

Difusão do gadolínio no combustível nuclear UO_2

(Diffusion of gadolinium in the UO_2 nuclear fuel)

W. B. Ferraz¹, A. C. S. Sabioni²

¹Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN

C.P. 941, Belo Horizonte, MG 30123-970

ferrazw@cdtn.br

²Laboratório de Difusão em Materiais, Departamento de Física

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG 35400-000

sabioni@iceb.ufop.br

Resumo

Coefficientes de difusão do gadolínio foram medidos em volume e em contornos de grão de pastilhas do combustível nuclear UO_2 . Entre 1505 e 1703 °C, em atmosfera de hidrogênio, o coeficiente de difusão em volume pode ser descrito pela seguinte equação de Arrhenius: D (cm^2/s) = $5,3 \times 10^{-3} \exp(-5,1(eV)/kT)$. Na mesma faixa de temperaturas e na mesma atmosfera, o coeficiente de difusão do gadolínio em contornos de grão do UO_2 pode ser descrito pela expressão: $D' \delta$ (cm^3/s) = $1,1 \times 10^{-2} \exp(-6,3(eV)/kT)$, onde D' é o coeficiente de difusão em contornos de grão e δ é a largura do contorno de grão. Nossos resultados mostram que a difusão em contornos de grão é cerca de quatro ordens de grandeza maior do que a difusão em volume nas mesmas condições experimentais. Para os diferentes isótopos do gadolínio utilizados nas experiências não foi observado efeito isotópico para a difusão do gadolínio no UO_2 . Não há na literatura dados sobre a difusão do gadolínio no UO_2 para comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Palavras-chave: combustível nuclear, Gd, UO_2 , difusão em volume, difusão em contornos de grão.

Abstract

Bulk and grain-boundary diffusion coefficients were measured for gadolinium diffusion in UO_2 nuclear fuel pellets. Between 1500 and 1703 °C, in hydrogen atmosphere, the bulk diffusion coefficient can be described by the following Arrhenius equation: D (cm^2/s) = $5,3 \times 10^{-3} \exp(-5,1(eV)/kT)$. In the same temperature range and in the same atmosphere, the Gd grain-boundary coefficient in UO_2 can be described as follows: $D' \delta$ (cm^3/s) = $1,1 \times 10^{-2} \exp(-6,3(eV)/kT)$, where D' is the grain-boundary diffusion coefficient and δ is the grain-boundary width. Our results show that the grain-boundary diffusion is ca. 4 orders of magnitude greater than the bulk diffusion in the same experimental conditions. Isotopic effect was not observed for the diffusion of the different gadolinium isotopes used in this work. There is no data in the literature about gadolinium diffusion in UO_2 to compare to the present results.

Keywords: nuclear fuel, Gd, UO_2 , bulk diffusion, grain-boundary diffusion.

INTRODUÇÃO

O combustível utilizado em reatores a água pressurizada (PWR) é o dióxido de urânio (UO_2). Entretanto, existem outras concepções modernas de combustíveis nucleares que apresentam vantagens sobre o UO_2 . Uma dessas alternativas ao UO_2 é uma solução sólida de óxido de urânio e de óxido de gadolínio, genericamente representada por $(U,Gd)O_2$, que contém até cerca de 10% em peso de Gd_2O_3 [1-5]. Nesses combustíveis, o gadolínio é utilizado como veneno queimável, ou seja, absorve nêutrons, o que permite a compensação da reatividade e o ajuste da distribuição de potência no núcleo do reator. O elemento gadolínio compõe-se de sete isótopos estáveis, cujas abundâncias são: ^{152}Gd (0,20%), ^{154}Gd (2,18%), ^{155}Gd (14,8%), ^{156}Gd (20,5%), ^{157}Gd (15,7%), ^{158}Gd (24,8%) e ^{160}Gd (21,9%). Sob irradiação no reator nuclear, os isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd absorvem nêutrons e são convertidos nos isótopos ^{156}Gd e ^{158}Gd ,

respectivamente. A quantidade do gadolínio no combustível UO_2 e a distribuição desse combustível no núcleo do reator permitem o controle da distribuição de potência no reator. Uma importante propriedade no estudo da sinterização de UO_2 dopado com Gd_2O_3 e também na avaliação do desempenho do combustível no reator é a difusão do gadolínio no UO_2 . Entretanto, de acordo com a literatura disponível, não há medidas diretas de coeficientes de difusão do gadolínio no UO_2 . Este trabalho tem como objetivo implementar uma metodologia para a medida direta de coeficientes de difusão do gadolínio em volume (na rede cristalina) e em contornos de grão de cerâmicas policristalinas de UO_2 , utilizadas como combustíveis em reatores nucleares.

Os métodos mais precisos para o estudo experimental da difusão em sólidos são os que utilizam traçadores radioativos. Para o estudo experimental da difusão do gadolínio, entretanto, os métodos radioativos apresentam limitações. Embora seja

possível a produção de isótopos radioativos como o ^{159}Gd e o ^{161}Gd , eles não são adequados para serem utilizados como traçadores radioativos do gadolínio, porque suas meias-vidas de 18 h 56 min e 3 min 36 s, respectivamente, são curtas para estudos de difusão. Devido a isso, utilizou-se neste trabalho isótopos naturais do gadolínio como traçadores estáveis (não-radioativos). Os perfis de difusão dos isótopos do gadolínio foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários (secondary ion mass spectrometry - SIMS). Essa técnica, que já foi utilizada pelos autores para medir, de modo pioneiro, coeficientes de autodifusão do urânio e do oxigênio no UO_2 [6, 7], apresenta desempenho comparável ao de técnicas radioativas [8, 9].

Utilizando-se a metodologia baseada na utilização de traçadores estáveis e com análise de perfis de difusão por SIMS, foi possível medir e comparar, pela primeira vez, a difusão do gadolínio em volume (na rede cristalina) e nos contornos de grão de pastilhas do combustível nuclear UO_2 .

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Fabricação das amostras de UO_2

Amostras de UO_2 policristalinas e de alta densidade foram preparadas a partir de microesferas obtidas através do processo sol-gel. Essas microesferas, após o tratamento térmico de secagem, calcinação e redução, apresentaram diâmetros de cerca de 200 μm . A descrição do processo de fabricação dessas microesferas pelo processo sol-gel é feita com detalhes na referência [10]. As microesferas foram prensadas, sob uma pressão de compactação de 40 kN/cm^2 , e sinterizadas a 1700 $^\circ\text{C}$, durante 2 h, sob atmosfera de H_2 .

A seguir, essas amostras foram re-sinterizadas a 1700 $^\circ\text{C}$, durante 4 h, em hidrogênio, para estabilização do tamanho de grão.

Caracterização das amostras

A densidade das amostras sinterizadas de UO_2 , medida pelo método de imersão e penetração em xylol (MPI), foi de 99,3% do valor da densidade teórica.

Para realizar a caracterização microestrutural do UO_2 policristalino, as amostras foram polidas e submetidas a ataques térmicos a cerca de 1250 $^\circ\text{C}$, durante 60 min, utilizando N_2 nas rampas de aquecimento e resfriamento e CO_2 técnico durante o patamar. A microestrutura apresentou-se homogênea, praticamente sem porosidade, e o tamanho médio de grãos, medido pelo método dos interceptos, foi de 12 μm . Uma microestrutura típica das amostras de UO_2 policristalino é mostrada na Fig. 1.

A análise química realizada por fluorescência de raios X mostrou que o UO_2 policristalino possui pureza nuclear com cerca de 220 ppm de impurezas metálicas, assim distribuídas (em ppm): Ni (12), Fe (70), Si (31), Al (15), Mg (14), Cr (43), Co (< 3), Mo (< 30).

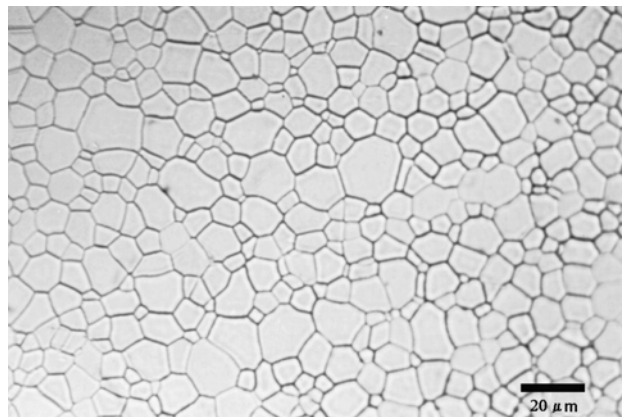


Figura 1: Microestrutura de pastilha policristalina de UO_2 fabricada pelo processo sol-gel.

[Figure 1: Microstructure of a polycrystalline UO_2 pellet prepared by sol-gel.]

Preparação da superfície

Para os testes de difusão, as pastilhas policristalinas de UO_2 re-sinterizadas foram cortadas na forma de paralelepípedos com as dimensões 4 x 4 x 2 mm^3 . A seguir, as amostras foram polidas com pasta de diamante com granulometrias 9, 6, 3, 1 e 0,25 μm , de modo a obter uma superfície polida plana, com acabamento especular.

Seleção do traçador do gadolínio

O gadolínio natural utilizado, com pureza 99,9%, foi fornecido pela empresa Goodfellow. O gadolínio foi depositado sobre a superfície polida do UO_2 , por evaporação, em vácuo da ordem de 10^{-5} Pa, na forma de um filme fino com espessura de cerca de 5 nm.

Tratamento térmico de difusão

Os tratamentos térmicos de difusão foram realizados em um forno tubular, de resistência de Mo, na faixa de 1505 a 1703 $^\circ\text{C}$, em atmosfera de gás hidrogênio puro para assegurar a estequiometria do UO_2 na faixa de temperatura utilizada. A descrição detalhada da instalação de tratamento térmico utilizada é descrita na referência [6].

Em cada experiência de difusão, a amostra policristalina de UO_2 foi imersa em pó de UO_2 dentro de um cadinho de alumina, para proteção da amostra. Após o tratamento térmico de difusão, a superfície polida do policristal de UO_2 foi limpa com acetona, em ultra-som, para a remoção de eventuais resíduos do pó de UO_2 .

Análise dos perfis de difusão do gadolínio por Espectrometria de Massa de Íons Secundários

Neste trabalho, foram medidos por SIMS os perfis de difusão dos seguintes isótopos do gadolínio: ^{155}Gd , ^{157}Gd e

¹⁵⁸Gd. Foram medidos também, para fins de monitoramento das análises, os perfis de concentração dos isótopos ²³⁵U e ²³⁸U existentes naturalmente na matriz de UO₂.

As análises por espectrometria de massa de íons secundários foram realizadas através de um equipamento CAMECA 4F do Laboratoire de Physique des Solides/CNRS (Meudon/Belevue, França).

As análises SIMS dos isótopos de gadolínio e de urânio foram feitas com um feixe de íon primário de O⁺ com energia de 10 keV. As análises foram realizadas em uma área superficial de 250 μm x 250 μm. As intensidades dos sinais iônicos de cada isótopo analisado foram coletadas de uma região de 62 μm de diâmetro no centro da área analisada.

Os perfis de concentração em profundidade foram obtidos considerando-se constante a taxa de erosão e medindo-se as profundidades das crateras por meio de um perfilômetro Tencor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 mostra o espectro SIMS obtido sobre uma pastilha policristalina de UO₂ após a difusão a 1505 °C, durante 72 h, onde estão registrados os sinais correspondentes aos isótopos de gadolínio (¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd e ¹⁵⁸Gd) e de urânio (²³⁵U e ²³⁸U). Deve ser observado que as intensidades dos sinais dos isótopos de urânio são constantes, conforme previsto. No caso dos isótopos de gadolínio, as intensidades dos sinais desses isótopos decrescem à medida que a profundidade aumenta.

Na medida do coeficiente de difusão do Gd no UO₂, não foi observado efeito da massa dos diferentes isótopos

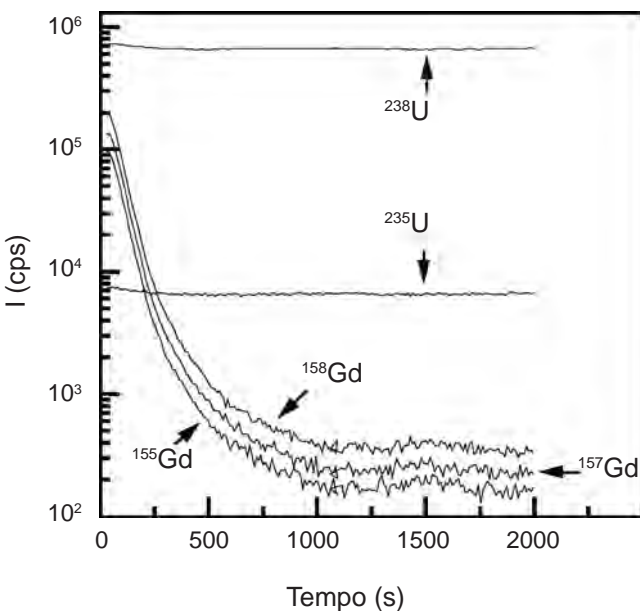


Figura 2: Espectro SIMS típico após difusão dos isótopos do gadolínio a 1505 °C, durante 72 h. [Figure 2: Typical SIMS spectrum after diffusion of the Gd isotopes at 1505 °C for 72 h.]

do gadolínio sobre a difusividade desse elemento no UO₂. A ausência do efeito isotópico pode ser observada na Fig. 3, onde estão reproduzidos os perfis de difusão dos isótopos do gadolínio, normalizados para a concentração inicial de cada um desses isótopos, após difusão a 1505 °C, durante 72 h. Os três perfis normalizados são coincidentes, o que mostra que esses isótopos se difundem igualmente no UO₂.

Portanto, neste trabalho, foi considerada para fins de cálculo apenas a difusividade de um dos isótopos de gadolínio, o ¹⁵⁸Gd, simplesmente pelo fato de ser o mais abundante dos isótopos analisados. A concentração do isótopo ¹⁵⁸Gd no UO₂ foi determinada através da expressão:

$$C(^{158}\text{Gd}) = k I(^{158}\text{Gd}) \tag{A}$$

onde C(¹⁵⁸Gd) é a concentração do isótopo ¹⁵⁸Gd, em unidades arbitrárias, k é uma constante de proporcionalidade e I(¹⁵⁸Gd) é a intensidade dos íons de massa 158. A descrição detalhada do cálculo de concentrações através de análises SIMS é mostrada na referência [8].

A Fig. 4 mostra um perfil de difusão do gadolínio, medido em uma amostra policristalina de UO₂, após difusão a 1703 °C, durante 5 h. Nesse perfil, é possível evidenciar as contribuições das difusões em volume e em contornos de grão. A parte inicial do perfil, próximo à superfície, onde a concentração decresce rapidamente, corresponde à contribuição da difusão em volume (ou na rede).

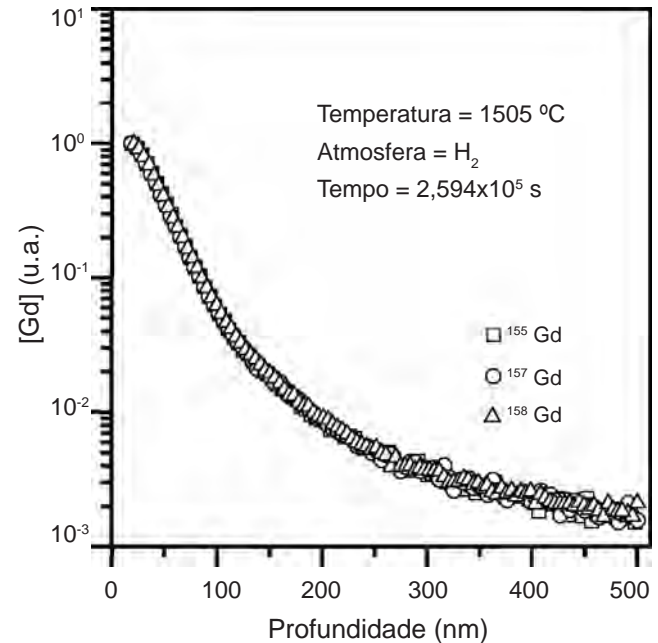


Figura 3: Curvas de penetração normalizadas dos isótopos ¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd e ¹⁵⁸Gd no UO₂ policristalino. [Figure 3: Normalized depth profile data of the ¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd and ¹⁵⁸Gd isotopes in polycrystalline UO₂.]

A parte do perfil na região mais profunda, ou seja, a

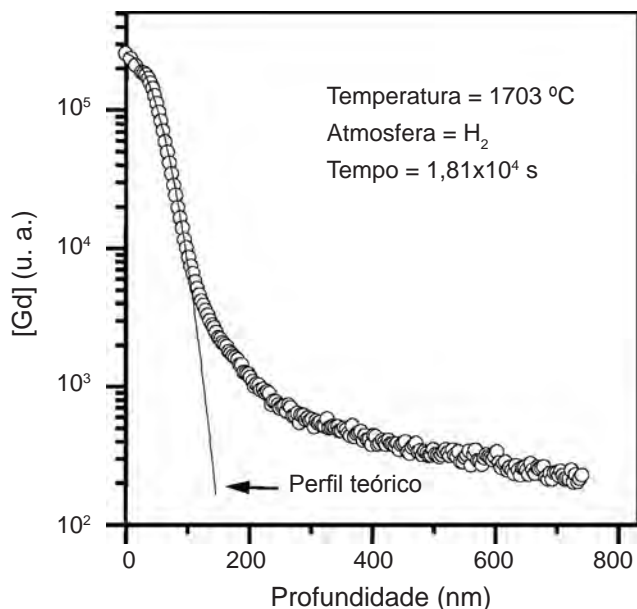


Figura 4: Curva da concentração de ¹⁵⁸Gd versus X².
 [Figure 4: Concentration of ¹⁵⁸Gd isotope as a function of X².]

cauda do perfil, onde a concentração decresce lentamente, corresponde à contribuição da difusão em contornos de grão. A parte intermediária do perfil, como um joelho, corresponde à superposição de contribuições das difusões em rede e em contornos de grão.

Para a determinação dos coeficientes de difusão em volume foi utilizada a solução da segunda lei de Fick para difusão em meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial. Essa solução é dada por [11]:

$$C(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (B)$$

onde Q é a quantidade inicial de traçador por unidade de área, D é o coeficiente de difusão em volume, C(x) é a concentração à profundidade x e t é o tempo de difusão.

A determinação de D foi feita pelo ajustamento da Equação B à primeira parte do perfil de difusão, por regressão não-linear, como mostrado na Fig. 4.

Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, a difusão do Gd nos contornos de grão do UO₂ foi do tipo B, a qual satisfaz às condições de Harrison [12] dadas por:

$$\delta < (Dt)^{1/2} < \phi/2$$

onde δ é largura do contorno de grão, D é o coeficiente de difusão em rede, t é o tempo de difusão e φ é o tamanho de grão.

Para a difusão intergranular no regime B, é possível calcular o produto D'δ, onde D' é o coeficiente de difusão em contornos de grão. O cálculo do produto D'δ para a difusão a

partir de um filme fino, como no presente trabalho, pode ser feito pelo método de Suzuoka através da expressão [13]:

$$\alpha D' \delta = 2 (D/t)^{1/2} (-\partial \ln c / -\partial x^{6/5})^{-5/3} (0.72\beta^{0.008})^{5/3} \quad (C)$$

onde o parâmetro β é definido por [13]:

$$\beta = [(0.72)^{-1} (-\partial \ln c / \partial x^{5/6})(Dt)^{3/5}]^{-1/0.592} \quad (D)$$

A equação (4) é válida para valores de β > 100 [13]. Para o cálculo do coeficiente de difusão em contornos de grão através da relação (C) foi utilizado o coeficiente de difusão em rede (D) medido neste trabalho nas mesmas condições experimentais.

A Fig. 5 mostra o perfil de difusão do ¹⁵⁸Gd no UO₂ policristalino, a 1703 °C, durante 5 h, em um gráfico de lnC versus X^{6/5}, que permite o cálculo do gradiente d(lnC)/dx^{6/5} utilizado na Equação C.

As condições experimentais utilizadas e os resultados obtidos para a difusão do gadolínio na rede e em contornos de grãos no UO₂ policristalino estão listados na Tabela I.

Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, o coeficiente de difusão em volume pode ser descrito pela seguinte equação de Arrhenius:

$$D \text{ (cm}^2/\text{s)} = 5,3 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{5,1(eV)}{kT}\right) \quad (E)$$

Nas mesmas condições experimentais, o produto D'δ, para a difusão em contornos de grão, pode ser descrito pela

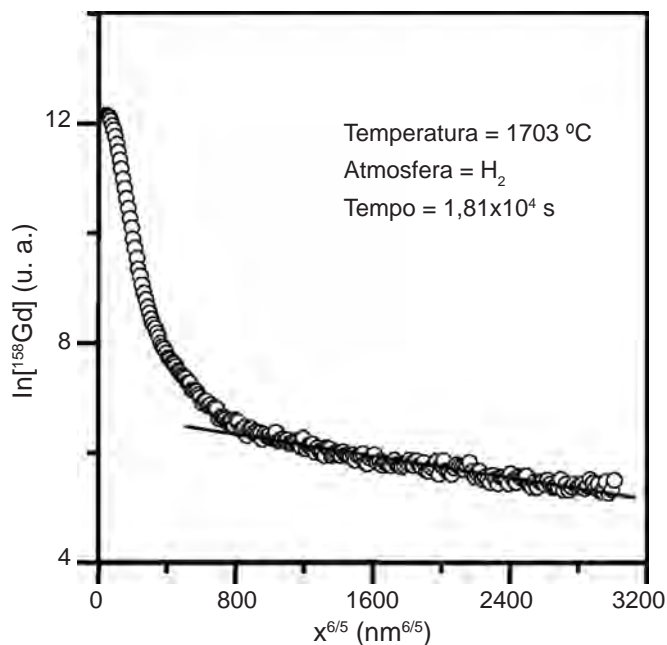


Figura 5: Curva do logaritmo da concentração de ¹⁵⁸Gd versus X^{6/5}.
 [Figure 5: Logarithm of the concentration of ¹⁵⁸Gd as a function of X^{6/5}.]

Tabela I - Condições experimentais e resultados obtidos para difusão em volume e em contornos de grãos no UO_2 policristalino.

[Table I - Experimental conditions and data for volume and grain boundary diffusion in polycrystalline UO_2 .]

T(°C)	t(s)	D(cm ² /s)	D' (cm ³ /s)	D'/D
1505	2,594x10 ⁵	2,03x10 ⁻¹⁷	1,12x10 ⁻¹³	5,50x10 ³
1553	1,514x10 ⁵	3,52x10 ⁻¹⁷	3,99x10 ⁻¹³	1,13x10 ⁴
1603	8,640x10 ⁴	1,51x10 ⁻¹⁶	1,92x10 ⁻¹²	1,27x10 ⁴
1653	4,320x10 ⁴	2,81x10 ⁻¹⁶	2,54x10 ⁻¹²	9,00x10 ³
1703	1,810x10 ⁴	4,56x10 ⁻¹⁶	7,70x10 ⁻¹²	1,69x10 ⁴

seguinte equação de Arrhenius:

$$D' \delta \text{ (cm}^3/\text{s)} = 1,1 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{6,3 \text{ (eV)}}{kT}\right) \quad (\text{F})$$

A energia de ativação para a difusão intergranular ($Q' = 6,3$ eV) é maior do que a obtida para a difusão em volume ($Q = 5,1$ eV). Teoricamente, a energia de ativação para a difusão em contornos de grão (Q') deveria ser menor do que aquela para a difusão em volume (Q). Entretanto, isso tem sido observado apenas para metais puros [13]. Para materiais não-metálicos, como os óxidos, têm sido medidos valores não só iguais a $Q > Q'$, mas também $Q' \geq Q$ [13, 14]. Portanto, o resultado obtido neste trabalho ($Q' > Q$) não é surpreendente devendo estar relacionada com a segregação do gadolínio nos contornos de grão do UO_2 .

No diagrama de Arrhenius da Fig. 6, são comparados os coeficientes de difusão em volume (D) e em contornos de grãos (D') para a difusão do Gd no UO_2 policristalino, determinados nas mesmas condições experimentais. Para realizar essa comparação considerou-se para δ , na Equação F, o valor usual de 1 nm [15].

A Fig. 6 mostra que a difusão do gadolínio nos contornos de grãos do UO_2 é cerca de 4 ordens de grandeza maior do que a difusão em volume, nas mesmas condições experimentais. Esse resultado está de acordo com estudo prévio da difusão do urânio no UO_2 [7], e mostra que os contornos de grão são vias rápidas para a difusão de cátions no UO_2 .

Os resultados obtidos neste trabalho são inéditos, portanto não há na literatura dados sobre a difusão do gadolínio no UO_2 , que possam ser utilizados para comparação com nossos resultados.

CONCLUSÕES

Pela primeira vez foram determinados os coeficientes de difusão em volume e em contornos de grão de pastilhas do combustível nuclear UO_2 . Essa determinação foi realizada mediante a utilização do isótopo estável ^{158}Gd e análise dos perfis de difusão por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Entre 1505 e 1703 °C, em atmosfera

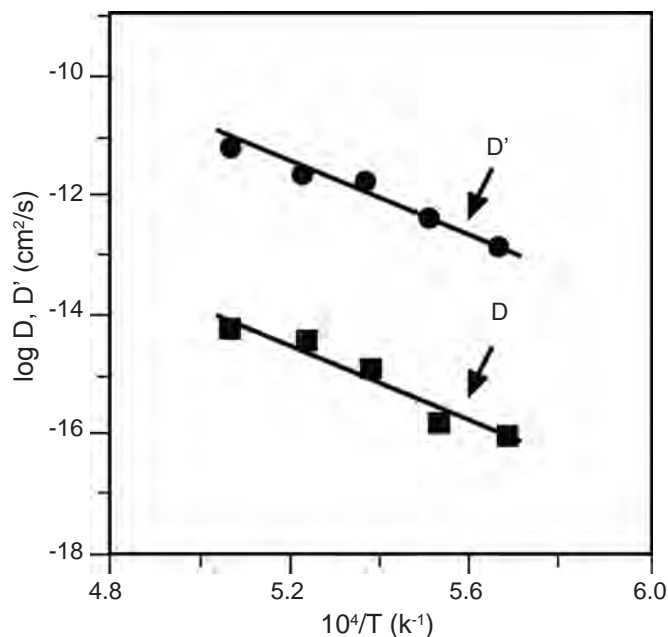


Figura 6: Diagrama de Arrhenius comparando D e D' para a difusão do Gd no UO_2 .

[Figure 6: Arrhenius plot of D and D' for the diffusion of Gd in UO_2 .]

de hidrogênio, o coeficiente de difusão em volume pode ser descrito pela seguinte equação de Arrhenius: $D \text{ (cm}^2/\text{s)} = 5,3 \times 10^{-3} \exp(-5,1 \text{ eV}/kT)$. Na mesma faixa de temperatura e na mesma atmosfera, o coeficiente de difusão em contornos de grãos pode ser descrito pela expressão:

$$D' \delta = (\text{cm}^3/\text{s}) = 1,1 \times 10^{-2} \exp(-6,3/kT)$$

Nossos resultados mostram que a difusão em contornos de grão é cerca de 4 ordens de grandeza maior do que a difusão em volume nas mesmas condições experimentais.

Para os diferentes isótopos do gadolínio utilizados nas experiências não foi observado efeito isotópico para a difusão do gadolínio no UO_2 .

Não há na literatura dados sobre a difusão do gadolínio no UO_2 para serem comparados com os presentes resultados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPEMIG pelos auxílios concedidos, e a Christian Dolin pela realização das análises SIMS.

REFERÊNCIAS

- [1] S. M. Ho, K. C. Radford, Nuclear Technology **73** (1986) 350-360.
- [2] R. Yuda, K. Une, J. Nuclear Mater. **178** (1991) 195-203.
- [3] T. B. Lindemer, A. L. Suttin, J. Am. Ceram. Soc. **71**, 7 (1988) 553-561.
- [4] G. Gündüz, I. Uslu, J. Nuclear Mater. **231**, 1-2 (1996) 113-120.
- [5] M. Durazzo, H. G. Riella, Advanced Powder Technology

II **189**, 1 (2001) 60-66.

[6] A. C. S. Sabioni, W. B. Ferraz, F. Millot, J. Nuclear Mater. **257**, (1998) 180-184.

[7] A. C. S. Sabioni, W. B. Ferraz, F. Millot, J. Nuclear Mater. **278**, (2000) 364-369.

[8] A. C. S. Sabioni, Medida de Coeficientes de Difusão a Partir de Curvas Concentração-Distância. In: Difusão em Materiais. Eds. J. Philibert, A. C. S. Sabioni, F. Dymont, Editora REM, (1996) 77-96.

[9] A. C. S. Sabioni, A. M. J. M. Daniel, W. A. A. Macedo, M. D. Martins, A. M. Huntz, F. Jomard, A. I. C. Persiano, Defect and Diffusion Forum **237-240** (2005) 277-281

[10] R. Foerthmann, G. Blass, J. Nuclear Mater. **47** (1973)

259-261.

[11] J. Philibert, Atoms Movements, Diffusion, and Mass Transport in Solids, Les Editions de Physique, Les Ulis, France (1991).

[12] L. G. Harrison, Trans. Faraday Soc. **57** (1961) 1191-1199.

[13] I. Kaur, W. Gust, Fundamentals of Grain Boundary and Interface Boundary Diffusion, Ziegler Press, Stuttgart, Alemanha (1988).

[13] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, F. Silva, Mater. Sci. Eng. A **392** (2005) 254-261.

[14] A. Atkinson, R. I. Taylor, Phil. Mag. A **43** (1981) 979. (Rec. 20/09/2005, Ac. 09/12/2005)