



Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA
Mestrado Profissional em Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR
MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E
PORCENTAGENS DE U_3O_8 ”**

ALUNO: PEDRO LUIZ COSTA MENDONÇA

ORIENTADOR: PROF. Dr. BOJAN MARINKOVIC

3 de dezembro de 2016

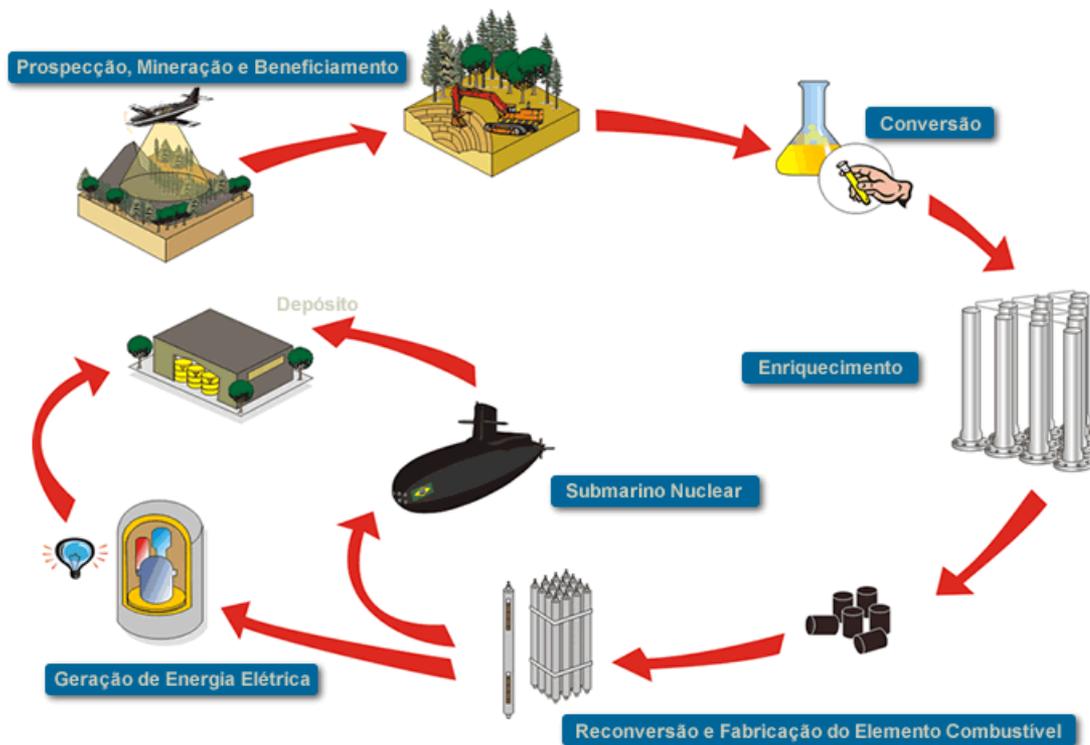
Apresentação

1. **Introdução;**
2. **Revisão Bibliográfica;**
3. **Objetivos;**
4. **Materiais e Métodos;**
5. **Resultados;**
6. **Discussões;**
7. **Conclusões;**
8. **Referências Bibliográficas.**

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Introdução

Ciclo do Combustível Nuclear



Introdução

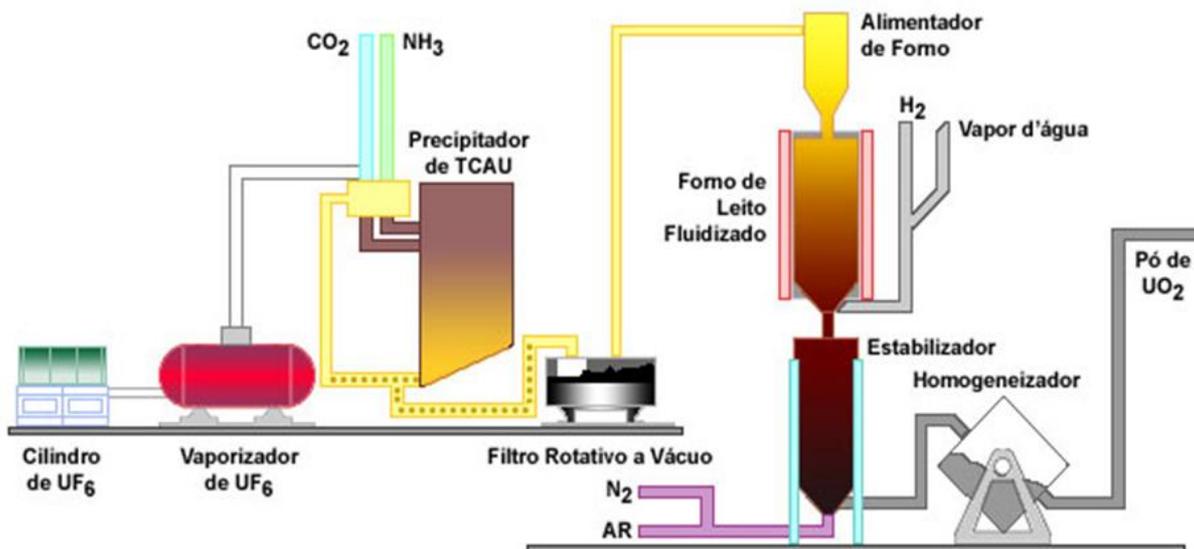
ETAPAS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

- MINERAÇÃO: Uraninita → Lixiviação → Beneficiamento → DUA
- CONVERSÃO: Purificação DUA → UO_3 → UO_2 → UF_6
- ENRIQUECIMENTO: Separação física do U^{235} e U^{238}
por ultracentrifugação

Introdução

ETAPAS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

- RECONVERSÃO: $UF_6 \rightarrow TCAU \rightarrow UO_2$

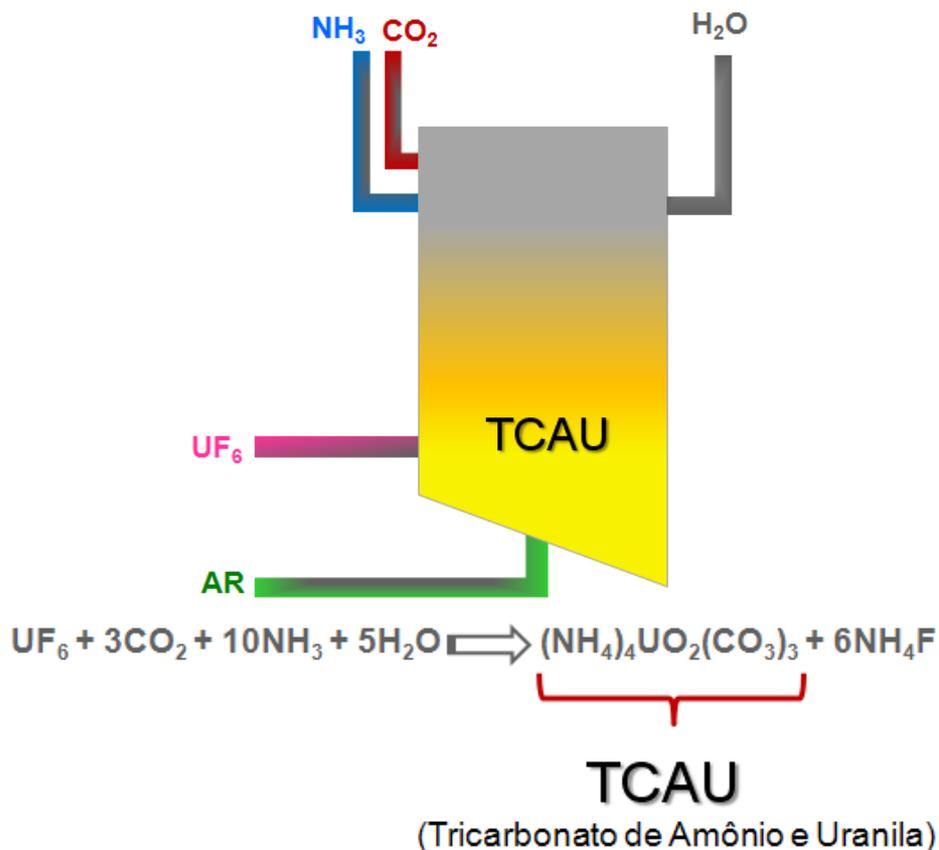


Fluxograma de Reconversão do Urânio

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Introdução

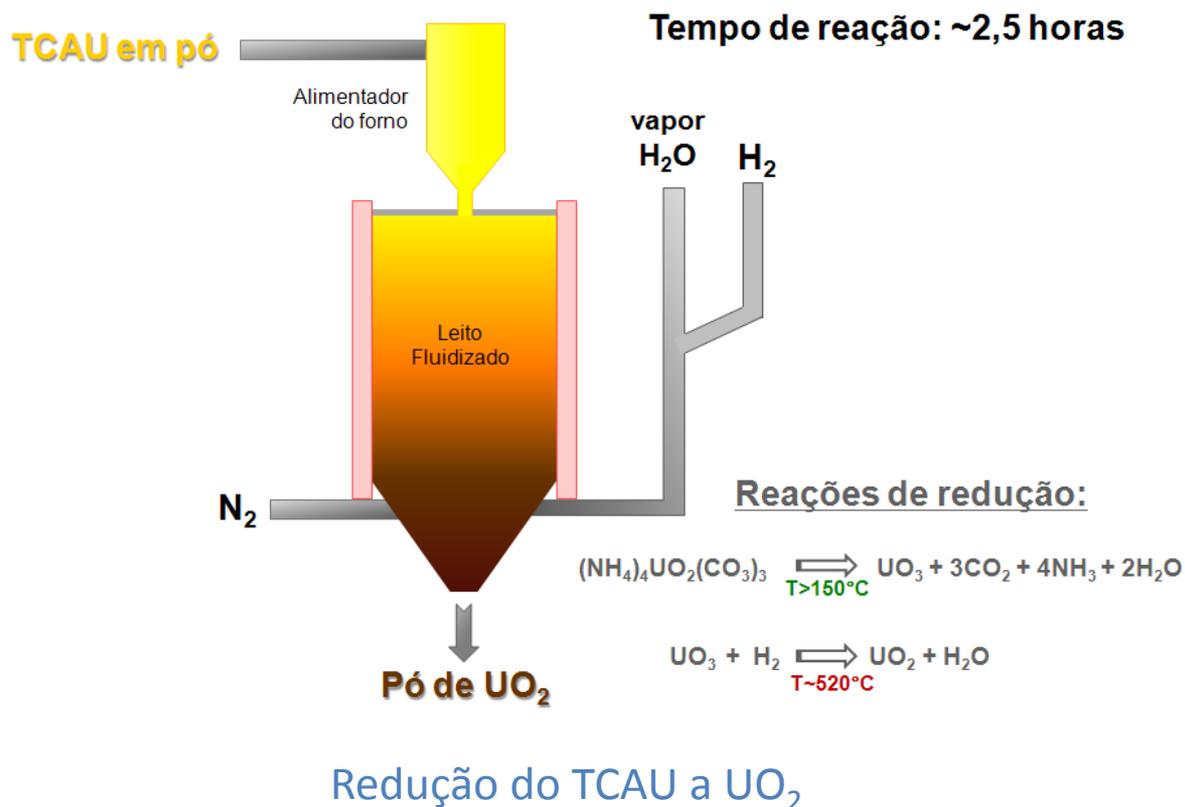
ETAPAS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR



- Tempo de precipitação: 3h;
- Temperatura ~ 65°C (Max. 70°C);
- pH ~ 8,2 (7,2 ≤ pH ≤ 9,2).

Introdução

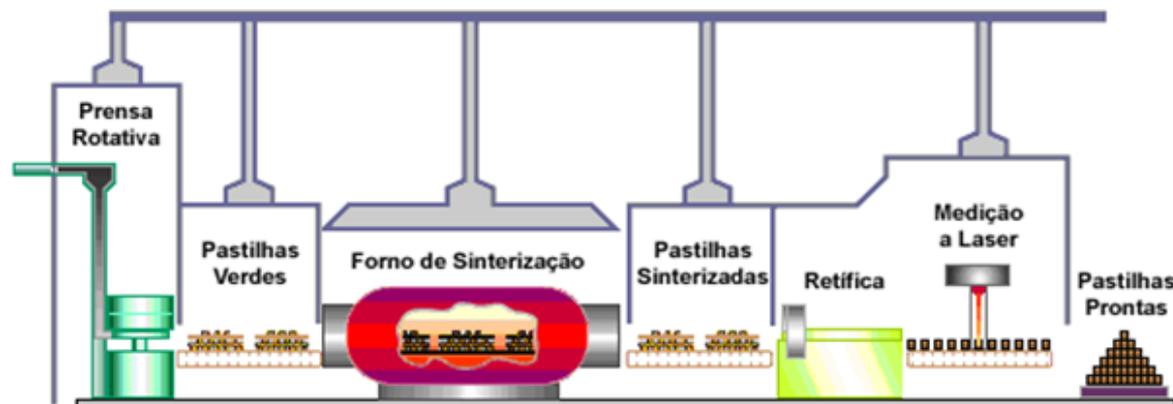
ETAPAS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR



Introdução

ETAPAS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

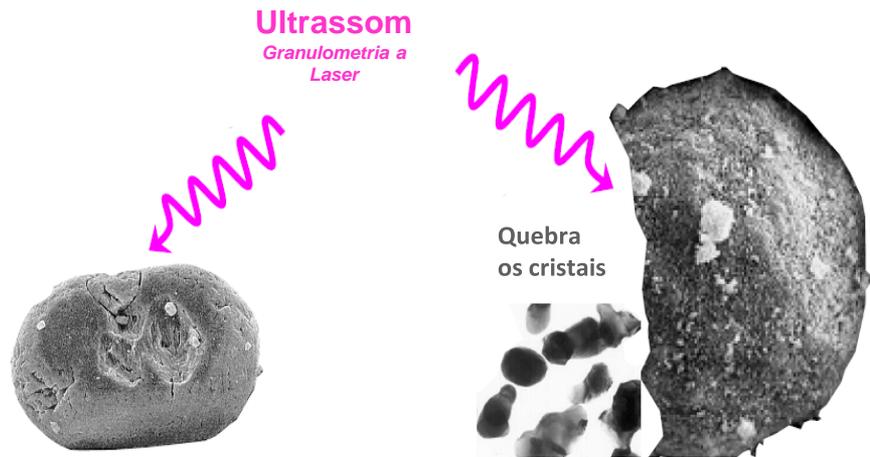
- PASTILHA: Homogeneização → Prensagem → Sinterização → Retificação



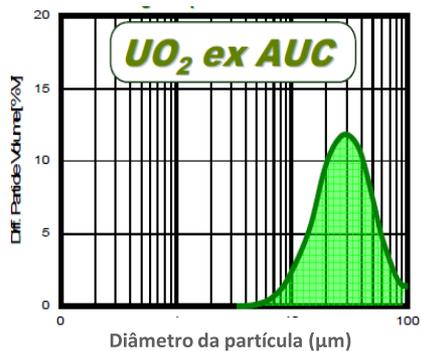
Fluxograma de Fabricação de Pastilhas

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

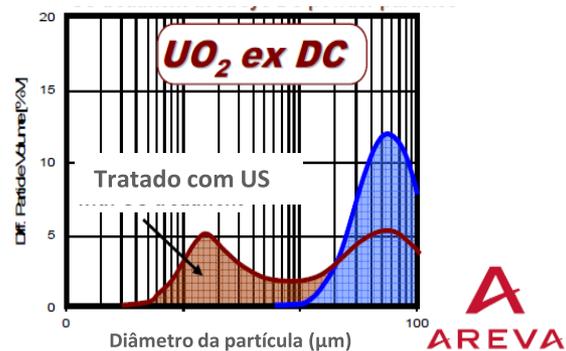
Revisão Bibliográfica



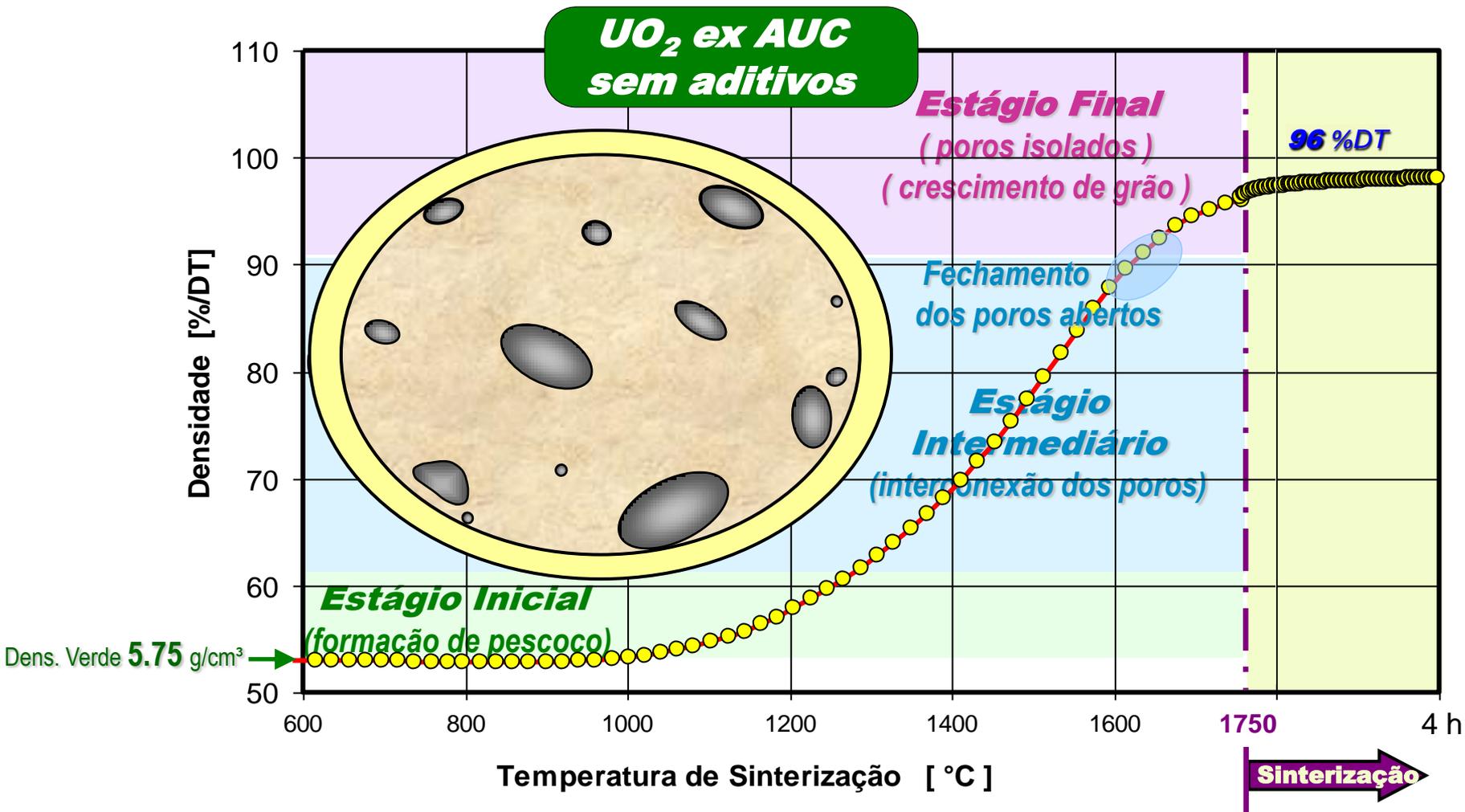
Não muda a distribuição do tamanho de partícula



Força o pó de UO_2 a ter distribuição bimodal



Revisão Bibliográfica

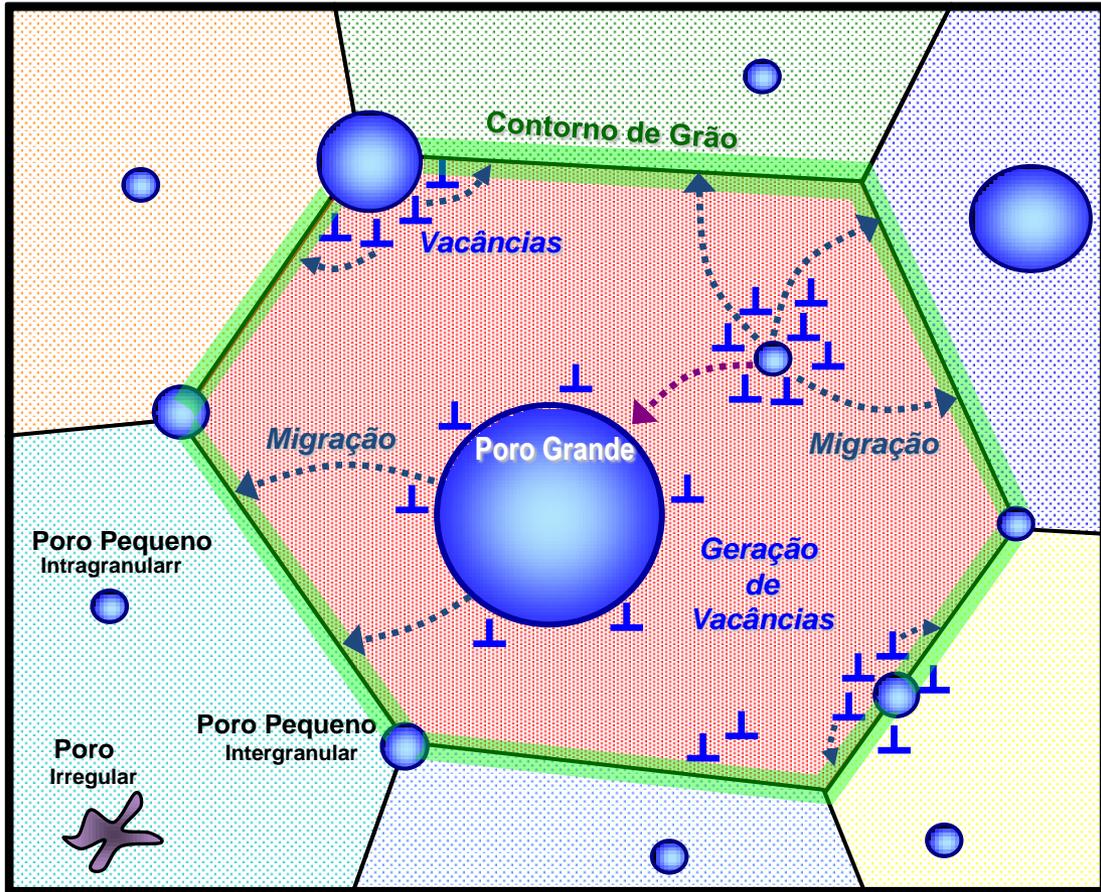


Revisão Bibliográfica

Modelo Térmico de Densificação

$$\Delta V/V = -\sum_i \frac{P_{oi}}{r_{oi}^3} \times \frac{6 \omega \gamma}{k} \times \frac{D_{(x)} t}{T}$$

- | | | |
|--|---|---|
| <p>Distribuição de Tamanho de Poro</p> <ul style="list-style-type: none"> > Raio do Poro > Frequência | <p>Constantes do Material</p> <ul style="list-style-type: none"> > Tensão superficial > Volume de vacâncias > Const. Boltzmann | <p>Parâmetros Sinterização</p> <ul style="list-style-type: none"> > Taxa difusão > Tempo Sint. > Temperatura |
|--|---|---|



Modelo desenvolvido pela AREVA NP

1. Geração de Vacâncias

Influenciada pela:
temperatura – raio do poro – geometria do poro

2. Migração das Vacâncias

- a) Para os contornos (contribui para densificação)
- b) Para os poros (não contribui para densificação)

Migração influenciada pela:
temperatura – tamanho do grão
poros intragranular / intergranular

Revisão Bibliográfica

(GERMAN, 1991), [4]; (KINGERY, BOWEN, & UHLMANN, 1976)., [5]

Energia de Ativação: menor energia fornecida para ocorrer um processo de difusão.



Revisão Bibliográfica

(HOYT, GRANTHAM, CLARK, & TWINCHELL, 1979)., [7]

Tratamento térmico com sucessivas etapas de oxidação e redução

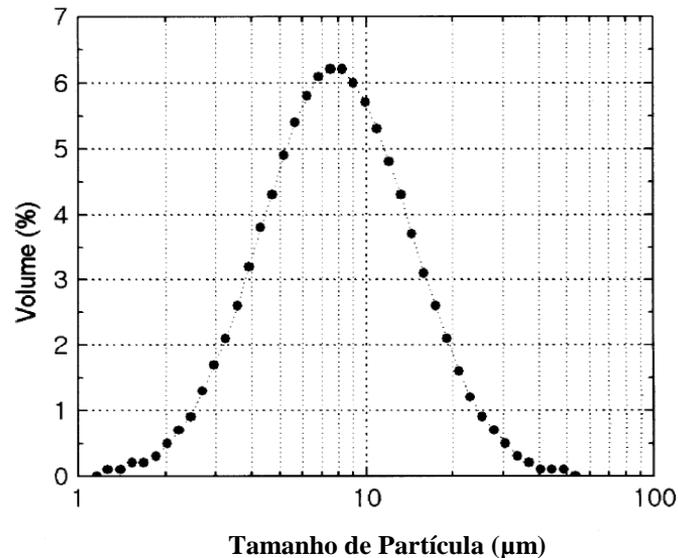
Os tratamentos térmicos aplicados ao U_3O_8 têm o intuito de melhorar sua atividade de sinterização.

Deseja-se obter um pó sinterizável suficiente para obter uma alta densidade, porque a sua área de superfície específica é aumentada e o seu tamanho de partícula é reduzido através dos vários processos de oxidação e redução.

Revisão Bibliográfica

(SONG K. W., KIM, KANG, & JUNG, 2003)., [1]

Pó de U_3O_8 oxidado por 4h @400°C em ar

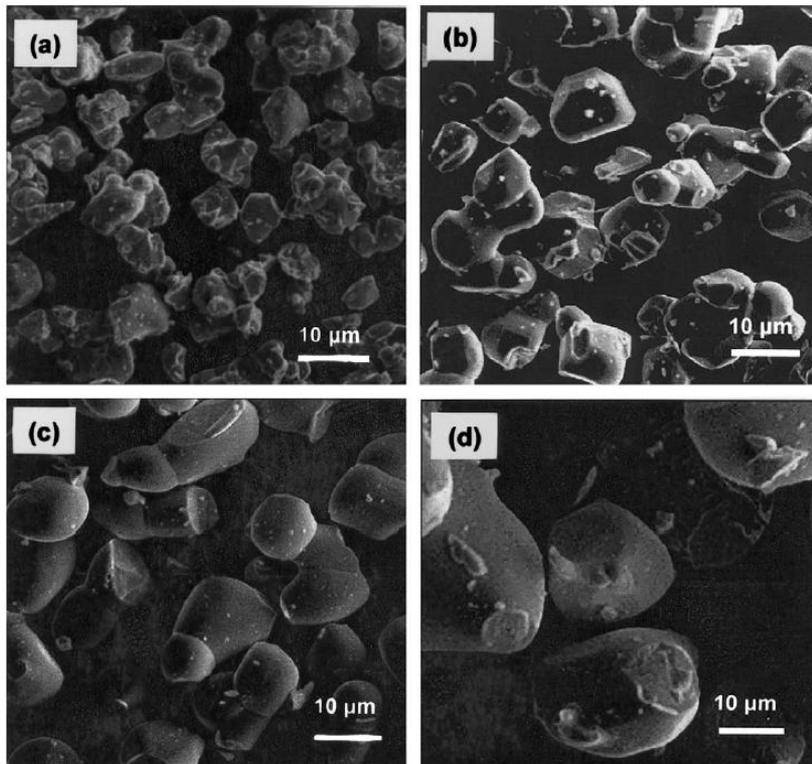


O tamanho médio determinado pela maior frequência de volume é de cerca de 7,5 μm .

Revisão Bibliográfica

(SONG K. W., KIM, KANG, & JUNG, 2003)., [1]

Morfologia dos pós de U_3O_8 tratados termicamente em ar por 4h



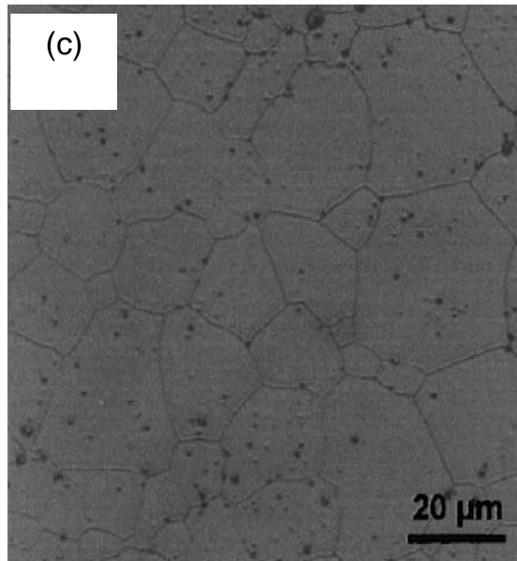
- a. 1200°C → 8,0 µm
- b. 1300°C → 8,2 µm
- c. 1400°C → 16,5 µm
- c. 1500°C → 28,0 µm

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

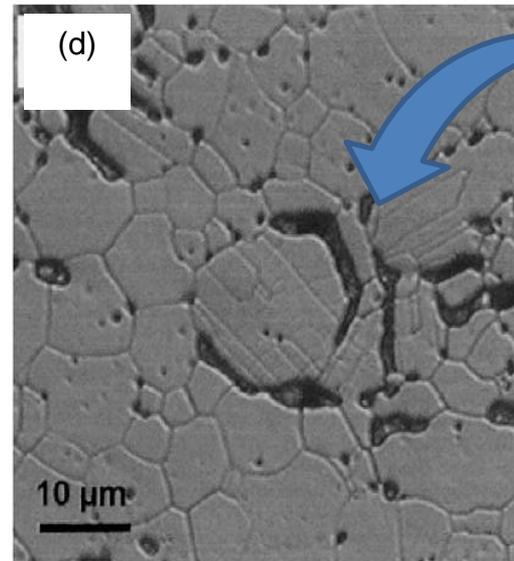
Revisão Bibliográfica

(SONG K. W., KIM, KANG, & JUNG, 2003)., [1]

Pastilhas de UO_2 e U_3O_8 (6%p/p) sinterizadas em atmosfera de H_2 por 4h



1300°C



1400°C

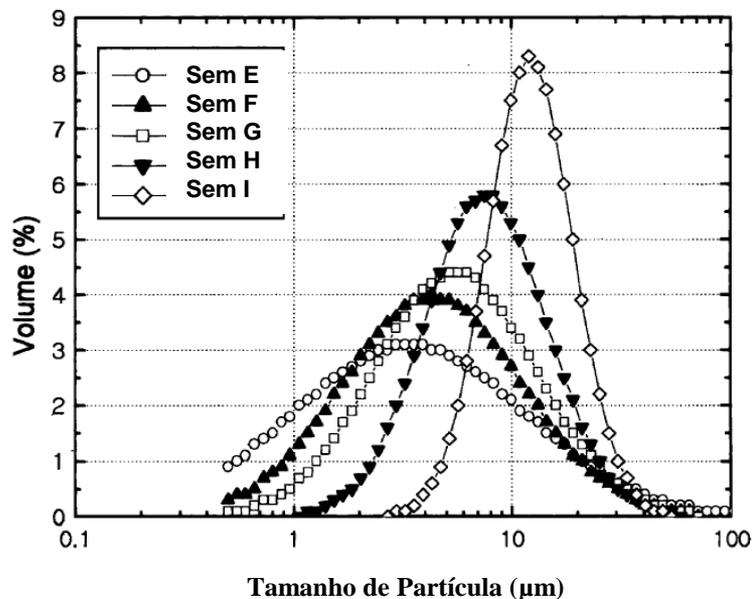
Poro em formato de meia lua no contorno do grão

Microestruturas das pastilhas de UO_2 com adição de U_3O_8 tratadas termicamente

Revisão Bibliográfica

(SONG K. W., KIM, KANG, & JUNG, 2003)., [1]

Tamanho médio de partículas – pó de U_3O_8 @1300°C



Sem. E → 3,1 µm

Sem. F → 4,2 µm

Sem. G → 5,2 µm

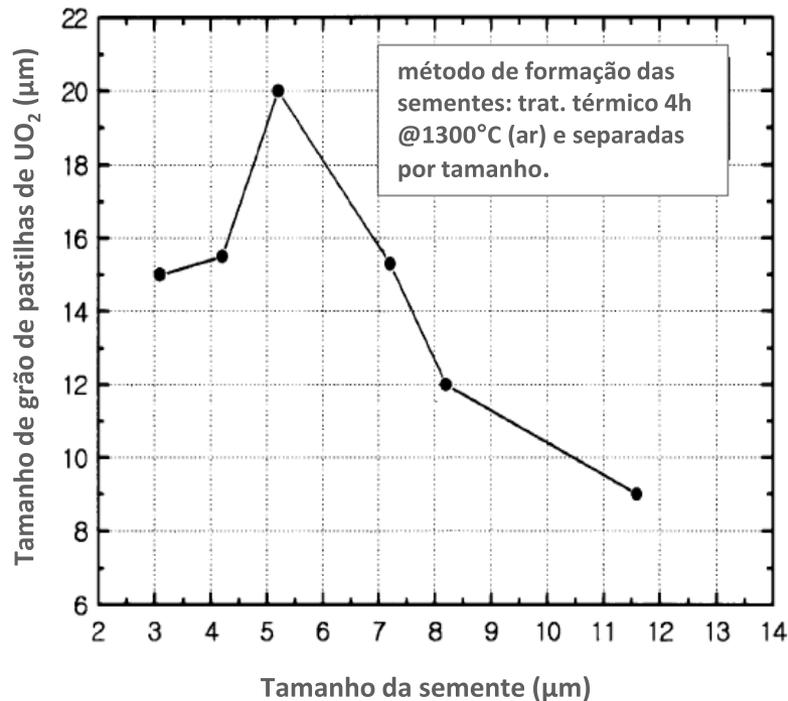
Sem. H → 7,2 µm

Sem. I → 11,6 µm

Revisão Bibliográfica

(SONG K. W., KIM, KANG, & JUNG, 2003)., [1]

Relação entre tamanho de grão das pastilhas de UO_2 e o tamanho da semente de (4% p/p) U_3O_8



Sem. E \rightarrow 15,0 μm

Sem. F \rightarrow 15,7 μm

Sem. G \rightarrow 20,0 μm

Sem. H \rightarrow 15,5 μm

Sem. B \rightarrow 12,0 μm

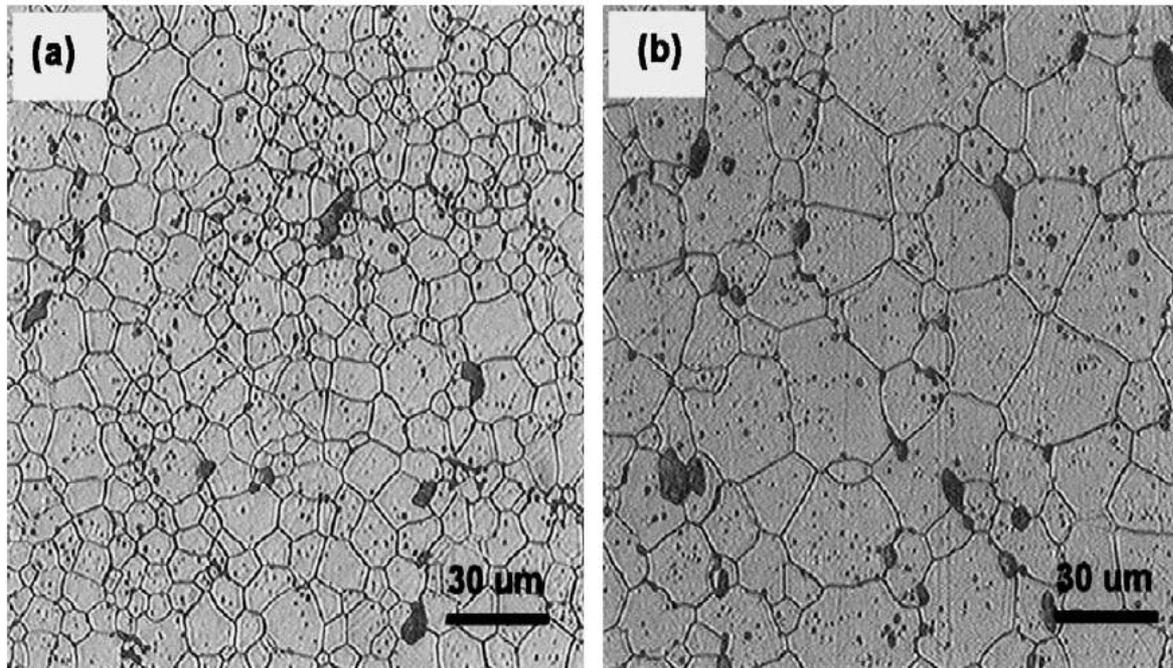
Sem. I \rightarrow 9,0 μm

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Revisão Bibliográfica

(SONG K. W., KIM, KANG, & JUNG, 2003)., [1]

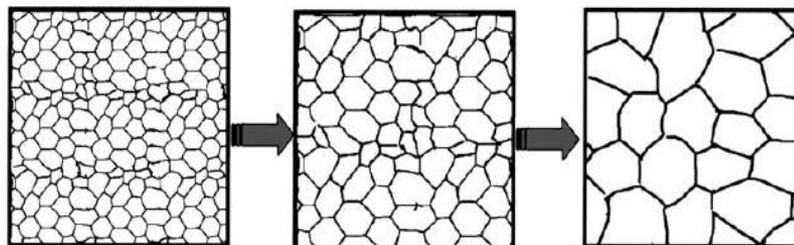
Pastilhas de UO_2 convencional e semeadas com Sem. G (4% p/p) U_3O_8



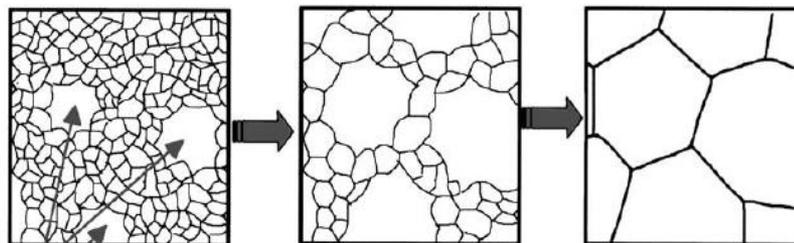
Microestruturas de pastilhas de UO_2 convencionais e semeadas: (a) Convencional, (b) Semeada.

Revisão Bibliográfica

(SONG K. W., KIM, KANG, & JUNG, 2003)., [1]



Crescimento de grão em pastilhas de UO_2 convencional



sementes

Crescimento de grão em pastilhas de UO_2 "semeadas"

Diagrama esquemático que mostra as diferenças de crescimento de grãos entre pastilhas de UO_2 convencionais e semeadas durante a sinterização

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Objetivos

Desenvolver uma metodologia para o controle da microestrutura de pastilhas de UO_2 , pela i) adição de U_3O_8 verde ou pela ii) adição do pó de U_3O_8 termicamente tratado, em proporções diferentes, ao pó de UO_2 .

Determinar se o acréscimo de U_3O_8 verde, com morfologia diferente da morfologia do preto, atualmente utilizado pela INB, favorece o crescimento dos grãos, e se apresenta efeito sobre a distribuição e o formato da porosidade.

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Materiais e Métodos

• 2000g de UO_2 \longrightarrow Pó de origem

\curvearrowright 500g UO_2 \longrightarrow 4h @ 400°C (ar) \longrightarrow U_3O_8 (1)

(1) U_3O_8 $\begin{cases} \longrightarrow 250\text{g} \longrightarrow 4\text{h @ } 1300^\circ\text{C (N}_2) \longrightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \text{ (TT)} \\ \longrightarrow 250\text{g} \longrightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \text{ (V)} \end{cases}$

Materiais e Métodos

HOMOGENEIZAÇÃO PARA CONFECÇÃO DAS PASTILHAS

Misturas com U_3O_8 (TT)

	UO_2	U_3O_8 (TT)	ADS
A	93,8g	6,0g	0,2g
B	91,8g	8,0g	0,2g
C	89,8g	10,0g	0,2g
D	87,8g	12,0g	0,2g

Misturas com U_3O_8 (V)

	UO_2	U_3O_8 (verde)	ADS
A	93,8g	6,0g	0,2g
B	91,8g	8,0g	0,2g
C	89,8g	10,0g	0,2g
D	87,8g	12,0g	0,2g

- Foram prensadas cinco pastilhas de cada mistura a 525 MPa , em prensa de acionamento duplo axial, de forma a atingir 52% da DT ($5,75 \pm 0,10 \text{ g.cm}^{-3}$).
- As pastilhas foram levadas ao forno por 5h @1750°C, na zona de sinterização, em atmosfera redutora de hidrogênio.

Materiais e Métodos

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Densidade das Pastilhas - O método de análise é baseado na determinação do volume da pastilha através da medição de sua massa em ar seco e imersa em um meio de sustentação. A densidade é calculada pela diferença de massa e densidade do meio ao qual está imersa.

$$\rho = \frac{m_{past.ar} \times \rho_{meio}}{m_{past.ar} - m_{past.meio}}$$

Água deionizada ($\rho = 0,9982 \text{ g.cm}^{-3}$)

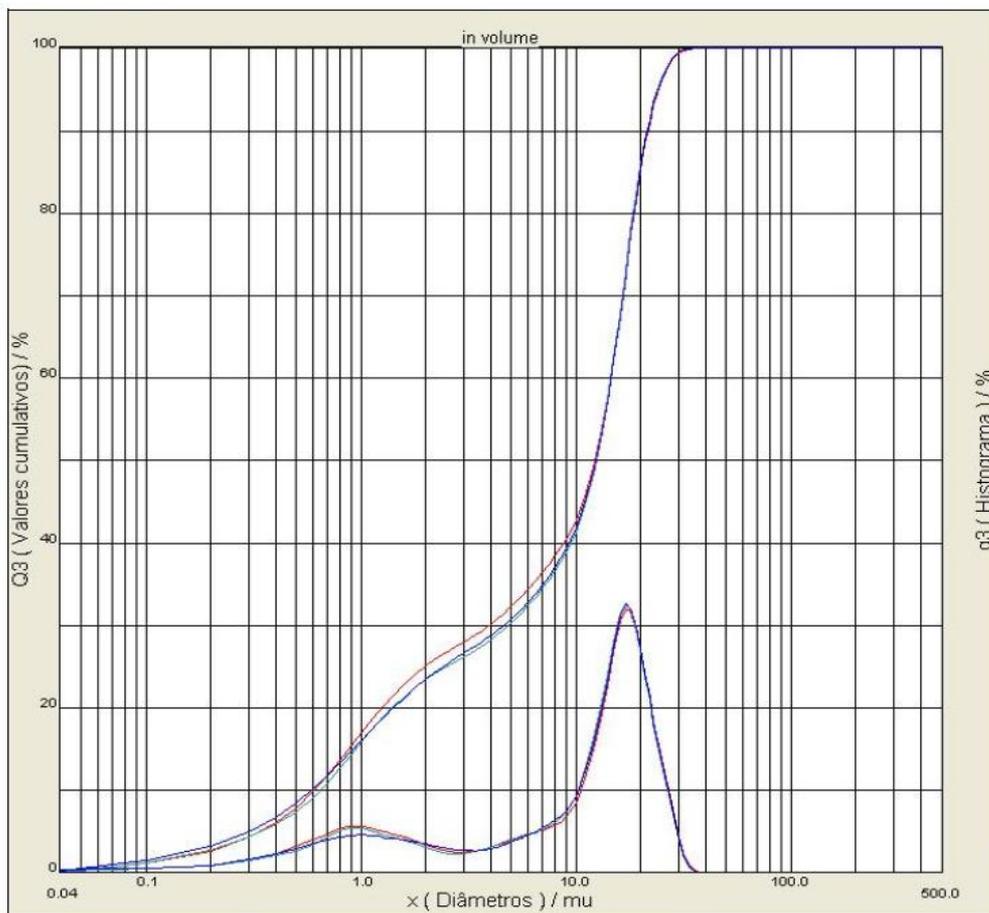
Granulometria - UO_2 , U_3O_8 (TT) e U_3O_8 (V) .

Análises microestruturais - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos pós de UO_2 , U_3O_8 (TT), U_3O_8 (V) e Microscopia Ótica das Pastilhas.

Difração de Raios-X - Conteúdo de fases cristalinas nas amostras dos pós.

Resultados

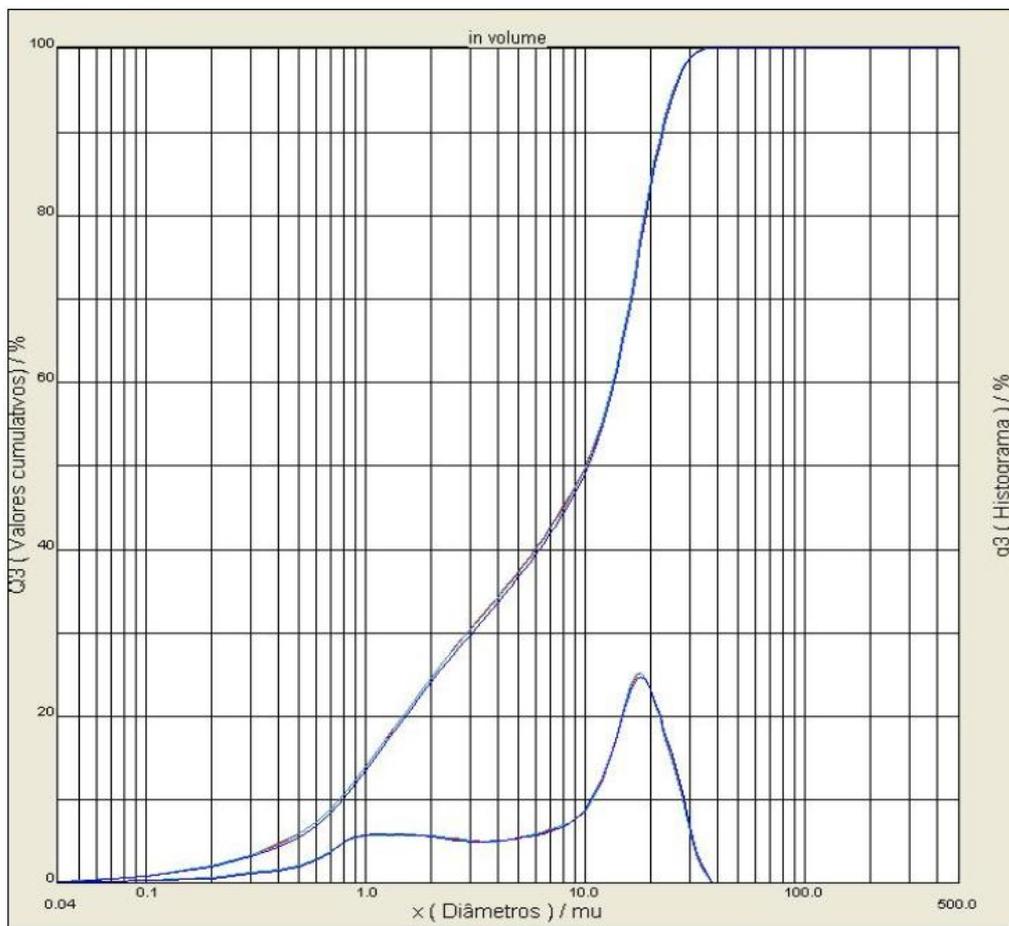
DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA – UO_2



UO_2 – BT 102/14				
Análises	\varnothing a 10% (μ m)	\varnothing a 50% (μ m)	\varnothing a 90% (μ m)	\varnothing médio (μ m)
1ª medição	0,61	12,22	21,62	11,48
2ª medição	0,65	12,39	21,45	11,50
3ª medição	0,59	12,35	21,53	11,49
Média	0,62	12,32	21,53	11,49
Desvio Padrão	0,03	0,09	0,10	0,01

Resultados

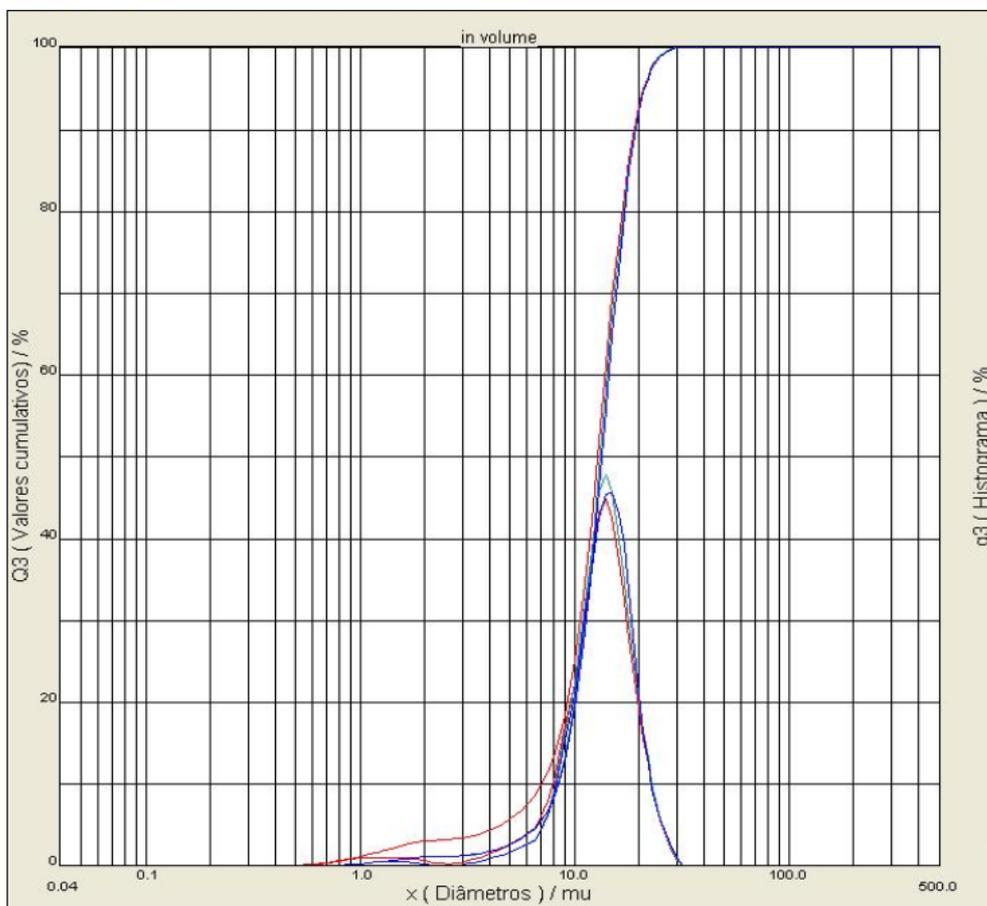
DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA – U_3O_8 (V)



U_3O_8 Verde – BT VERDE				
Análises	\varnothing a 10% (μ m)	\varnothing a 50% (μ m)	\varnothing a 90% (μ m)	\varnothing médio (μ m)
1ª medição	0,76	10,09	22,34	11,06
2ª medição	0,76	10,00	22,23	11,00
3ª medição	0,79	10,31	22,62	11,24
Média	0,77	10,13	22,40	11,10
Desvio Padrão	0,02	0,16	0,20	0,13

Resultados

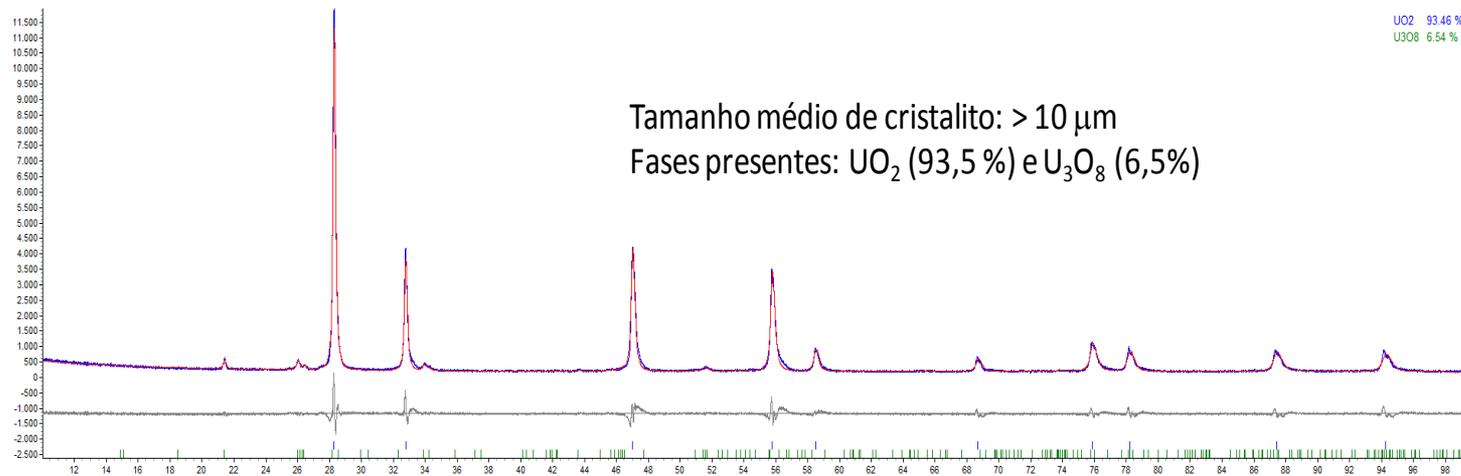
DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA – U_3O_8 (TT)



UO ₂ – BT TERMIC				
Análises	Ø a 10% (μm)	Ø a 50% (μm)	Ø a 90% (μm)	Ø médio (μm)
1ª medição	7,04	12,79	18,99	12,94
2ª medição	8,35	13,16	19,20	13,57
3ª medição	8,39	13,38	19,23	13,67
Média	7,93	13,11	19,14	13,39
Desvio Padrão	0,77	0,30	0,13	0,39

Resultados

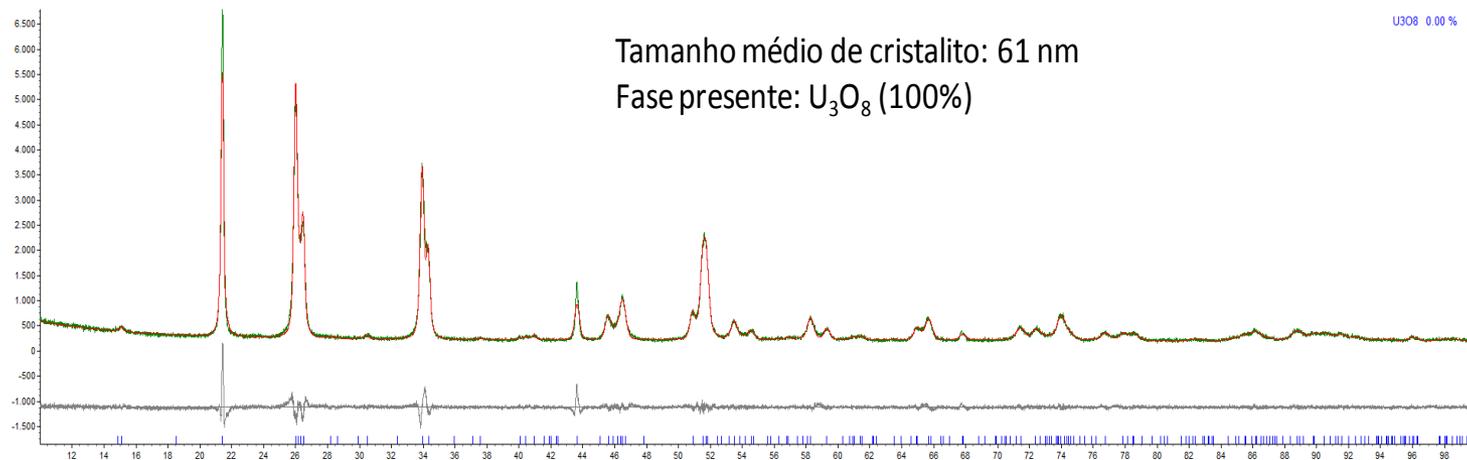
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – UO_2



OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

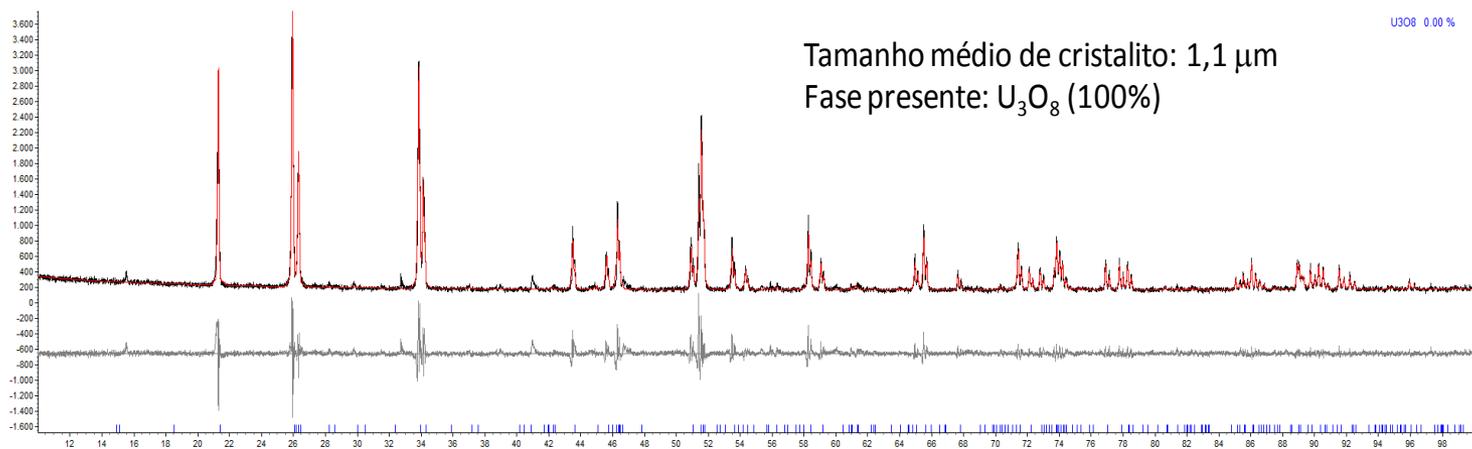
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – U_3O_8 (V)



OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

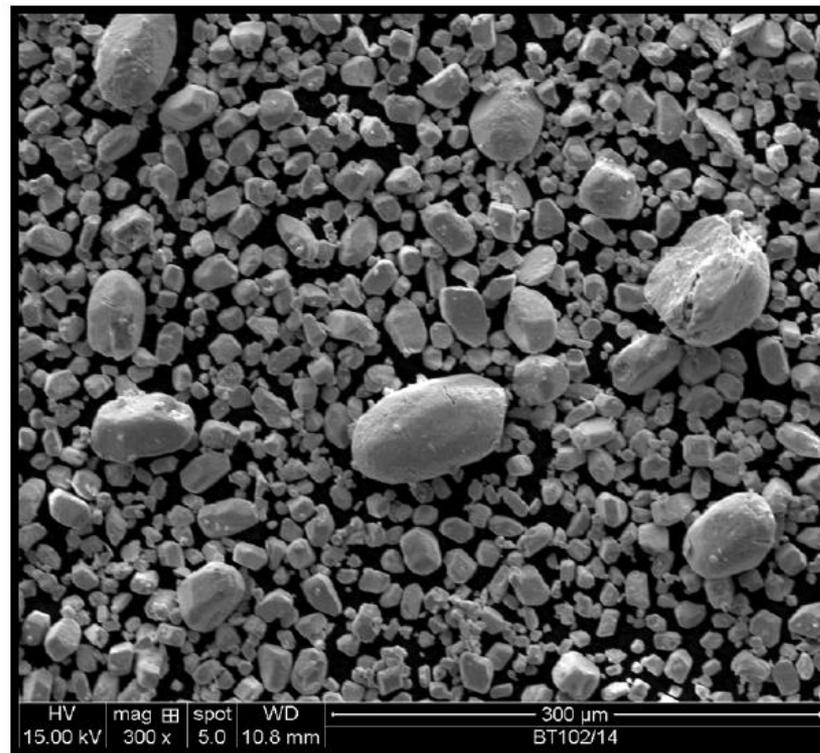
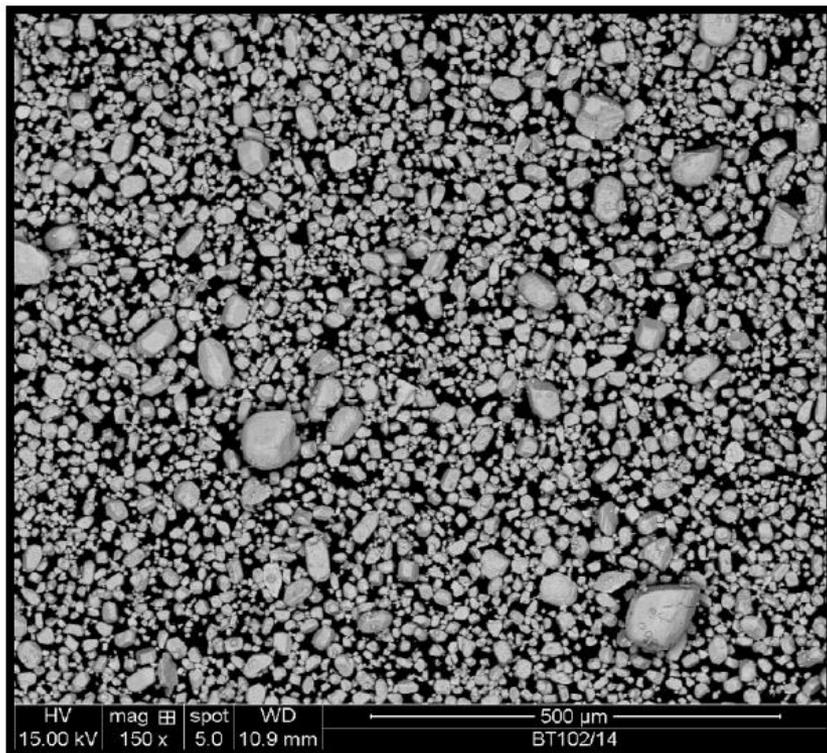
Resultados

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – U_3O_8 (TT)



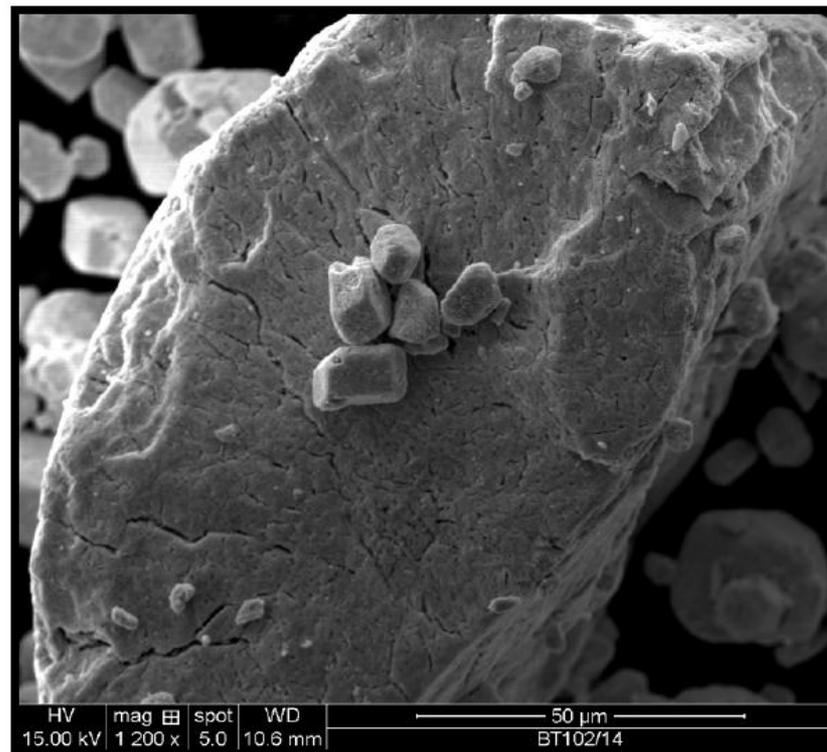
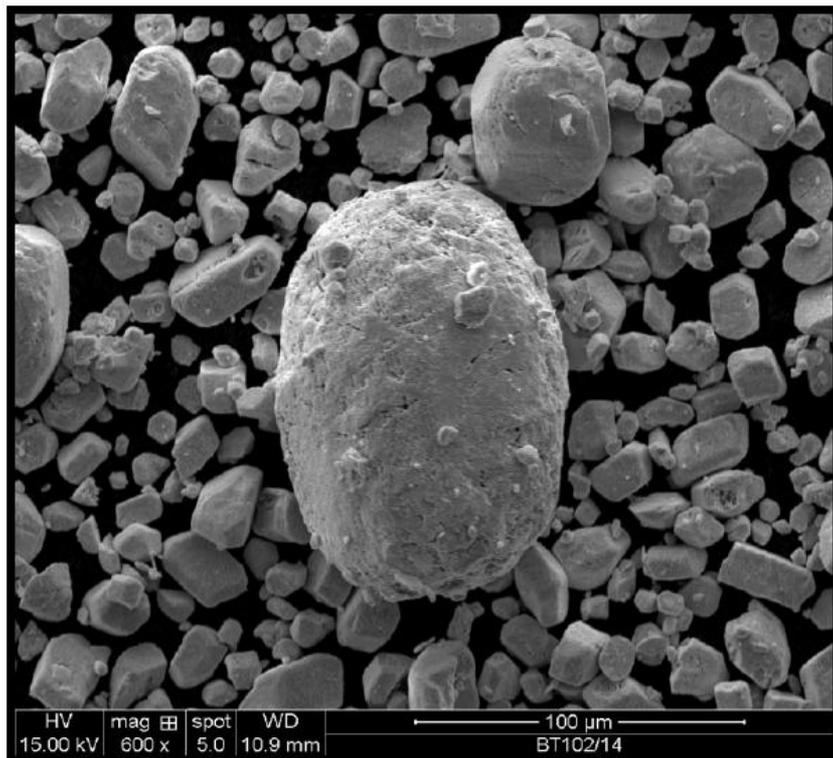
Resultados

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - UO_2



Resultados

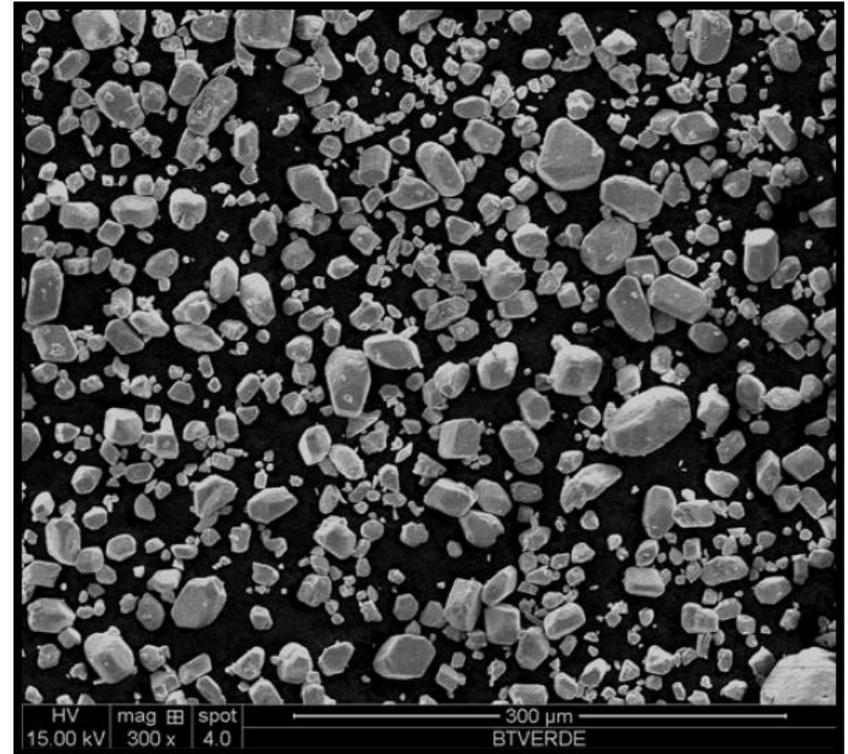
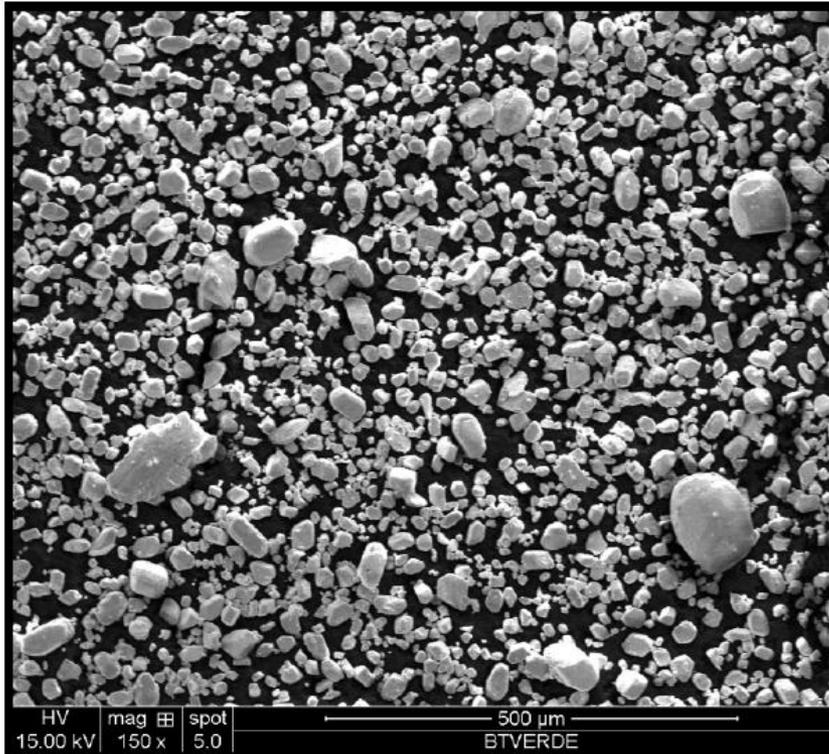
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - UO_2



OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

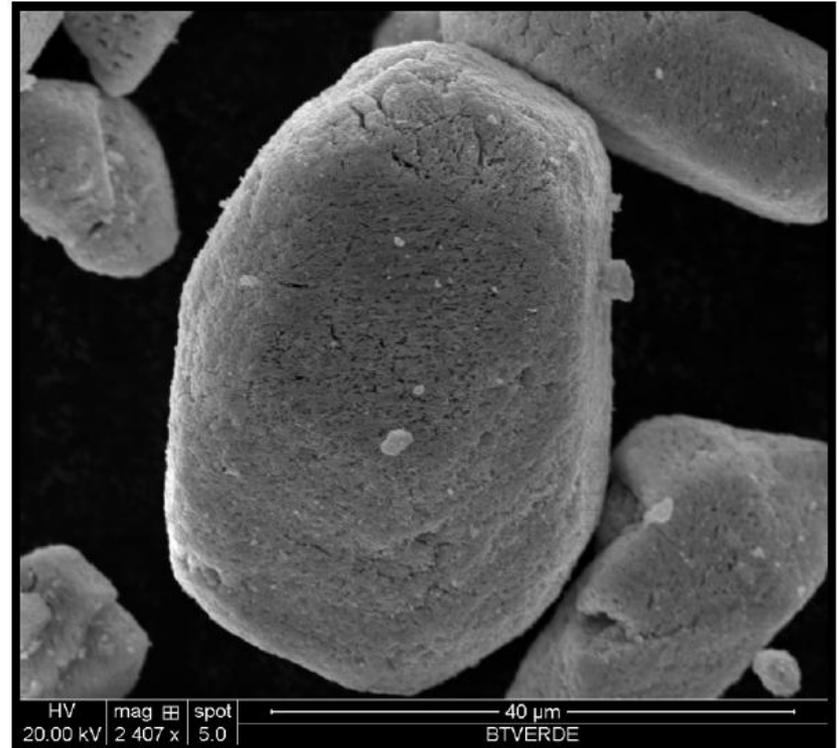
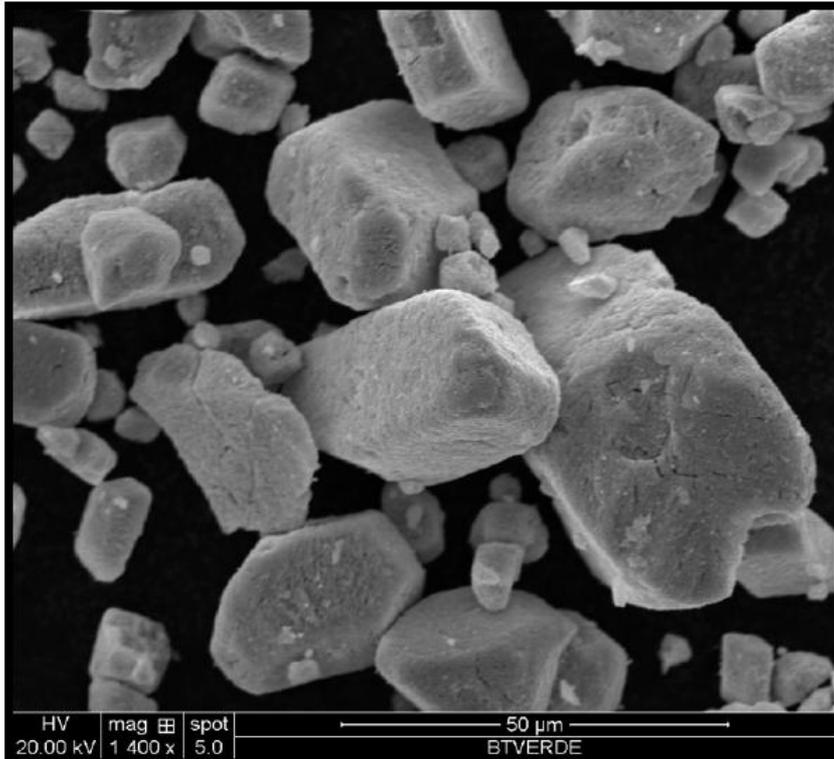
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - U_3O_8 (V)



OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

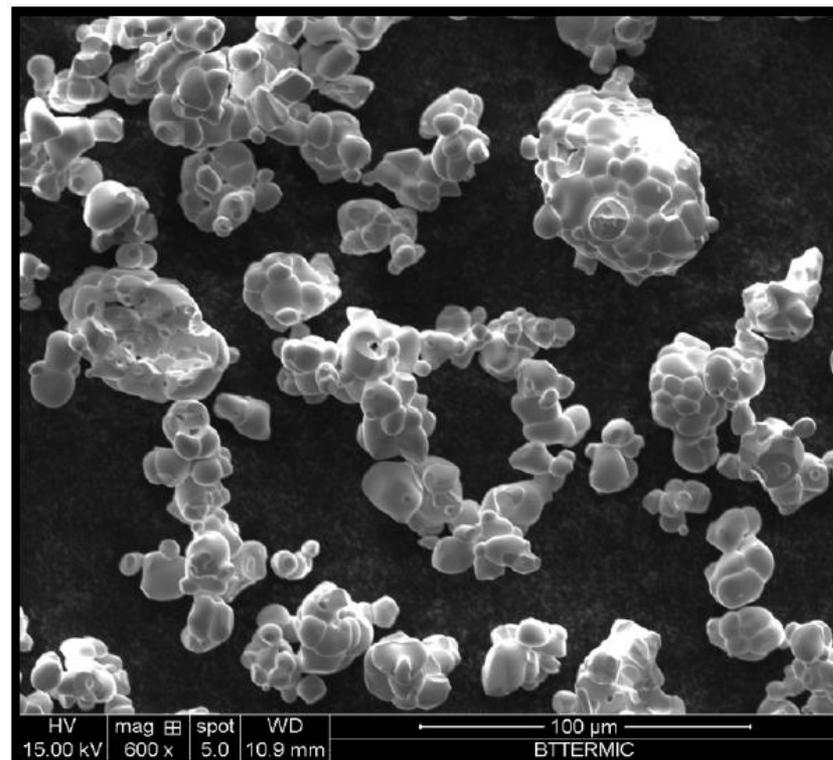
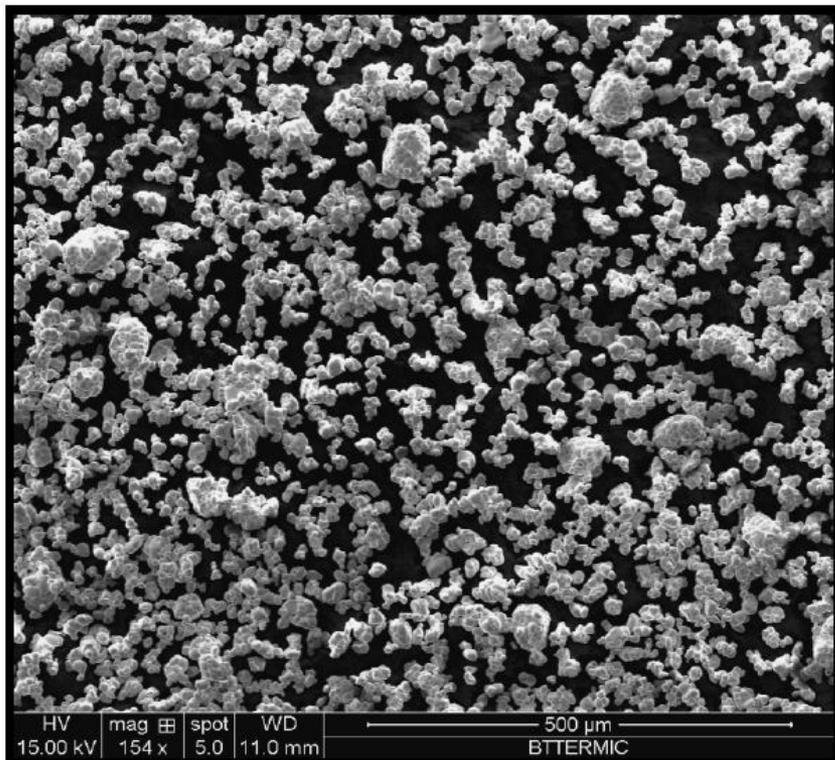
Resultados

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - U_3O_8 (V)



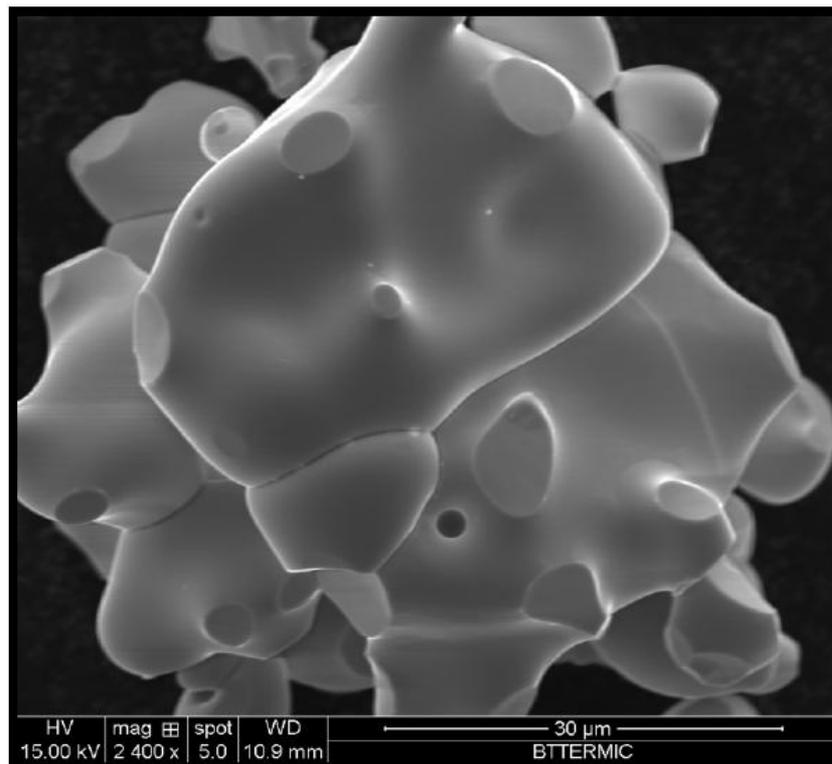
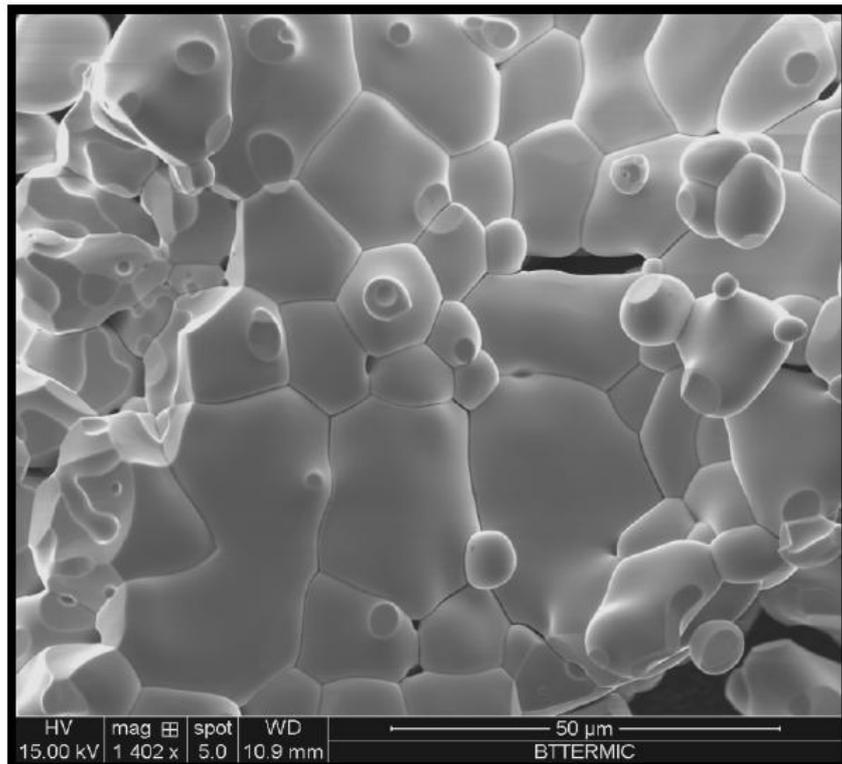
Resultados

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - U_3O_8 (TT)



Resultados

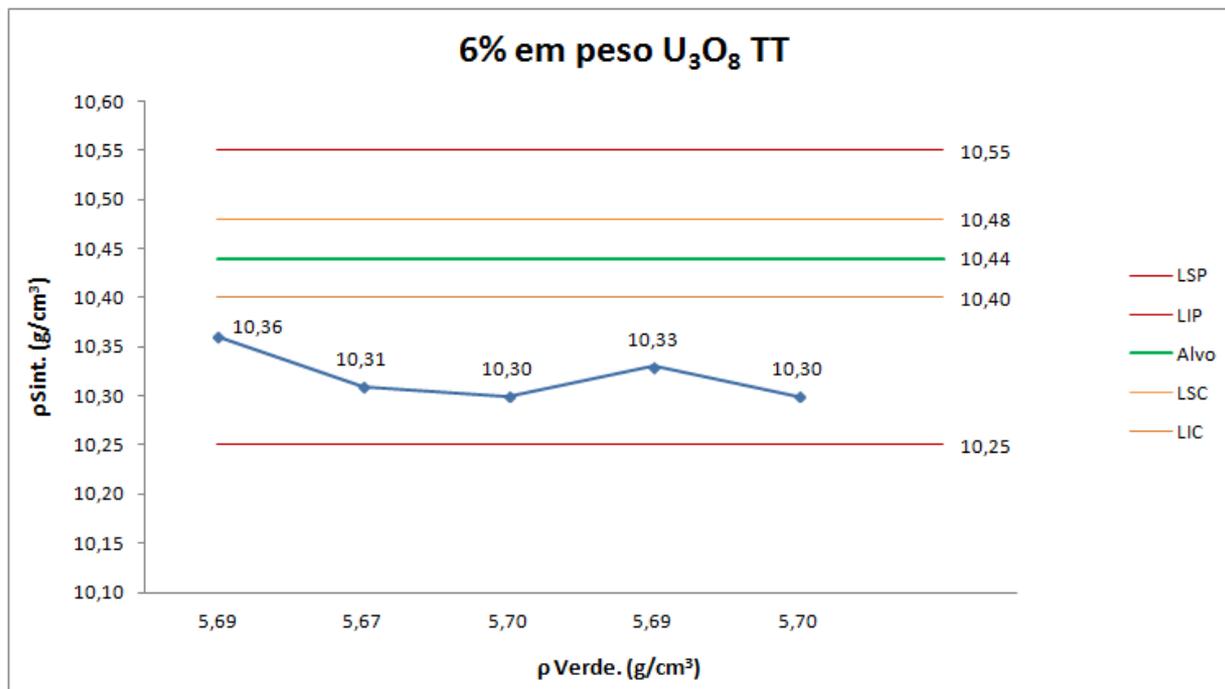
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - U_3O_8 (TT)



OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

DENSIDADE – U_3O_8 (TT)

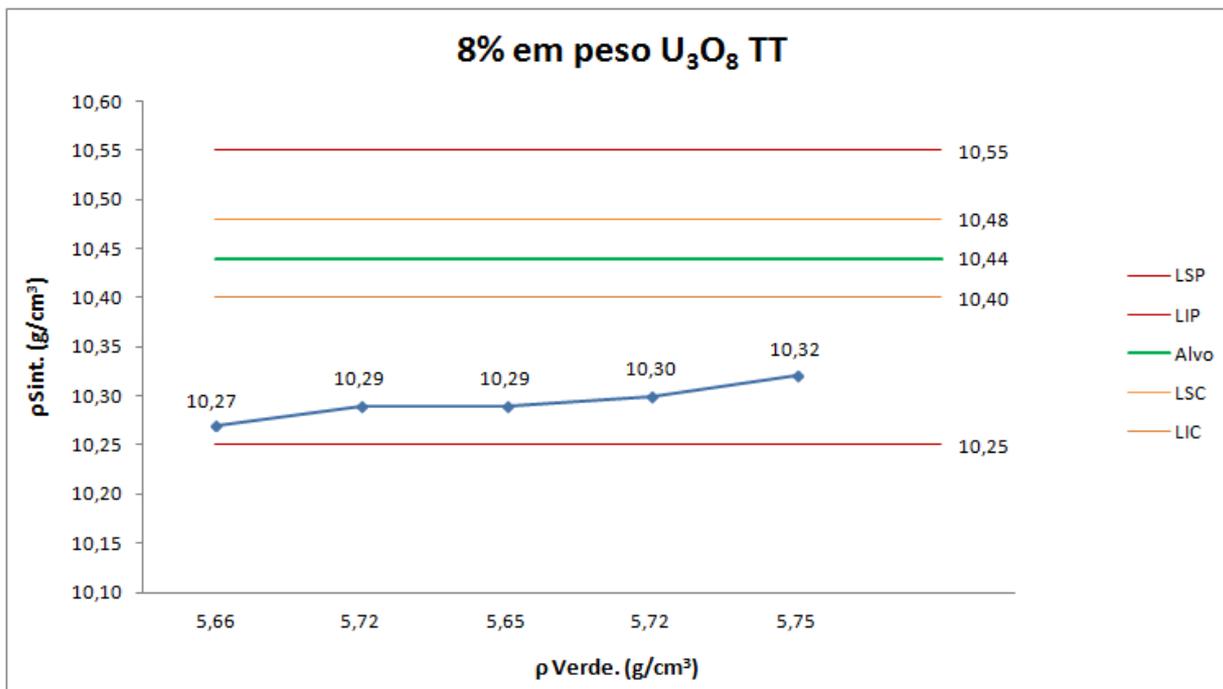


Densidade a Verde x Densidade Sinterizada x Percentual de U_3O_8

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

DENSIDADE – U_3O_8 (TT)

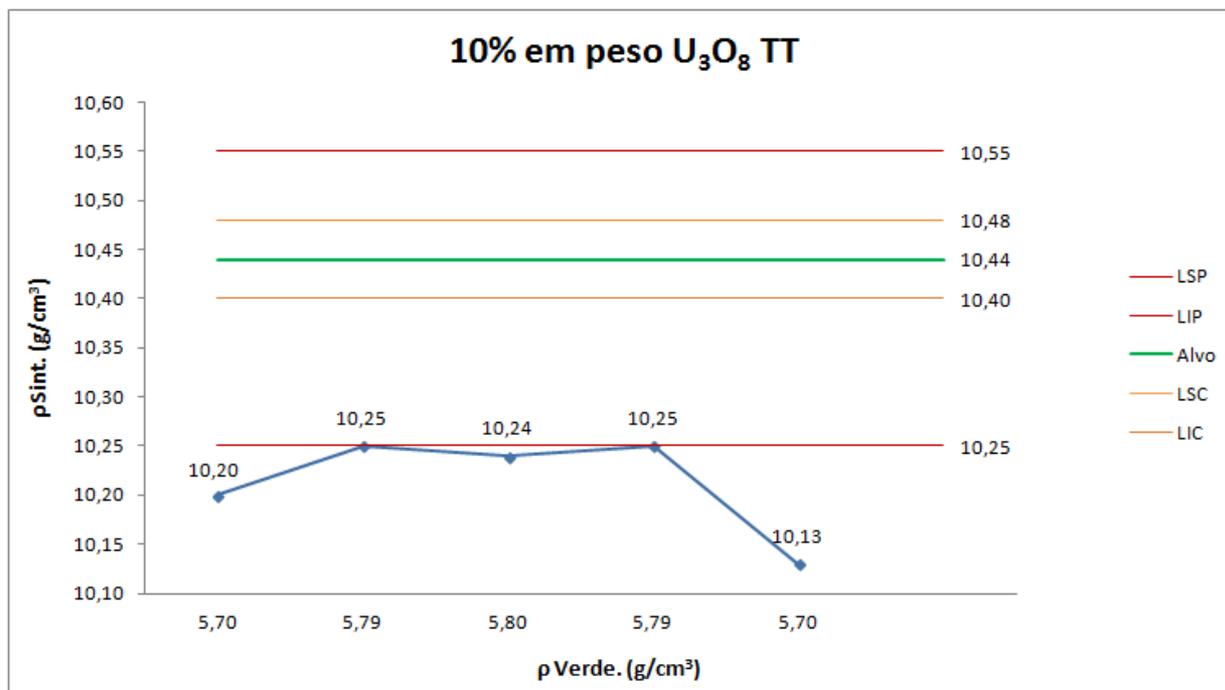


Densidade a Verde x Densidade Sinterizada x Percentual de U_3O_8

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

DENSIDADE – U_3O_8 (TT)

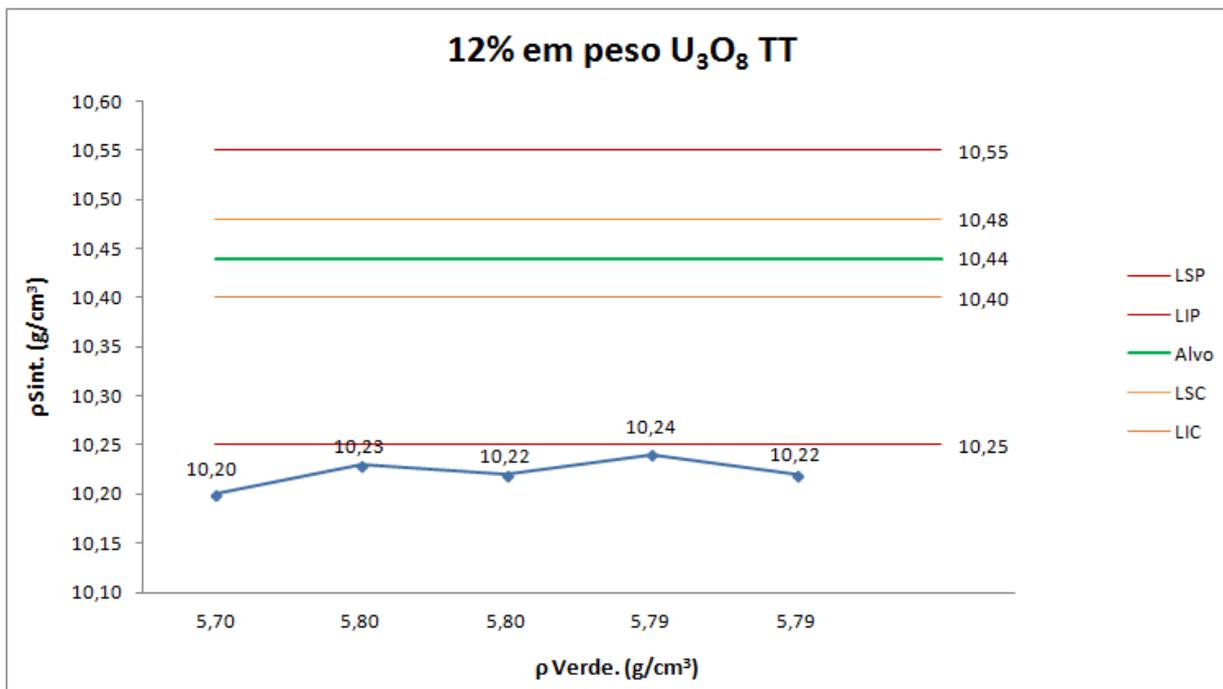


Densidade a Verde x Densidade Sinterizada x Percentual de U_3O_8

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

DENSIDADE – U_3O_8 (TT)

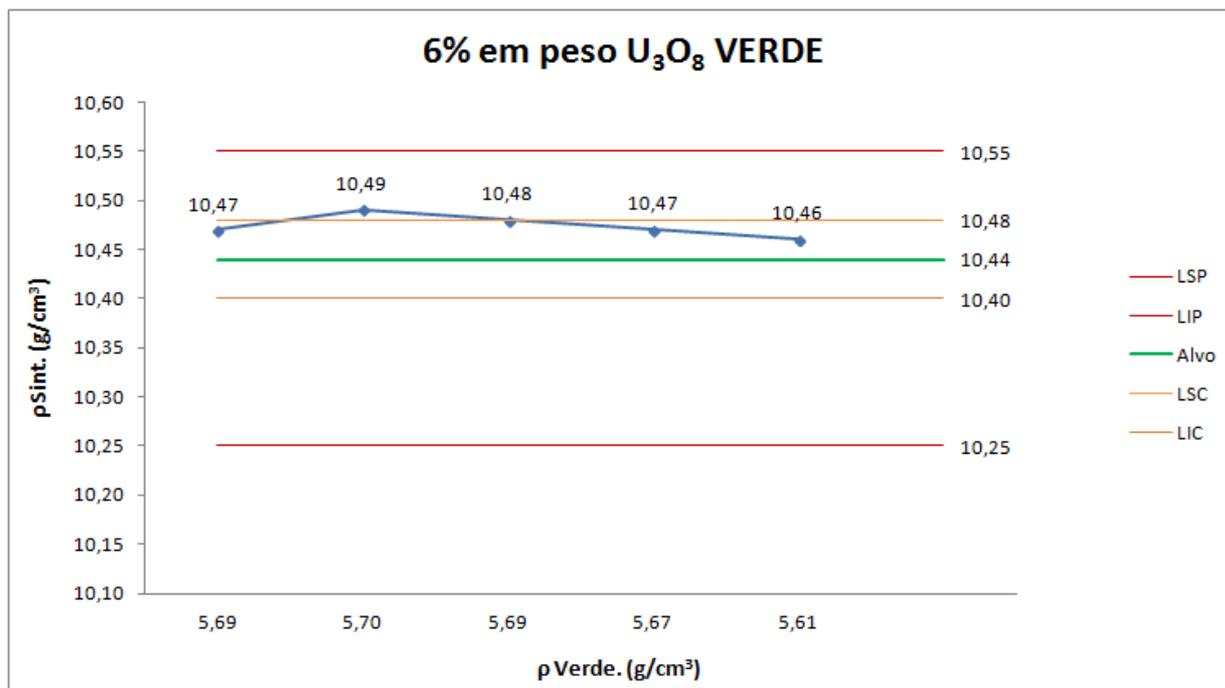


Densidade a Verde x Densidade Sinterizada x Porcentual de U_3O_8

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

DENSIDADE – U_3O_8 (V)

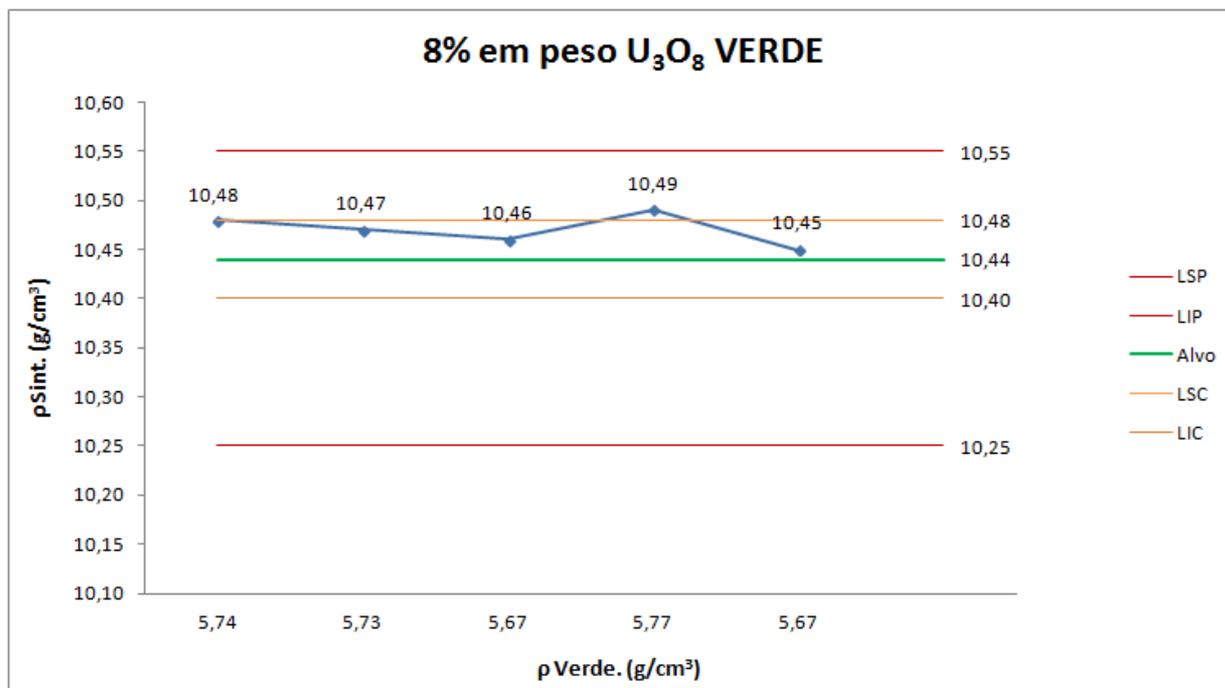


Densidade a Verde x Densidade Sinterizada x Porcentual de U_3O_8

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

DENSIDADE – U_3O_8 (V)

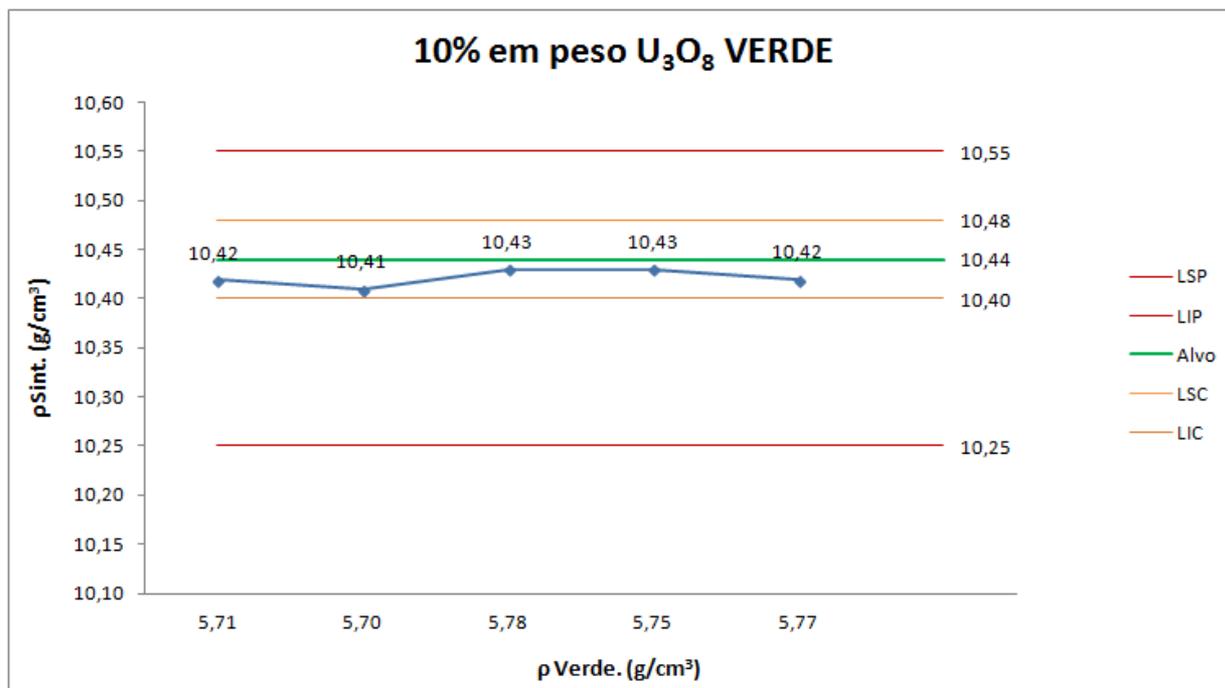


Densidade a Verde x Densidade Sinterizada x Percentual de U_3O_8

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

DENSIDADE – U_3O_8 (V)

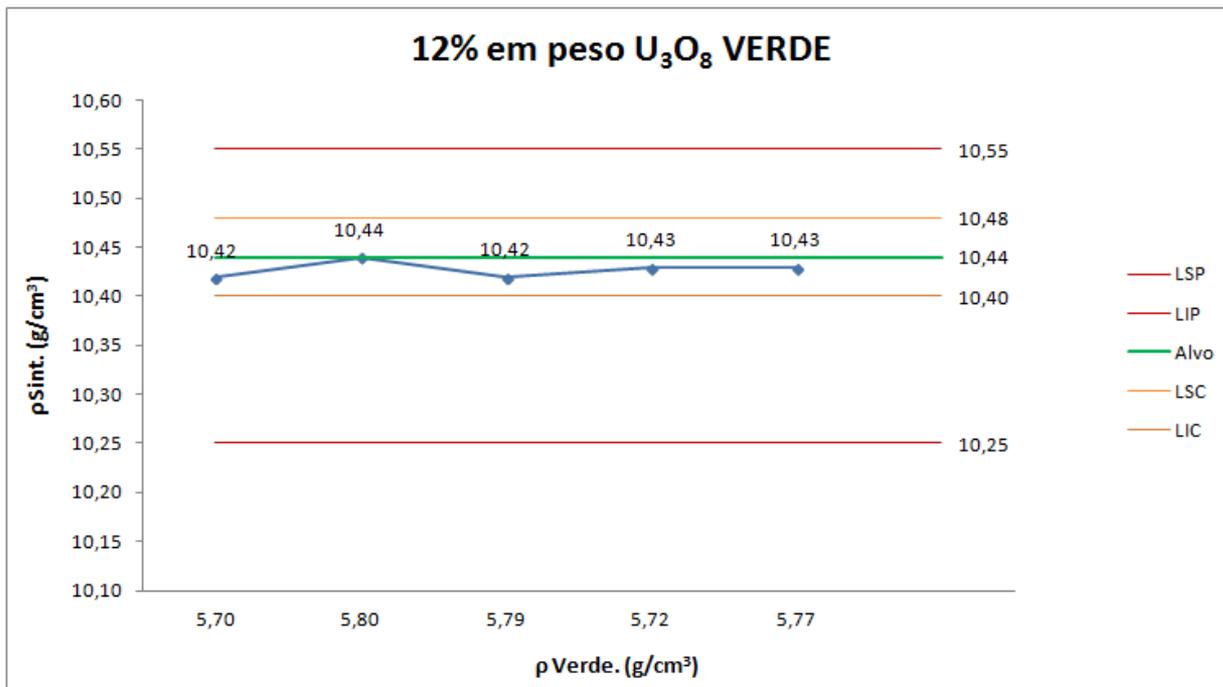


Densidade a Verde x Densidade Sinterizada x Percentual de U_3O_8

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

DENSIDADE – U_3O_8 (V)



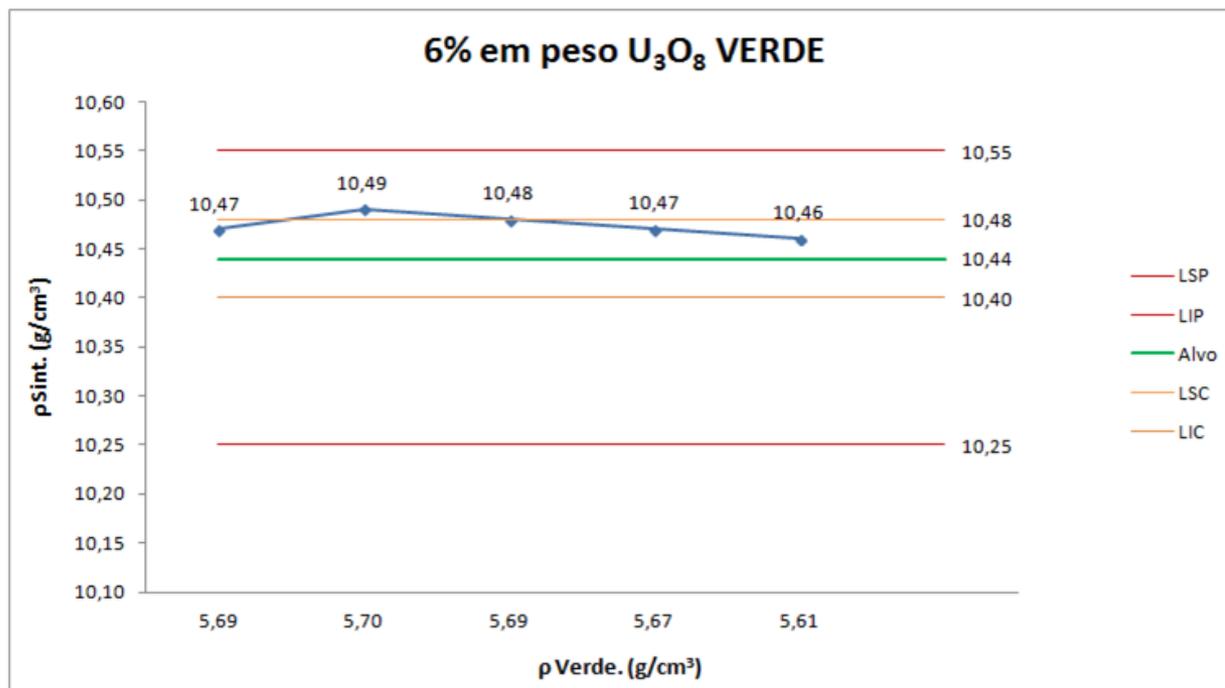
Densidade a Verde x Densidade Sinterizada x Porcentual de U_3O_8

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (V)

POROS EM FORMA DE MEIA LUA

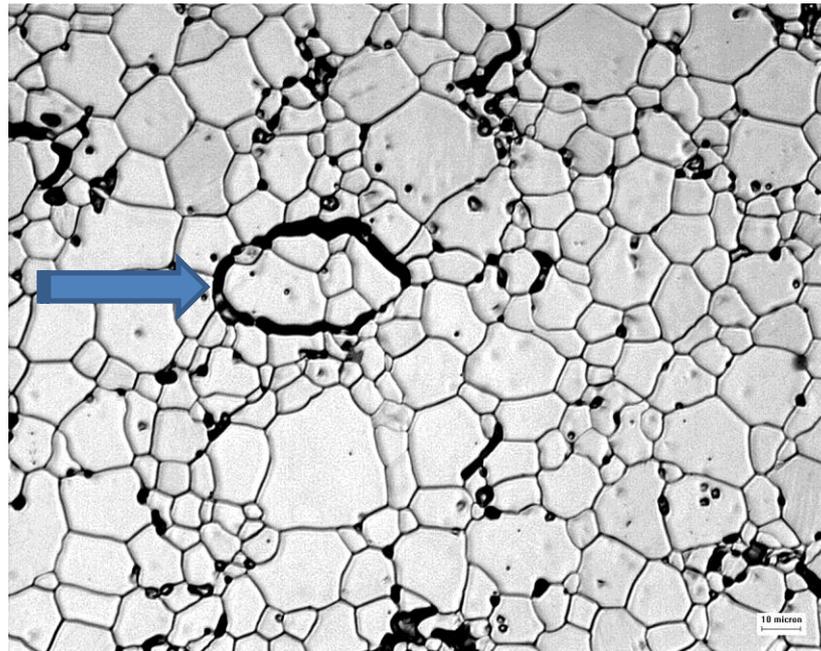


POROSIDADE AMOSTRA V_6%_A1 (50 μ m) – $\phi_{PORO} = 2,9\mu$ m

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E
PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (V)

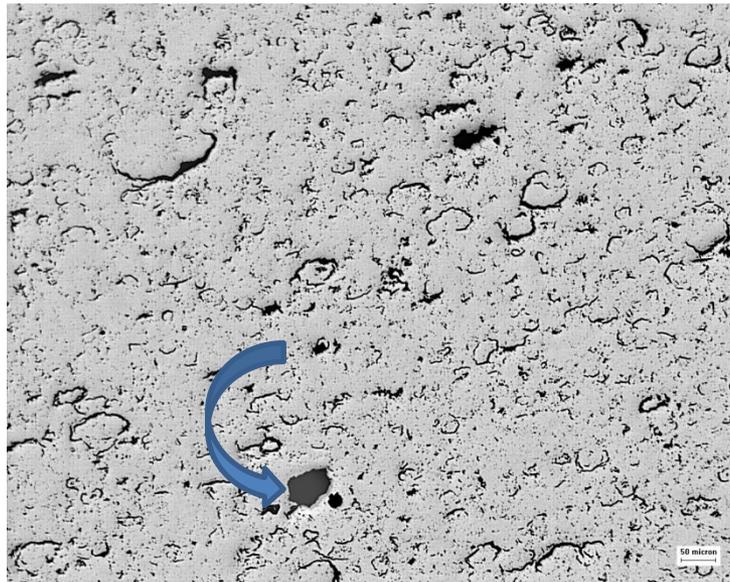


GRÃOS AMOSTRA V_6%_A1 (10 μ m) – $\phi_{GRÃO} = 10,2\mu$ m

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (V)

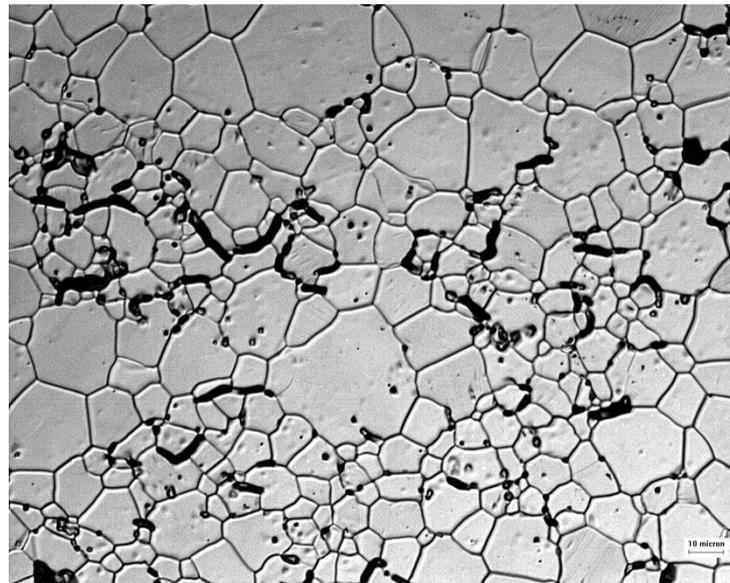


POROSIDADE AMOSTRA V_8%_A1 (50 μ m) – $\phi_{\text{PORO}} = 3,0\mu\text{m}$

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E
PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (V)



GRÃOS AMOSTRA V_8%_A2 (10 μ m) – $\phi_{GRÃO} = 10,0\mu$ m

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (V)



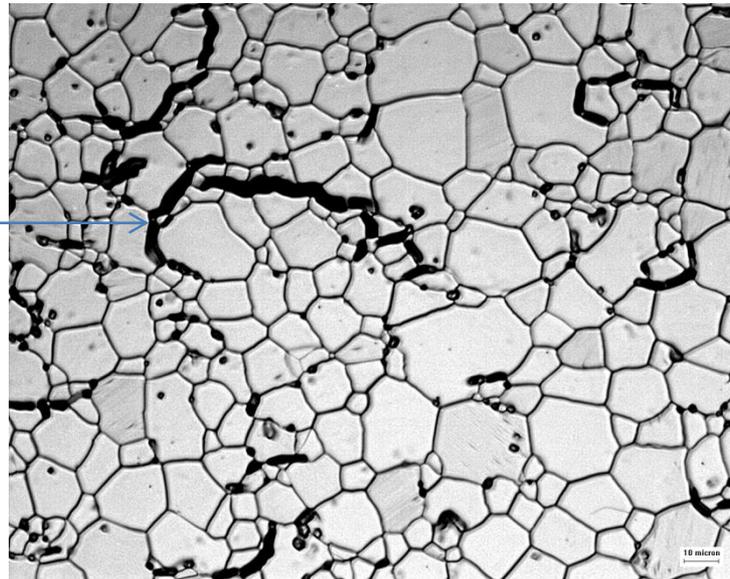
POROSIDADE AMOSTRA V_12%_A2 (50 μ m) – $\phi_{\text{PORO}} = 3,1\mu\text{m}$

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (V)

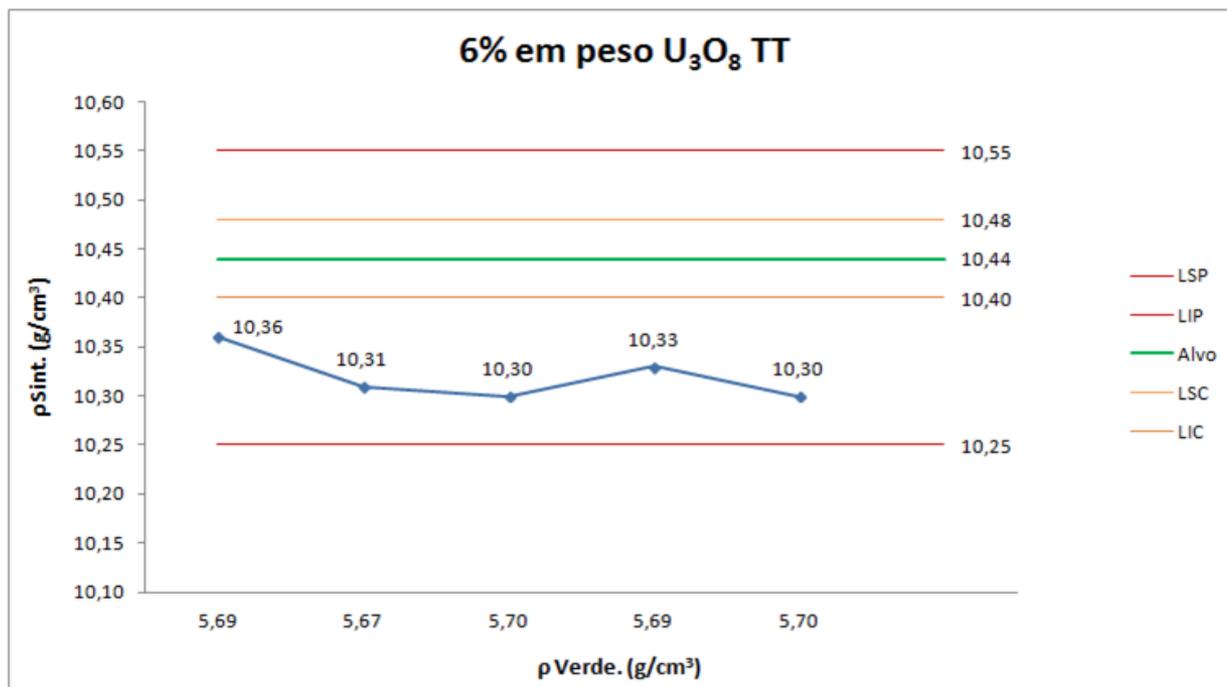
AGLOMERAÇÃO DE U_3O_8



GRÃOS AMOSTRA V_12%_A2 (10 μ m) – $\phi_{GRÃO} = 9,6\mu$ m

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (TT)



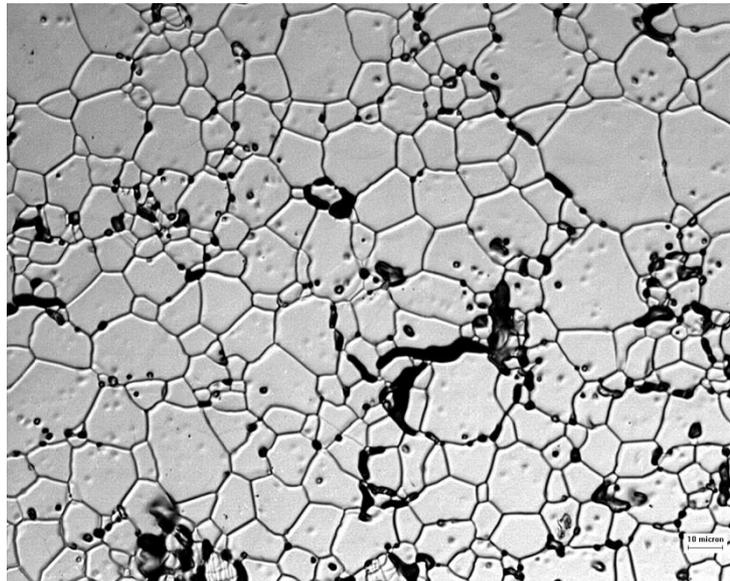
	Diâmetro Poro (μm)
Mínimo	0,4
Máximo	233,8
Médio	2,8
Desvio Padrão	4,7

POROSIDADE AMOSTRA TT_6%_A1 (50 μm)

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E
PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (TT)

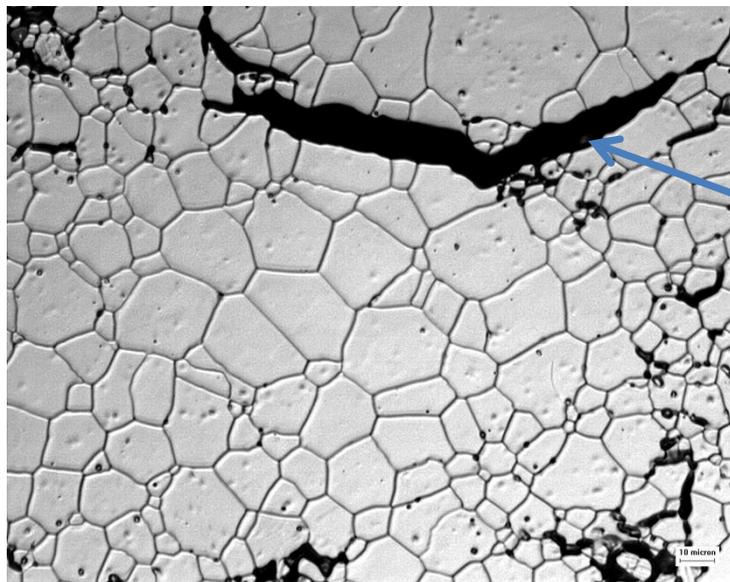


GRÃOS AMOSTRA TT_8%_A1 (10 μ m) – $\phi_{GRÃO} = 9,2\mu$ m

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E
PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (TT)



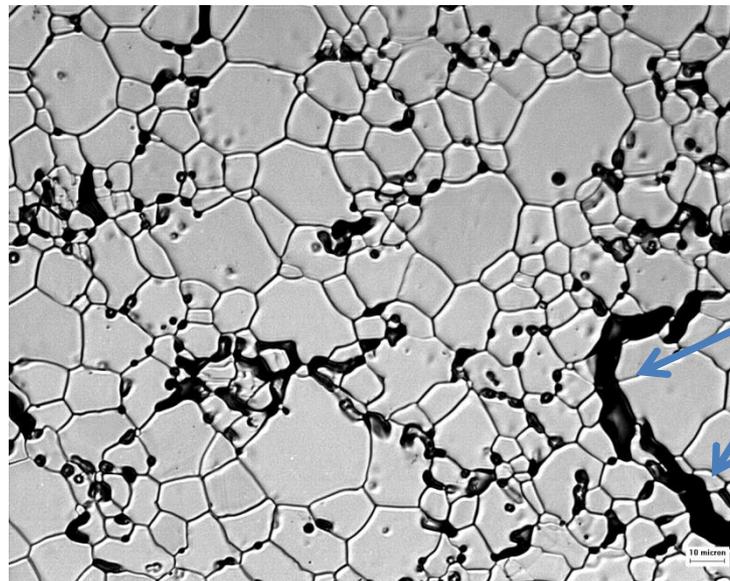
PORO ORIUNDO
DE GRANDE
AGLOMERADO U_3O_8

GRÃOS AMOSTRA TT_8%_A4 (10 μ m) – $\phi_{GRÃO} = 9,6\mu$ m

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E
PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (TT)



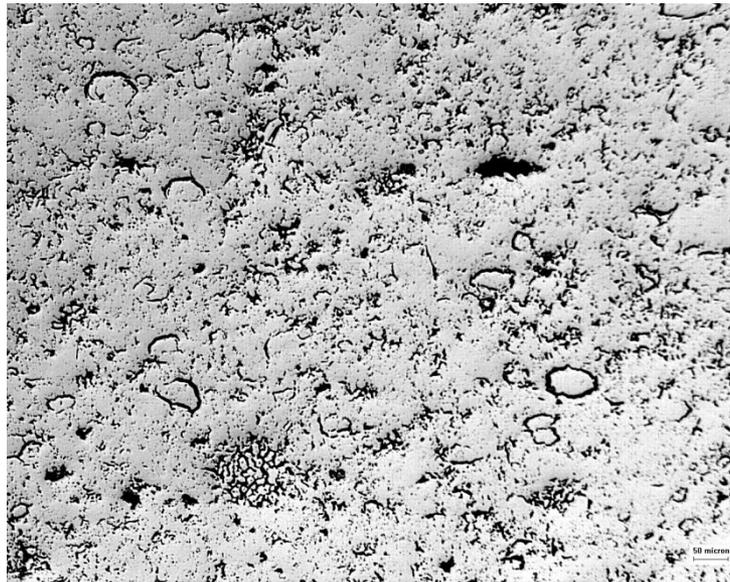
POROS ORIUNDOS DE
AGLOMERAÇÕES DE U_3O_8

GRÃOS AMOSTRA TT_12%_A1 (10 μ m) – $\varnothing_{GRÃO} = 9,6\mu$ m

OS PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
PASTILHAS DE UO_2 POR MEIO DE ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS E
PORCENTAGENS DE U_3O_8

Resultados

MICROSCOPIA ÓTICA PASTILHAS $UO_2 - U_3O_8$ (TT)



**POROSIDADE
EXCESSIVA**

POROSIDADE AMOSTRA TT_10%_A5 (50 μ m)

Discussões

Processos que envolvem sinterização de materiais particulados se mostram extremamente complexos devido às particularidades de cada material. O polimorfismo e a hiperestequiometria são propriedades a se explorar no caso do UO_2 , na busca do equilíbrio desejado entre densificação e crescimento de grãos. Com esta característica, o UO_2 , ainda que se mostre complexo sob o ponto de vista de entendimento de seus processos, permite muita margem de manipulação do processo de sinterização. Esta afirmação baseia-se na possibilidade de alteração da concentração de defeitos, podendo, aumentar ou diminuir a difusividade catiônica, conseqüentemente, interferir na cinética de densificação e crescimento de grãos.

O processo de sinterização é recorrente de transporte de átomos através dos contatos entre as partículas. Este transporte ocorre pelos mecanismos de difusão de superfície, difusão em volume e difusão em contorno de grão. Estes mecanismos podem ser alterados adicionando uma segunda fase, conhecido como dopagens.

Discussões

Estudos realizados informam os critérios a serem considerados na escolha de um material aditivo para promover a sinterabilidade. Resumidamente, estes devem ter alta solubilidade no material base, formar fases com pontos de fusão baixos e exibir linhas *liquidus* e *solidus* decrescentes com a formação da liga. (RANDALL, et al., 1985)

Os aditivos promovem o crescimento do grão através da modificação da matriz, como o efeito produzido pelo TiO_2 , Cr_2O_3 e Nb_2O_3 , melhorando a difusão em rede, assim como a modificação das características dos contornos de grãos, como o efeito produzido pelos silicatos que formam uma fase vítrea nos contornos de grãos, promovendo a sinterização e o crescimento de grãos. O crescimento de grãos nas pastilhas de UO_2 dificulta a liberação dos gases de fissão através do aumento da distância média entre o interior do grão e o seu contorno. (ASSIS, 2007)

Discussões

De acordo com os resultados obtidos, as pastilhas confeccionadas com U_3O_8 verde, apresentaram ganhos satisfatórios relativos ao tamanho médio dos grãos.

As pastilhas cujas proporções de U_3O_8 verde foram de 10% e 12% por cento, apresentaram resultados excelentes para densidade sinterizada, mas apenas resultados regulares para tamanho médio de grãos, ficando bem próximo dos obtidos atualmente pela INB.

As pastilhas produzidas a partir do U_3O_8 termicamente tratado apresentaram resultados insatisfatórios para densidade sinterizada, ainda que nas misturas de 6% e 8%, encontram-se em conformidade com o limite inferior de projeto (LIP) e o limite superior de projeto (LSP), $10,25 \text{ g/cm}^3$ e $10,55 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

As misturas de 10% e 12% fornecem resultados inaceitáveis, inclusive, fora da especificação de produto. Este fato é facilmente explicado ao analisar as micrografias destes pós. O U_3O_8 termicamente tratado sofreu pré-sinterização (presença de pescoços) durante o tratamento.

Discussões

O tratamento térmico foi utilizado com sucesso por Song e seus colaboradores (SONG, et al., 2003), aumentando o tamanho médio dos grãos de 8 μm para até 14 μm , conforme descrito na revisão bibliográfica. Entretanto, o material em questão fora cominuído e peneirado para que somente partículas menores fossem adicionadas à mistura. O estudo em questão pode e deve ser retomado fazendo os devidos ajustes.

Durante o processo de sinterização em atmosfera de hidrogênio, entre as temperaturas de 500°C e 600°C, o U_3O_8 das pastilhas se reduz a UO_2 . Portanto, quanto maiores as partículas U_3O_8 , ao serem reduzidas a UO_2 , maiores e mais irregulares serão os poros formados. Estes poros irregulares, quando maiores que cinco microns de diâmetro, não se fecham e têm dificuldade em migrar para o contorno dos grãos, denominados poros intragranulares, tendo ainda seus tamanhos aumentados pela absorção de vacâncias e poros menores adjacentes, efeito de coalescência de poros.

Discussões

As pastilhas com grande número de poros intragranulares têm seus desempenhos comprometidos em função do efeito *swelling* precoce durante a queima nos reatores. Em condições normais, as pastilhas, no início do processo de fissão, sofrem densificação devido à eliminação de poros. Quando a pastilha possui muitos poros intragranulares acima de cinco microns, a densificação é reduzida e o efeito inchaço ocorre precocemente, podendo, até mesmo, ocorrer a falha do elemento combustível caso o contato da pastilha com a vareta se dê por longo período.

Tamanho, geometria e porcentual de poros são fatores importantes para o desempenho das pastilhas nos reatores nucleares. Estes poros têm a função de acumular, por determinado período, os gases de fissão, além de serem fundamentais para que os efeitos de inchaço e densificação das pastilhas, durante a queima, ocorram no momento e de forma adequada.

Conclusões

As pastilhas oriundas da mistura $UO_2 - U_3O_8$ verde estariam aptas para composição do elemento combustível. Já as pastilhas cujas misturas contêm U_3O_8 termicamente tratado, em qualquer proporção, estariam rejeitadas. Ainda que nas proporções de 6% e 8% tenham apresentado valores aceitáveis por especificação, para densidade sinterizada, e mesmo que os diâmetros médios dos poros tenham valores satisfatórios, a geometria destes poros e a presença de poros extremamente grandes, com mais de duzentos e trinta microns, não deixam dúvidas que estas pastilhas não teriam o comportamento desejado nos reatores.

Estas pastilhas teriam alta taxa de densificação no primeiro ciclo e logo perderiam rendimento térmico, provocando pontos frios nos elementos e possivelmente início de um processo corrosivo e, até mesmo, a falha do elemento combustível, forçando uma parada no reator para substituição.

De um modo geral, este procedimento de oxidação direta do UO_2 trouxe um aumento na sinterabilidade do U_3O_8 verde, através da melhora na difusão na região do contorno de grão como pode ser identificado pelo aumento do tamanho médio dos grãos de suas pastilhas, se comparados às pastilhas confeccionadas com U_3O_8 preto.

Conclusões

Portanto, sob o ponto de vista microestrutural, este procedimento trouxe ganhos quando comparados ao utilizado atualmente na INB. Entretanto, como o U_3O_8 preto é formado a partir de lama de retificação, pastilhas quebradas, ou mesmo fora do especificado, para que o procedimento de blendagem com o U_3O_8 verde seja aplicado, é necessário que os processos de fabricação sejam reajustados de forma a reduzir ao máximo a geração desses subprodutos.

Este estudo evidenciou ainda a possibilidade de se trabalhar com misturas em proporções variadas destes pós, U_3O_8 preto e U_3O_8 verde.

O U_3O_8 termicamente tratado com o intuito de ser um formador de sementes e, através destas, favorecer o crescimento de grãos, necessita de cominuição mecânica e peneiramento, conforme evidenciado nas micrografias, para que possa apresentar resultados melhores.

Conclusões

Outros projetos serão desenvolvidos na tentativa de obtenção de ganhos microestruturais, como alteração no processo de oxidação do UO_2 , com ciclos de oxidação e redução a baixas temperaturas, visando, assim, a diminuição dos tamanhos das partículas do U_3O_8 .

Estudar também, a redução do U_3O_8 , contido no estoque e com pouca reutilização, para o UO_2 nos fornos de sinterização da Fábrica de Combustível Nuclear da INB.

Referências Bibliográficas

- [1] SANTOS, G. R. T., “Sinterização de Pastilhas de Dióxido de Urânio em Atmosfera de CO_2 ”, Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), IPEN, São Paulo, 1992.
- [2] GERMAN, R. M., “Sintering Theory and Practice”, New York: John Wiley and Sons, 1996, page 550.
- [3] REED, J. S., “Principles of Ceramics Processing”, New York, John Wiley, 1995, Page 658.
- [4] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R., “Introduction to Ceramics”, 2nd ed., New York, John Wiley, 1976.
- [5] RAHAMAN, M. N., “Ceramic Processing and Sintering”, New York, Marcel Dekker, 1995.
- [6] PALMEIRA, A. A., “Estudo Comparativo da Sinterização de Pós Nanoestruturados e Microestruturados de ZrO_2 Tetragonal Estabilizado com Y_2O_3 ”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2012.
- [7] CALLISTER, William D., Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Abordagem Integrada, 2ª Ed, 2006, páginas 114 – 117.

Referências Bibliográficas

- [8] SANTOS, C., “Apresentação Sinterização”, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, USP, Lorena-SP, Setembro de 2008, 45 slides, Apresentação Power-point, slides 15; 39-45.
- [9] SONG, K. W., KIM, K. S., KANG, K. W., JUNG, Y. H., “Grain Size Control of UO_2 Pellets by Adding Heat-Treated U_3O_8 Particles to UO_2 Powder”, J. Nuclear Materials, 317, 2003, p. 204 – 211.
- [10] SONG, K. W., KIM, K. S., KANG, K. W., JUNG, Y. H., “Sintering of Mixed UO_2 and U_3O_8 Powder Compacts”, J. Nuclear Materials, 277, 2000, p. 123 – 129.
- [11] DURAZZO, M. “Estudo do Mecanismo de Bloqueio da Sinterização no Sistema UO_2 - Gd_2O_3 ”, Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais), IPEN, São Paulo, 2001, Cap. 4.
- [12] CALLISTER, William D., Materials Science and Engineering : an Introduction, 7th Ed, 2007, pág. 457.
- [13] MAIER, G., “Presentation_Sintering-Pores- U_3O_8 ”, Erlangen, Alemanha, 22 ago, 2012, 30 slides, Apresentação em Power-point, slide 8.

Referências Bibliográficas

- [14] ASSIS, G., “Crescimento de Grãos em Pastilhas de UO_2 para Uso Como Combustível Nuclear de Elevado Desempenho”, Tese de Doutorado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas – SP, 2007
- [15] PINHEIRO, R. B. et al., “Program of Reserch and Development on Thorium Utilization in PWRs”, Final Report (1979 – 1988), Belo Horizonte – MG, Nuclebras, 1988 (CDTN-600/88).
- [16] GÜLDNER, R., BURTAK, F., “Contribution of Advanced Fuel Tecnologies to Improved Nuclear Power Plant Operation”, In Twenty Fourth Annual International Symposium 1999, London: The Uranium Institute, 1999.
- [17] TURNBULL, J. A., “The Effect of Grain Size on The Swelling and Gas Release Properties of UO_2 During Irradiation”, Journal of Nuclear Materials, v.50, p.62-68, 1974.
- [18] GERMAN, RANDALL M., “Fundamentals of Sintering. Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses”, ASM International, 4, 1991, p. 260-269.
- [19] RANDALL, M. G., “Sintering Theory and Practice”, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996, 550p.

Referências Bibliográficas

- [20] ONODA, G. Y., TONER, J., “Fractal Dimensions of Model Particle Packings Having Multiple Generations of Agglomerates”, Journal of the American Ceramics Society, v.69, n.11, p.C-278-C279,1986.
- [21] KINGERY, W. D., BOWEN H. K. AND UHLMANN D. R., “Introduction to Ceramics”, 2. edição. John Wiley & Sons, N.Y., 1976.
- [22] CASTRO, Marcelo Xavier de. Interpretação de Resultados de Monitoração Individual de Trabalhadores da Fábrica de Combustível Nuclear – FCN. 2005. Dissertação (Mestrado em Radioproteção e Dosimetria) – IRD/CNEN, Rio de Janeiro, 2005.
- [23] MOURA, S. C., “Determinação da Razão Estequiométrica em Amostras de UO_2 ”, Tese (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais), IPEN, São Paulo, 1999.
- [24] HOYT, R. C., GRANTHAM, L. F., CLARK, P. W., TWINCHELL, P. W., “AIROX Dry Reprocessing of Uranium Oxide Fuels”, ESG-DOE – 13276, 1979.

Referências Bibliográficas

- [25] IWASAKI, M., SAKURAI, T., ISHIKAWA, N., KOBAYASHI, Y., “Oxidation of UO_2 Pellets in Air: Effect of Heat-Treatment of Pellets on Particle Size Distribution of Powders Produced”, J. Nuclear Sci. Tech. 5, 1968, p. 652-653.
- [26] SONG, K. W., KIM, S. H., JUNG, K. W., “Effects of Nb_2O_3 Addition on Grain Growth and Densification in UO_2 Pellets Under Reducing and/or Oxidizing Atmospheres”, J. Nuclear Materials, (1994), p. 209.
- [27] LE PAGE, A. H., FANE, A. G., “The Kinetics of Hydrogen Reduction of UO_3 and U_3O_8 Derived From Ammonium Diuranate”, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1974, p. 87.
- [28] WOOD, G. A., PERKINS, C. P., “Advancements in Pellets Technology for Improved Performance at High Burnup”, IAEA-TECDOC-1036, IAEA, Vienna, 1998, p. 36.

Referências Bibliográficas

- [29] ASSMANN, H., DÖERR, W., PEEHS, M., “Oxide Fuel With Controlled Microstructure”, Journal of American Ceramic Society, vol. 67, nº9, 1984, p. 631-637.
- [30] MAIER, G., ASSMANN, H., DÖERR, W., “Resinter Testing in Relation to In-pile Densification”, Journal of Nuclear Materials 153, 1988, p. 213-220.
- [31] RANDALL, M. G., RABIN, B. H., “Enhanced Sintering Through Second Additions”, Powder Metallurgy, v. 28, n.1, p. 7-12, 1985.
- [32] DEHAUDT, Ph et al., New UO_2 Fuel Studies. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, “Advances in Fuel Pellets Technologies for Improved Performance at High Burnup”, IAEA-TECDOC-1036, IAEA, Vienna, 1996, p. 27-39.