kirkendall, onde átomos de Gd difundem preferencialmente na rede cristalina do UO_2 . A ocorrência do efeito Kirkendall foi confirmada pelos resultados de microanálise num par UO_2/Gd_2O_3 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASSMANN, H.; PEES.; ROEPENACK, H., Survey of Binary Oxide Fuel Manufacturing and Quality Control. **J. Nucl. Mat.**, v.153, p.115, 1988.
- [2] BOHM, W.; KIEHLMANN, H.D.; NEUFERT, A.; PEELS M. Gd_2O_3 up to 9 Weigh Percent, na Established Burnable Poison for Advanced Fuel Management in Pressurized Water Reactors, **Kerntechnik**, v.50, n4, p.234, 1987.
- [3] DAVIS, H.H.; POTTER, R.A. $UO_2-Gd_2O_3$ Sintering Behaviour. In **Processing of Crystalline Ceramics. Materials Science Research**, v 11, Plenum Press, p. 515, 1978.
- [4] LITTLECHILD, J.E.; BUTLER, G.G.; LESTER, G.W. The production of Burnable Poison Oxide Fuel. In **Proc. Int. Conf. On Nuclear Fuel Performance**, London, Eds. C.T. Jonh et al, (the British Nuclear Energy Society, 1973), p.65. 1, 1973
- [5] HILL, R.; Princípios da Metalurgia Física
- [6] MIYAKE, C.; KANAMARU, M.; IMOTO, S. Formation of a Solid Solution of $U_{1-x}Gd_x O_2$ by a Co-Precipitation Method, **J. Nucl. Mat.**, v.138, p.142, 1986.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/RHAE –Iniciação Científica