

**ANÁLISE QUANTITATIVA DOS GASES OCLUSOS NAS PASTILHAS DE  
DIÓXIDO DE URÂNIO PELA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA**

**J. O. W. V. Bustillos, C. Rodrigues e S. S. Iyer**

**PUBLICAÇÃO IPEN 29  
IPEN - Pub - 29**

**MAIO/1981**

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente

Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

### **CONSELHEIROS**

Dr. Hécio Modesto da Costa

Dr. Ivano Humbert Marchesi

Dr. Waldyr Muniz Oliva

### **REPRESENTANTES**

Dr. Jacó Charcot Pereira Rios

Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

### **SUPERINTENDENTE**

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**ANÁLISE QUANTITATIVA DOS GASES OCLUSOS NAS PASTILHAS DE  
DIÓXIDO DE URÂNIO PELA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA**

**J. O. W. V. Bustillos, C. Rodrigues e S. S. Iyer**

**ÁREA DE PROCESSOS ESPECIAIS**

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B 11**

**QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS: Gases**

**GASES: Quantitative chemical analysis**

**URANIUM DIOXIDE: Fuel pellets**

**FUEL PELLETS: Uranium dioxides**

**QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS: Mass spectrometers**

**MASS SPECTROMETERS: Quantitative chemical analysis**

---

Recebido em Dezembro de 1980.

Aprovado para publicação em Janeiro de 1981.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

# ANÁLISE QUANTITATIVA DOS GASES OCLUSOS NAS PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO PELA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA<sup>\*</sup>

J. O. W. V. Bustillos, C. Rodrigues, S. S. Iyer

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a análise quantitativa dos diferentes componentes gasosos oclusos nas pastilhas de dióxido de urânio, exceto as moléculas de água. É utilizado o método de extração a vácuo em altas temperaturas para a liberação e a determinação do volume total de gases oclusos. A técnica de espectrometria de massa foi utilizada para a análise qualitativa e quantitativa destes gases.

As pastilhas de  $UO_2$  são aquecidas em diferentes temperaturas (1000°C até 1700°C) num cadinho de grafita por meio de um forno de indução. Os gases liberados são desumidificados e transferidos para uma unidade de medida que basicamente está constituída de uma bomba Toepler e um medidor de pressão McLeod. Neste sistema é determinado o volume total dos gases que é normalizado para condições normais de temperatura e pressão, com uma sensibilidade de 0,002 cm<sup>3</sup>/g de  $UO_2$ . Uma alíquota dos gases é analisada num espectrômetro de massa tipo quadrupolo VGA-100 (Varian Corp.) para a análise dos diferentes constituintes gasosos.

Sugere-se as possíveis fontes destes componentes gasosos.

## 1 – INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é a determinação quantitativa dos gases oclusos em pastilhas sinterizadas de  $UO_2$ , tipo combustível de reatores nucleares PWR. Essa determinação é importante no contexto da fabricação do combustível pois, a liberação desses gases quando as pastilhas são submetidas à temperatura de operação de um reator nuclear, pode resultar em danos consideráveis ao elemento combustível que as contém e também ao próprio reator.

Os gases oclusos têm sua origem no processo de fabricação das pastilhas de  $UO_2$ , podendo ser introduzidos diretamente na forma gasosa ou indiretamente como resultado da decomposição de materiais presentes no interior das pastilhas.

Neste trabalho, será analisado quantitativamente os diferentes componentes gasosos oclusos nas pastilhas de dióxido de urânio, exceto as moléculas de água. É utilizado o método de extração a vácuo em altas temperaturas para a liberação e a determinação do volume total de gases oclusos. A técnica de espectrometria de massa foi utilizada para a análise qualitativa e quantitativa destes gases.

## 2 – PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização deste trabalho utilizamos o sistema de extração de gases a vácuo em altas temperaturas que fundamenta-se basicamente na liberação de gases pelo material quando aquecido a uma temperatura inferior a seu ponto de fusão e a transferência desses gases para um sistema de medida de pressão total.

(\*) Trabalho apresentado no XXI Congresso Brasileiro de Química, realizado em Porto Alegre de 26 a 31 de outubro de 1980.

O sistema de extração de gases utilizado foi construído nos laboratórios da Área de Processos Especiais (APE) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), dentro de um programa global de controle da qualidade de combustíveis nucleares.

A maioria dos componentes deste sistema são de vidro "pyrex" e estão distribuídos em três unidades distintas: unidade de degaseificação da amostra, unidade de transferência e desumidificação dos gases e unidade de medida da pressão total dos gases. Todo sistema é mantido em vácuo da ordem de  $10^{-6}$  mm Hg. Na Figura 1, esse sistema é apresentado esquematicamente.

O volume total dos gases liberados pela pastilha de  $UO_2$  em condições normais de temperatura e pressão é calculado a partir da medida da pressão total e do volume indicado pelo medidor McLeod.

A seguir, alíquotas destes gases são coletadas em recipientes especiais, sendo posteriormente analisadas pela técnica de espectrometria de massa.

O espectrômetro de massa utilizado neste trabalho é do tipo quadrupolo modelo VGA-100 da Varian Corp., e é constituído basicamente de quatro unidades: unidade de introdução da amostra, fonte de íons, analisador e coletor.

Na unidade de introdução da amostra, os gases são expandidos num balão de vidro "pyrex" de 1,0 litro de volume, atravessam um "trap" desumidificante resfriado a  $-96^{\circ}C$  e posteriormente são introduzidos na fonte de íons do espectrômetro de massa por meio de uma válvula de fluxo molecular. Essa válvula é acionada manualmente proporcionando o controle da pressão total dos gases na câmara de ionização.

As unidades: fonte de íons, analisador e coletor são montadas num sistema de alto vácuo e suas funções são a de ionizar uma pequena fração de moléculas de gás, separá-las de acordo com sua razão massa/carga e detectar os sinais elétricos causados pelo impacto destes íons no coletor. A ionização é feita pela técnica de impacto de elétrons.

As pastilhas de dióxido de urânio utilizadas na extração de gases oclusos, foram fabricadas pelo Centro de Metalurgia Nuclear (CMN) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

### 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

O volume total dos gases oclusos por unidade de massa da amostra em condições normais de temperatura e pressão é calculado pela seguinte equação<sup>(8,9,10)</sup>:

$$\frac{V_t}{M} = \frac{1}{2,782 M} \left[ \frac{P_g V_g}{T_g} - \frac{P_b V_b}{T_b} \right] \quad (1)$$

onde M é a massa da amostra,  $P_g$ ,  $V_g$  e  $T_g$  são respectivamente a pressão, volume e a temperatura dos gases extraídos das pastilhas e  $P_b$ ,  $V_b$  e  $T_b$  são respectivamente a pressão, o volume e a temperatura dos gases presentes no sistema antes do aquecimento da pastilha, denominada "branco".

O volume dos gases que constituem o branco do sistema, isto é  $V_b$ , não pode ultrapassar 10% do volume dos gases extraídos das pastilhas. O limite mínimo de detecção para o sistema de extração e medida de gases residuais usado neste trabalho é de  $0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $UO_2$ .

Na Tabela I são apresentados os resultados do volume total de gases a partir de um lote de sete pastilhas. É observado que o volume total dos gases liberados para a temperatura máxima ( $1700^{\circ}C$ ) é menor que o limite máximo de  $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $UO_2$ , previamente estabelecido pela American Society for Testing and Materials<sup>(8)</sup>.

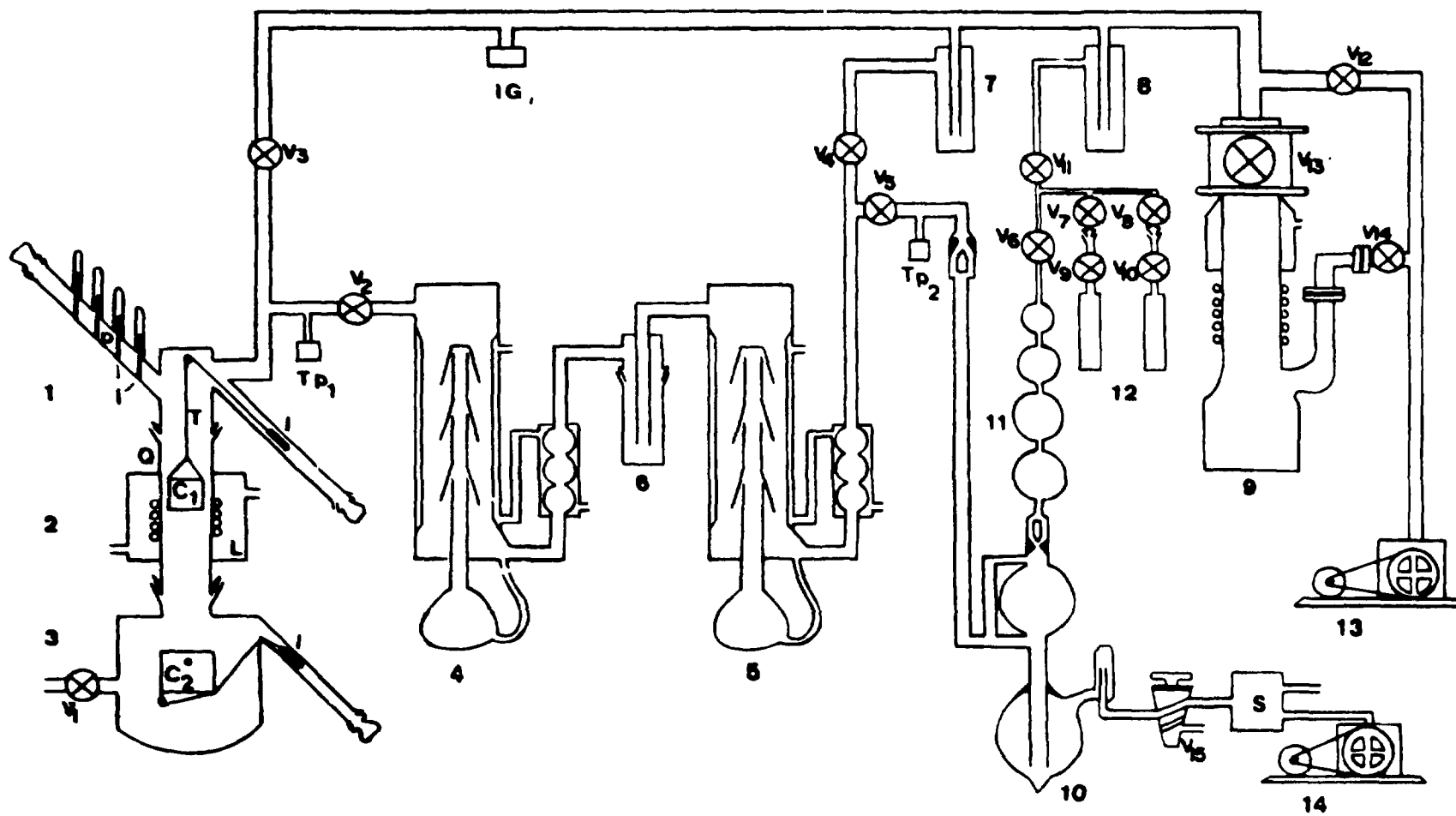


Figura 1 - Sistema de extração de gases (legendas na página seguinte).

### SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE GASES

- 1) Sistema de introdução da amostra
- 2) Forno de indução
- 3) Sistema de descarregamento
- 4) e 5) Bombas difusoras de mercúrio de vidro
- 6), 7) e 8) "Traps"
- 9) Bomba difusora de mercúrio metálica
- 10) Bomba Toepler
- 11) Medidor McLeod
- 12) Recipientes
- 13) e 14) Bombas mecânicas:  $V_1 - V_{11}$  - válvulas tipo "stop cock";  $V_{15}$  - válvula "three ways" de vidro;  $V_{12} - V_{14}$  - válvula de retenção

- $C_1$  Cadinho de grafita  
 $C_2$  Cadinho de vidro  
 $I$  Ímã  
 $Q$  Tubo de vidro quartzo  
 $T$  Fio de tungstênio  
 $L$  Cuba de "lucite" (refrigeração do tubo de quartzo)  
 $P$  Compartimento das pastilhas de  $UO_2$ :  $TP_1$  e  $TP_2$  Termopares  
 $I_G$  "Ion gauge"  
 $S$  Solenóide

Tabela I  
Análise dos Gases Extraídos das Pastilhas de  $UO_2$

Pastilhas Nº	Temperatura de Aquecimento (°C)	Volume Total dos Gases ( $cm^3/g$ de $UO_2$ )	Composição dos Gases em $\mu g/g$ $UO_2$			
			$H_2$	CO	$N_2$	$CO_2$
1	1100	0,007	2	4	2	1
2	1200	0,008	3	4	2	1
3	1300	0,008	3	6	1	1
4	1400	0,008	3	4	3	1
5	1500	0,014	11	< 1	2	1
6	1600	0,017	11	1	3	2
7	1700	0,029	22	2	3	1

Foi realizada a análise quantitativa dos gases oclusos nas pastilhas de  $UO_2$ , utilizando-se da técnica de espectrometria de massa e o método das equações lineares<sup>(1,3)</sup>.

A análise quantitativa revela a presença das seguintes espécies gasosas:  $H_2$ ,  $N_2$ , CO e  $CO_2$ . Na Tabela I são apresentadas as concentrações correspondentes a estes compostos, em ppm por massa obtidas neste trabalho.



É observado na Tabela I que o monóxido de carbono a 1100°C apresenta-se com uma concentração maior em relação às demais espécies. A concentração do CO declina a partir de 1400°C contribuindo com pequenas concentrações a 1700°C.

O dióxido de carbono apresenta baixas concentrações em todo o intervalo de temperatura.

O nitrogênio participa com baixas concentrações na faixa de temperatura entre 1100°C e 1300°C, aumentando levemente a partir dessa temperatura.

O hidrogênio é também observado em baixas concentrações a 1100°C, aumentando em função da temperatura de aquecimento da pastilha.

A presença de hidrogênio como resíduo gasoso é atribuída à adsorção desse gás durante o processo de sinterização, já que, neste processo, é utilizada uma atmosfera de H<sub>2</sub>. Outra possível contribuição é a liberação de hidrogênio a partir da decomposição de hidretos de urânio. É o caso do UH<sub>3</sub>, cuja formação pode ocorrer durante a fabricação das pastilhas de UO<sub>2</sub>, podendo a pastilha liberar hidrogênio durante o seu aquecimento no processo de extração de gases, segundo a seguinte reação:



O trihidreto de urânio se decompõe a 450°C em vácuo ou numa atmosfera inerte<sup>(5)</sup>.

A formação do monóxido de carbono, também encontrado como gás residual nas pastilhas de UO<sub>2</sub>, pode ocorrer durante a fabricação do combustível no estágio de sinterização, desde que o carbono conste como impureza no material inicial.

As impurezas de carbono podem se apresentar na pastilha tanto na forma sólida (carbetos) quanto na gasosa como CO e CO<sub>2</sub> retidos nos poros. A formação de moléculas de CO durante o processo de sinterização pode ocorrer segundo os três mecanismos expressos pelas seguintes reações:



Cálculos termodinâmicos indicam que a reação 3 é mais provável do que as reações 4 e 5<sup>(2,7)</sup>.

A presença de nitrogênio nas pastilhas de UO<sub>2</sub> pode ser atribuída a dois processos: decomposição de nitretos de urânio presentes como impurezas no material cerâmico e armazenagem de moléculas de nitrogênio nos poros das pastilhas de UO<sub>2</sub> durante a sinterização, pois a atmosfera gasosa usada nesta etapa de fabricação pode conter tais impurezas.

Embora não se conheça até o presente, um diagrama de fase elaborado, sabe-se que o sistema urânio-nitrogênio contém duas fases heterogêneas, UN e U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> e um composto formado a partir da decomposição do sesquinitreto de urânio submetido a altas pressões. Este composto é o UN<sub>2</sub> que apresenta

(\*) (s) significa composto sólido e (g) significa composto gasoso.

uma estrutura do tipo fluorita. O mononitreto de urânio UN é estável em vácuo até 1700°C, funde-se a 2630°C ± 50°C e sinteriza-se a 2300°C<sup>(4)</sup>.

O U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> libera nitrogênio em vácuo a temperaturas aproximadas de 700°C a 800°C sendo que a 1300°C foi observada a sua decomposição formando UN e N<sub>2</sub> segundo a seguinte reação:



Em altas pressões o U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> se decompõe formando UN e UN<sub>2</sub> a 1300°C, com um decréscimo no seu volume de aproximadamente 13%<sup>(4)</sup>. As solubilidades do nitrogênio no urânio metálico e do urânio no mononitreto UN, são limitadas.

Portanto, os nitretos de urânio, formados durante a sinterização das pastilhas de UO<sub>2</sub>, podem liberar nitrogênio quando as pastilhas são submetidas ao processo de extração dos gases a temperaturas elevadas.

Nas várias análises realizadas das pastilhas de UO<sub>2</sub>, obteve-se baixas concentrações de CO<sub>2</sub> presentes como resíduo (V. Tabela I).

De acordo com os trabalhos realizados anteriormente,<sup>(11)</sup> a introdução de misturas gasosas conhecidas contendo CO<sub>2</sub> no espectrômetro de massa, apresentaram resultados com maior desvio em relação a esse gás. Portanto, os valores de CO<sub>2</sub> apresentados na Tabela I são de baixa precisão.

Como visto na Tabela I, as concentrações das espécies gasosas extraídas das pastilhas sinterizadas de UO<sub>2</sub>, dependem da temperatura de aquecimento a que estas são submetidas. O comportamento da liberação desses gases não pode ser demonstrado só termodinamicamente, como é demonstrado neste trabalho, já que a cinética de reação e a difusão das bolhas gasosas num material cerâmico são também de grande importância.

Os resultados obtidos e as discussões realizadas neste trabalho, enfatizam a importância do forno e da atmosfera de sinterização. Uma análise cuidadosa da matéria prima que origina o UO<sub>2</sub> grau cerâmico, é de grande valor para a obtenção de uma pastilha sinterizada com o mínimo de resíduos gasosos.

## AGRADECIMENTO

Agradecemos a parcial colaboração financeira da Comissão Nacional de Energia Nuclear tornando possível a realização deste trabalho.

## ABSTRACT

A quantitative analysis of different components of occluded gases except water in uranium dioxide pellets is attempted here. A high temperature vacuum extraction system is employed for the liberation and the determination of total volume of the occluded gases. A mass spectrometric technique is employed for the qualitative and quantitative analysis of these gases.

The UO<sub>2</sub> pellets are placed in a graphite crucible and are subjected to varying temperatures (1000°C - 1700°C). The liberated gases are dehydrated and transferred to a measuring unit consisting essentially of a Toepler pump and a McLeod gauge. In this system the total volume of the gases liberated at N. T. P. is determined with a sensitivity of 0.002 cm<sup>3</sup>/g of UO<sub>2</sub>. An aliquot of the liberated gas is introduced into a quadrupole mass spectrometer (VGA-100 Varian Corp.) for the determination of the different components of the gas.

On the basis of the analysis suggestions are made for the possible sources of these gas components.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\***

1. ASHCRAFT, R. W. *Analysis of mass spectrometer data by weighted least squares*. Amarillo, Tex., Mason & Hanger, 1975. (MHSMP-75-20V)
2. BELLE, J.; BERRIN, L.; CLAYTON, J. C.; COHEN, I.; MARKOWITZ, J. M.; PADDEN, T. R. *Iron, carbon and nitrogen impurities in PWR-2 seed fuel*. Pittsburgh, Pa., Bettis Atomic Power Laboratory, Dec 1961. (WAPD-251).
3. BIGUENET, C. Use of mass spectra in analyzing residual gases. *Vide*, 27(159):143-151, May 1972;
4. KATZ, J. J. & RANINOVITCH, E. I. *Chemistry of uranium*. New York, MacGraw-Hill, 1951.
5. QUILL, L. L. *The chemistry and metallurgy of miscellaneous materials*. New York, MacGraw-Hill, 1950.
6. RIELLA, H. G. *Determinação de gases residuais em pastilhas de dióxido de urânio*. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado. Instituto de Energia Atômica). (IEA-DT-114).
7. SLOMAN, H. A. & HARVEY, A. Fundamental reaction in the vacuum fusion method and its application to the determination of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in Mo, Th, Ti, U, V and Zr. *J. Inst. Metal.*, 80:391-405, 1952.
8. STANDARD specification for sintered uranium dioxide pellet. Philadelphia, Pa., American Society for Testing and Materials, 1979. (ASTM-C776).
9. TOTAL gas in reactor grade uranium dioxide pellets. Philadelphia, Pa., American Society for Testing and Materials, 1972. (ASTM Technical publication-C-696).
10. VANCE, D. E.; SMITH, M. E.; WATERBURY, G. R. *Determination of total amount of volatiles in mixed-oxide reactor fuel pellets*. New Mexico, Los Alamos Scientific Laboratory, s.d. (La-5108)
11. VEGA BUSTILLOS, J. O. W.; RIELLA, H. G.; MARTINELLI, J. R.; RODRIGUES, C. *Análises quantitativas de misturas gasosas por espectrometria de massa*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1979.

---

(\*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-06 de Associação Brasileira de Normas Técnicas.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Caixa Postal, 11 049 - Pinheiros  
CEP 05503  
01000 - São Paulo - SP

**Telefone: 211-6011**  
**Endereço Telegráfico - IPENUCLEAR**  
**Telex - (011) 23592 - IPEN - BR**