

BR8714297



ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO DA RAZÃO O/U NO DIÓXIDO DE URÂNIO
PELA TÉCNICA GRAVIMÉTRICA**

José Oscar Wilian Vega Bustillos e Humberto Gracher Riello

PUBLICAÇÃO IPEN 101

ABRIL/1986

SÃO PAULO

PUBLICAÇÃO IPEN 101



ISSN 0101-3084

ABRIL/1986

**DETERMINAÇÃO DA RAZÃO O/U NO DIÓXIDO DE URÂNIO
PELA TÉCNICA GRAVIMÉTRICA**

José Oscar Willian Vega Bustillos e Humberto Gracher Riella

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

**GRAVIMETRIC ANALYSIS
QUALITY CONTROL
STOICHIOMETRY
URANIUM DIOXIDE**

DETERMINAÇÃO DA RAZÃO O/U NO DIÓXIDO DE URÂNIO PELA TÉCNICA GRAVIMÉTRICA

José Oscar Willian Vega Bustillos e Humberto Gracher Riella

RESUMO

A razão estequiométrica oxigênio/metal (O/U) em pastilhas de UO_2 , combustível nuclear para reatores tipo PWR, é um parâmetro importante no controle da qualidade. A relação O/Me ou O/U, no caso do dióxido de urânio, afeta diretamente sua condutividade térmica e o grau de oxigênio do encamisante (tubo de Zircaloy).

No presente trabalho é discutida a técnica gravimétrica visando a determinação da razão estequiométrica em pastilhas e no pó de dióxido de urânio. A técnica gravimétrica consiste na determinação da variação da massa quando o dióxido de urânio não estequiométrico (UO_{2+x}) é oxidado a U_3O_8 . Esta oxidação é realizada a $800^\circ C$ durante 3 horas numa atmosfera de oxigênio puro. A pesagem das amostras antes e depois do processo de oxidação, deve ser realizada numa atmosfera de nitrogênio com umidade controlada. A influência da umidade relativa nessa atmosfera sobre a variação da massa também é discutida nesse trabalho. Para pastilhas de um mesmo lote de fabricação a precisão foi 0,2%. Os resultados das análises pelas técnicas gravimétrica e volumétrica são coerentes.

DETERMINATION OF THE O/U RATIO IN URANIUM DIOXIDE BY GRAVIMETRIC TECHNIQUE

ABSTRACT

In the presente work, the stoichiometric oxygen/metal ratio of uranium dioxide samples was determined by gravimetric method. The method is discussed in detail and the influence of various parameters like humidity and different forms of uranium dioxides materials, like pellets and powders, was investigated. For uranium dioxide pellets of same lot of fabrication the precision was 0.2%. The results obtained compare well with other methods.

INTRODUÇÃO

Um dos parâmetros mais importantes para a caracterização do estado físico-químico dos combustíveis nucleares óxidos (UO_{2+x} , onde x = desvio estequiométrico) é a relação O/Me (oxigênio/metal). Durante a fabricação do dióxido de urânio, empregado em reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor), a relação O/Me deve ser $(2,07-2,18) \pm 0,04$, para o pó de UO_{2+x} , e $2,01 \pm 0,01$, para a pastilha sinterizada de UO_{2+x} . Em pastilhas sinterizadas a relação O/Me afeta uma série de processos ou fenômenos que ocorrem no elemento combustível durante a irradiação: a reação entre combustível e encamisante (tubo de Zircaloy)⁽⁴⁾, plasticidade do combustível⁽⁵⁾, o grau de retenção dos gases de fissão⁽¹²⁾ e o coeficiente de interdifusão do urânio⁽⁷⁾. A condutividade térmica do dióxido de urânio, também, depende da razão O/Me⁽¹⁰⁾. Em reatores do tipo PWR esta dependência é de menor importância, porque a razão O/Me das pastilhas de UO_2 quando fabricadas está muito próxima da estequiometria ideal, 2,00. Além disso, durante a irradiação esta razão varia muito pouco ($\Delta x \approx 2 \times 10^{-3}$ a⁽⁷⁾).

A variação da estequiometria é verificada em diversos sistemas de óxidos, especialmente naqueles em que os cátions possuem vários estados de oxidação, como por exemplo, o urânio U^{+4} , U^{+5} , U^{+6} .

Os sistemas não estequiométricos geralmente ocorrem nos metais de transição, terras raras e óxidos actinídeos.

No decorrer dos anos foram desenvolvidas inúmeras técnicas visando a determinação da relação O/Me nos diversos tipos de combustíveis nucleares. As mais importantes são:

- técnica de diluição ou volumétrica^(3,14)
- difração de raios-X⁽⁹⁾
- espectrometria por infra-vermelho e ótica⁽¹⁾
- susceptibilidade magnética⁽²⁾
- célula eletrolítica⁽¹⁵⁾
- técnica gravimétrica⁽⁶⁾

Atualmente no IPEN-CNEN/SP estão sendo desenvolvidas as etapas do ciclo combustível para reatores do tipo PWR. Isto conduz à necessidade da implantação de um método para a determinação da razão O/Me no pó e em pastilhas de dióxido de urânio. Objetivando-se implantar um método simples, preciso, rápido e de baixo investimento, optou-se pela técnica gravimétrica. O princípio básico desta técnica consiste na monitoração da variação de massa quando o óxido de urânio não estequiométrico (UO_{2+x}) é oxidado até à fase U_3O_8 . Esta variação de massa está relacionada com o ganho de oxigênio.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA TÉCNICA GRAVIMÉTRICA

O princípio da técnica gravimétrica consiste na medida da variação de massa quando o óxido de urânio não estequiométrico se torna estequiométrico. A variação de massa corresponde então à perda ou ganho de oxigênio. Lyon⁽⁶⁾ desenvolveu um método semelhante, no qual o combustível óxido é oxidado e reduzido ao estado O/Me = 2,00. A diferença de massa do estado inicial e final é uma medida do desvio estequiométrico do estado ideal O/Me = 2,00. Esta técnica apresenta uma precisão da ordem de $\pm 0,008$. A grande dificuldade neste processo é o ajuste da atmosfera na etapa de redução. Para uma temperatura de redução de 900°C assume-se que a energia livre do oxigênio seja $\Delta G_{O_2} = -100 \text{ kcal/mol}^{(8)}$, mas Perron⁽¹¹⁾ observou que $\Delta G_{O_2} = -87 \text{ kcal/mol}$. A energia livre do oxigênio para uma determinada temperatura indica o potencial de oxigênio mediante a relação:

$$\Delta G_{O_2} = -RT \ln P_{O_2}$$

Desta maneira deve-se conhecer com a máxima precisão o valor de ΔG_{O_2} visando especificar a atmosfera e conseqüentemente o potencial de oxigênio na etapa de redução

Devido à imprecisão nos valores de ΔG_{O_2} em diversas temperaturas optou-se pela oxidação do óxido de urânio não estequiométrico a U_3O_8 .

O cálculo da razão O/U para o dióxido de urânio é realizado a partir da seguinte reação de oxidação:



onde x é o desvio da relação ideal de estequiometria. Baseando-se no balanço de massa da equação (1) obtém-se:

$$x = \frac{1}{16} \cdot \frac{1/3 m_i M_{U_3O_8}}{m_f} - M_{UO_2} \quad (2)$$

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

m_f = massa final U_3O_8 (g)

$M_{U_3O_8}$ = peso molecular do U_3O_8 (g)

M_{UO_2} = peso molecular do UO_2 estequiométrico (g)

A equação (2) pode ser escrita:

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

Para um combustível nuclear do tipo $(U,Gd)O_{2+x}$ a equação (3) torna-se:

a) Mistura de pós UO_{2+x} e Gd_2O_3

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

b) Pastilha sinterizada de $(U,Gd)O_{2+x}$

$$O/U = \frac{(m_i - m_i \cdot F \cdot 0,01)}{(m_f - m_i \cdot F \cdot 0,01)} \cdot 17,54156 - 14,87489 + 0,014 \cdot F \quad (5)$$

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

O método de oxidação-redução (técnica gravimétrica) foi exaustivamente estudado por Stonhill⁽¹³⁾. Estudos realizados por ele apontam a necessidade da preparação e pesagem das amostras numa atmosfera livre de oxigênio e com uma quantidade mínima de água. A quantidade de impurezas na amostra também deve ser previamente conhecida, porque a técnica gravimétrica postula que somente o óxido de urânio será oxidado ou reduzido durante o processo. Impurezas metálicas como Fe, Cr, Cu, etc., em alta concentração (> 1000ppm), podem ser oxidadas provocando um decréscimo irreal no valor da razão O/Me. Fenômeno semelhante é observado quando a umidade na atmosfera durante a etapa de pesagem das amostras após o processo de oxidação-redução atinge um valor superior a 1000ppm. Portanto a técnica gravimétrica exige determinados requisitos, tais como:

- a pesagem das amostras após o processo de oxidação redução deve ser realizada numa atmosfera com ausência de oxigênio e com uma quantidade de água tão baixa quanto possível (< 10% umidade relativa).

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

A montagem experimental está esquematizada na Figura 1. A "glove-box" foi projetada e construída na oficina IEO-IPEN/SP. Foram utilizadas chapas de aço-carbono revestidas com epoxi e janelas

de acrílico. Para o aquecimento das amostras foi utilizado um tubo de quartzo de 25 mm de diâmetro acoplado a um forno resistivo. O porta-amostras, também de quartzo, possuindo dispositivos que permitiam a transferência do forno para a parte interna da glove-box (Figura 2).

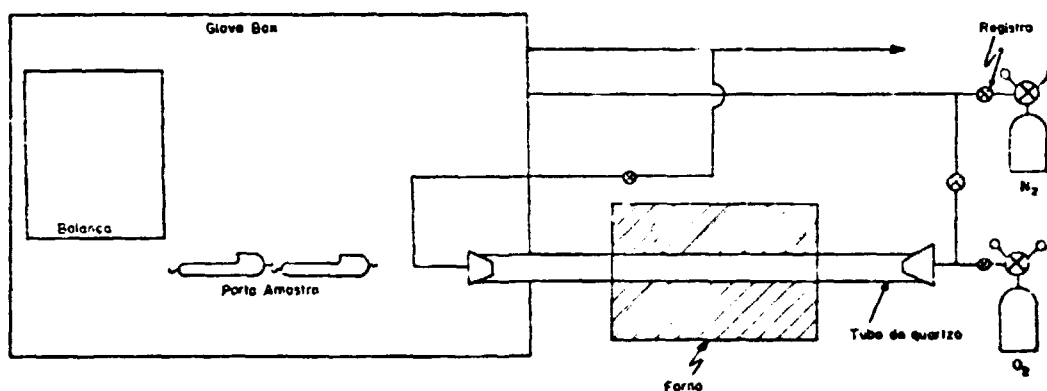


Figura 1 – Esquema do Sistema Usado para a Determinação da Razão Oxigênio/Metal

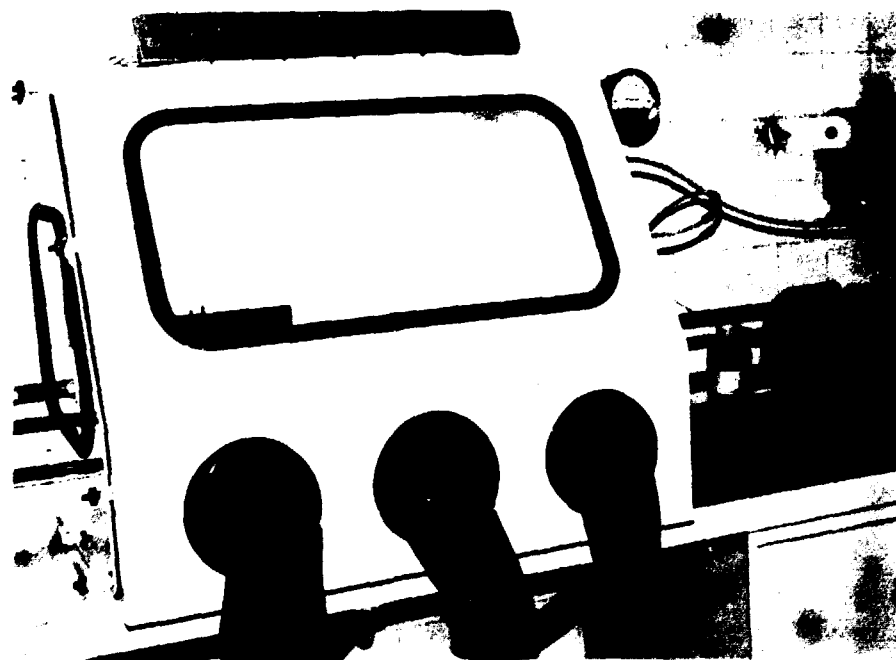


Figura 2 – Vista Frontal da Montagem Experimental

O material utilizado neste trabalho foi o dióxido de urânio UO_{2-x} na forma de pó e de pastilhas sinterizadas produzidos no Departamento de Metalurgia Nuclear MM/IPEN. Utilizou-se um padrão de U_3O_8 de elevada pureza (99,99% em peso) visando monitorar a oxidação das amostras. Antes e após a etapa de oxidação foi registrado o peso da amostra padrão.

Na etapa de oxidação das amostras foi empregado gás oxigênio de pureza tipo P ($< 5\text{ppm } H_2O$) e na atmosfera da "glove-box", gás nitrogênio de pureza tipo U (H_2O e $O_2 < 5\text{ppm}$).

O procedimento técnico para análise de rotina na determinação da razão O/Me foi o seguinte:

- a) Aquecimento da amostra a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora na atmosfera de nitrogênio. Nesta etapa o material é desumidificado.
- b) Resfriamento e pesagem da amostra (massa inicial, m_i)
- c) Oxidação do óxido de urânio não estequiométrico a $800^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas na atmosfera de oxigênio.
- d) Resfriamento e pesagem da amostra oxidada (massa final, m_f)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciou-se o estudo experimental com a análise de três pastilhas de dióxido de urânio sinterizadas a $1650 \pm 50^{\circ}\text{C}$ durante três horas numa atmosfera de hidrogênio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela I.

Objetivando-se determinar o erro no cálculo da razão estequiométrica devido à pesagem das amostras após a etapa de oxidação, realizou-se quatro medidas consecutivas da massa da amostra oxidada. Na Tabela I apresentamos os valores da relação O/U relativos a cada pesagem da amostra oxidada e os respectivos desvios, isto é, $O/U \pm \delta_{\text{pesagem}}$. Desta maneira verificou-se que o erro introduzido no cálculo da relação O/U devido à pesagem, é da ordem de 0,02 a 0,04%.

De um lote de cento e vinte pastilhas sinterizadas de UO_{2+x} foram analisadas doze pastilhas. A Tabela II resume os resultados obtidos.

Tabela I

Razão O/U do UO_{2+x} na Forma de Pastilhas Sinterizadas

AMOSTRA	O/U	$O/U \pm \delta^{\circ}_{\text{pesagem}}$
I (1ª pesagem)	2,01600	2,0157 \pm 0,0004
(2ª pesagem)	2,01567	
(3ª pesagem)	2,01600	
(4ª pesagem)	2,01525	
II (1ª pesagem)	2,00360	2,0042 \pm 0,0007
(2ª pesagem)	2,00452	
(3ª pesagem)	2,00501	
(4ª pesagem)	2,00360	
III (1ª pesagem)	2,01049	2,0105 \pm 0,0007
(2ª pesagem)	2,01120	
(3ª pesagem)	2,01093	
(4ª pesagem)	2,00953	

* Para um intervalo de 95% de confiança deveria se adotar 2δ .

Tabela II

Razão O/U das Pastilhas de UO_{2+x} Sinterizadas (Lote T)

AMOSTRA	O/U	$O/U_{\text{Grupo}} \pm \delta_{\text{Grupo}}$
I II III	2,01573 2,00418 2,01054	$2,0102 \pm 0,0058$
VI VII VIII	2,00954 2,00266 2,00536	$2,0066 \pm 0,0036$
IX X	2,00337 2,00536	$2,0044 \pm 0,0014$
XI XII	2,01185 2,00999	$2,0109 \pm 0,0013$

A razão estequiométrica (O/U) representativa do lote T consiste na média das razões de todas as pastilhas, ou seja, $\overline{O/U}_{\text{lote}} = 2,007 \pm 0,004$. Considerando-se que todas as pastilhas de um mesmo lote de fabricação tenham a mesma relação O/U, a precisão da técnica gravimétrica na determinação de O/U é de 0,2%.

Em seguida, verificou-se a reprodutibilidade do resultado mediante o emprego de outra técnica - técnica de diluição ou volumétrica. Esta técnica foi implantada no Departamento de Engenharia Química ME/IPEN⁽³⁾. Por meio da técnica volumétrica obteve-se para a razão estequiométrica das pastilhas de UO_{2+x} do lote T um valor de 2,009. Observa-se que os resultados obtidos por ambas as técnicas estão coerentes.

A segunda parte do trabalho consiste na determinação da relação O/U para o dióxido de urânio na forma de pó. Para este estudo utilizou-se amostras de pós provenientes de diferentes lotes de fabricação. Os resultados estão resumidos na Tabela III. De cada lote foi determinada a relação estequiométrica para três amostras.

Com o objetivo de analisar a repetitividade dos resultados, as amostras de pó de UO_{2+x} foram estocadas durante alguns dias numa atmosfera de nitrogênio com umidade controlada. Em seguida foram pesadas e calculadas as respectivas relações estequiométricas (O/U_{checagem} na Tabela III).

A terceira parte deste trabalho compreende um estudo da influência da umidade na atmosfera (nitrogênio) da "glove-box" sobre a determinação da relação O/U. Na Tabela IV apresenta-se a variação da razão estequiométrica de uma pastilha sinterizada com o teor de umidade na atmosfera da glove-box.

Observa-se que para um teor de umidade relativa superior a 40% o valor O/U varia consideravelmente. O aumento da umidade no interior da glove-box conduz a um decréscimo na razão O/U. Este efeito é explicado na equação (3), ou seja quanto maior o teor de umidade maior a massa final (m_f) e consequentemente menor o valor de O/U. Para este estudo, o tempo de exposição da amostra oxidada ao meio da glove-box foi de uma hora. Observou-se, porém que para um tempo de exposição inferior, o efeito da umidade sobre a razão O/U pôde ser fortemente minimizado. Para um tempo de exposição da ordem de 2 - 3 minutos este efeito foi praticamente desprezível, inclusive para teores elevados de umidade (50 - 60% de umidade relativa).

Tabela III

Relação O/U para o Dióxido de Urânio na forma de Pó

LOTE	O/U $\pm \delta$	O/U _{checagem}
A	2,12674 \pm 0,00306	2,12919
B	2,11395 \pm 0,00549	2,10937
C	2,11259 \pm 0,00234	2,11347
D	2,10880 \pm 0,00293	2,11102
E	2,13195 \pm 0,00320	2,13432
F	2,13818 \pm 0,00308	2,13940
G	2,13447 \pm 0,00319	2,13718

Tabela IV

Variação da Razão O/U em Função do Teor de Umidade Relativa no Interior da Glove Box

AMOSTRA	UMIDADE RELATIVA (%)	O/U
XIII	8	2,00954
	10	2,00891
	25	2,00833
	28	2,00821
	32	2,00781
	43	1,99978
	46	1,99917

CONCLUSÕES

A seguir são discriminadas as principais conclusões deste trabalho:

- A presente técnica não exige uma preparação prévia das amostras, como por exemplo, trituração das pastilhas sinterizadas.
- A umidade na atmosfera da glove-box afeta diretamente o valor da relação estequiométrica. Observou-se porém que para o tempo de exposição inferior a 3 minutos a influência é minimizada.
- Para pastilhas de UO_{2+x} de um mesmo lote e fabricação atingiu-se uma precisão de 0,2%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACKERMAN, R. J.; THORN, R. J.; WILSLOW, G. H. J. *Opt. Soc. Am.* **49:11**, 1959 apud LYON, W. L. *The measurement of oxygen to metal ratio in solid solutions of uranium and plutonium dioxides*. San Jose, Calif., General Electric Co., 1963. (GEAP-4271).

2. DAWSON, J. K. & LISTER, M. W. Magnetochemistry of the heaviest elements. Pt. 1,2. *J. Chem. Soc.*, Jul: 2177-87, 1950.
3. FEDERGRUN, L. & ABRÃO, A. *Determinação volumétrica da relação O/U em pastilhas de óxidos cerâmicos $UO_2 + xE UO_2 + ThO_2$* . São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (IEA-Pub.276).
4. HOFMANN, P. & KERWIN-PECK, D. UO_2 /zircaloy-4 chemical interactions from 1000 to 1700°C under isothermal and transient temperature conditions. *J. Nucl. Mater.*, 124:80-105, 1984.
5. IGATA, N. & DOMOTO, K. Fracture stress and elastic modulus of uranium dioxide including excess oxygen. *J. Nucl. Mater.*, 45:317-22, 1972/73.
6. LYON, W. L. *The measurement of oxygen to metal ratio in solid solutions of uranium and plutonium dioxides*. San Jose, Calif., General Electric Co., 1963. (GEAP-4271).
7. MATZKE, H. *Plutonium 1975, and other actinides*. Amsterdam, North Holland, 1970.
8. MC NEILLY, T. D. & CHIKALLA, T. D. Determination of oxygen/metal ratios for uranium, plutonium and (U,Pu) mixed oxides. *J. Nucl. Mater.*, 39:77-83, 1971.
9. MULFORD, R. N. R. & ELLINGER, F. H. J. *Am. Ceram. Soc.*, 80:2023, 1958 apud LYON, W. L. *The measurement of oxygen to metal ration in solid solutions of uranium and plutonium dioxides*. San Jose, Calif., General Electric Co., 1963. (GEAP-4271).
10. OLANDER, D. R. *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*. Spring-field, Virginia, National Technical Information Service, 1976. (TID-26711-P1).
11. PERRON, P. O. *Thermodynamics of non-stoichiometric uranium dioxide*. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada, 1968. (AECL-3072).
12. STEHLE, H.; ASSMANN, H.; WUNDERLICH, F. Uranium dioxide properties for LWR fuel rods. *Nucl. Eng. Des.*, 33:230-60, 1975.
13. STONHILL, L. G. The determination of atomic rations in the uranium-oxygen system by a thermogravimetric method. *Can. J. Chem.*, 37:454-9, 1959.
14. STROMATT, R. W. & CONNALLY, R. E. Determination of the stoichiometry of uranium dioxide by controlled potential coulometry. *Anal. Chem.*, 33(3):345-6, 1961.
15. VOLLATH, D. *A non-destructive method for the determination of the O/Me ratio in plutonium bearing oxide fuel*. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1975. (KFK-2097).