

DETECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FASES NO SISTEMA $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Lucia Beatriz Thomé De Rizzo e José Octávio Armani Paschoal
Ciclo do Combustível- MC

OBJETIVO

Detecção e caracterização de fases através do desenvolvimento de um método metalográfico e de resultados obtidos por DR- X no sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$.

METODOLOGIA

O combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ é utilizado na forma de pastilhas sinterizadas que podem ser obtidas por meio de diferentes rotas de processamento. O processo economicamente mais atrativo para obtenção deste combustível é o de mistura mecânica dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 . Este método é, sem dúvida, o mais simples e econômico, uma vez que só uma etapa de homogeneização dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 é incorporada à linha de fabricação do combustível padrão de UO_2 puro. O combustível $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ é utilizado no caroço do reator em apenas alguns elementos combustíveis distribuídos estrategicamente, juntamente com elementos combustíveis contendo apenas UO_2 puro. Por meio do processo de mistura de pós, toda a linha de fabricação do combustível UO_2 tradicional pode ser utilizada, empregando-se os mesmos equipamentos com apenas variações nos procedimentos de fabricação, incorporando-se uma etapa de homogeneização dos pós. Resultados experimentais demonstram que a homogeneidade da distribuição de Gd em pastilhas sinterizadas está diretamente relacionada com a homogeneidade presente nos pós utilizados. Este comportamento sugere que o bloqueio da

sinterização está relacionado com a solubilização do Gd_2O_3 no UO_2 durante a sinterização, solubilização esta que deve ser fortemente dependente da homogeneidade da distribuição de Gd_2O_3 no pó de UO_2 e, portanto, na pastilha compactada. Estas observações permitem a formulação da hipótese de que durante a solubilização ocorre o bloqueio da sinterização pela formação de alguma barreira de difusão. Daí a necessidade de caracterização de fases no sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Utilizando-se amostras sinterizadas preparadas através de pós obtidos por coprecipitação, embutidas em baquelite para preparação ceramográfica, ou trituradas manualmente para obtenção de pó para análise por DR-X e sendo as concentrações de Gd_2O_3 definidas: 0,3,6,9,12,14,20,30,40,50,60,63,66,68,70,75,78,79,80,81,82,86,90,93,95,97,100,% em mol (base UO_2), criou-se um método de preparação ceramográfica e foi desenvolvido um ataque químico baseado num ataque desenvolvido para pastilhas sinterizadas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ obtidas por mistura mecânica de pós. Este ataque é baseado na mudança de cor que ocorre entre as fases de UO_2 livre (azul), Gd_2O_3 livre (branco) e solução sólida $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ (marrom). Os reagentes principais utilizados foram o H_2O_2 30 vol e o H_2SO_4 96%. Antes do ataque é necessária a limpeza das amostras em ultrassom e lavagem em água corrente. As amostras são secas após ataque com álcool etílico e ar quente. O ataque realiza-se em duas etapas, a saber:

1ª ETAPA: ataque em solução de $H_2O_2+H_2SO_4$ (10:1 em volume)

2ª ETAPA: ataque em solução que consiste em uma gota da solução da primeira etapa mais 40 ml de H_2O_2 à temperatura de 45° C.

RESULTADOS

O resultado apresentado pelo primeiro ataque químico realizado se deu após 35 minutos de imersão. O ataque assim efetuado revelou uma estrutura com duas fases. Uma região mais clara contendo poros mais grosseiros deve ser uma fase e regiões mais escuras, possivelmente com uma menor concentração de gadolínio (marrom claro), contendo porosidade fina, deve ser uma outra fase.

Observou-se que este ataque químico degradou a baquelite utilizada como material de suporte da amostra. Observou-se grande diferença entre as colorações da borda da amostra (marrom escuro avermelhado, a qual é a cor da baquelite) e do centro (tons de amarelo claro e escuro). Ao mesmo tempo, observou-se após o ataque, que a baquelite sofre descoloração e torna-se porosa, evidenciando degradação.

Os resultados obtidos por DR-X, indicam que a estrutura CFC do UO_2 absorve íons Gd^{3+} até 50 mol% de Gd_2O_3 , quando uma nova estrutura cristalina começa a ser formada. Esta estrutura cristalina parece ser uma transição entre a estrutura CFC (fluorita) do UO_2 e a estrutura CCC do Gd_2O_3 , cujos picos começam a ser definidos na concentração de 75 mol% de Gd_2O_3 . A partir da concentração de 93 mol% de Gd_2O_3 , a estrutura monoclinica começa a aparecer, coexistindo com a estrutura CCC até concentrações de 98 mol% de Gd_2O_3 . A amostra de Gd_2O_3 pura mostrou somente os picos da estrutura monoclinica, resultante de uma transformação de fase irreversível da estrutura cúbica em temperaturas da ordem de 1400° C.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até o momento permitiram a detecção direta de outras fases no sistema $UO_2-Gd_2O_3$ com estruturas diferentes da estrutura fluorita do UO_2 . O ataque químico para revelação de fases apresentou resultados promissores, ainda que não eficientemente otimizado. Devem ser realizados desenvolvimentos adicionais, direcionados no sentido de seleção de um novo material de suporte para o embutimento das amostras, o qual deve ser inerte às soluções químicas de ataque empregada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HAMMERSCHMIDT H, SAIGER S., Homogenitätsbestimmung an $(U,Gd)O_2$ Mischoxid Sinterkorpem, J. Nucl. Mat. 105 (1982), 201.
- [2] FAZANO, C.A.T.V. A prática metalográfica, Hemus, São Paulo, 1988
- [3] WADA, T.; NORO K.; TSUKUI, K., Behavior of $UO_2-Gd_2O_3$ Fuel. In Proc. Int. Conf. On Nuclear Fuel Performance, London, Eds. C. T. John et al. (The British Nuclear Energy Society), 1973.
- [4] ASSMANN, H.; PEES, M.; ROEPENACK, H., Survey of Binary Oxide Fuel Manufacturing and Quality Control, J. Nucl. Mat, 1988.
- [5] DAVIS, H.H.; POTTER, R.A. $UO_2-Gd_2O_3$ Sintering