

COMBUSTÍVEIS À BASE DE ÓXIDO DE URÂNIO*

Camila Oliveira Baptista¹

Pedro Henrique Poubel Mendonça da Silveira²

Bruno Figueira de Abreu Ferreira Cardoso³

Alaelson Vieira Gomes⁴

André Ben-Hur da Silva Figueiredo⁵

Claudio Luiz de Oliveira⁶

Resumo

A melhoria no desempenho do combustível, o aumento da eficiência térmica da usina nuclear e as principais vantagens do combustível de urânio cerâmico, embora interdependentes, estão correlacionadas. O composto cerâmico de urânio e suas significativas propriedades nucleares, físicas, térmicas e mecânicas são introduzidas e analisadas nesta revisão, onde são detalhadas as suas características e aplicações como combustíveis nucleares. A produção, preparação e fabricação dos combustíveis cerâmicos geralmente são realizadas por meio de etapas de moagem, prensagem e sinterização em atmosfera que pode ser inerte ou redutora. Os compostos de combustíveis cerâmicos de urânio utilizados em reatores nucleares podem consistir de um sistema de urânio-oxigênio, um sistema de urânio-carbono e um sistema de nitrogênio-urânio. Em geral, a estabilidade da irradiação, incluindo os combustíveis dimensionais, estruturais e volumétricos, é melhor que a dos combustíveis metálicos. O desejo de utilizar o combustível de modo a extrair e potência linear máxima permitida resulta na maioria dos projetos de elementos de combustível onde a temperatura central está próxima do ponto de fusão do UO_2 .

Palavras-chave: Urânio; Irradiação; Combustíveis Cerâmicos.

FUELS BASED ON URANIUM OXIDE

Abstract

Improved fuel performance, increased thermal efficiency of the nuclear power plant and the main advantages of ceramic uranium fuel, while interdependent, are correlated. The uranium ceramic compound and its significant nuclear, physical, thermal and mechanical properties are introduced and analyzed in this review, which details its characteristics and applications as nuclear fuels. The production, preparation and manufacture of the ceramic fuels are generally accomplished by grinding, pressing and sintering steps in the atmosphere which may be inert or reductive. Compounds of uranium ceramic fuels used in nuclear reactors may consist of a uranium-oxygen system, a uranium-carbon system and a nitrogen-uranium system. In general, the stability of irradiation, including dimensional, structural and volumetric fuels, is better than that of metal fuels. The desire to use the fuel in order to extract and maximum allowable linear power results in most fuel element designs where the core temperature is close to the melting point of UO_2 .

Keywords: Uranium; Irradiation; Ceramic Fuels.

¹ Bacharel em Engenharia Elétrica, Mestre em Engenharia Nuclear, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Bacharel em Engenharia Mecânica, Mestrando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Bacharel em Engenharia Civil, Mestrando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Bacharel em Engenharia Metalúrgica, Mestre em Ciência dos Materiais, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor, Curso Básico e Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ Bacharel em Física, Mestre em Engenharia Nuclear, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor, Curso Básico e Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁶ Bacharel em Engenharia Mecânica e de Automóveis, Mestre em Ciências em Engenharia Nuclear, Ph.D em Engenharia Nuclear, Professor/Pesquisador da Seção de Engenharia Nuclear, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A melhoria no desempenho do combustível e o aumento da eficiência térmica da usina nuclear, como em qualquer sistema termodinâmico, exigem que as temperaturas de operação do elemento combustível e da usina sejam tão elevadas quanto possível. Entretanto, para elevar as temperaturas operacionais, o combustível metálico pode resultar em dois efeitos adversos: (a) fusão do combustível central no elemento combustível metálico, devido a sua baixa temperatura de fusão, e (b) aumento excessivo da irradiação e taxa de fluência devido à instabilidade de irradiação a altas temperaturas [1].

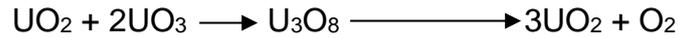
As principais vantagens dos combustíveis de urânio cerâmico, em relação aos combustíveis de urânio metálico, são (a) temperaturas operacionais, devido a pontos de fusão mais elevados; (b) boa estabilidade à irradiação (dimensional, estrutural e volumétrica), devido à ausência de transformações de fase nas temperaturas de operação; e (c) alta resistência à corrosão à oxidação e ao ataque de refrigeração, como resultado da relativa inércia química e compatibilidade com o revestimento (em geral uma liga de zircônio) e líquido refrigerante (água, vapor de água, etc.) no reator. Portanto, no que diz respeito à melhoria do desempenho do combustível e ao aumento da eficiência térmica de usinas nucleares, os combustíveis cerâmicos de urânio são, em geral, superiores aos combustíveis de urânio metálico [1-2].

As propriedades nucleares básicas requeridas entre estes combustíveis cerâmicos competitivos são: (a) grande número de átomos de urânio por unidade de volume de combustível, a fim de diminuir a necessidade de alto enriquecimento (no combustível); e (b) baixo número de massa e pequena seção de choque de absorção de nêutrons dos componentes não físséis do composto para economia de nêutrons. Estas propriedades nucleares são desejáveis quando se considera a seleção de um combustível cerâmico para o projeto do reator nuclear [2].

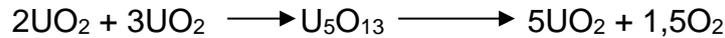
Em conexão com os combustíveis cerâmicos, as cerâmicas são definidas como materiais sólidos inorgânicos, não metálicos, que possuem altos pontos de fusão. Em cerâmica, a ligação interatômica é predominantemente iônica ou covalente. Portanto, as cerâmicas, bem como os combustíveis cerâmicos, podem ser processados e operados em temperaturas muito altas, como materiais refratários, com o potencial de alto desempenho de combustível.

2 COMPOSTOS DE URÂNIO CERÂMICO

Os compostos de urânio cerâmico do combustível nuclear podem consistir de um sistema de urânio-oxigênio e um sistema de nitrogênio-urânio. No sistema de urânio-oxigênio, por exemplo, o óxido mais baixo é UO, encontrado apenas em filmes finos quando um metal de urânio é exposto rapidamente no ar. O dióxido de urânio UO₂ pode existir em uma ampla gama de compostos variáveis, dependendo da temperatura e do ambiente. O U₃O₇ (2UO₂ + UO₃ em estado instável de mistura) forma-se por volta de 150°C e o U₃O₈ por volta de 375°C. U₃O₈ é instável acima de 450°C e converte de volta para UO₂ em altas temperaturas, acima de 1150°C [1-3].



De forma similar,



O estado de estequiometria ou equilíbrio termodinâmico de um composto de UO_2 pode alterar sua composição química enquanto o combustível de óxido está em serviço. Se a relação átomo de oxigênio-urânio $\text{O}/\text{U}=2$, pode ser mantida sob controle, o UO_2 é chamado de combustível estequiométrico. Se um urânio com deficiência de oxigênio ou excesso de oxigênio existe, a relação $\text{O}/\text{U}>2$, por exemplo, $\text{UO}_2 + x$, é chamado de combustível hiperestequiométrico, onde x é uma pequena fração. O combustível hipoestequiométrico ($\text{UO}_2 + x$ ou $\text{PuC}_2 + x$) pode ter algum efeito potencial na condutividade térmica, estabilidade de irradiação e liberação de gás de fissão do combustível UO_2 [4].

Os desvios de estequiometria devido à auto-difusão no próprio combustível e à difusão interna entre o combustível durante a operação do reator poderiam complicar as composições químicas do UO_2 ou do PuO_2 . Esta situação complicada na metalurgia física poderia ser igualmente aplicada ao potencial combustível estequiométrico, hiperestequiométrico ou hipoestequiométrico da UC ou PuC.

2.1 Propriedades Físicas, Térmicas e Mecânicas

Por conta da massa específica aparente do UO_2 ser função de várias variáveis na produção, o valor de 95% de densidade teórica para as varetas de combustível, à temperatura ambiente, pode ser obtido pela compactação vibratória do pó de UO_2 . O óxido de urânio possui coloração marrom escuro (sal marrom). Sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (tipo CaF_2) com íons de urânios ocupando os vértices e a face, e íons de oxigênio no centro como está ilustrado na Figura 1 [1-5].

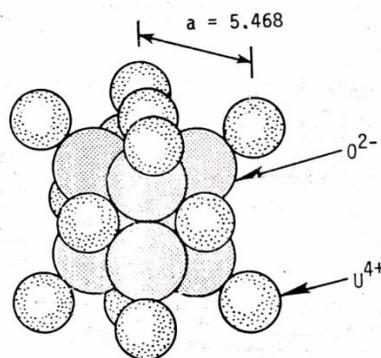


Figura 1. Célula Unitária da Estrutura Cristalina do UO_2 [1].

A temperatura de fusão do UO_2 é por volta de 2760°C , dependendo do processo da fabricação de combustível e da densidade aparente. Isso pode ser variado pela estequiometria para o estado não estequiométrico (enquanto o combustível está

operando), no qual é afetada a densidade do combustível, razão entre O/U (conhecido como autodifusão do oxigênio), e o ponto de fusão do UO_2 e suas boas propriedades físicas [1].

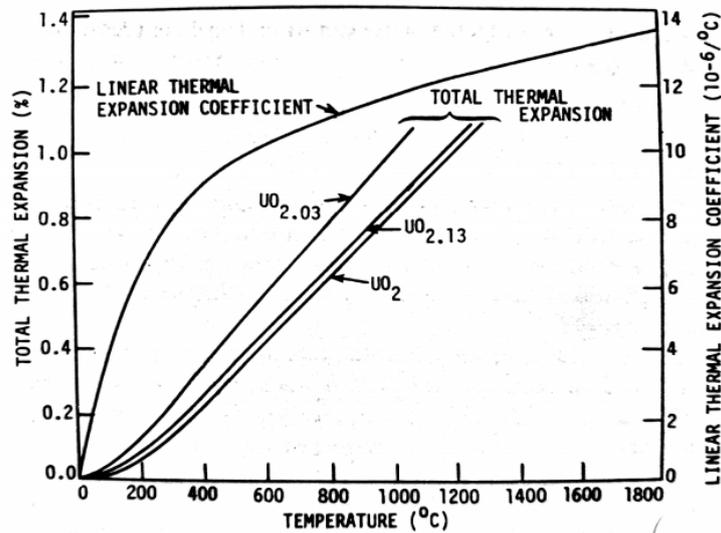


Figura 2. Variação da expansão térmica total e do coeficiente de expansão térmica linear do UO_2 , a partir da temperatura [1].

O coeficiente de expansão linear térmica, α , aumenta com a temperatura; por exemplo, $\alpha = 10 (10^{-6})\text{C}^{-1}$ a 500°C aumentando para $\alpha = 14 (10^{-6})\text{C}^{-1}$ a 2050°C . Para a seleção de dados relativamente aceitos, o calor específico à uma pressão constante, C_p , do UO_2 é traçado na Figura 3. O valor integrado de $\int C_p dT$, representa a entalpia (ou calor latente), que é igual ao armazenamento de calor dos elementos combustíveis de UO_2 [1-6].

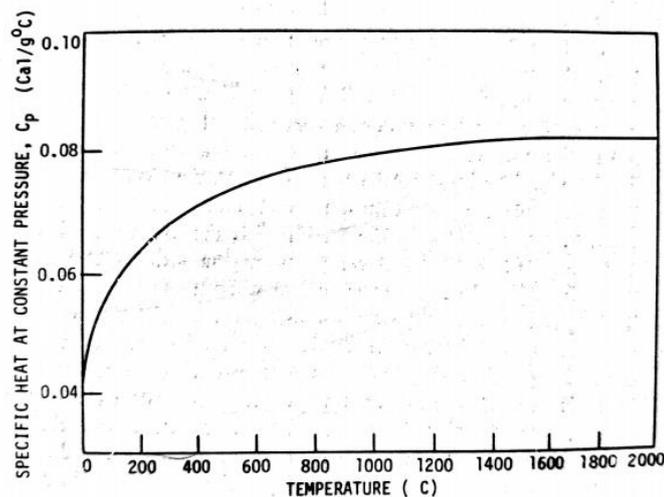


Figura 3. Variação do calor específico do UO_2 a partir da temperatura [1].

Em um sentido amplo, para determinado tratamento térmico e processo de fabricação, a condutividade térmica K é função da temperatura T e da atual densidade de p (ou porosidade) do combustível UO_2 , isto é:

$$k(T, p) = C_1 + [T (C_2 - C_3 p)]^{-1} \quad (1)$$

Onde C_1 , C_2 e C_3 são constantes. O valor da condutividade térmica tende a crescer com o aumento da densidade, mas diminui com o aumento da temperatura. O fato da condutividade térmica diminuir com o aumento da temperatura é uma desvantagem do combustível de óxido para o projeto do reator [7-9].

As propriedades mecânicas do UO_2 dependem também das variáveis de fabricação. O UO_2 é frágil. Na temperatura ambiente, a resistência à tração, a força de ruptura (para o teste de flexão) e o módulo de elasticidade se dá em torno de 75 kg/cm², 2200 kg/cm² e 370-425 (10³) kg/cm² respectivamente. Na maior temperatura, podem aparecer algumas características de ductilidade no UO_2 . Na rachadura das varetas de UO_2 , de qualquer forma, é frequentemente observado este fenômeno [1-10].

Em geral, as propriedades físicas, térmicas e mecânicas do UO_2 dependem de diversas variáveis. Para o tamanho de uma dada partícula e a estrutura cristalina do pó de UO_2 , essas propriedades dependem primariamente da densidade aparente, da temperatura, do processo de fabricação e dos efeitos da irradiação, principalmente de nêutrons e gama, no combustível.

3 EXPANSÃO NA RADIAÇÃO DO COMBUSTÍVEL ÓXIDO

No geral, a estabilidade à radiação, incluindo dimensões, estrutura e volume dos combustíveis cerâmicos são melhores que os combustíveis metálicos. O crescimento da radiação possui pouco efeito com o óxido ou o combustível cerâmico, assim sendo normalmente operado à altas temperaturas. No ciclo térmico, normalmente causa rachadura nas varetas de combustíveis UO_2 , ao invés do crescimento dimensional. De qualquer forma, os efeitos da radiação no óxido ou combustíveis cerâmicos, são relevantes, principalmente considerando a radiação remanescente e a fluência da radiação de acordo com a interação da radiação com a matéria, isto é, fissão do $U235$ por nêutron térmico [8].

A expansão da radiação induzida por gases inertes da divisão de produtos no óxido ou combustíveis cerâmicos é menor do que induzido pelos combustíveis metálicos na mesma temperatura. A expansão do combustível e a pressão interna desenvolvida pela liberação dos gases voláteis e dos gases providos da fissão nos elementos combustíveis tendem a limitar o desempenho do combustível, em particular, da queima do combustível [8-10].

Adicionalmente, o desejo de utilizar o óxido de combustível à permissibilidade linear máxima da sua potência (para alta eficiência térmica) resulta na melhor forma dos elementos de combustíveis, onde a temperatura do centro é próxima do ponto de fusão do UO_2 . Em outras palavras, sob uma dada condição externa de contenção, a expansão de radiação depende principalmente da queima de combustível e da temperatura das varetas de combustíveis do elemento UO_2 .

4 CONCLUSÃO

Através desta revisão conclui-se que:

- ✓ A melhoria no desempenho do combustível, o aumento da eficiência térmica da usina nuclear e as principais vantagens do combustível de urânio cerâmico estão correlacionadas.
- ✓ Em geral, a estabilidade à irradiação, incluindo os combustíveis dimensionais, estruturais e volumétricos, é melhor que a dos combustíveis metálicos;
- ✓ O desejo de utilizar o combustível de óxido na classificação de potência linear máxima permitida resulta no uso, na maioria dos projetos de elementos de combustível, onde a temperatura central está próxima do ponto de fusão do UO_2 ;
- ✓ A melhoria no desempenho do combustível e o aumento da eficiência térmica da usina nuclear exigem que as temperaturas de operação do elemento combustível e da usina sejam aumentadas o mais alto possível. Entretanto, para elevar as temperaturas operacionais, o combustível metálico pode resultar em efeitos adversos;
- ✓ Em geral, as propriedades físicas, térmicas e mecânicas do UO_2 dependem de diversas variáveis. Dependem primariamente da densidade aparente, da temperatura, do processo de fabricação e dos efeitos de irradiação no combustível.
- ✓ No geral, a estabilidade de radiação, incluindo dimensões, estrutura e volume dos combustíveis cerâmicos são melhores que os combustíveis metálicos. O crescimento da radiação possui pouco efeito com o óxido ou o combustível cerâmico, assim como é normalmente operado a altas temperaturas;
- ✓ A expansão da radiação induzida por gases inertes da divisão de produtos no óxido ou combustíveis cerâmicos é menor do que induzido pelos combustíveis metálicos na mesma temperatura;
- ✓ O desejo de utilizar o óxido de combustível à permissibilidade linear máxima da sua potência (para alta eficiência térmica) resulta na melhor forma dos elementos de combustíveis onde a temperatura do centro é próxima do ponto de fusão do UO_2 , embora as características do revestimento imponham restrições ao projeto.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Militar de Engenharia e à CAPES, pela ajuda com fomento e recursos de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Belle, J., **Properties of Uranium Dioxide**. Proc. 2nd U.N. Confon Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 6, 569-589. 1958.

- 2 Cheng, C. K., Ma, B. M. **Thermal, Radiation and Mechanical Analysis for Unsteady-State Fuel Restructuring of Cylindrical Oxide Elements in Fast Reactors.** Nuclear Science and Engineering, 48, 139-158. 1972.
- 3 Murray, P., Williams, J. **Ceramic and Cermet Fuels.** Proc. 2nd International Conf. On Peaceful Uses of Atomic Energy, U.N., 6, 538-550. 1958.
- 4 Zimmermann, P. **Investigation on Swelling and Fission Gas Behavior in Uranium Dioxide.** J. Nuclear Material 75, 157-161. 1978.
- 5 Kriskney, C. A., Turnbull, J. A. **The Characteristics of Fission Gas Release From Uranium Dioxide During Irradiation.** Journal of Nuclear Material, 79, 184-198. 1979.
- 6 Katz, J. J., Rabinowitch, E. **The Chemistry of Uranium.** Part I, McGraw-Hill, 232-241, 1951.
- 7 Pijolat, M., Brun, C., Valdivieso, F., Soustelle, M.: **Reduction of uranium oxide U_3O_8 to UO_2 by hydrogen.** SolidStateIonics 101, 931 (1997).
- 8 Yi-Ming, P., Che-Bao, M., Nien-Nan, H.: **The conversion of UO_2 via ammonium uranyl carbonate: Study of precipitation, chemical variation and powder properties.** J. Nucl. Mater. 99, 135. 1981.
- 9 Kádár P, Varga K, Németh Z, Vajda N, Pintér T, Schunk J (2010) **Accumulation of uranium, transuranium and fission products on stainless steel surfaces. I. A comprehensive view of the experimental parameters influencing the extent and character of the contamination.** J Radioanal Nucl Chem 284:303–308
- 10 De Pablo J, Casas I, Gimenez J, Marti V, Torrero ME (1996) **Solid surface evolution model to predict uranium release from unirradiated UO_2 and nuclear spent fuel dissolution under oxidizing conditions.** J Nucl Mater 232:138–145.