

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE S SOBRE VAINAS DE Zry-4

G. Leyva, R. Bordoni, N. Markiewicz, M.C. Geldstein,
A. Marajofsky, J. Celora, D. Vidal, L. Recalde, N. Giorgis

El método de producción de polvos de UO_2 nacional (vía elución-aminada) introduce azufre(S) como impureza.

Esta impureza no está debidamente considerada en la literatura respecto a sus efectos sobre el comportamiento de la barra combustible, por que en los métodos de producción de polvos de óxidos de uranio generalmente utilizados no aparece este elemento como contaminante.

Dado que se considera probable la utilización de este método para la producción de UO_2 a escala industrial en nuestro país, se hace necesario encarar un programa de estudio de la influencia del S sobre el comportamiento de la barra combustible, así como los perjuicios que éste podría ocasionar en la línea de producción de pastillas combustibles. Esto último se refiere a la posible contaminación o corrosión de los elementos utilizados durante la transformación del carbonato de amonio y uranilo (AUC) a pastilla de UO_2 .

El proceso de obtención de las pastillas combustibles consiste en sucesivos tratamientos térmicos en los que el S evoluciona en forma de productos gaseosos: la conversión de AUC a polvo de UO_2 , proceso de calcinación-reducción, y sinterización de los compactados de UO_2 . Se ha comprobado la eliminación de S en cada uno de esos procesos, tal como lo muestra la Tabla I, dando una menor concentración final en la pastilla.

En relación con el comportamiento de las barras combustibles las preguntas que deben ser contestadas son:

- ¿En qué forma permanece el S en la pastilla? ¿como gas en los poros (Sn , SO_2 ó SH_2) o cómo solución sólida?
- Durante la irradiación de EC, si hay evolución de S de la pastilla ¿bajo qué forma lo hace? ¿ S_2 , SO_2 , SH_2 o algún otro compuesto?
- El S que evoluciona de la pastilla ¿ataca a la vaina? ¿en qué forma y cómo afecta sus propiedades mecánicas?

Zawidzki, Hoare y Aplé (ref.1) afirman haber encontrado un efecto significativo del azufre en el crecimiento del tamaño del grano en las pastillas combustibles (hasta $200 \mu m$), el mismo no ha sido observado en las pastillas producidas con polvo de origen nacional.

Resulta de importancia considerar cuál es la interacción del S con la vaina, si el mismo es eliminado de la pastilla bajo irradiación.

La respuesta condicionaría eventuales modificaciones del proceso de producción de AUC (vía elución-aminada).

Se encaró un programa de simulación utilizando respectivamente S elemental, S mezclado con pastillas de $UO_{2.0}$ (pastillas sinterizadas) y S mez.

clado en pastillas en verde de UO_2 .13.

Se programaron los ensayos que muestra la Tabla II. Con el propósito de observar la tendencia del fenómeno, se decidió incrementar sensiblemente los contenidos de impureza respecto a los que realmente que dan en las pastillas.

EXPERIMENTAL

En tubos de vidrio Pyrex se introdujeron tubos de Zry-4 de 15 cm y de 1 cm de largo, destinados al ensayo de explosión los primeros y a análisis químico y metalográfico los segundos. Se colocaron además distintas concentraciones de S elemental acompañado en algunos casos por pastillas sinterizadas de UO_2 (estequeometría: 2.0) o incluido en pastillas en verde (estequeometría: 2.13).

Los tubos de vidrio sellados al vacío fueron sometidos a recocidos a $400^\circ C$ durante 5 y 8 días.

Las muestras así obtenidas fueron sometidas a los siguientes ensayos: determinación química de S en Zry-4 (División Química Analítica), análisis mediante microscopio electrónico de barrido y microsonda electrónica (División Técnicas Aplicadas).

RESULTADOS Y DISCUSION

I) Evaluación de los resultados arrojados por el ataque de S elemental sobre Zry-4 sin presencia de UO_2 .

En las Figs. 1 y 2 se puede observar el estado superficial de un tubo de Zry-4 sin pulir a distintos aumentos y en las Figs. 3,4,5 y 6 el estado de esa superficie tratada con distintas concentraciones de S elemental. Se observa la nucleación de una nueva fase sobre la superficie, la extensión de esta fase depende de la concentración de S (aumenta con la concentración de S). Se observa además en la Fig. 7 que esta nueva fase es incoherente y que conduce a la pérdida del material al desprenderse (Fig. 8).

El análisis químico confirma que la nueva fase es un sulfuro, en la Tabla III se observan las concentraciones encontradas en ppm de S sobre Zry-4. La secuencia de valores evidencia que se llega a una estabilización en la masa de sulfuro formado, esto implicaría que el fenómeno estaría gobernado por la presión de vapor de S.

El análisis de O_2 muestra que la concentración no se ha incrementado sensiblemente en los tubos tratados, ello implica la ausencia de oxidación durante el proceso.

La imagen "X" de S obtenida por microsonda electrónica confirma que el compuesto formado entre el S y el Zry-4 es superficial (Fig. 9).

Los ensayos de explosión (ref. 2) realizados sobre estas probetas

(distinta concentración de S y 5 días de tratamiento térmico) se muestran también en la Tabla III.

Uno de los parámetros más representativo para tener en cuenta en este ensayo es la deformación circunferencial simétrica (δ_{cs}) a 30 mm del borde de la fractura, que es el parámetro especificado en las normas de control de recepción de tubos para la fabricación de elementos combustibles ($\delta_{cs} \geq 2.5$). Este parámetro permite evaluar el comportamiento mecánico de las vainas.

Puede verse que en todos los casos el δ_{cs} obtenido es mayor o igual que el especificado $\delta_{cs} \geq 2.50$. Los resultados obtenidos en los tiempos ensayados muestran que la presencia de S elemental no produciría efectos negativos en el comportamiento mecánico de la vaina.

II. Evaluación de los resultados obtenidos sobre probetas tratadas con S elemental y óxido de uranio de distinta estequiometría.

De estos ensayos sólo se evaluaron los resultados del test de explosión, estos se muestran en la Tabla IV.

Dos puntos llaman la atención en las probetas ensayadas con $UO_{2,13}$:

- Las probetas conteniendo la menor concentración de S se fracturan a nivel del cuello al ser abocardadas para realizarles el test de explosión.
- Se observa que la dispersión en los valores de δ_{cs} es mayor que en el caso anterior. Sin embargo la tensión final de ruptura σ para cada una de las muestras está dentro del valor promedio encontrados para 29 ensayos de recepción de tubos para la fabricación de EC- σ_R : 45.32 kg/mm² (S = 0.57).

CONCLUSIONES

Los resultados actuales muestran que:

- El ataque de S a 400°C provoca la nucleación de una nueva fase (sulfuro) en forma de capas incoherentes.

La constancia de la cantidad de sulfuro encontrado por método químico para altas concentraciones de S indicaría que el proceso de sulfuración depende de la presión parcial de S.

- Los ensayos realizados con pastillas en verde de $UO_{2,13}$ muestran anomalías en relación con las muestras realizadas con S sólo, ellas se manifiestan como fragilización del material para la concentración más baja de S y mayor dispersión en los resultados de δ_{cs} . Debe hacerse notar que las pastillas en verde utilizadas poseen humedad en exceso en relación a lo especificado para la barra combustible, este nuevo elemento puede provocar efectos nocivos si tenemos en cuenta que además en este caso existe una mayor presión parcial de oxígeno.

Es necesario hacer notar que aún la más baja de las concentraciones de S utilizadas es mayor que el contenido que permanece en las pastillas de UO_2 , aún partiendo de un precursor con alto contenido de $SO_4^{=}$ y suponiendo que todo el S remanente pudiese llegar a la vaina.

REFERENCIAS

- 1) T.W. Zawidzki, M.R. Hoare, P.S. Aplé. Sulphur impurities as a cause of discontinuous grain growth in ceramic UO_2 .
- 2) R.A. Bordoni, J.A. Casario, J.M. Falcone, M.A. Giorgis, H. Sapia. Desarrollo de equipos de explosión y creep por presión interna para tubos: determinación de ductilidad biaxial y resistencia al creep biaxial.

TABLA I. Contenido de S en polvos de AUC, UO_2 y pastillas de UO_2 (Expresado en ppm de $SO_4^{=}$ en UO_2).

polvo AUC	$SO_4^{=}$ (ppm)	polvo UO_2	$SO_4^{=}$ (ppm)	pastillas $SO_4^{=}$ (ppm)
IDP14	735	IDLR54	250	60
IDP431	490	IDLR24	310	20-30
AUC Mezcla				
SL 3	8840	IDLR28	465	30-40
SL 7	3800			
SL 8,9,10				

TABLA II. Programa de Trabajo

Trat. térmico a 400°C + ensayo de explosión	S			S+ UO_{2+x} (past. verde)		S+ $UO_{2.0}$ (past. sinteriz.)	
	$SO_4^{=}$ (ppm en UO_2)	S (mg/cm ³)	Tiempo (días)	S (mg/cm ³)	Tiempo (días)	S (mg/cm ³)	Tiempo (días)
50	0.15	5	0.15	8	18	8	
600	2	25	2	25		25	
2800	9	60	9	60		60	
5300	18		19				

Ensayo de creep a 400°C	σ (MPa) Aplicada	Materiales dentro de la vaina a ensayar
	450	UO_{2+x}
340	UO_{2+x} + S (18 mg/cm ³)	
280	$UO_{2.0}$ + S (18 mg/cm ³)	
200		

TABLA III. Ensayo 1° simulación con S

S ppm en UO ₂	conc. S (mg/cm ³)	Tiempo de recocido	δ_{cs} % a 30mm	σ_R (kg/mm ²)	conc. S ⁼ (ppm en Zry-4)	conc. O (ppm en Zry-4)
0	0	5	2.54	43.90	14	1654 ± 40
50	0.15	5	2.50	43.28	>800	1870 ± 79
600	2	5	2.81	43.59	2300	1532 ± 53
2800	9	5	2.71	43.67	2550	1770 ± 82
5300	18	5	2.92	43.36	2450	1757 ± 83

$$\bar{\delta}_{cs} \% : 2.70 \quad (S = 0.18)$$

TABLA IV. Ensayo 1° de simulación con S y UO₂

ppm SO ₄ ⁼ en UO ₂	conc. S mg/cm ³	tipo de pastilla de UO ₂	tiempo de recocido a 400°C	δ_{cs} % a 30mm	σ_R kg/mm ²
0	0	verde	8	2.58	45.08
50	0.15	"	8	-	-
600	2	"	8	1.98-4.13	45.39-44.98
2800	9	"	8	3.13-3.76	44.68-44.98
5300	18	"	8	2.55-2.12- 2.96	45.08-45.49 44.68
5300	18	sinterizada	8	2.37-3.90	44.98-44.78

$$\bar{\delta}_{cs} \% : 2.95 \quad (S = 0.76)$$

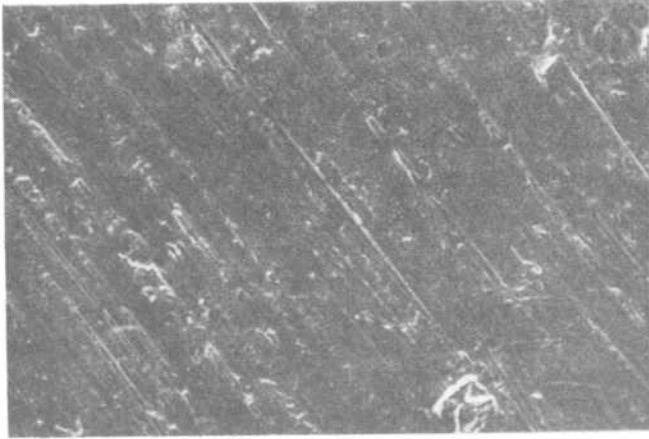


FIG. 1. Tubo Zry-4 superficie externa longitudinal X217.

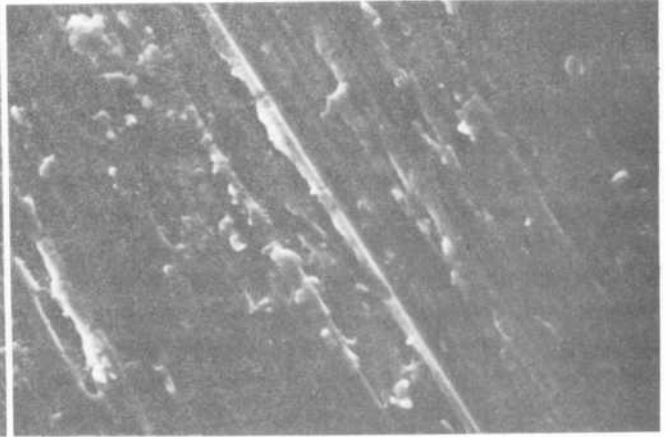


FIG. 2. Tubo Zry-4 superficie externa longitudinal X867.

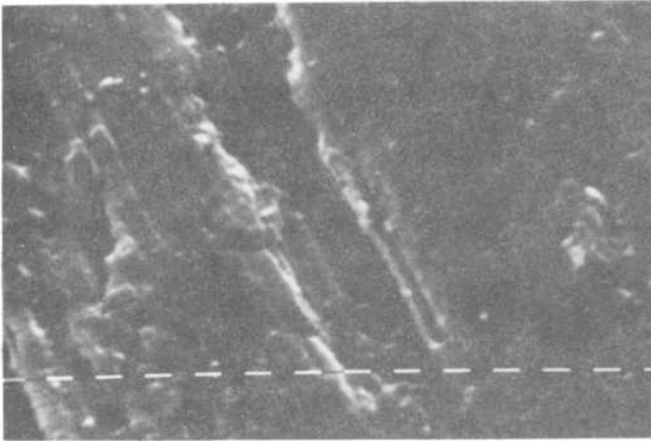


FIG. 3. Tubo Zry-4 superficie externa longitudinal (conc. $SO_4^{=}$ 50 ppm = S 0.15 mg/cm³). X3734

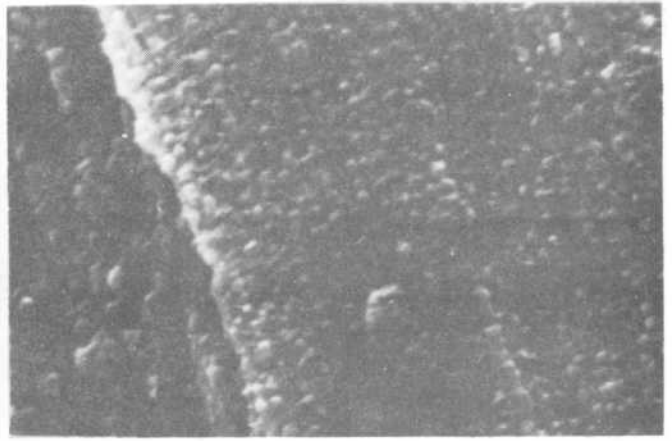


FIG. 4. Tubo Zry-4 superficie externa longitudinal (conc. $SO_4^{=}$ 600 ppm = S 2 mg/cm³) X3734

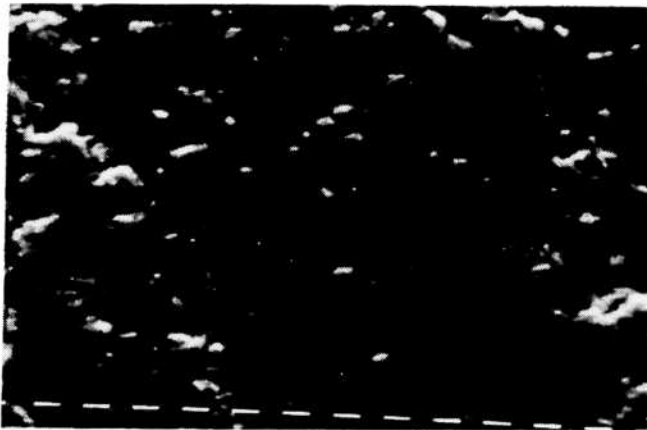


FIG. 5. Tubo Zry-4 superficie externa longitudinal (conc. $SO_4^{=}$ 2800 ppm = S 9 mg/cm³). X3734

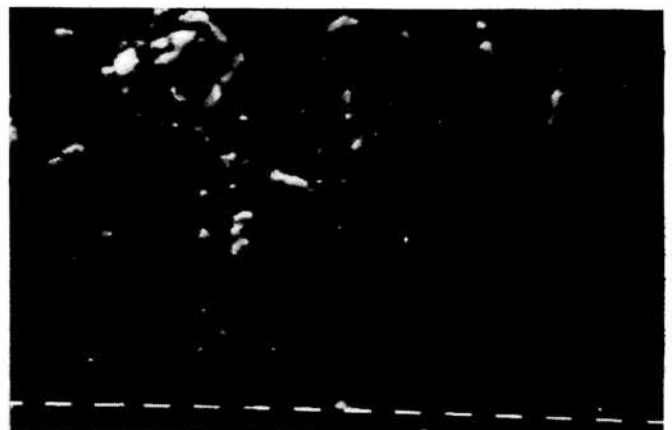


FIG. 6. Tubo Zry-4 superficie externa longitudinal (conc. $SO_4^{=}$ 5300 ppm = S 18 mg/cm³) X3734

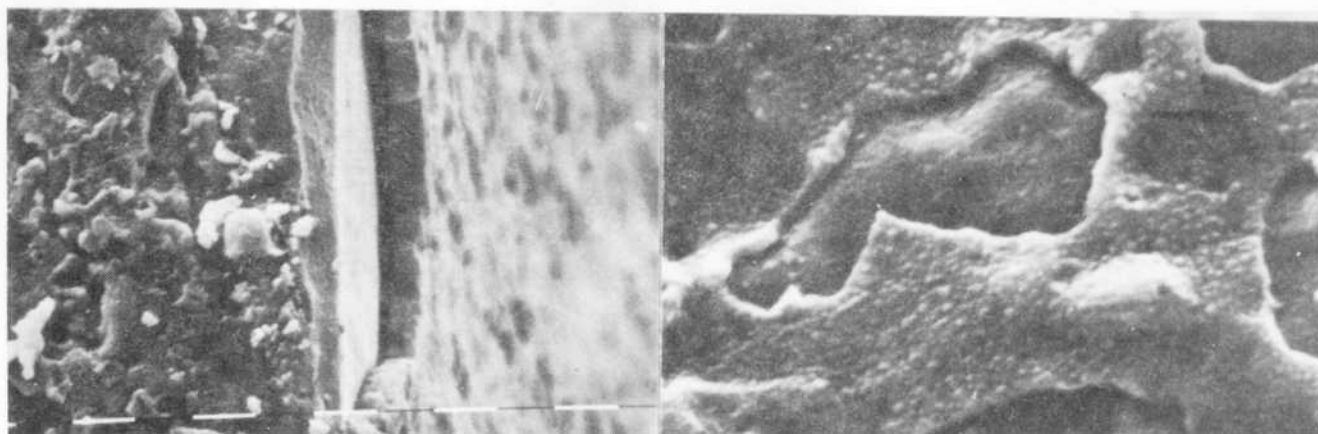


FIG. 7. Tubo Zry-4 superficie externa
sección transversal
(conc. $SO_4 = 600 \text{ ppm} = S \text{ } 2 \text{ mg/cm}^3$).
X933

FIG. 8. Tubo Zry-4 superficie externa
sección longitudinal
(conc. $SO_4 = 50 \text{ ppm} = S \text{ } 0.15 \text{ mg/cm}^3$).
X3734

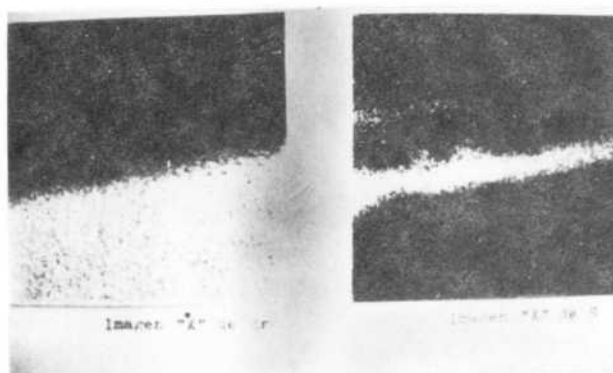


FIG. 9. Imágenes "X" de Zr y S
obtenidas por microsonda
electrónica.