

BR 9431698

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

GOVERNO DO BRASIL

SINTERIZAÇÃO DE PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO (UO_2) EM
ATMOSFERA OXIDANTE (CO_2)

Gláucia Regina Tanzillo SANTOS e Humberto G. RIELLA

IPEN-Pub-389

JUNHO/1993

SÃO PAULO

**SINTERIZAÇÃO DE PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO (UO₂) EM
ATMOSFERA OXIDANTE (CO₂)**

Gláucia Regina Tanzillo SANTOS e Humberto G. RIELLA

DEPARTAMENTO DO CICLO DO COMBUSTÍVEL

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B23.10

URANIUM DIOXIDE
FUEL PELLETS
SINTERING
CARBON DIOXIDE
ATMOSPHERES

IPEN-Doc-4591

Aprovado para publicação em 27/01/93

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

SINTERIZAÇÃO DE PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO (UO_2) EM
ATMOSFERA OXIDANTE (CO_2)

Glaucia Regina Tanzillo SANTOS⁽¹⁾, Humberto G. RIELLA⁽²⁾

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11040 - Pinheiros
05422-070 - São Paulo - Brasil

RESUMO

O trabalho consistiu em estudar o processo de sinterização de pastilhas de dióxido de urânio (UO_2) em atmosfera oxidante (CO_2). Variou-se a temperatura e o tempo de sinterização objetivando-se avaliar a influência destes parâmetros na densidade sinterizada e microestrutura do material. Este processo, conhecido como NIKUSI, permite que se trabalhe em temperaturas inferiores às utilizadas no processo convencional, diminuindo assim, o ciclo de sinterização em até 50%, já que é possível reduzir pela metade o tempo de sinterização. Deve-se salientar que o produto final possui as mesmas características do produto do processo convencional.

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

(2) Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP)

THE SINTERING OF DIOXIDE PELLETS (UO_2) IN AN
OXIDIZING ATMOSPHERE (CO_2)

Glaucia Regina Tanzillo SANTOS⁽¹⁾, Humberto G. RIELLA⁽²⁾

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05422-970 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

In this study the process of sintering of UO_2 -pellets in oxidative atmosphere has been evaluated. Temperature and time of study have been varied in order to determine the influence of these parameters on final density and microstructure of the material. The NIKUSI process, allows to work in a temperature range below to those that have been employed in the conventional process, lowering in up to 50 % the sintering cycle because it is possible to decrease the time of sintering. It is also necessary to report that the final product has had the same characteristics as those from commercial process.

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
(2) Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP)

5/6/7

SUMÁRIO

	página
1 - Introdução	9
2 - Procedimento Experimental	10
2.1 - Análise Microestrutural	14
3 - Conclusões	18
4 - Referências	18

LISTA DE TABELAS

1 - Caracterização Físico-Química do Pó de UO_2 ...	11
---	----

LISTA DE FIGURAS

1 - Densificação do UO_2 sinterizado sob atmosfera redutora e oxidante	10
2 - Ciclo de sinterização em atmosfera oxidante ..	11
3 - Densidade a verde em função da densidade sinterizada	13
4 - Micrografia óptica da pastilha sinterizada 1300°C (2h)	14

5 - Distribuição de tamanho de grãos na temperatura de 1100°C nos tempos de 1h, 2h e 3h	15
6 - Distribuição de tamanho de grãos para as temperaturas 1100°C, 1200°C e 1300°C (1h)	16
7 - Distribuição de tamanho de poros para 1100°C (1h, 2h, 3h)	17

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de urânio (UO_2) foi selecionado para ser utilizado como material combustível por apresentar vantagens tais como /1/: alto ponto de fusão; baixa dilatação térmica até $1800^{\circ}C$, resultando numa boa estabilidade dimensional; estabilidade química em relação ao refrigerante (água, CO_2 e outros fluidos); danos menos consideráveis quando submetidos à radiação em relação ao combustível metálico; propicia uma economia considerável no custo do reprocessamento dos elementos combustíveis além de apresentar uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) do tipo fluorita. Este tipo de estrutura tem a propriedade de acomodar os átomos estranhos ao reticulado, por ex.: os produtos de fissão, sem alteração da estrutura cristalina e, por conseguinte, sem produzir grandes alterações dimensionais.

O processo de fabricação do combustível nuclear é realizado em etapas que devem ser estudadas individualmente não somente sob o ponto de vista de redução de custos mas, sobretudo sob o aspecto de segurança. No caso dos reatores tipo PWR /2/ que utilizam como elemento combustível pastilhas de UO_2 , uma das fases mais importantes do processo é a sinterização.

Vários estudos de sinterização têm sido realizados utilizando-se diferentes atmosferas visando avaliar o comportamento do UO_2 na sinterização /3,4,5/. Para exemplificar apresentamos na figura 1 a justaposição de duas curvas de densificação obtidas por dilatométria nas atmosferas de H_2 e CO_2 . Observa-se que o pó de UO_2 sinteriza na atmosfera redutora em uma temperatura de $1750^{\circ}C$ enquanto que na atmosfera oxidante ele atinge a mesma densificação em uma temperatura sensivelmente mais baixa ($1100^{\circ}C$).

Com base no exposto, o objetivo deste trabalho é o estudo da sinterização de pastilhas de UO_2 sob atmosfera oxidante (CO_2), comparando-se os resultados de densificação

e as características microestruturais obtidas com as características obtidas através da sinterização sob atmosfera redutora.

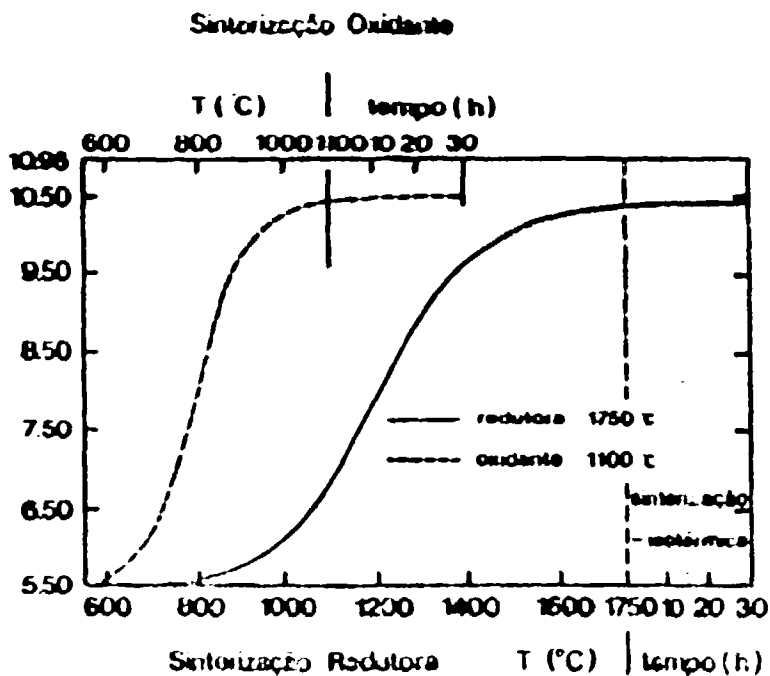


FIGURA 1- Densificação do UO_2 sinterizado sob atmosfera redutora e oxidante

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho utilizou-se o pó de UO_2 obtido da redução direta do TCAU (tricarbonato de amônia urânio) sob hidrogênio. Este pó foi caracterizado físico-quimicamente, apresentando-se os resultados na tabela 1.

A seguir o pó de UO_2 foi compactado em pastilhas cilíndricas utilizando-se uma prensa hidráulica de ação simples e matriz flutuante lubrificada com óleo.

A etapa seguinte consistiu da realização do ciclo de sinterização que está representado pela figura 2 e que consiste no aquecimento sob atmosfera oxidante numa velocidade de 300°C/h e resfriamento sob atmosfera de H_2 .

TABELA 1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PÓ DE UO_2

Impurezas Metálicas em ppm (base g ₀)				Propriedades Físicas	
Cd	< 0,1	Mn	< 2	densidade solta (g/cm ³)	1,7 ± 0,1
B	6	Wg	10	umidade (%)	0,79 ± 0,01
P	< 15	Pb	< 1	tamanho médio partícula (μ)	5
Fe	14	Sn	< 1	relação O/U	2,15 ± 0,01
Cr	< 5	Bi	< 2	U _(1.10) (%)	87,5 ± 0,01
Ni	6	Va	< 3	área de superf. específica (m ² /g)	5,2 ± 0,10
Mo	< 2	Ba	< 1		
Sn	< 10	Al	< 14		
Si	16				
Cu	21				

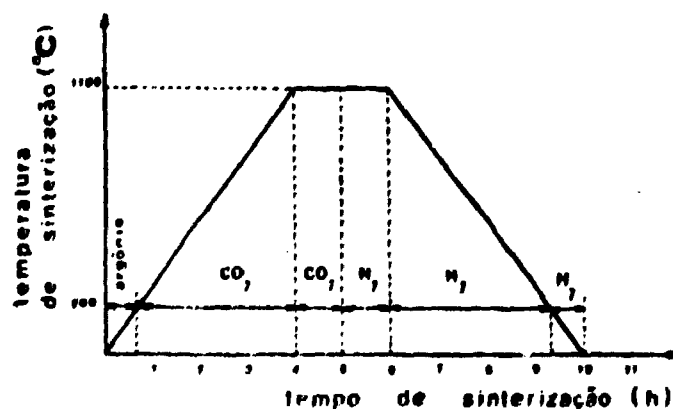


FIGURA 2- Ciclo de sinterização em atmosfera oxidante

Neste estudo foram utilizadas nove condições; a saber:



Os resultados de densificação após a sinterização estão apresentados na figura 3.

Observa-se que as pastilhas de UO_2 sinterizadas a 1100°C apresentam uma maior densificação, enquanto que para as temperaturas maiores (1200 e 1300°C) ocorre uma menor densificação. Ao analisarmos o efeito do tempo de sinterização sobre a densidade das pastilhas sinterizadas verificamos que para a temperatura de 1100°C este efeito é desprezível e que as estruturas de poros e grãos apresentam-se homogêneas. Para as temperaturas de 1200 e 1300°C a densificação é menor quanto maior for o tempo de sinterização. Isto pode ser explicado pela estrutura heterogênea observada, com sensível variação de porosidade do centro para a borda da pastilha sinterizada, inclusive com o aparecimento de microtrincas, como pode ser observado na figura 4.

Observa-se que as densidades obtidas após a sinterização sob CO_2 a 1100°C situa-se na faixa das densidades obtidas após a sinterização em atmosfera redutora (94% a 96% da densidade teórica do UO_2).

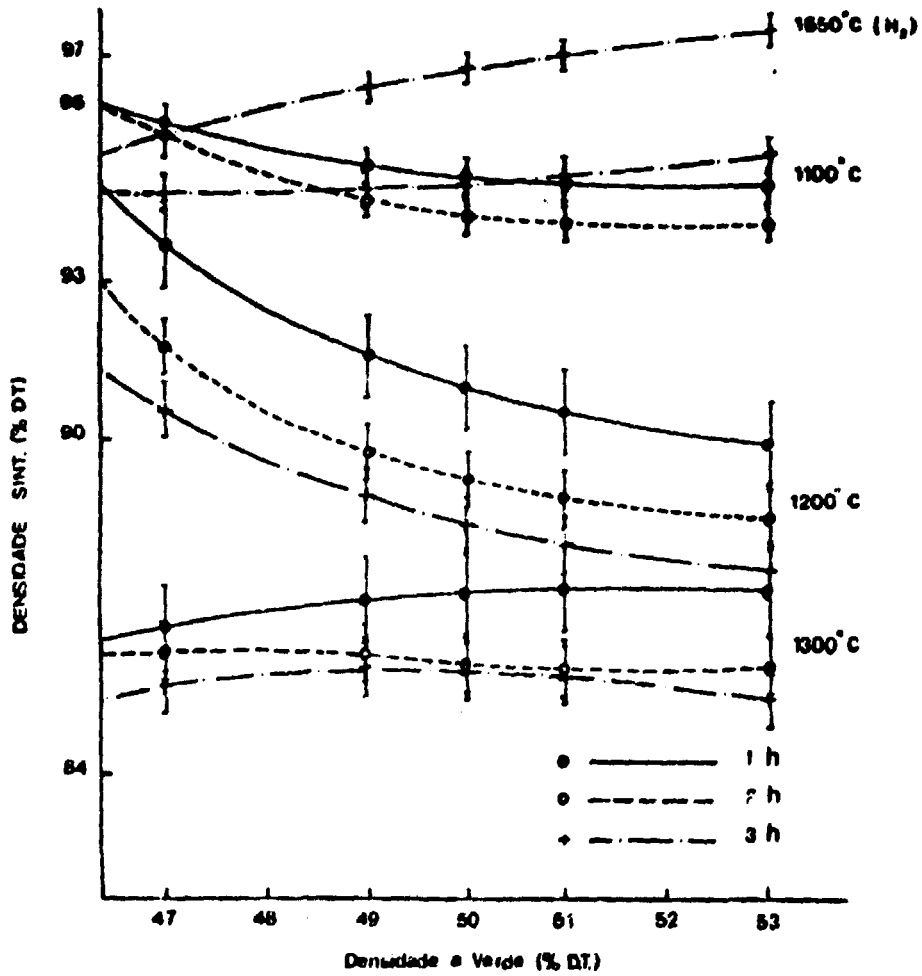


FIGURA 3- Densidade à verde em função da densidade sinterizada



FIGURA 4- Micrografia óptica da pastilha sinterizada
1300°C (2h)

2.1 Análise Microestrutural

A figura 5 apresenta a justaposição dos resultados de distribuição de diâmetros de grãos para a temperatura de 1100°C nos tempos de 1h, 2h e 3h, onde observamos que à medida que o tempo aumenta ocorre um pequeno alargamento na distribuição do tamanho de grãos. A faixa de distribuição de diâmetros de grãos para pastilhas de UO_2 recomendada na literatura situa-se entre 3-30 $\mu m/\varnothing$.

Na figura 6 apresentamos a justaposição da distribuição de diâmetro de grãos para as temperaturas de 1100, 1200 e 1300°C em 1h de CO_2 , onde observou-se um alargamento pronunciado da distribuição com o aumento da temperatura, com tendência ao aparecimento de uma estrutura bimodal.

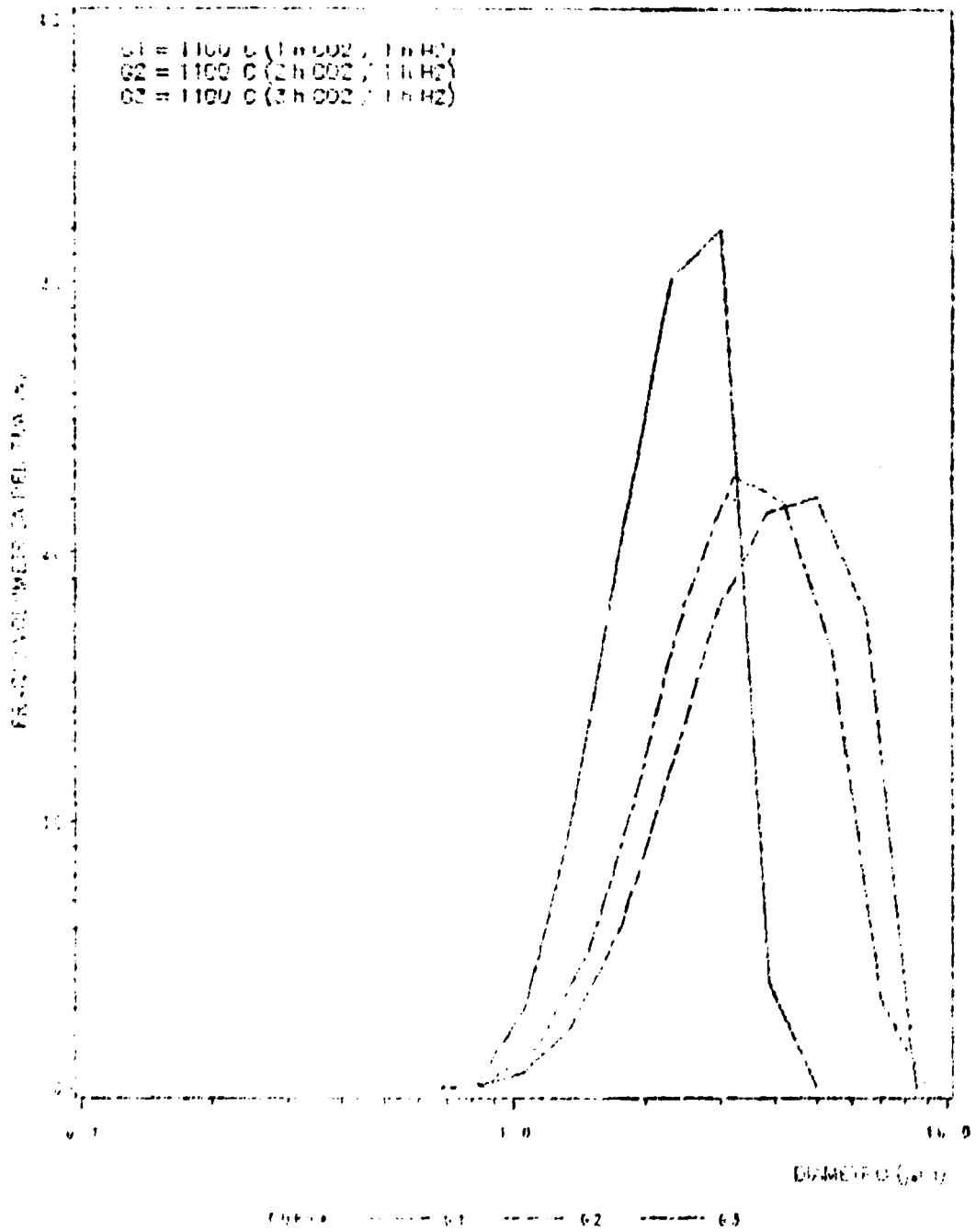


FIGURA 5- Distribuição de tamanho de grãos na temperatura de 1100°C nos tempos de 1h, 2h e 3h

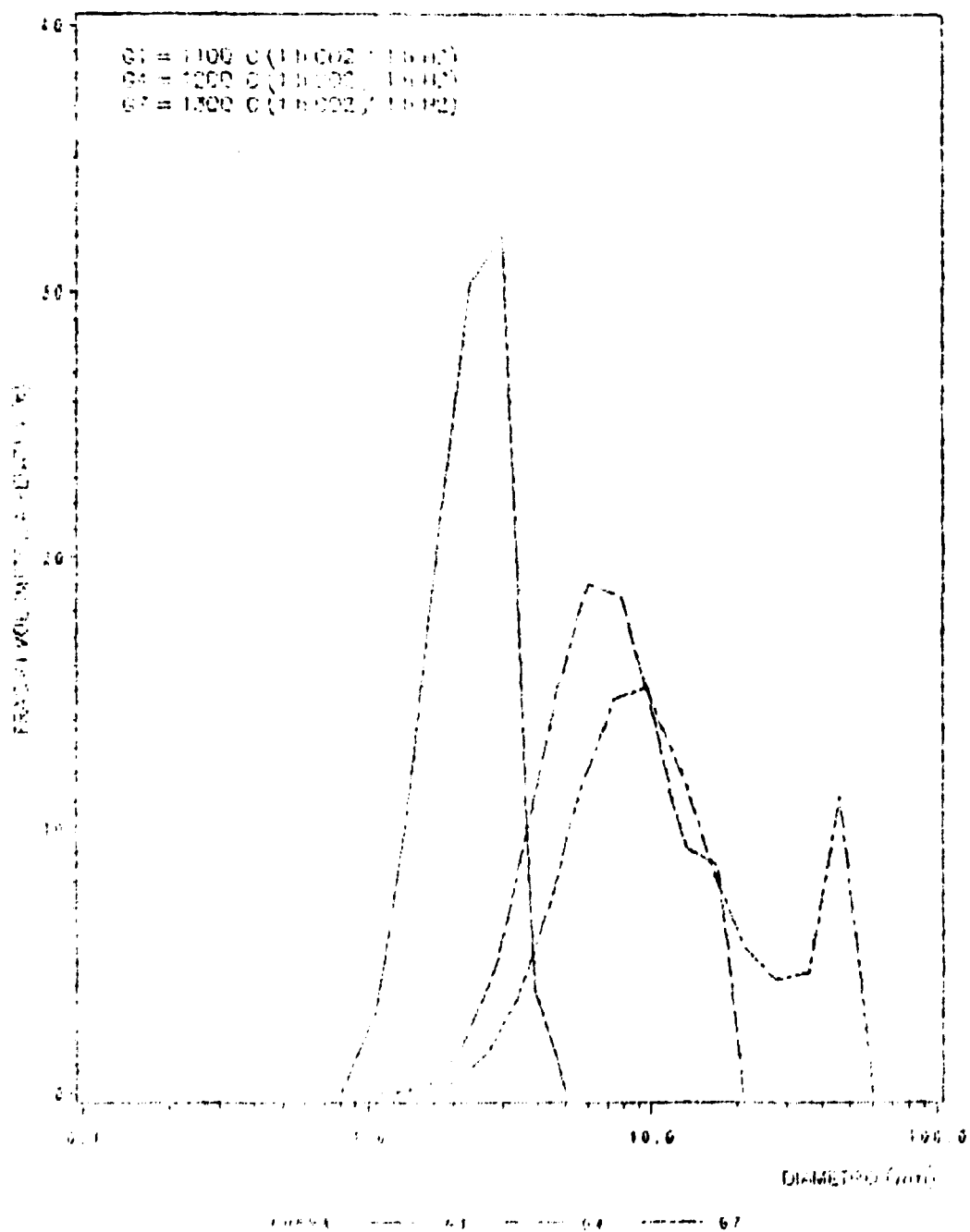


FIGURA 8- Distribuição de tamanho de grãos para as temperaturas 1100°C, 1200°C e 1300°C (1h)

À seguir apresentamos na figura 7 a distribuição de diâmetros de poros obtidas à 1100°C para 1h, 2h e 3h. Na figura 8 apresentamos a distribuição de diâmetros de poros obtidas para 1100, 1200°C e 1300°C para 1h. A faixa de distribuição de diâmetro de poros para pastilhas de UO_2 recomendada na literatura situa-se entre 1-10 μ m [3]. No caso de 1100°C ($1hCO_2/1hH_2$) verificamos que o tamanho médio de poro encontra-se na faixa de 1-2 μ m. Observamos que a distribuição de poros também aumenta com a temperatura de sinterização

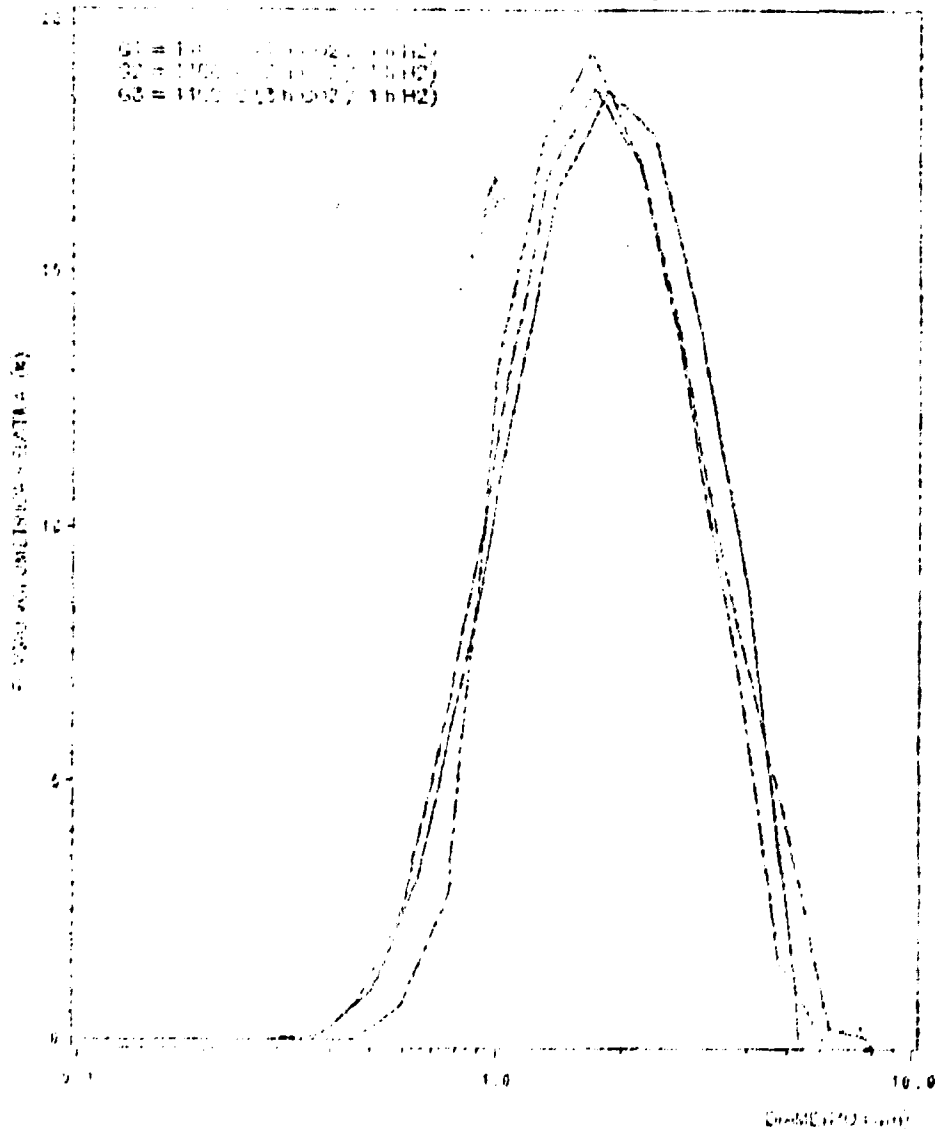


FIGURA 7- Distribuição de tamanho de poros para 1100°C(1h,2h,3h)

3. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram a aplicabilidade do ciclo oxidante de sinterização na obtenção de pastilhas de UO_2 com características adequadas para a utilização nos reatores PWR.

A utilização da temperatura de $1100^{\circ}C$ resultou em densidades sinterizadas compatíveis com as densidades sinterizadas do processo convencional. Nesta temperatura, a distribuição dos diâmetros de poros é compatível com a recomendada.

O valor médio de diâmetro de grãos obtidos encontram-se ligeiramente abaixo da faixa recomendada, contudo isto pode ser facilmente corrigido pelo aumento do tempo de sinterização;

Este processo possibilita sensível economia através da utilização de insumos mais baratos e do sensível aumento da produtividade resultante da grande diminuição do ciclo de sinterização.

4. REFERÊNCIAS

- 1/ MANDIL, I.H. & SCOTT, R.G. Uranium dioxide and its application to nuclear power reactors. In: BELLE, J. ed. *Uranium dioxide: properties and nuclear applications*. Washington, D.C., USAEC, 1961. p.1-32.
- 2/ PERROTTA, J.A. *Engenharia do núcleo de reatores*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1987. (Curso de introdução a energia nuclear).

- /3/ PEEHS, M.; ASSMAN, H.; MANZEL, R. Progress in oxidative sintering of UO_2 - fuels pellets. (NIKUSI). In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY- *Improvements in water reactor fuel technology and utilization: proceedings of international symposium, held in Stockholm, Sept. 15-19, 1986*. Vienna, 1987. p. 15-19.
- /4/ STUART, W.I. & ADAMS, R.B. Effect of sintering atmosphere on density of uranium dioxide pellets. *J. Nucl. Mater.* 197(8):201-204.
- /5/ DORR, W. & ASSMAN, H., Sintering of UO_2 at low temperatures. In: *Energy and ceramics*. Amsterdam, Elsevier, 1980. p. 913-923.
- /6/ COBLE, R.L. Sintering crystalline solids I intermediate and final state diffusion models. *J. Appl. Phys.* 32(5): 787-792, 1961.
- /7/ VOLLATH, D. *Production of uranium dioxide pellets and other shapes*. Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1979 (Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 4, suppl. C4).
- /8/ SANTOS, G.R.T. *Sinterização de pastilhas de dióxido de urânio (UO_2) sob atmosfera oxidante*. São Paulo, 1992 (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- /9/ ASSMAN, H.; DORR, W.; PEEHS, M. Control of UO_2 microstructure by oxidative sintering. *J. Nucl. Mater.*, 140:1-6, 1986.