

Capítulo 5

Densificação do combustível nuclear $UO_2-Er_2O_3$ fabricado por mistura a seco

Artur Cesar de Freitas

Alberto Ermanno dos Santos Sansone

Michelangelo Durazzo

Elita Fontenele Urano de Carvalho

Resumo: A rota de mistura mecânica a seco é o processo mais atrativo para realizar incorporação de absorvedores devido à sua simplicidade. Utilizando esta rota, o presente trabalho investigou o comportamento de sinterização do combustível misto $UO_2-Er_2O_3$. A sinterização de combustível $UO_2-Er_2O_3$ ocorreu com dois estágios nas curvas de taxa de retração, chamado de bloqueio de sinterização, também visto na sinterização do combustível $UO_2-Gd_2O_3$. As partículas de óxido de érbio solubilizam na matriz de UO_2 , deixando um poro característico e um gradiente de concentração ao redor, causado pelo efeito Kirkendall. Estes resultados confirmam que a sinterabilidade depende diretamente da qualidade da homogeneização dos pós, como visto na literatura.

Palavras-chave: urânio, érbio, combustível nuclear, efeito Kirkendall

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de melhorar o desempenho do reator através de comprimentos de ciclo mais longos e melhor uso de combustível tornou-se aparente desde o início da geração comercial de energia nuclear. Entre as várias modificações introduzidas, está o aumento do enriquecimento inicial do combustível. Assim, o ganho de reatividade do combustível no início da vida útil do núcleo deve ser compensado pela introdução de material adicional absorvedor de nêutrons(1).

A função do veneno queimável é controlar a população de nêutrons e pode ser utilizado de forma homogênea e integrada ao combustível nuclear. Para tanto, o elemento químico que terá essa função precisa capturar nêutrons decorrentes da fissão do urânio e o isótopo formado pela reação nuclear, não(2). Com o veneno queimável distribuído na pastilha, é possível ter um controle mais fino da população de nêutrons, colocando-o em posições e permitindo uma inserção menor das hastes de controle, ajudando a moldar a distribuição de potência no caroço do reator.

O gadolínio é o elemento químico mais utilizado como veneno queimável, pela sua alta capacidade de absorção de nêutrons, propriedade esta chamada secção de choque e tem sido utilizado pela maioria dos fornecedores de combustível. Seu desenvolvimento progressivo forneceu uma grande base de dado(3). Outro elemento químico utilizado comercialmente é o érbio. Seu interesse potencial é que o Er-167 apresenta uma secção de choque de absorção de nêutrons relativamente baixa, em relação ao gadolínio, que leva a uma cinética de consumo relativamente lento(4,5). O gadolínio é mais adequado para aplicação como um absorvedor integrado para ciclos até 18 meses, enquanto o érbio, é indicado para uso em ciclos de 24 meses ou mais(6).

Gd2O3 é usado comercialmente em uma proporção de até 10% em peso homogeneamente misturado com UO2 e distribuído em 3 a 6% das barras de combustível. Er2O3 é misturado com UO2 na proporção de 1 a 2,5% em peso e distribuído em 20 a 30% das barras de combustível(3). No entanto, existem estudos para combustíveis integrados UO2-Er2O3 usando concentrações até 12% Er2O3 enriquecido com o isótopo Er-167.

No que diz respeito à fabricação de combustíveis dopados com absorvente queimável, vários estudos relacionados com os efeitos da adição de veneno, como Gd2O3, sobre o comportamento de imersão em UO2 foram publicados(7-11). Como não há relato do comportamento de sinterização das pastilhas de UO2 dopado com Er2O3, o objetivo deste trabalho é estudar o combustível nuclear UO2-Er2O3, com adição de 1 a 10% do veneno queimável. A distribuição de érbio na pastilha combustível após a sinterização é avaliada, bem como a possível formação de diferentes fases além da fluorita.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as amostras de UO2-Er2O3 utilizadas neste trabalho foram misturadas a seco em misturador agitador Turbula T2C durante 1 hora. Os teores de Er2O3 escolhidos neste trabalho foram 1,0, 2,5, 4,0 e 10,0 (% em peso), com adição do lubrificante sólido ADS (distearato de alumínio na proporção de 0,2% em peso).

Os pós UO2 e ADS foram fornecidos pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil) e são rotineiramente utilizados na fabricação atual de pastilhas de UO2(12,13). O pó de UO2 foi obtido a partir do UF6 através da conversão de TCAU (tricarbonato de amônio uranilo) (14). O pó de Er2O3 foi fornecido pela Alfa-Aesar com pureza de 99,99%. Imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós de UO2 e Er2O3 foram obtidas com um Jeol JSM 60102A com elétrons secundários e são mostradas na Figura 1. A forma das partículas de UO2 (Figura 1a) é típica dos pós derivados de TCAU como esperado(11-13). Os dados físico-químicos do pó de UO2 estão apresentados na tabela 1 e na tabela 2, os traços de impurezas.

Figura 1 – Imagem do MEV (elétrons secundários) mostrando tamanho de partícula e morfologia: (a) UO₂; (b) Er₂O₃.

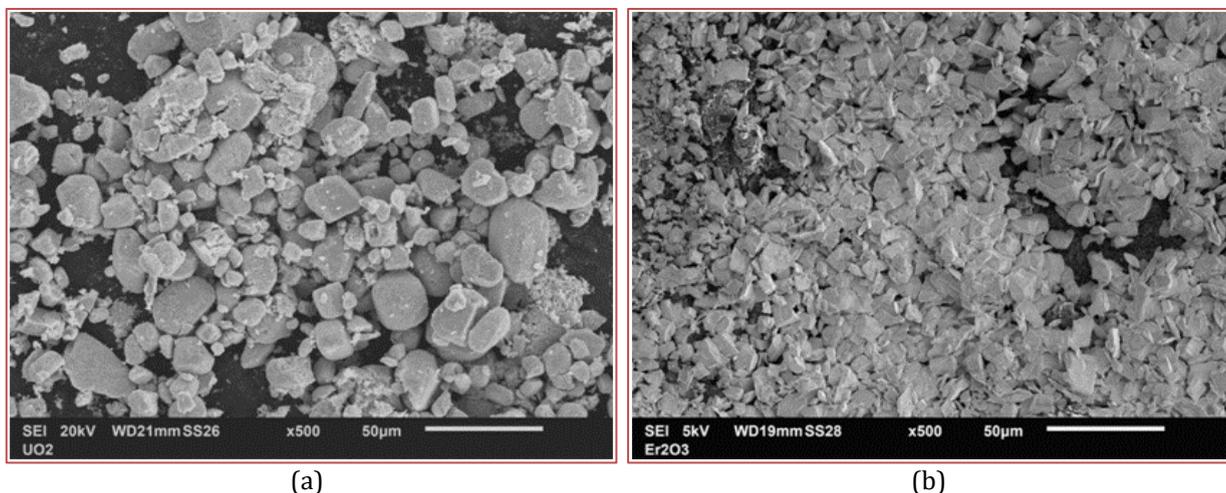


Tabela 1 - Dados físico-químico do pó de UO₂

Análise	Valor	Especificação
O/U	2,0818	2,08 - 2,30
Utotal (%)	87,574	≥86,8
Enriquecimento em peso de 235U (%)	4,137	4,10 - 4,15
Umidade (% de massa)	0,15	≤ 0,4
Área de superfície específica (m ² /g)	5,0	2,5 - 6,0
Densidade aparente (g/cm ³)	2,2	2,0 - 2,6
Escoabilidade (s/50g)	4,6	≤ 10
D50 (µm)	30,04	< 200

Tabela 2 - Traços de impureza em µg/gU

Impurezas	F	Al	Ca	B	Fe	Ni	Si	Gd
UO ₂	5,312	1,777	4,212	< 0,2	15,24	0,421	6,916	0,2
Especificação	≤ 100	≤ 250	≤ 25	≤ 0.5	≤ 100	≤ 50	≤ 100	≤ 1

O tamanho médio de partícula foi calculado por um analisador de difração CILAS laser modelo 1064, operando com laser de 820 nm e utilizando água como meio líquido e tetra pirofosfato de sódio como agente dispersante. O UO₂ possui 50% das partículas com diâmetro médio de até 30,04 µm. Já o Er₂O₃ possui partículas menores com D50 igual 11,04 µm.

O pós foram compactados em matriz cilíndrica com pressões de 295 a 353 MPa. Para cálculo de densidade aparente, pastilhas a verde foram pesadas individualmente em balança semianalítica (0,0001g) e seu volume foi determinado de forma geométrica. A densidade teórica (DT) das misturas foram calculadas considerando densidades dos componentes UO₂, Er₂O₃ e ADS como 10,96 g/cm³(15), 8,65 g/cm³(16) e 1,009 g/cm³(17), respectivamente. As densidades aparentes das pastilhas a verde variaram de 51 a 52% do DT com diâmetro médio e altura de 10,34 mm e 11,2 mm, respectivamente (Tabela 3).

Tabela 3 - Densidade a verde das pastilhas combustível.

% em massa de Er2O3	Densidade a verde (g/cm3)	DT (g/cm3)	Densidade a verde (%DT)
UO2 puro	5,55	10,75	51,64
1,0	5,50	10,72	51,31
2,5	5,47	10,68	51,23
4,0	5,50	10,64	51,71
10	5,39	10,48	51,44

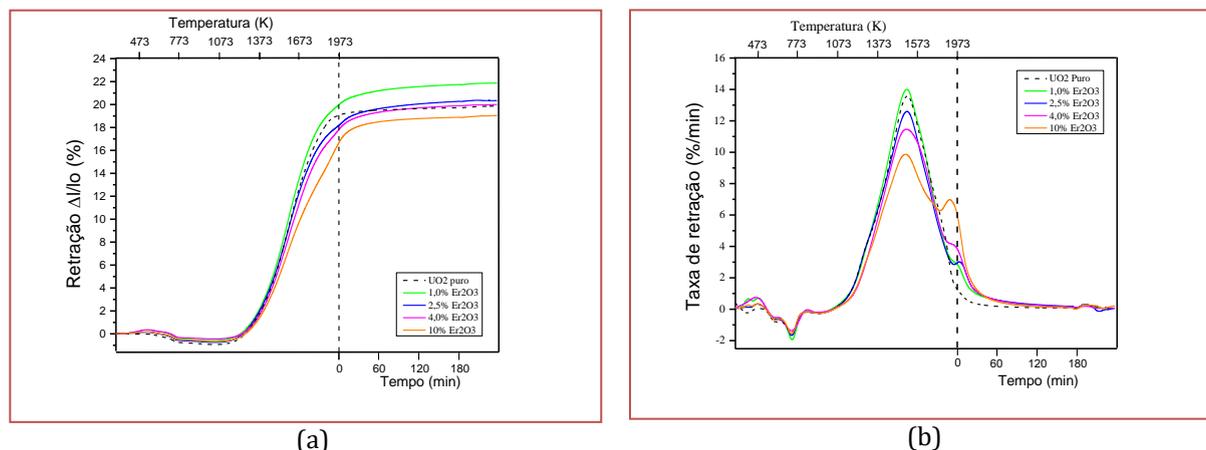
As amostras foram sinterizadas em um dilatômetro Setaram Setsys 1700 a 1973 K por 240 min sob atmosfera de hidrogênio puro. A taxa de aquecimento foi de 5 K/min. As densidades sinterizadas foram determinadas medindo-se o peso das amostras imersas em água, de acordo com o princípio de Arquimedes(18).

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). As amostras foram lixadas sequencialmente em lixas de grade de 400 a 1200 e polidas com diamante de 3 e 1 μm. Inicialmente foi realizada a análise por microscópio óptico (Zeiss-Axio Imager M2m), com luz polarizada e campo claro e depois a pastilha UO2-Er2O3 com 10% em massa foi recoberta com carbono para análise no MEV-FEG (Jeol-JSM-6701F), no qual foi usado com elétrons secundários e retroespalhados. O mapeamento do érbio e do urânio foi realizado com tempo de contagem por 120 minutos, com tensão de 15KV. O DRX foi realizado em pastilhas sinterizadas em pó usando radiação Cu-Kα em um difratômetro Brock D8 Advance. Padrões de difração foram obtidos em temperatura ambiente tanto com fendas antiderrapantes e divergentes de 1,0 mm e fenda de recepção de 0,4 mm. A intensidade espalhada foi medida do ângulo 2θ de 10º a 90º, com 10 segundos por passo de 0,02º.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2a mostra as curvas de contração linear da sinterização de pastilhas de UO2-Er2O3. A primeira região das curvas (300-450°C) mostra uma expansão que pode ser explicada pela formação de UO2 a partir da redução da relação O/U.

Figura 2 - Efeito da sinterização do UO2 puro e UO2-Er2O3: (a) Retração linear; (b) taxa de retração.



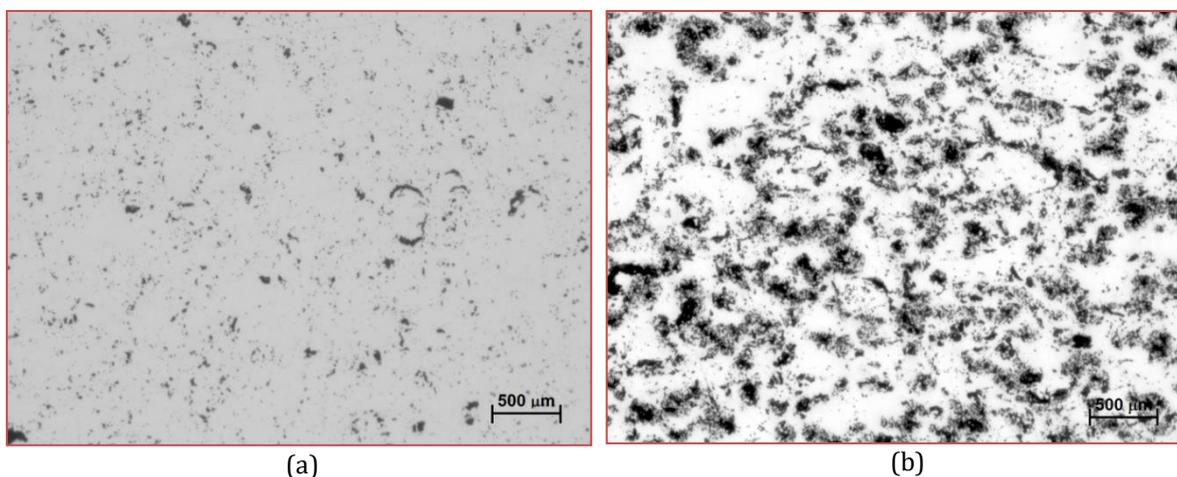
Para uma adição pequena, como 1% em peso, o Er2O3 resulta em 2% maior de retração do que o UO2 puro. Adições moderadas de Er2O3 (entre 2,5 e 4% em peso) causam retração total comparável à

sinterização do UO₂ puro. Com 10% em peso de Er₂O₃ ocorre uma diminuição na retração de cerca de 1%. Quanto à taxa de retração durante a sinterização (Figura 2b), o valor máximo ocorreu a 1290°C. As taxas de retração, no entanto, foram menores quanto maior o teor de Er₂O₃. A taxa de retração é máxima em 1535°C e atinge um novo pico em 1620°C para 10% Er₂O₃.

Este comportamento de sinterização de dois estágios, aqui denotado por dois picos nas curvas de taxa de retração, também é tipicamente observado no sistema UO₂-Gd₂O₃(7-11). Esse fenômeno, denominado “bloqueio de sinterização”, foi observado quando o pó de Gd₂O₃ foi adicionado ao pó de UO₂ derivado do TCAU pela via da mistura mecânica a seco(10,11). O primeiro pico ocorre quando há a sinterização das partículas UO₂-UO₂. Quando ocorre a formação da solução sólida, formando (U,Er)O₂, há um novo pico de retração.

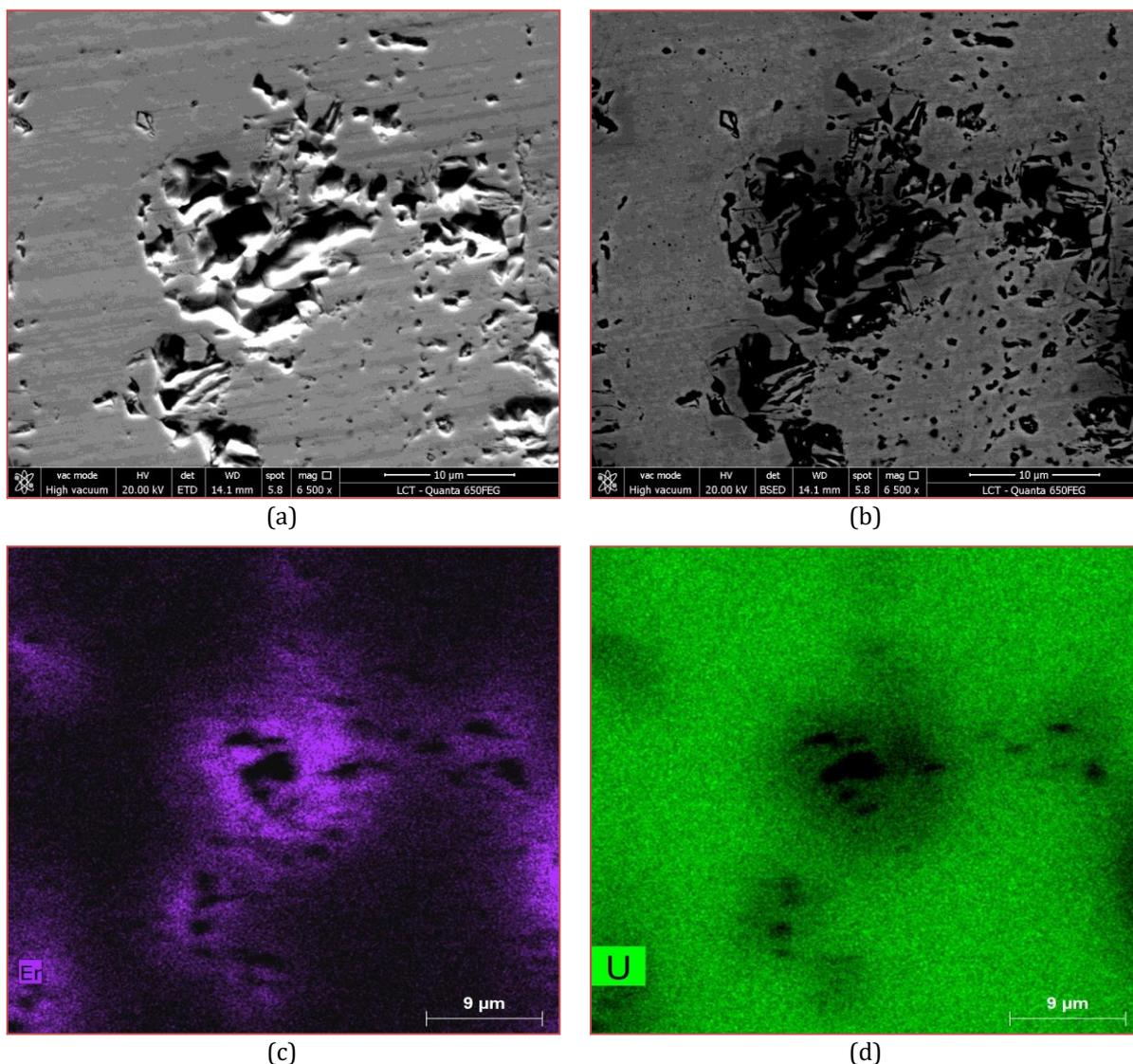
A figura 3 mostra a micrografia da pastilha com UO₂ puro (figura 3a) e com a adição de 10% de Er₂O₃ (figura 3b). A figura 3a apresenta poros característicos de materiais sinterizadas, com poros redondos e alguns disformes, com formato de meia lua(12), possivelmente oriundos de grandes aglomerados que existem em menor fração. Já a figura 3b apresenta uma quantidade de poros visivelmente maior, diminuindo a densidade.

Figura 3 – Imagens feitas com microscopia óptica das pastilhas sinterizadas: (a) UO₂ puro; (b) UO₂-Er₂O₃.



A figura 4 mostra imagens do MEV com elétrons secundários (figura 4a) e elétrons retroespalhados (figura 4b) os poros formados da pastilha sinterizada UO₂-Er₂O₃ com maior detalhe e o mapeamento por EDS dessa mesma região, para poder ser comparado. O Er₂O₃ adicionado ao UO₂ causa a formação de “ilhas” de pequenos poros agrupados ao redor de grandes poros. Essas ilhas não estão presentes nas pastilhas sinterizadas de UO₂ puro e são frequentes com a adição de 10% de Er₂O₃. Pode-se notar que os poros formados têm morfologia parecida com o pó de Er₂O₃ apresentados na figura 1, com seus cantos agudos e irregulares. A figura 4b mostra que existe uma maior concentração de érbio em torno dos poros agrupados, denotada pelas áreas mais escuras na imagem de elétrons retroespalhados. O mapeamento por EDS apresentado nas figuras 4c (érbio) e 4d (urânio) mostram que um gradiente de concentração de érbio é formado quando as partículas de érbio se solubilizam na estrutura do UO₂ ao redor dos poros.

Figura 4 – Imagens feitas com (a) elétrons secundários; (b) retroespalhados; mapa de EDS para o érbio (c) e urânio (d) da pastilha sinterizada UO₂-Er₂O₃

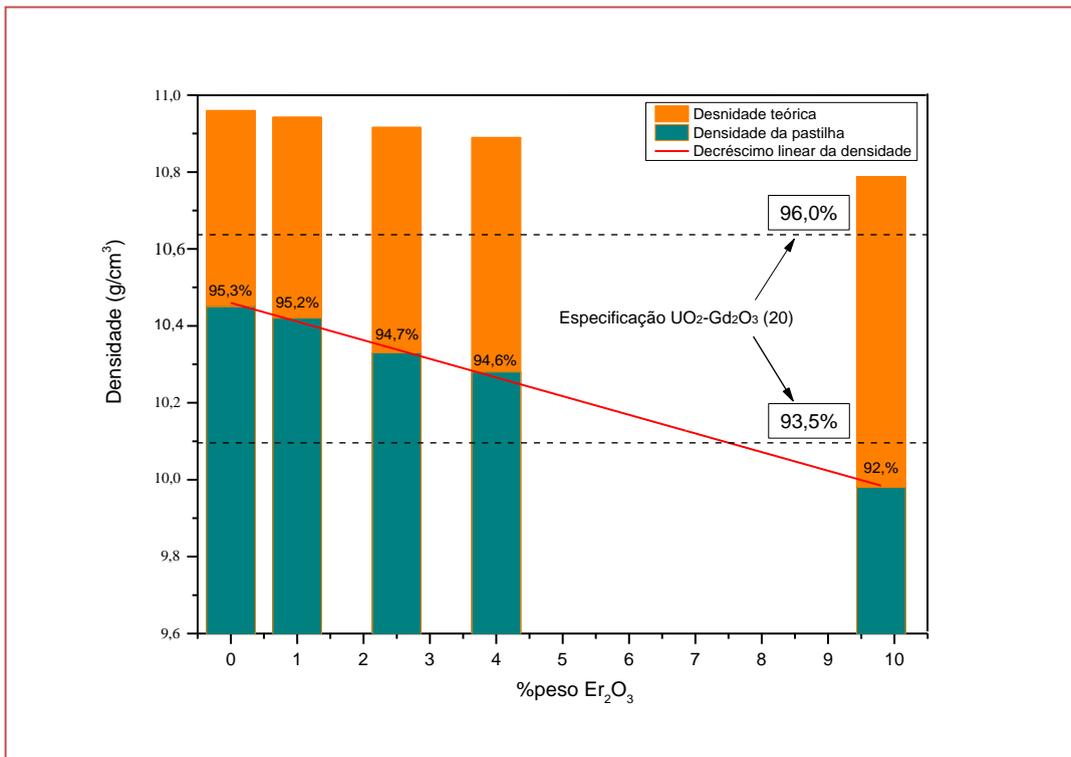


Estes resultados sugerem que os aglomerados de poros são formados por aglomerados originais de partículas de Er₂O₃ que não foram completamente quebrados durante o processo de mistura dos pós. Estes aglomerados de partículas são absorvidos pela matriz de UO₂ dando origem a poros agrupados observados. As partículas primárias de Er₂O₃ se difundem na matriz de UO₂, deixando para trás os poros como resultado do efeito Kirkendall. A mistura a seco com partículas de Er₂O₃ e UO₂ forma gradientes de concentração ao redor do poro formado pela partícula percussora de Er₂O₃, conforme revelado pelas imagens da figura 3.

O combustível (U,Er)O₂ forma uma solução sólida substitucional e o Er₂O₃ se dissolve na estrutura de fluorita do UO₂. Assim, as DT's para o sistema UO₂-Er₂O₃ foram calculadas usando a equação 1, desenvolvida por Fedotov et al.(19). Para o sistema UO₂-Er₂O₃, a diminuição da densidade sinterizada é suave e quase linear, como mostra a figura 5, diferentemente do sistema UO₂-Gd₂O₃(11), que tem uma queda abrupta da retração e da densidade da pastilha sinterizada. Com base nos requisitos de especificação do combustível UO₂-Gd₂O₃ (93,5 a 96% DT(20)), 4% em peso de Er₂O₃ ou menos poderiam ser incorporados adequadamente ao combustível nuclear, uma vez que a porcentagem da DT está dentro da especificação.

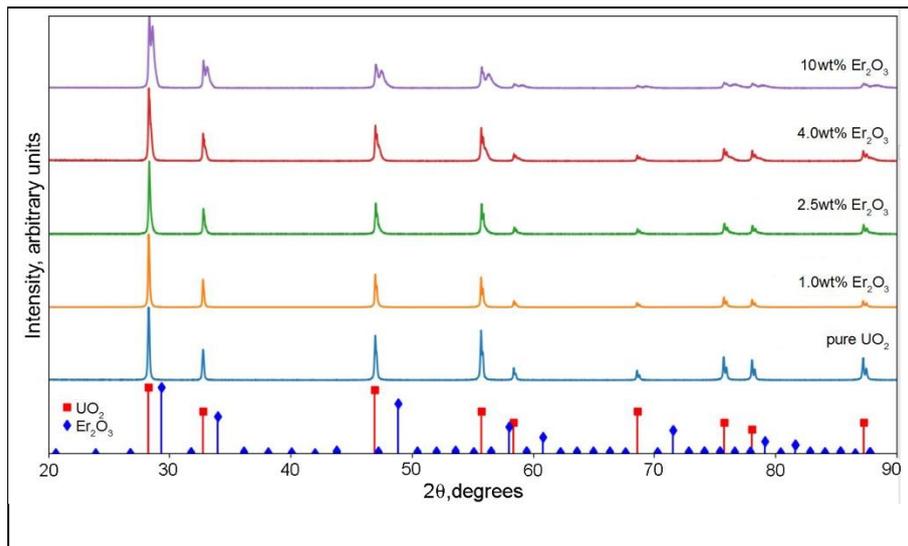
$$DT_{(U,Er)O_2} = 10,9616 - 0,0175 \times (\%mássica Er_2O_3)$$

Figura 5 - Densidade sinterizada e teórica das pastilhas de UO2 puro e UO2-Er2O3. Efeitos comparados com o limite de especificação do UO2-Gd2O3.



A Figura 6 mostra os padrões de difração de raios X obtidos a partir de pastilhas sinterizadas de UO2-Er2O3. Não foram observados picos de Er2O3 nos padrões de difração, o que indica que o érbio foi dissolvido na estrutura de fluoreto de UO2. No entanto, em vez de formar uma solução sólida de fase única, os picos da segunda fase podem ser observados. Esta segunda fase tem o mesmo conjunto de reflexões que a primeira, mas deslocado para a direita (como visto mais claramente com 10% em peso de Er2O3), ou seja, tem também uma estrutura do tipo fluorita, mas com um menor parâmetro reticulado.

Figura 6 – Difração de raios X das pastilhas analisadas. Na parte inferior, as reflexões das estruturas dos pós que foram usados para fabricar as pastilhas



A formação de uma segunda fase em torno das partículas de Er₂O₃ originalmente presentes pode possivelmente dificultar a difusão do érbio para a rede de fluorita do UO₂, o que pode ter deslocado a solubilização do érbio para temperaturas mais altas quando comparado com a temperatura em que ocorre a solubilização no caso do gadolínio. Mais trabalho precisa ser realizado para estudar a presença desta fase no sistema UO₂-Er₂O₃ e seu papel no mecanismo de bloqueio de sinterização observado para este combustível misto.

4. CONCLUSÃO

O comportamento de sinterização do combustível UO₂-Er₂O₃ foi semelhante ao relatado para o combustível UO₂-Gd₂O₃, conforme literatura, ocorrendo em dois tempos com dois picos nas curvas de taxa de contração. No entanto, o efeito é menos pronunciado para o Er₂O₃.

Para pequenos conteúdos, como 1% em peso, a presença de Er₂O₃ melhora a sinterização, resultando em alta retração, até 2% maior do que o puro UO₂. Adições moderadas de Er₂O₃ (entre 2,5 e 4% em peso) causam retração total comparável à sinterização de UO₂ puro. Altas doses de Er₂O₃, como 10% em peso, causam uma diminuição na retração de cerca de 1%. Com base no requisito de especificação para o combustível UO₂-Gd₂O₃ (93,5 a 96% TD), pode ser realizada a sinterização com materiais Er₂O₃ de até 4% em relação ao método mecânico seco para misturas mecânicas secas pós UO₂ e Er₂O₃.

A melhor sinterabilidade do combustível UO₂-Er₂O₃ quando comparado ao combustível UO₂-Gd₂O₃ é atribuída às características próprias das partículas de pó de Er₂O₃ usadas aqui, que formam aglomerados que são mais facilmente quebrados durante a mistura com o pó de UO₂. Estes resultados confirmam que a sinterabilidade depende diretamente da qualidade da homogeneização dos pós, como visto anteriormente. Portanto, é obrigatório desenvolver um procedimento melhorado para a mistura mecânica a seco dos pós com alto grau de homogeneidade.

Uma segunda fase foi experimentalmente detectada no sistema UO₂-Er₂O₃, mas seu impacto no comportamento de sinterização deste combustível misto ainda não foi esclarecido. Mais trabalhos sobre este assunto estão em andamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro a este trabalho fornecido pela CAPES-Eletronuclear.

REFERÊNCIAS

- [1] W.K. Anderson, J.S. Theilacker, Neutron absorber materials for reactor control, USAEC, Naval Reactors. Division of Reactor Development, Washington, D.C. 1962.
- [2] DUDERSTADT, J. J.; HAMILTON, J. L. Nuclear Reactor Analysis. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [3] International Atomic Energy Agency, Characteristics and use of urania-gadolinia fuels, Vienna, Austria, 1995. IAEA-TECDOC-844
- [4] R.L. Simmons, N.D. Jones, F.D. Popa, D.E. Mueller, J.E. Pritchett, Integral Fuel Burnable Absorbers with ZrB₂ in PWRs, Nucl. Tech. 80, 3, (1988) 343-348. <https://doi.org/10.13182/NT88-A34058>
- [5] A.Jonsson, Initial physics evaluation of erbium as a burnable absorber in a PWR, Trans. Am.Nucl. Soc. 61 (1990) 340-341.
- [6] M. Asou, J. Porta, Prospects for poisoning reactor cores of the future, Nucl. Eng. Design. 168 (1997) 261-270. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(96\)01322-2](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(96)01322-2)
- [7] R. Manzel, W.O. Dörr, Manufacturing and irradiation experience with UO₂/Gd₂O₃ fuel, Am. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 601-603.
- [8] R. Yuda, K. Une, Effect of sintering atmosphere on the densification of UO₂-Gd₂O₃ compacts, J. Nucl. Mater. 178 (1991) 195-203.
- [9] K.W. Song, K.S. Kim, J.H. Yang, K.W. Kang and Y.H. Jung, A Mechanism for the Sintered Density Decrease of UO₂-Gd₂O₃ Pellets Under an Oxidizing Atmosphere, J. Nucl. Mater. 288(2001) 92-99. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00721-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00721-2)

- [10] M. Durazzo, F.B.V. Oliveira, E.F. Urano de Carvalho, H.G. Riella, Phase studies in the UO₂-Gd₂O₃ system, *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.03.001>
- [11] M. Durazzo, A.M. Saliba-Silva, E.F. Urano de Carvalho, H.G. Riella, Sintering behavior of UO₂-Gd₂O₃ fuel: Pore formation mechanism, *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.09.033>
- [12] D.R.Costa, F.J. Ezequiel, R.Gonzaga, S.H. Bernardelli, Individual influence of Al₂O₃ and Nb₂O₅ on grain growth of UO₂sintered pellets manufactured at INB. International Nuclear Atlantic Conference. Associação Brasileira de Energia Nuclear-CNEN. Brazil. 2013.
- [13] M. Durazzo, A.C. Freitas, A.E.S. Sansone, N.A.M. Ferreira, E.F. Urano de Carvalho, H.G. Riella, R.M.Leal Neto, Sintering behavior UO₂-Er₂O₃ mixed fuel, *J. Nucl. Mater.* 510 (2018) 603-612. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.051>
- [14] H. Assmann, W. Dörr, Microstructure and Density of UO₂ for Light Water Reactors As Related to Powder Properties, *Mater. Sci. Monogr.* 16 (1983) 707-718.
- [15] Inorganic Crystal Structure Database, Al, ICSD Collection Code 647594. FIZ Karlsruhe Leibniz Institute for Information Infrastructure. http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html?&cHash=0997f6804664b7e6fa8012358eef7f08
- [16] Inorganic Crystal Structure Database. Al, ICSD Collection Code 39185. FIZ Karlsruhe Leibniz Institute for Information Infrastructure. http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html?&cHash=0997f6804664b7e6fa8012358eef7f08
- [17] M. D.Larrañaga, R.J. Lewis, R.A Lewis, *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, Sixteenth Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2016, pp. 55. doi: 10.1002/9781119312468.ch1
- [18] ASTM B962-08, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.
- [19] A.V.Fedotov, E.N. Mikheev, A.V.Lysikov, V.V. Novikov, Theoretical and experimental density of (U,Gd)O₂ and (U,Er)O₂. *Atomic Energy* 113 (2013) 429-434. <https://doi.org/10.1007/s10512-013-9657-3>
- [20] L.R. Santos, M. Durazzo, E.F. URANO DE CARVALHO, H.G. RIELLA, Effect of Al(OH)₃ on the sintering of UO₂-Gd₂O₃ fuel pallets with addition of U₃O₈ from recycle. *J. Nucl. Mater.* 493. 30-39. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.050>