



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

OBTENÇÃO DO PÓ DE U_3O_8 PARA COMBUSTÍVEIS TIPO MTR
PARTINDO DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO

Gilberto H. MARCONDES e Humberto G. RIELLA

IPEN - PUB - 311

PUBLICAÇÃO IPEN 311

AGOSTO/1990

SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DO PÓ DE U_3O_8 PARA COMBUSTÍVEIS TIPO MTR
PARTINDO DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO**

Gilberto H. MARCONDES e Humberto G. RIELLA

DEPARTAMENTO DE CICLO DO COMBUSTÍVEL

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B23.00

AUC

CALCINATION

U₃O₈

IPEN - Doc - 3722

Aprovado para publicação em 30/05/90.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

OBTENÇÃO DO PÓ DE U_3O_8 PARA COMBUSTÍVEIS TIPO MTR PARTINDO
DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO

Gilberto H. MARCONDES e Humberto G. RIELLA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento realizado no IPEN/CNEN-SP visando a obtenção de pó de U_3O_8 para combustíveis do tipo MTR, a partir do TCAU. A calcinação ao ar do TCAU permite obter-se um pó de U_3O_8 com parâmetros físicos, densidade e tamanho das partículas, conforme as especificações. Os principais parâmetros de processo são analisados com a variação da temperatura de calcinação do TCAU e tempo de sinterização do U_3O_8 .

PREPARATION OF U_3O_8 POWDER FOR MTR TYPE FUEL FROM AMMONIUM
URANYL CARBONATE

Gilberto H.MARCONDES e Humberto G.RIELLA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

ABSTRACT

In this paper it is described the research done at IPEN-CNEN/SP on the preparation of U_3O_8 powder from calcination of the AUC, with appropriate characteristics to be used as dispersoid for MTR type fuel. The calcination in air of the AUC leads a U_3O_8 powder that is further processed to obtain a powder with density and particle size as especifications. The important process parameters are here discussed with the variation AUC calcination temperature and sintering time of the U_3O_8 powder.

1. INTRODUÇÃO

Os reatores nucleares utilizam como princípio básico a fissão do núcleo de determinados isótopos do urânio (U-235 e U-233) através de nêutrons com energias determinadas, gerando a cada fissão uma quantidade de energia (~ 200 Mev), produtos de fissão radioativos e nêutrons de alta energia. Como resultado da fissão de vários núcleos e, com conseqüente emissão de nêutrons a cada fissão, é gerada uma reação em cadeia que, controlada, pode ser utilizada para várias finalidades, como por exemplo:

- gerar energia;
- testes de irradiação e ativação de materiais;
- produção de radioisótopos para fins médicos, agrícolas e industriais.

Dentro de cada um desses itens pode-se definir diferentes tipos de reatores, sendo um deles os reatores de pesquisa utilizados basicamente para a produção de radioisótopos e testes de materiais.

Após a construção do primeiro MTR (Material Testing Reactor), empreendimento conjunto ORNL e ANL (Oak Ridge National Laboratories e Argonne National Laboratories) e operando desde 31 de março de 1952, os reatores de pesquisa com elementos combustíveis tipo placa, têm sido denominados reatores tipo MTR. O material utilizado como núcleo geralmente é um "cermet" (dispersão), que consiste na combinação de material cerâmico-metal. Os combustíveis nucleares de dispersões são constituídos, normalmente, de materiais cerâmicos (U_3O_8 , UO_2 e PuO_2) ou intermetálicos (U_3Si_2 , UAl_3 , UAl_4 e UC) dispersos numa matriz de um material não físsil (Al, aço inoxidável, zircaloy ou grafite).

O reator do IPEN/CNEN-SP, denominado IEA-R1 é de piscina, moderado e refrigerado a água leve e contém 30 elementos combustíveis na forma de placas à base de uma dispersão de U_3O_8 -Al enriquecido a 20% no isótopo U-235 /1/.

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares tem desenvolvido, já há vários anos, placas combustíveis contendo núcleos à base de U_3O_8 -Al. Dando continuidade a esta pesquisa, é objetivo deste trabalho descrever um processo de obtenção do pó de U_3O_8 empregando como matéria-prima o Tricarbonato de Amônio e Uranilo-TCAU. O presente desenvolvimento objetiva fundamentalmente reduzir o número de etapas no processamento do pó de U_3O_8 .

2. U_3O_8 COMO MATERIAL COMBUSTÍVEL

O método empregado para a fabricação do núcleo de placas combustíveis de dispersão baseia-se na tecnologia do pó e consiste na utilização de material combustível e uma matriz metálica na forma de pós, que são misturados e em seguida compactados (briquete). Um diagrama esquemático do processo completo de fabricação dos elementos combustíveis tipo placa é apresentado na Figura-1 /2/.

Os parâmetros de operação do reatores do tipo MTR têm exigido características físicas e químicas muito bem definidas das placas combustíveis. Conseqüentemente, o pó de U_3O_8 deve atender a determinadas especificações que estão condicionadas não só ao comportamento do combustível em operação como também a aspectos relativos à fabricação do briquete ou da placa combustível.

A partir de inúmeros trabalhos realizados nesta área /3, 4,5,6,7,8/ é atualmente possível se estabelecer determinados critérios que, baseados na densidade do óxido, na área de superfície específica, nos procedimentos de fabricação e testes de irradiação, permitam garantir uma boa performance da placa sob irradiação. Portanto, o pó de U_3O_8 deve satisfazer uma série de requisitos que são:

- densidade superior a $8,0g/cm^3$;
- alta resistência a compressão;
- baixa área de superfície específica (inferior a $1 m^2/g$);

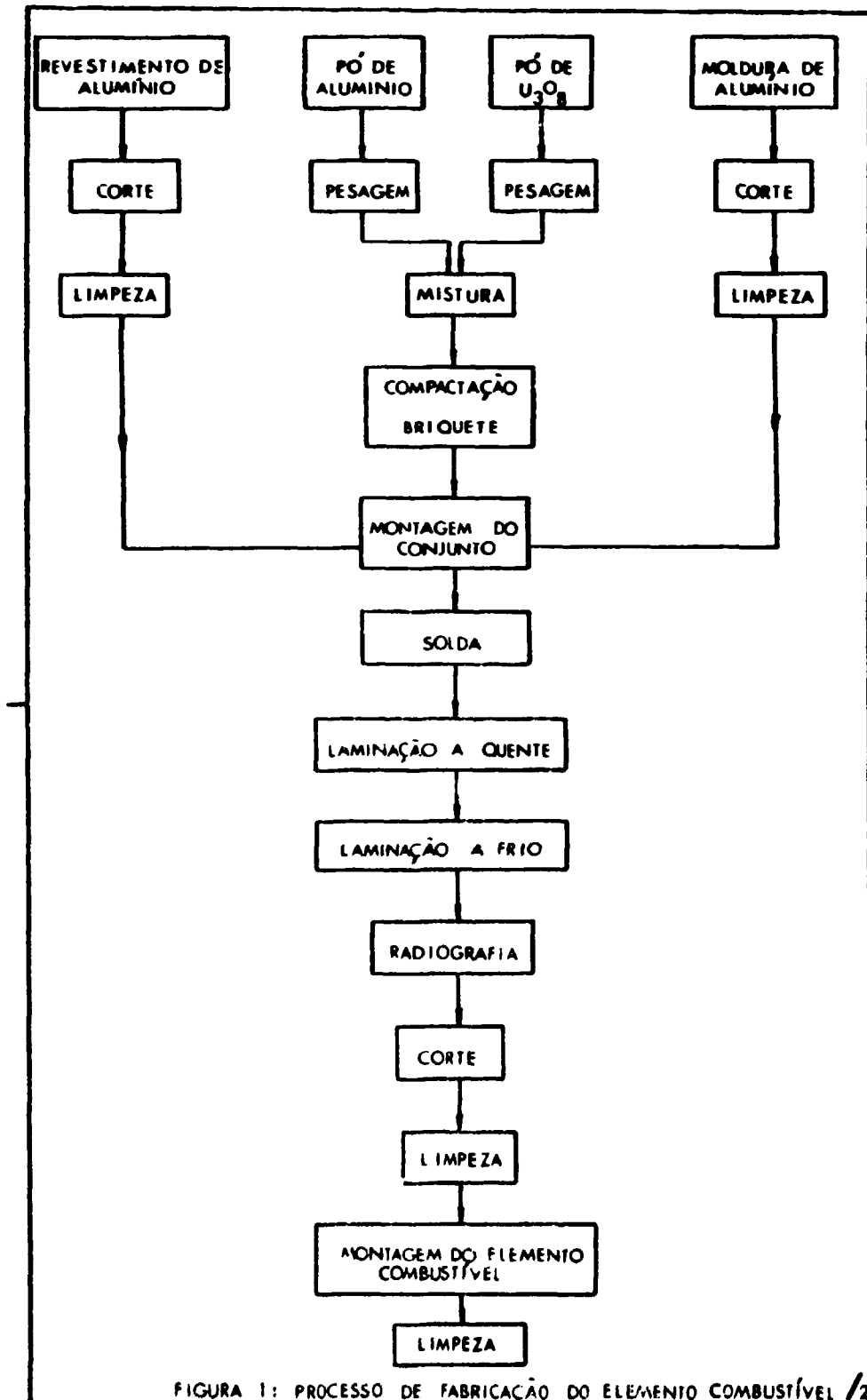


FIGURA 1: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO ELEMENTO COMBUSTÍVEL /2

- tamanho de partículas entre 89 e $44\mu\text{m}$;
- morfologia das partículas definida para facilitar a homogeneização dos pós.

Para cada um dos requisitos discriminados acima existe uma explicação. Assim por exemplo, as partículas angulosas com superfície muito irregular e pouco densas fragmentam excessivamente e tendem a produzir, durante a laminação das placas, efeitos indesejáveis tais como o "stringering" /8, 9/. Este efeito consiste na fragmentação de uma partícula grande em pequenas, que se dispõem em forma contínua na direção da laminação resultando numa estrutura texturada. Como conseqüência o núcleo apresenta propriedades mecânicas heterogêneas e inadequada distribuição do pó U_3O_8 . Por esta mesma razão o pó de U_3O_8 deve possuir uma área de superfície específica baixa /10/. O aumento da área de superfície específica do U_3O_8 , também resulta numa maior reatividade com o alumínio durante a irradiação.

A morfologia influi de forma decisiva na densidade aparente e escoabilidade do pó. Estes parâmetros são importantes nas etapas de homogeneização dos pós U_3O_8 e Al e de compactação do briquete.

Finalmente, especifica-se uma faixa granulométrica na qual as partículas devem estar inseridas, sem contudo se exigir uma distribuição de tamanho. O limite inferior de tamanho é determinado pelos requisitos de estabilidade à irradiação /11/. O limite superior da faixa granulométrica é conseqüência do processo de fabricação das placas combustíveis

As partículas têm que ser menores do que a espessura final do núcleo. Além disso, partículas grandes apresentam maior probabilidade à fragmentação e de penetrarem no alumínio no final do núcleo (white point).

No entanto, um certo percentual de partículas finas ($-44\mu\text{m}$) é admitido pelas especificações /12, 13/.

As variações existentes entre um e outro processo de ob

tenção de U_3O_8 decorrem basicamente, de como esses parâmetros físicos e químicos serão obtidos. Leal /9/ descreve alguns dos procedimentos empregados nos Estados Unidos, Argentina e Alemanha Ocidental para a obtenção do pó de U_3O_8 a partir de diferentes matérias primas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

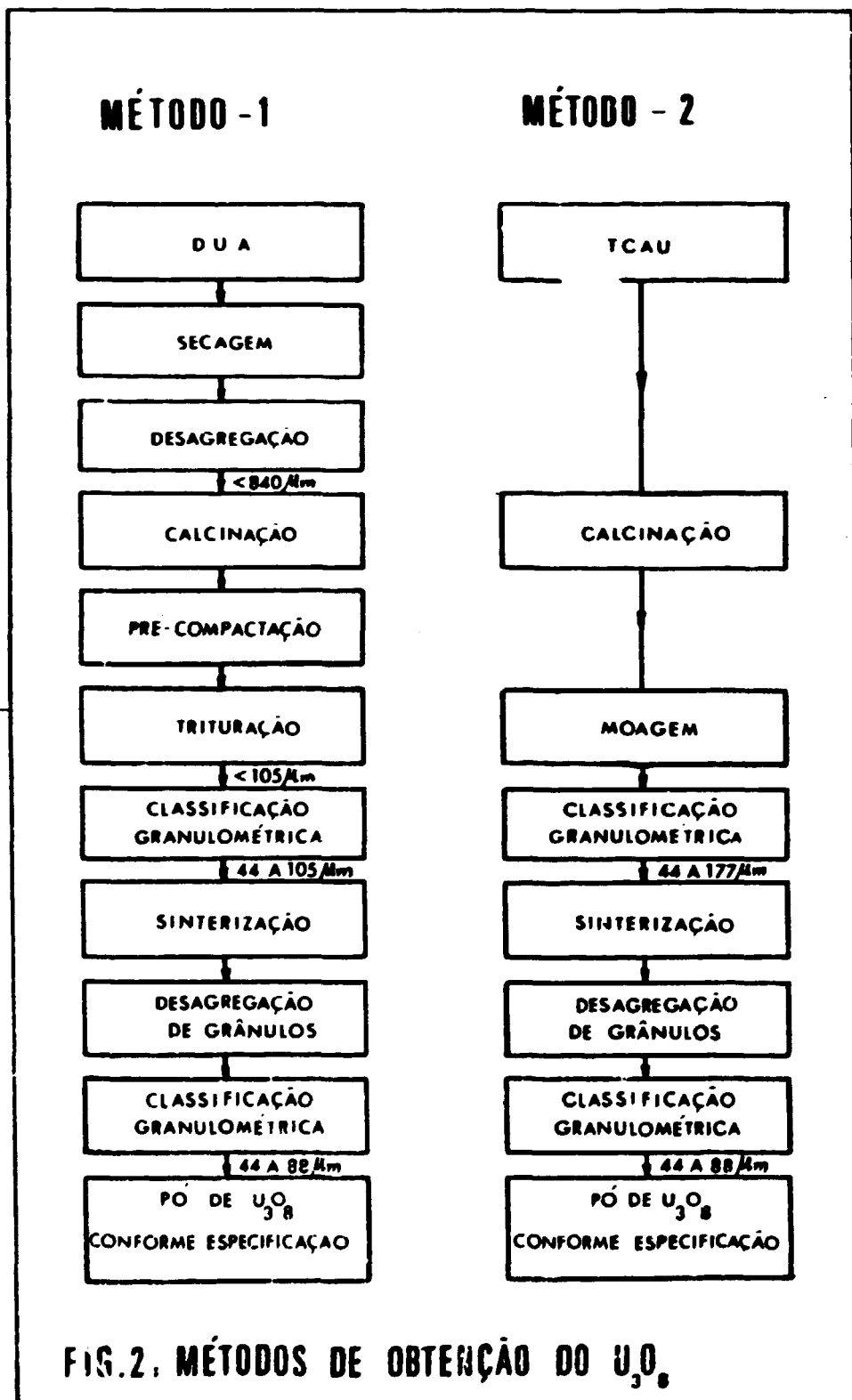
Atualmente no IPEN, o processo de obtenção do pó de U_3O_8 emprega como matéria-prima o diuranato de amônio e uranilo - DUA /9/. Mas, o DUA precipita em diversas condições de pH e, em cada situação a variação das propriedades físicas do produto (granulometria e área da superfície específica) é bastante considerável /14/.

Uma das maneiras, adotada no IPEN, de minimizar a falta de reprodutibilidade das características do DUA, é a granulação e posterior trituração das pastilhas de U_3O_8 calcinado. Já o TCAU precipita somente em condições de pH e concentrações dos reagentes bem definidas, o que facilita a reprodutibilidade.

No presente trabalho foi então analisada a possibilidade de eliminar-se a etapa de granulação do U_3O_8 calcinado utilizando-se como matéria-prima o TCAU. Na Figura-2, são apresentados os métodos atualmente adotados no IPEN (Método-1) e o método investigado (método-2).

3.1 - Tricarbonato de Amônio e Uranilo - TCAU

O TCAU pode ser obtido a partir tanto do UF_6 quanto de uma solução $UO_2(NO_3)_2$ (NU) em meio aquoso contendo bicarbonato de amônio /15/. Esse sal de urânio é um mono cristal amarelo, sendo que o tamanho do cristal e o formato dos mesmos dependem da temperatura de precipitação, da velocidade de de adição do UF_6 ou da solução de NU e do tipo de agitação usado durante a precipitação. No caso da precipitação do TCAU a partir do NU, essas propriedades dependem ainda da concentração do urânio na solução.



As condições de preparação do TCAU para este estudo estão discriminadas abaixo:

- matéria-prima: Nitrato de urânio com uma concentração de urânio de 400g U/L.
- pH de precipitação: 8,3
- Temperatura: 61°C
- Reagentes: NH₃ e CO₂
- Secagem: Filtração a vácuo e lavagem com etanol anidro.

O processo para obtenção do TCAU é realizado em ba telada.

A figura-3 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do pó de TCAU.

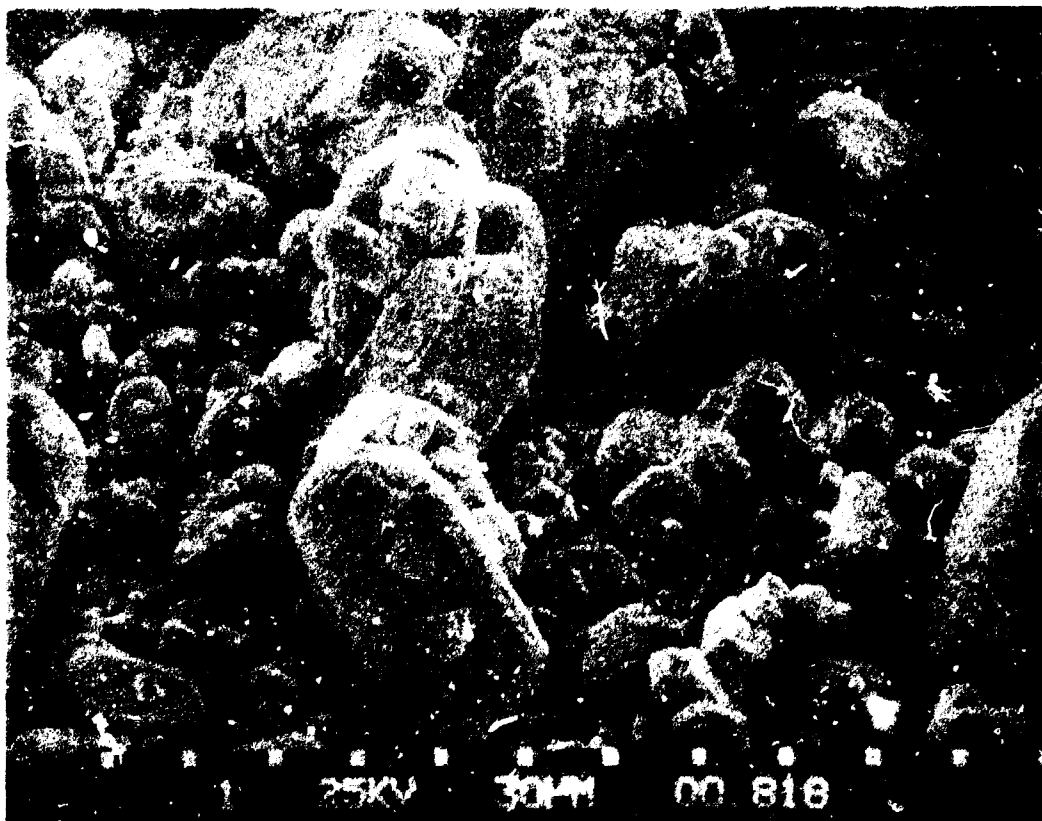


Figura-3: Microscopia das partículas do TCAU

Na tabela-1 temos a análise dos teores de impurezas do TCAU.

TABELA-1: Impurezas no TCAU ($\mu\text{g/gU}$)

Elementos	
Fe	< 14
Ni	< 4
Cr	< 5
Mo	< 2
Mn	< 2
Mg	~ 10
Si	< 16
Cu	~1,4
Co	< 10
Ca	< 2
F ⁻	400 $\mu\text{g/g TCAU}$

3.2 - Obtenção do U_3O_8 calcinado

A transformação do TCAU em U_3O_8 foi realizada num forno elétrico, ao ar, sendo o material colocado em bandejas de aço inoxidável 304L. A calcinação do TCAU ao ar geralmente promove uma efetiva redução no teor de fluor, principalmente a partir de $500^{\circ}C$ /16/. Com base nesta experiência e objetivando inicialmente uma análise da viabilidade de obtenção do U_3O_8 a partir do TCAU, o tempo de calcinação foi mantido fixo em 3 horas e a temperatura em $600^{\circ}C$, $700^{\circ}C$ e $800^{\circ}C$. Os aglomerados de U_3O_8 foram moídos manualmente utilizando-se um almofariz e um pistilo de porcelana. Os grânulos foram cominuidos até que ficassem menores que 800 mesh ($177\mu m$) e em seguida realizada a classificação granulométrica para a separação dos finos ($< 44\mu m$). O tempo de peneiramento foi de 1 hora em lotes de 100g de pó.

A distribuição granulométrica (faixas reduzidas), obtidas por peneiramento dos pós de U_3O_8 calcinados antes da etapa de moagem é apresentada na tabela-2.

TABELA-2: Classificação granulométrica dos pós de U_3O_8 calcinados (% em peso)

Nº de malha #	abertura da peneira μm	TIPOS DE PÓ		
		$600^{\circ}C/3h$	$700^{\circ}C/3h$	$800^{\circ}C/3h$
+ 80	+ 177	13	13	15
-80 + 325	-177 + 44	86	78	82
-325	- 44	1	9	3

Baseado na tabela-2 observamos que as granulometrias dos produtos calcinados são bastantes semelhantes, por que as variações existentes podem ser inerentes da classificação granulométrica por peneiramento. O tipo de pó

(600°C/3h) apresentou uma fração inferior a 44µm muito baixa (< 1%), talvez devido à aglomeração nas peneiras intermédias.

A figura-4 apresenta na forma de histograma a distribuição granulométrica dos três tipos de pós obtidos.

A área de superfície específica (S) dos pós de U₃O₈ após a classificação granulométrica é apresentada na tabela -3.

TABELA-3: Área de superfície específica (S) dos pós de U₃O₈ calcinados

	TIPOS DE PÓS		
	600°C/3h	700°C/3h	800°C/3h
S m ² /g	3,6	1,4	1,0

O tamanho e as condições superficiais das partículas afetam a área de superfície específica. Quanto ao tamanho das partículas (Figura-4), observamos pequena variação. A redução acentuada da área de superfície específica é devida provavelmente à aniquilação de poros e trincas devida à difusão na superfície das partículas.

Uma indicação desta evidência é a diminuição da fração volumétrica de poros abertos com o aumento da temperatura de calcinação (Tabela-4).

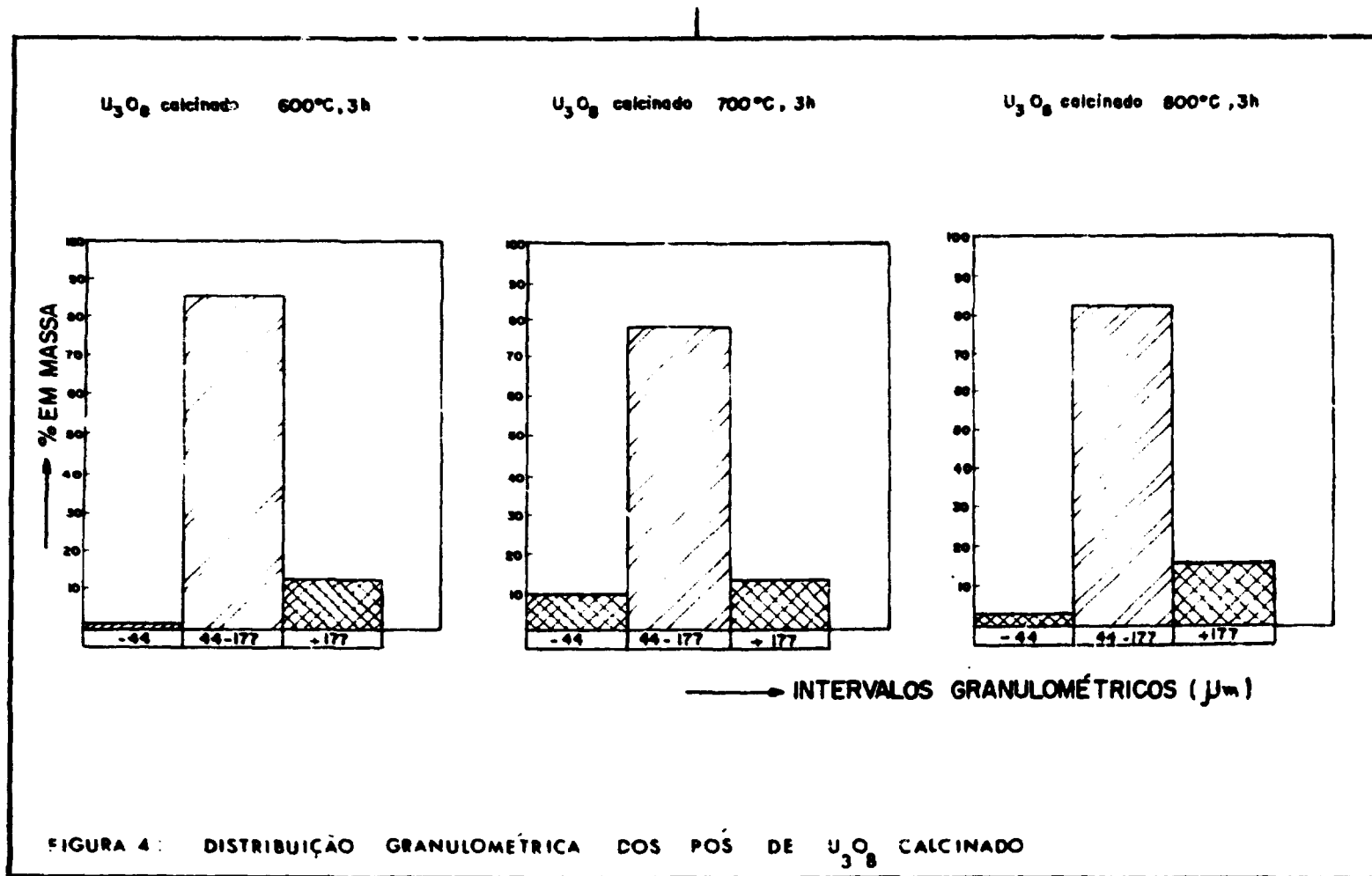


FIGURA 4: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS PÓS DE U₃O₈ CALCINADO

TABELA-4: Porosimetria de mercúrio de pós de U_3O_8 calcinados

Temperatura de calцинаção °C (3 horas)	D_A g/cm ³	D_F g/cm ³	FPA %	FPF %
600	3,36	7,77	94,59	5,41
700	3,71	8,08	96,97	3,13
800	3,94	8,14	97,18	2,82

D_A é a densidade aparente das partículas e D_F é a densidade final obtida com a máxima penetração de mercúrio a 60.000 psia. /9,17/.

FPA e FPF são a fração volumétrica de poros abertos e fechados respectivamente.

3.3 - Obtenção de pós de U_3O_8 sinterizados

A etapa de classificação granulométrica permite selecionar o pó de U_3O_8 calcinado na faixa granulométrica (-80 +325 mesh/ -177 μ +44 μ m) para a sinterização. A etapa de sinterização é geralmente realizada no intervalo de temperatura de 1200 a 1500°C como artifício de se aumentar a densidade das partículas.

Os três tipos de pós U_3O_8 foram sinterizados a 1400°C em dois tempos diferentes: 6 e 24 horas.

A distribuição granulométrica, obtida por peneiramento, dos pós de U_3O_8 sinterizados é apresentada na tabela -5.

De uma maneira geral as distribuições granulométricas são bastante semelhantes, resultando sempre uma fração

TABELA-5: Distribuição granulométrica dos pós de U_3O_8 sinterizados a $1400^{\circ}C$ (% em peso)

Temperatura de Calcinação ($^{\circ}C$) 3 horas	Tempo de Sinterização (h)	nº de malha \neq		
		+ 176 (+89 μm)	-170 + 325 (-89 +44 μm)	-325 (-44 μm)
600	6	19	65	16
	24	14	81	5
700	6	23	61	16
	24	15	82	3
800	6	19	58	23
	24	11	80	9

maior no intervalo (-89 μ +44 μm). Todos os pós sinterizados em um tempo de 24 horas apresentam uma fração de finos (-44 μm) muito inferior que a dos demais.

Os resultados obtidos da densidade solta (D_s) e área de superfície específica (S) estão discriminados na tabela-6.

Os pós sinterizados num tempo de 24 horas apresentaram uma densidade solta superior (~30%) à dos sinterizados em 6 horas, provavelmente em consequência da menor fração de finos (Tabela-5) já que a densidade aparente e final dos diferentes tipos de pós são bastante semelhantes (Tabela-7). A tabela-7 apresenta as densidade aparente e final do U_3O_8 sinterizado determinadas por porosimetria de mercúrio.

TABELA-6: Densidade solta (D_s) e área de superfície específica (S) dos pós de U_3O_8 sinterizados a $1400^\circ C$

Tipos de pó	Tempo de Sinterização (h)	D_s g/cm ³	S (m ² /g)
600°C/3h	6	2,20	0,1
	24	3,42	0,1
700°C/3h	6	2,80	0,1
	24	3,68	0,1
800°C/3h	6	2,80	0,1
	24	3,77	0,1

TABELA-7: Porosimetria de mercúrio do U_3O_8 sinterizado

Tipos de pó	Tempo de sinterização (h)	D_A g/cm ³	D_F g/cm ³	FPA %	FPF %
600°C/3h	6	8,22	8,25	16,47	83,03
	24	8,33	8,35	28,74	71,26
700°C/3h	6	8,30	8,31	19,11	89,89
	24	8,34	8,35	16,77	83,23
800°C/3h	6	8,29	8,31	18,38	81,62
	24	8,31	8,33	22,41	77,59

Os resultados discriminados na tabela acima indicam que as partículas apresentam quase que totalmente poros fechados. Além disso, as partículas dos diferentes tipos de pós possuem uma densidade superior a 98% D.T. (especificação 96% D.T.). A densidade de uma partícula pode, a priori,

ser uma indicação direta de sua resistência, quando a sua forma for esférica. Conseqüentemente, partículas de alta densidade, principalmente a aparente D_A , são melhores do ponto de vista de resistência à fragmentação.

Uma fração volumétrica de poros abertos (FPA) baixa é desejável porque a área de superfície específica da partícula será menor e a retenção dos produtos de fissão será maior.

Em termos de densidade e porosidade, os pós sintetizados em 6 ou 24 horas apresentam uma acertuada semelhança.

4. CONCLUSÕES

Os diferentes tipos de pós de U_3O_8 analisados no presente trabalho atendem às especificações exigidas como material combustível do tipo MTR.

Do ponto de vista econômico, seria mais aconselhável sintetizar o U_3O_8 calcinado num tempo de 6 horas em vez de 24 horas.

A etapa de calcinação do TCAU não demonstrou ter influência decisiva na obtenção de propriedades finais do pó de U_3O_8 sinterizado. A calcinação na temperatura de $700^\circ C$ por 3 horas é aparentemente preferível.

Na produção de pó de U_3O_8 a partir do DUA, para uma sinterização a $1400^\circ C$ por 6 horas, obtém-se geralmente uma fração volumétrica de poros abertos de 35-40%./9/, enquanto que o U_3O_8 obtido a partir do TCAU nas mesmas condições apresenta FPA da ordem de 20%.

De uma forma global podemos afirmar que este processo de obtenção de pó de U_3O_8 a partir do TCAU é viável e bastante promissor, principalmente, devido ao número reduzido de etapas do processamento. Cabe porém ressaltar, a necessidade de um estudo mais amplo no sentido de se verificar o comporta-

mento do pó de U_3O_8 , preparado neste trabalho, nas etapas de homogeneização e laminação dos briquetes. O tamanho, a morfologia e a área de superfície específica do pó de U_3O_8 influem diretamente no grau de homogeneidade da dispersão U_3O_8 e Al.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REATOR de Pesquisas/São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1958/(IEA-Pub.-1).
2. DURAZZO, M. Corrosão de placas combustíveis tipo MTR contendo núcleos de cermetos U_3O_8 -Al. São Paulo, 1985. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
3. HOLDEN, A.N. Dispersion fuel elements. New York, N.Y., Gordon and Breach 1968.
4. SAMOILOW, A.G.; KASHTANOV, A.I.; VOLUOK, V.S. Dispersion fuel nuclear reactor elements. Jerusalém, IPST, 1968.
5. CASTILHO, F.J.; MARIN, E.; CHAVEZ, P.; U_3O_8 para combustíveis tipo disperso. Nucleotécnica, 6 (11):23-30, 1986.
6. REINKE, C.F.; Irradiation and post irradiation annealing of some aluminium - base fuels. Argonne Ill, Argonne National Laboratory, Sept. 1963 (ANL-6665).
7. HOFMAN, G. L.; COPELAND, G.L.; SANECKI, J.E. Microscopia investigation into the irradiation behavior of U_3O_8 -Al dispersion fuel. Nucl, Technol., 77 (3):338-44, 1986.
8. CINTRA, S.; GENTILE, E.; NISHIOKA, I.; ABRÃO, M., AMBROZIO, FILHO. - Análise de variáveis do processo de fabricação placas com núcleos de dispersões Al- U_3O_8 - Metalurgia 26(146):31-43, 1970.
9. LEAL NETO, R.M., Estudo de processos de obtenção do pó de U_3O_8 empregado em elementos combustíveis do tipo MTR. São Paulo 1989. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

10. BEAVER, R.T.; ADAMSON, G.M.; PATRIARCA, P. - Procedures for fabrication aluminium base ATR fuel elements. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., June 1964 (ORNL-3632).
11. KUCERA, W.J.; LEITTEN, C.F.; BEAVER, R.J.; - Specifications and procedures used in manufacturing U_3O_8 -Al dispersion fuel elements for core I of the Puerto Rico research reactor. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge - National Lab., 1963 (ORNL-3458).
12. BINFORD, F.T. & KNIGHT, R.W., The use of U_3O_8 -Al Cermet fuel in research reactors Trans. Am. Nucl. Soc., 27:834-5, 1977.
13. COPELAND, G.L. & MARTIN, M.M. Development of high-uranium loaded U_3O_8 -Al fuel plates. Nucl. Technol., 56 (3):547-52, 1982.
14. VOLLATH, D. & WEDEMEYER, H. Uranium dioxide, UO_2 Preparation and crystallographic properties. In: KLEIN, R., ed. Gmelin Handbook of inorganic chemistry. 8.ed. Berlin, Springer Verlag, 1984. V.55, p. 315-17.
15. SANTOS, L.R. Unidade piloto de obtenção do tricarbonato de amônio e urânio. São Paulo, 1989. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
16. RIELLA, H.G.; LAINETTI, P.; FOGAÇA FILHO, N.; Análise de influência da temperatura e atmosfera no processo de redução do tricarbonato de amônio e urânio-TCAU. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Engenharia e Ciência dos Materiais: Anais do 79 Congresso Brasileiro de ..., realizado em Florianópolis, SC. 3-7 novembro, 1986. Florianópolis, SC, 1986. p.431-3.

17. MUKAIDA, K.I. Density measurement of small porous particles by mercury porosimetry. Powder Technol. 29. (1): 99-107, 1981.