

DETR.PD-072/79

TITULO MODELO DE DENSIFICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL DE
AßMANN E STEHLE

NOTAS CORRELATAS

OBJETIVO

Analisar o modelo de densificação de Aßmann e Stehle.

LISTA DE DISTRIBUIÇÃO

RESUMO E CONCLUSÕES

SUPED * (1)
 ASPC.PD * (1)
 DETR.PD (2)
 DIAAC.PD ()
 DIECB.PD (1)
 DIFNU.PD ()
 DISCO.PD ()
 DITES.PD ()
 LABFRE.PD ()
 LABTEH.PD ()
 AUTOR(ES) (1)
 SEDOTE.PD (1)
 OUTROS
 DITCO.PD (1)

Neste trabalho são descritos os aspectos gerais do fenômeno da densificação e as bases teóricas do modelo de Aßmann e Stehle. É feita também uma comparação entre a previsão do modelo e resultados experimentais obtidos em um teste de pós-sinterização. O teste e o modelo demonstraram que o combustível de UO₂ com uma densa população de poros pequenos apresentará, a alta temperatura, um encolhimento inicial, que será progressivamente compensado com o aumento da queima.

* Apenas folha de rosto

ÍNDICE

1. Introdução	2/18
2. Teoria Geral da Densificação	3/18
Referência	12/18
Tabelas	13/18
Figuras	14/18



Nº. CÓPIAS 8

AUTOR (ES)	VISTO	DATA	APROVAÇÃO	VISTO	DATA
F.S. LAMEIRAS	<i>[Signature]</i>	23.07.80	CHEFE DO LAB. OU GRUPO		
			CHEFE DA DIVISÃO	<i>[Signature]</i>	23.07.80
			CHEFE DO DEPARTAMENTO	<i>[Signature]</i>	23.7.80

CLASSIFICAÇÃO

TAREFA: 11.21.03
21.01

MODELO DE DENSIFICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL
DE ABMANN E STEHLE

1. INTRODUÇÃO

A variação volumétrica das pastilhas combustíveis de UO_2 durante a operação no reator é, no modelo desenvolvido por Abmann e Stehle, devida à soma de duas componentes: a densificação e o inchamento da matriz do combustível, ou seja,

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^S + \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^D \quad (1)$$

A contribuição positiva deve-se ao inchamento (S-swelling) e a contribuição negativa à densificação (D-densification). A fig. 1 mostra, qualitativamente, a dependência com a queima destas duas componentes. A linha pontilhada (paralela a $(\Delta V/V_0)^S$) é uma assíntota ao comportamento do combustível à maiores queimas e intercepta o eixo das ordenadas à $-P_0$ (P_0 = porosidade inicial). Como indicado na figura, o inchamento apresenta uma simples dependência linear com a queima. Por outro lado, a densificação apresenta uma dependência complexa de:

1. queima;
2. temperatura;
3. densidade;
4. distribuição de porosidade;
5. tamanho de grão e
6. relação O/U

A tarefa do fabricante do combustível é obter a microestrutura mais estável possível, ou seja, aquela que apresente a menor e menos brusca variação volumétrica durante a operação no reator. Para tanto, torna-se necessária a determinação e compreensão da influência de cada um dos fatores acima.

2. TEORIA GERAL DA DENSIFICAÇÃO

Segundo o modelo de Aßmann e Stehle, a densificação se processa através da geração de uma concentração em excesso de lacunas nas proximidades dos poros e a migração destas lacunas, por meio de difusão, para os contornos de grão. Trata-se, portanto, de dois processos consecutivos, que podem ser ativados termicamente e/ou através de fragmentos de fissão. O processo mais lento controla a taxa de densificação.

2.1 Geração de Lacunas

A geração de lacunas dá-se através de dois processos:

1. térmico e
2. interação de fragmentos de fissão com poros.

Neste último processo deve se distinguir entre poros finos e grossos. Os poros finos ($\leq 0,1 \mu\text{m}$ de diâmetro) são totalmente "atomizados" por apenas uma interação com um fragmento de fissão, perdendo portanto sua individualidade. Apenas parte de um poro grosso ($\geq 0,1 \mu\text{m}$ de diâmetro) é "atomizada" por um fragmento de fissão e estes poros não perdem sua individualidade. A figura 2 mostra estes dois tipos de interação. No caso dos poros grossos a "atomização" pode se dar por:

1. quando da passagem de um fragmento de fissão através de um poro, parte do sólido é arrancada de uma face e depositada com alta concentração de lacunas na face oposta. Estas lacunas podem então migrar para os contornos de grão;

2. o campo de tensão termo-elástica em torno de um traço de fissão é aliviado para dentro do poro, convertendo parte do volume do poro em lacunas, que se distribuem por uma certa profundidade na matriz de UO_2 e não somente na superfície mais externa como no processo anterior. Novamente, estas lacunas geradas podem migrar para os contornos de grão.

O fato de poros finos perderem sua individualidade, quando interagem com fragmentos de fissão, faz com que sua contribuição para a densificação seja considerada através da porosidade fina média e não através do número de poros em cada classe de tamanho. Pode se deduzir, por causa do grande número de lacunas produzidas por um único evento des

te tipo e devido ao grande número de eventos, que a eliminação de poros finos seja bastante rápida e deste modo importante para a etapa inicial da densificação.

2.2 Regiões de Temperatura da Densificação

Como visto acima, a densificação processa-se por dois eventos consecutivos que podem ser ativados térmica ou atermicamente. Dependendo do tipo de ativação e do processo dominante, podem ser distinguidas quatro regiões de temperatura (veja tabela 1).

2.3 Tratamento da Densificação para o Caso de Poros Finos

Não é objetivo deste trabalho fazer uma abordagem detalhada da contribuição dos poros finos à densificação. O tratamento matemático é complexo e apenas soluções numéricas são possíveis. Soluções aproximadas podem ser obtidas para os seguintes casos:

1. temperatura moderadamente alta (região III), grãos pequenos e pequena porosidade inicial;
2. temperatura moderadamente alta (região III), grãos grandes e alta porosidade fina inicial;
3. temperatura moderadamente baixa (região II).

É importante observar que os poros finos são eliminados rapidamente e que um combustível com muitos poros finos será altamente instável, apresentando uma brusca diminuição de volume no início da operação no reator. Portanto, poros finos devem ser evitados, mas uma pequena fração estará sempre presente mesmo nos combustíveis bem sinterizados. Este é o primeiro caso citado acima. Neste caso, a geração de lacunas induzida pela fissão é o evento controlador da taxa e a variação relativa do volume $(\Delta V/V_0)^f$ devida à porosidade fina será dada por [1]:

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^f = -f^* \cdot p_0^f \left(1 - e^{-\eta^* \cdot \Omega_s \cdot Ft}\right)$$

onde

p_0^f = fração inicial de porosidade fina;

f^* (≤ 1) = fator que descreve a captura de parte das lacunas pelos poros grossos;

η^* = fração de lacunas por interação poro-fragmento de fissão que pode escapar dos poros finos;

Ω_s = volume de um traço de fissão;

F_t = queima em fissões/cm³

2.4

Tratamento da Densificação para o Caso de Poros Grossos

Assume-se que perto da superfície do poro seja mantido um equilíbrio entre:

1. geração térmica e atérmica de lacunas;
2. recombinação de lacunas com o poro
3. migração de lacunas da superfície do poro para o contorno do grão.

Para facilitar a solução, são feitas várias simplificações

1. um poro esférico está situado no centro de um grão também esférico;
2. apenas os contornos de grão são considerados sumidouros efetivos de lacunas;
3. considera-se que as lacunas sejam implantadas a uma certa distância na matriz do UO_2

A geração de lacunas por unidade de tempo é dada por:

$$Z^+ = \frac{8 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot v \cdot e^{-Q_s/kT}}{a^2 \cdot g} \cdot (1 - C_i) + \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \lambda \cdot F \cdot \omega}{3 \cdot \Omega} (C_s - C_i) \quad (3)$$

O primeiro termo refere-se à geração térmica de lacunas e o segundo à geração induzida pela irradiação. Os demais termos têm o

seguinte significado:

$4 \cdot \pi \cdot r^2 (a^2 / 2) =$ número de átomos na superfície;

$v =$ frequência de vibração;

$a =$ parâmetro de rede;

$r =$ raio do poro;

$g \cdot a =$ distância de implantação de lacunas na matriz de UO_2 ($g > 1$);

$Q_s = Q_f + Q_m$ - energia limiar;

$Q_f =$ energia de formação de lacunas;

$Q_m =$ energia de migração de lacunas;

$C_i =$ concentração de equilíbrio de lacunas próxima à superfície do poro, onde as lacunas induzidas pela fissão são geralmente implantadas;

$\lambda =$ comprimento do traço de fissão;

$F =$ taxa volumétrica de fissão;

$\frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \lambda \cdot F}{3} =$ número de encontros de um fragmento de fissão com poros por unidade de tempo;

$k =$ constante de Boltzmann

$\omega(C_s - C_i) =$ volume efetivo transformado em lacunas;

$C_s =$ concentração de saturação de lacunas no UO_2 ;

$\Omega =$ volume de uma lacuna.

O número de lacunas reabsorvidas pelo poro por unidade de tempo é dada por:

$$Z^- = \frac{8 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot v \cdot C_i \cdot c}{a^2 g} \cdot e^{-(Q_s - Q_f + \Delta\epsilon)/kT} \quad (4)$$

onde;

$\Delta\epsilon$ = ganho de energia superficial, dado por:

$$\Delta\epsilon = 2\gamma\Omega/r$$

γ = tensão superficial (pressão nula)

Na situação geométrica de poro e grão esféricos e poro no centro do grão, o número de lacunas migrando, por unidade de tempo, do poro com raio r para o contorno do grão (sumidouro) com raio R , é dado por:

$$Z_m = \frac{4 \cdot \pi (D_v^{th} + D_v^{irr}) \cdot (C_i - C_T) \cdot R \cdot r}{\Omega (R-r)} \quad (5)$$

onde;

D_v^{th} = coeficiente térmico de difusão de lacunas;

D_v^{irr} = coeficiente de difusão de lacunas induzido pela irradiação;

C_T = concentração térmica de lacunas junto ao contorno do grão;

A taxa de decréscimo do volume do poro é dada por:

$$\frac{dV}{dt} = -\Omega \cdot Z_m \quad (6)$$

Com $\frac{dV}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{dr}{dt}$ tem-se ainda que:

$$\frac{dr}{dt} = -(D_v^{th} + D_v^{irr}) \cdot (C_i - C_T) \cdot \frac{R}{r(R-r)} \quad (7)$$

Sob condições de equilíbrio:

$$Z_m = Z^+ - Z^- \quad (8)$$

Com as equações (3), (4), (5) e (7) elimina-se o termo $(C_i - C_T)$ e com

$$e^{-\Delta\varepsilon/kT} \approx 1 - \frac{2 \cdot \gamma \cdot \Omega}{r \cdot k \cdot T}$$

$$C_T = e^{-Q_f/kT}$$

$$D_v^{th} = a^2 \cdot v \cdot e^{-(Q_s - Q_f)/kT}$$

obtem-se:

$$\frac{dr}{dt} = -A \left(\frac{B+C}{D+A+E} \right) \quad (9)$$

onde

$$A = \frac{(D_v^{th} + D_v^{irr}) \cdot R}{r (R - r)}$$

$$B = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \Omega \cdot D'}{r \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{2 \cdot a \cdot g} \quad (D' = \text{coeficiente de auto-difusão do urânio})$$

$$C = \frac{\lambda \cdot \omega \cdot F}{3} \cdot (C_s - C_T)$$

$$D = D_v^{th} / 2 \cdot a \cdot g$$

$$E = \lambda \cdot \omega \cdot F / 3$$

A avaliação numérica da equação revela claramente as 4 regiões citadas anteriormente. A figura 3 mostra a taxa de encolhimento do poro (escala logarítmica) versus o inverso da temperatura. A tabela 2 mostra os valores usados neste cálculo.

2.5 Regiões I e II

Nas faixas de temperaturas

$$T \leq 450^{\circ}\text{C} \quad (\text{região I})$$

$$450^{\circ}\text{C} < T < 750^{\circ}\text{C} \quad (\text{região II})$$

os termos A, C e E dominam sobre B e D, e a equação (9) pode ser escrita como:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{-A \cdot C}{E} = - \left(D_v^{\text{th}} + D_v^{\text{irr}} \right) C_s \cdot \frac{1}{r} \quad (10)$$

onde C_T foi desprezado, pois $C_T \ll C_s$. A concentração $C_s = 0,002$ foi determinada por ajuste do modelo aos dados experimentais. É também suposto que $r \ll R$. O efeito puramente atômico abaixo de 450°C é determinado pelo coeficiente de difusão de lacunas induzido pela irradiação:

$$D_v^{\text{irr}} = \frac{8}{3\pi^2} D_v^{(M)} \cdot \zeta \cdot F \cdot \Omega_s \quad (11)$$

onde

$$D_v^{(M)} = \text{coeficiente de difusão de lacunas no } \text{UO}_2 \text{ fundido} = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg};$$

$$\zeta = \text{tempo de fusão do volume do traço de fissão} \approx 2 \times 10^{-11} \text{ seg};$$

$$\Omega_s = \text{volume fundido do traço de fissão} \approx 10^{-15} \text{ cm}^3$$

Com $F = 2 \times 10^{13}$ fissões/cm³.seg, D_v^{irr} é da ordem de 10^{-17} cm²/seg. Este valor é igual a D_v^{th} em torno de 450°C .

A integração da equação (10) e o somatório para todas as classes de poro i com raio inicial r_{oi} e porosidade inicial p_{oi}^c fornece:

$$\left(\frac{\Delta V}{V_o} \right)^c = - \sum_i p_{oi}^c \left\{ 1 - \left[1 - \frac{2(D_v^{\text{th}} + D_v^{\text{irr}})C_s \cdot t}{r_{oi}^2} \right]^{3/2} \right\} \quad (12)$$

onde $(\Delta V/V_0)^c$ é a variação relativa do volume, devido a densificação dos poros grossos ($C = \text{coarse}$).

O tempo para eliminação da classe de poro i com raio inicial r_{oi} é dado por:

$$t_{oi} = \frac{1}{2 \cdot (D_v^{th} + D_v^{irr}) C_s} \cdot r_{oi}^2 \quad (13)$$

2.6 Região III

Na faixa de temperatura $750^\circ\text{C} < T < 1300^\circ\text{C}$, os termos A , C e D da equação (9) predominam sobre os demais. Com $r \ll R$ e $C_T \ll C_s$ a equação se reduz a:

$$\frac{dr}{dt} = -A \left(\frac{C}{A + D} \right) = - \frac{\lambda \cdot F \cdot \omega \cdot C_s}{3 \cdot \beta} \quad (14)$$

onde,

$$\beta = 1 + \frac{r}{2ag}$$

Caso $\beta \approx 1$, obtém-se:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\lambda \cdot F \cdot \omega \cdot C_s}{3} \quad (15)$$

Para poros muito pequenos ($r < a.g$), a equação (15) mostra que a taxa de encolhimento é independente do tamanho do poro. Para poros maiores, entretanto, a equação (14) revela que a taxa de encolhimento torna-se menor. Este fato é consequência da recombinação de lacunas com o poro. De qualquer modo vê-se a geração atômica de lacunas controla o processo e a taxa de encolhimento é também atômica.

A integração da equação (15) para todas as classes de poro i fornece:

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^c = - \sum_i P_{oi}^c \left\{ 1 - \left(1 - \frac{\lambda \cdot \omega \cdot F \cdot C_s \cdot t}{3r_{oi}} \right)^3 \right\} \quad (16)$$

O tempo para o desaparecimento da classe de poros i é dado por:

$$t_{oi} = \frac{3}{\lambda \cdot \omega \cdot F \cdot C_s} r_{oi} \quad (r_{oi} < a.g) \quad (17)$$

2.7

Região IV

Na faixa de temperatura $T \geq 1300^\circ\text{C}$, dominam os termos B e D. Novamente, para $r \ll R$ e $D_v^{\text{th}} \gg D_v^{\text{irr}}$ (ou $F = 0$) a equação (9) pode ser simplificada para:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{-A \cdot B}{D} = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \Omega \cdot D' \cdot 1}{kT} \frac{1}{r^2} \quad (18)$$

A integração e o somatório para todas as classes de poro fornece:

$$\left(\frac{\Delta V}{V_o} \right)^c = - \sum_i p_{oi}^c \left[1 - \left(1 - \frac{6 \cdot \Omega \cdot \gamma \cdot D'(x) \cdot t}{k \cdot T \cdot r_{oi}^3} \right) \right] \quad (19)$$

O coeficiente $D'(x)$ é induzido no lugar de D' para levar em consideração a forte dependência do coeficiente de auto-difusão do urânio com a estequiometria no UO_{2+x}

O tempo para eliminação da classe de poros i é dado por:

$$t_{oi} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \Omega \cdot \gamma \cdot D'(x)} \cdot r_{oi}^3 \quad (20)$$

Pode-se ainda demonstrar que a densificação térmica pode ser representada pela equação:

$$\frac{\delta}{\delta t^2} \left(\frac{\Delta V}{V_o} \right) = - \frac{1}{t} \frac{\delta P_o}{\delta t} \quad (21)$$

Como por definição o lado direito desta equação é sempre negativo, a taxa de sinterização $\frac{d(\Delta V/V_o)}{dt}$ decresce monotonicamente com o tempo.

2.8

Exemplo de um Teste de Pós-Sinterização

A figura 4 é um exemplo de um teste de pós-sinterização. A distribuição de porosidade inicial e pós-sinterização foi determinada e ajustada segundo Saltykov. Como pode ser visto, os poros menores que 2 μm foram quase totalmente eliminados, o que concorda plenamente com a previsão do modelo.

Com o resultado deste teste deve-se esperar que em operação este combustível apresente um comportamento semelhante, com uma marcante eliminação dos poros menores. Como eles representam uma razoável parcela da porosidade total (cerca de 1,8% para poros < 2 μm), o combustível deve apresentar um encolhimento inicial. A figura 5 apresenta o cálculo do comportamento dimensional deste combustível em função da queima, que foi realizado conforme o modelo Assmann-Stehle para a região de temperatura III.

REFERÊNCIA

- [1] ASSMANN, H. & STEHLE, H. Thermal and In-reactor Densification UO_2 . Nuclear Engineering and Design England, 48 (1): 49 - 67, Jun, 1978.

TABELA 1: Regiões de temperatura para a densificação térmica e atérmica do UO_2 .

Região	Temperatura*	Geração de Lacunas**	Difusão de Lacunas**
I < 450 °C	baixa	atérmica	<u>atérmica</u>
II 450 - 750 °C	média	atérmica	<u>térmica</u>
III 750 - 1300 °C	alta	<u>atérmica</u>	térmica
IV ≥ 1300 °C	bem alta	<u>térmica</u>	térmica

* as temperaturas de transição entre as regiões dependem da taxa de fissão.

** o processo controlador está sublinhado.

TABELA 2: Dados de entrada do UO_2 para o modelo de densificação Assmann-Stehle [1].

$$D_v^{th} = 0,125 \exp(-53000/RT) \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

$$D' = 0,09 \exp(-106000/RT) \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

$$R = r_g + r_p \quad \begin{array}{l} r_g = \text{raio do grão} \\ r_p = \text{raio do poro} \end{array}$$

$$g = 100$$

$$\gamma = 6 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\Omega = 4,1 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$a = 5,47 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$D_v^{irr} = 10^{-30} \text{ F} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

$$r_g = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$r_p = 10^{-5} \text{ cm}$$

$$\lambda = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$F = 2 \times 10^{13} \text{ fissões} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{seg}^{-1}$$

$$\omega = 5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$$

$$C_s = 0,002$$

DETR. PD-073/79

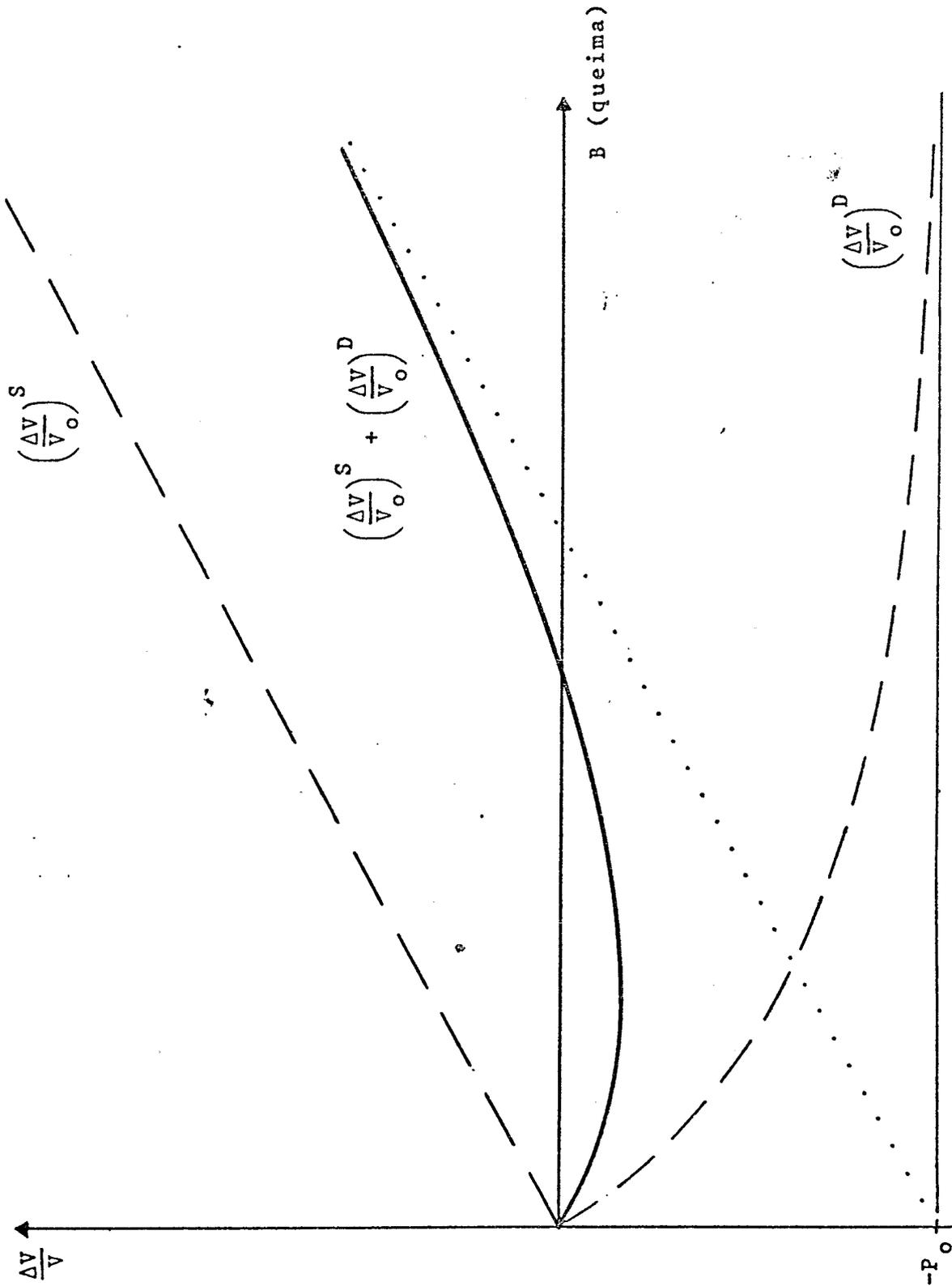
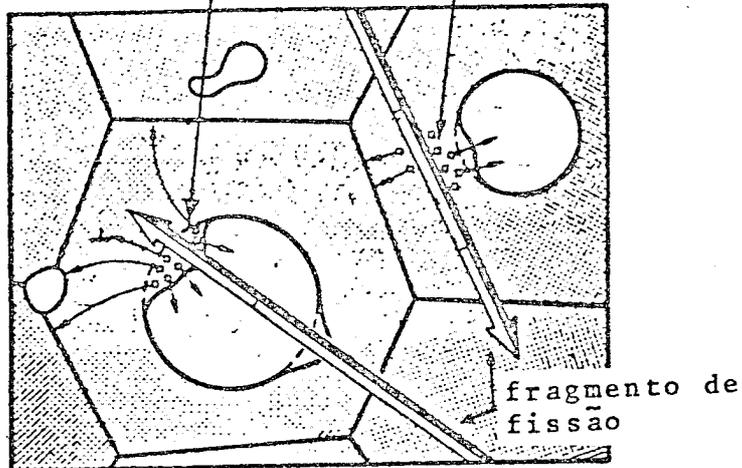
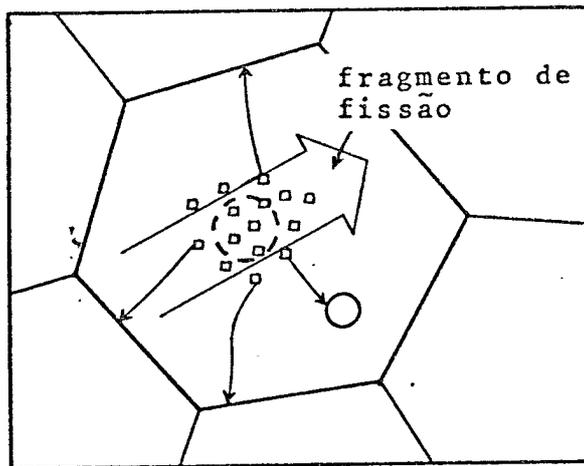


FIGURA 1: Representação esquemática da variação volumétrica do combustível em função da queima.

material depositado com alta concentração de lacunas
desordem causada por tensão térmica



(a)



(b)

FIGURA 2: Interação de fragmento de fissão com poros:

(a) Interação de fragmentos de fissão com poros grossos

(b) Interação de fragmento de fissão com poro fino.

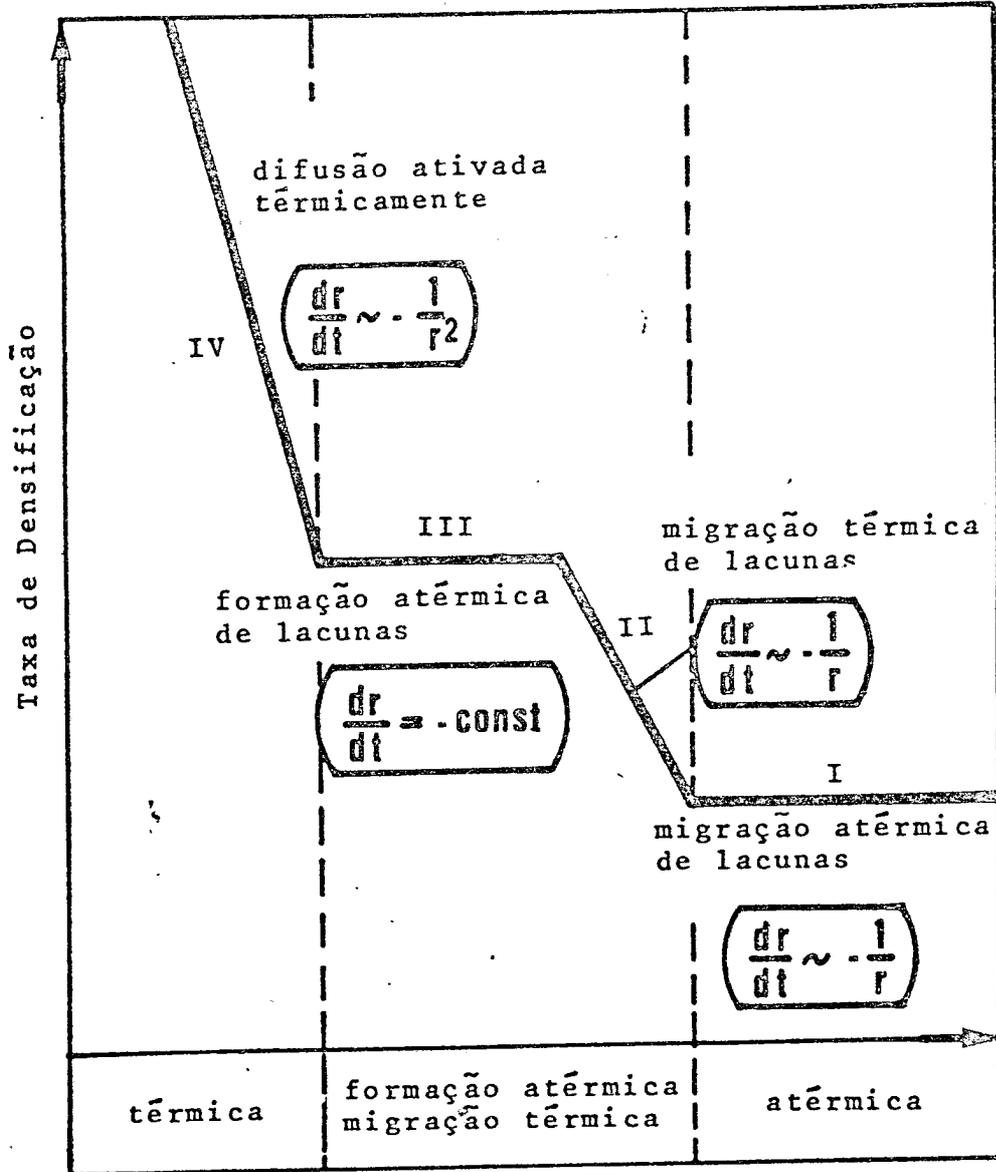


FIGURA 3: Taxa de encolhimento dos poros, evidenciando as 4 regiões de temperatura.

Teste de Pós-sinterização

- 1 - Distribuição inicial de porosidade.
- 2 - Distribuição de porosidade pós-sinterizada (10 horas, 1800 °C).
- 3 - Distribuição de porosidade pós-sinterizada conforme o modelo de Assmann-Stehle.

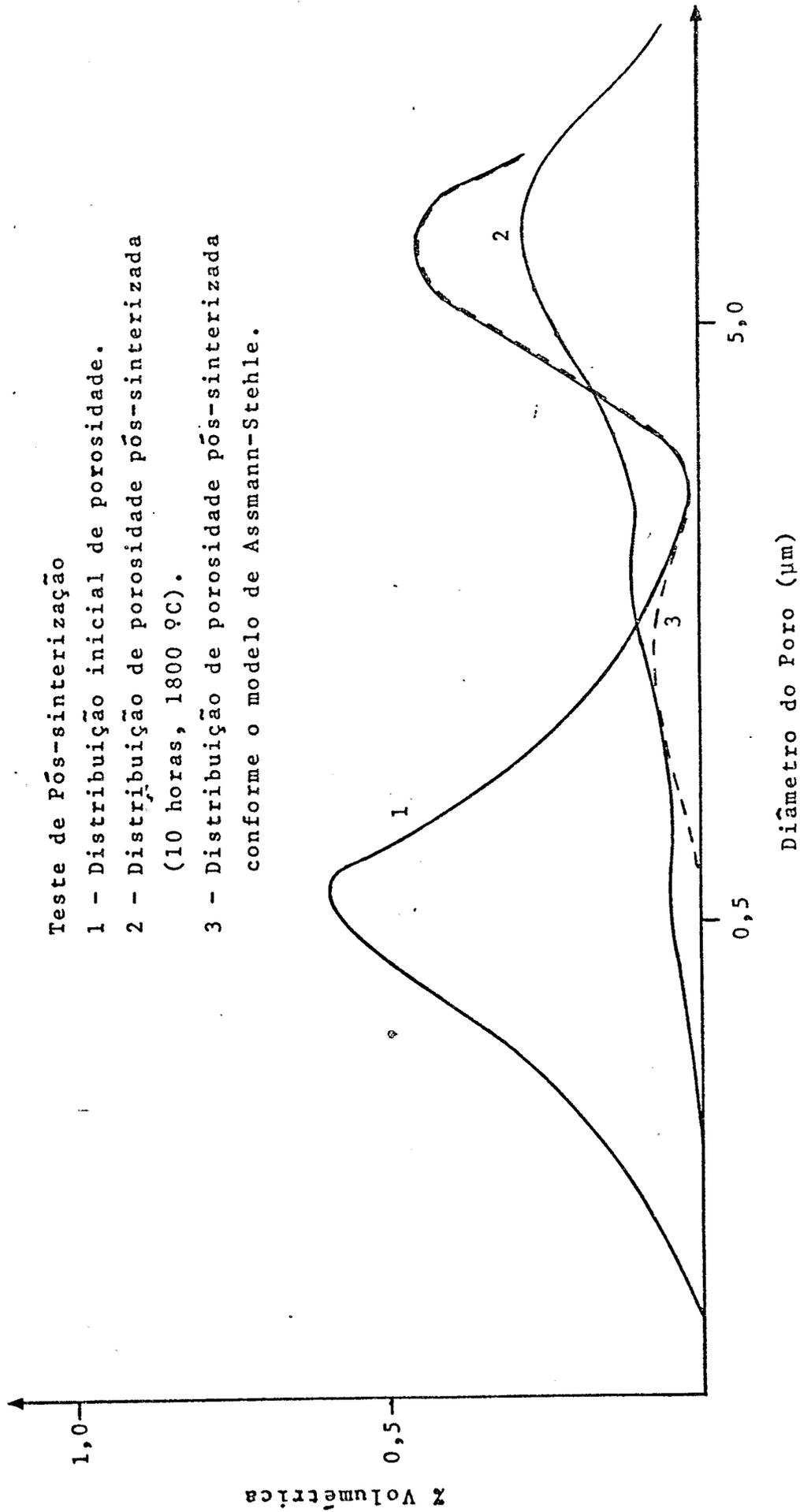


FIGURA 4: Distribuição de porosidade.

DETR.PD-073/79

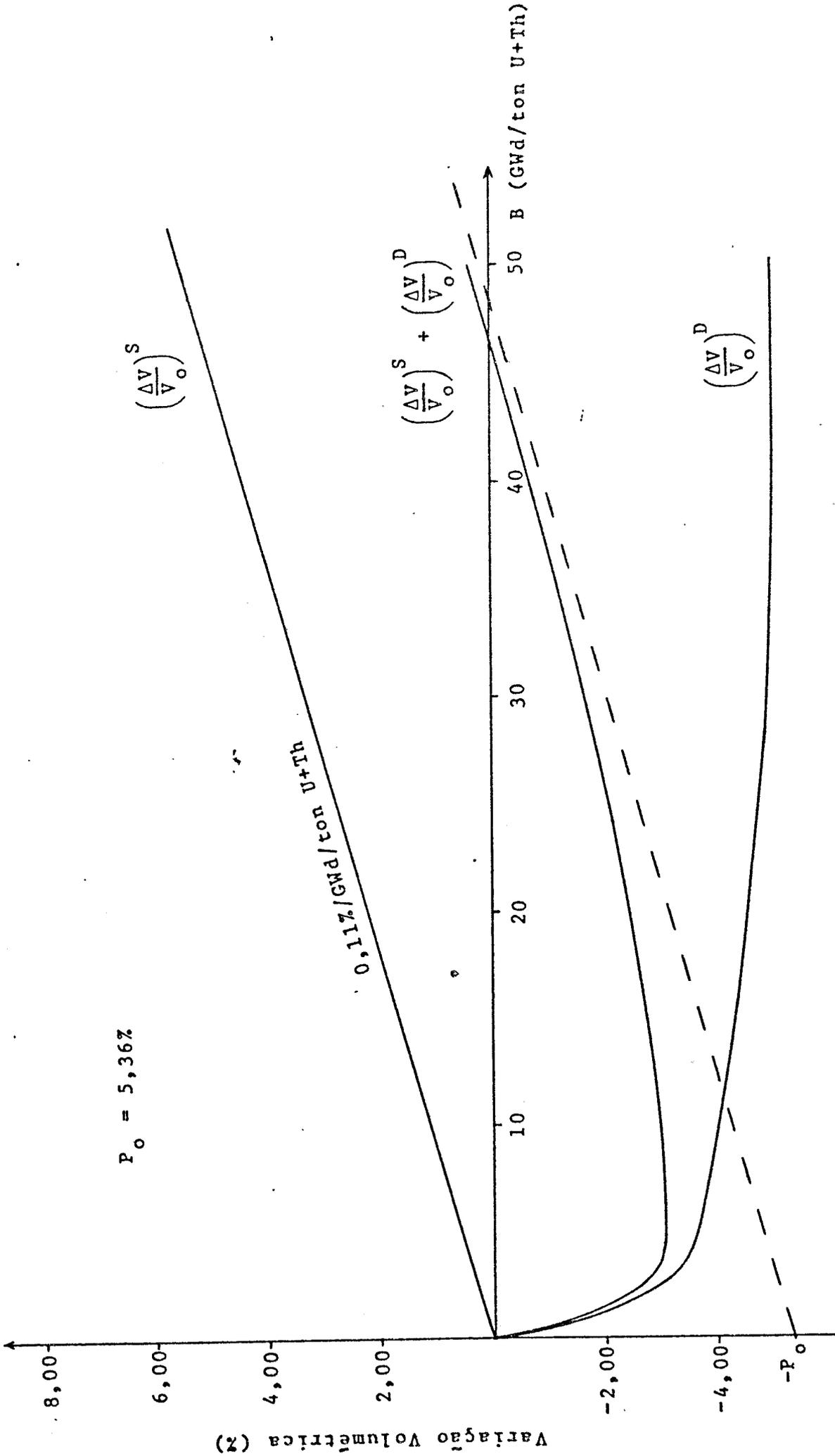


FIGURA 5: Variação volumétrica do combustível da figura 4 em função da queima (previsão teórica conforme Assmann-Stehle).