

ESTUDIO DE LA SINTERIZACION DE POLVOS DE U3O8
OBTENIDOS A PARTIR DE AUC

Por

Claudio Ariel Danón

Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas*
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Febrero de 1990

*Informe final de la asignatura Trabajos de Seminario de Física

TEMA: SINTERIZACION DE POLVOS DE U3O8
OBTENIDOS A PARTIR DE AUC

ALUMNO: CLAUDIO ARIEL DANON

LUGAR DE TRABAJO: GERENCIA DESAROLLO, PROYECTO
ELEMENTOS COMBUSTIBLES AVANZADOS,
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECTOR DEL TRABAJO: LIC. ADOLFO MARAJOFSKY

FECHA DE INICIACION: MAYO DE 1988

FECHA DE FINALIZACION: ENERO DE 1990

INFORME FINAL APROBADO POR:

Director de Trabajo

Profesor de Seminario

AGRADECIMIENTOS

Al Lic. Adolfo Marajofsky, Director de este trabajo, por el permanente apoyo brindado durante la realización del mismo.

A todo el personal del Proyecto Elementos Combustibles Avanzados, por su estrecha colaboración; muy especialmente a los Sres. José Salvati y Jorge Altamirano, de la Planta Piloto de Núcleos Cerámicos; al Sr. Ricardo Bruno, del Laboratorio de Caracterización y a la Lic. Lidia Pérez de Perel, del mismo laboratorio.

A los Sres. Hugo Cárdenas, Daniel Matiuzzi y Juan Carlos Farao por su valiosa ayuda en tareas de computación.

A la División Microscopía Electrónica del C.A.C., por el eficaz servicio prestado.

A la Srta. Marcela Miyagusuku, por su labor en el M.E.B. del Departamento Química de Reactores.

A mis ex-compañeros de la Planta de Producción de Polvos de U308; a Alejandro, Juan, Carlos, Graciela, y todo Jujuy, por su constante amistad.

INDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	2
CAPITULO I: ASPECTOS TEORICOS DEL PROBLEMA	
I.1.) El proceso de sinterización.....	5
I.2.) Termodinámica de superficies.....	7
I.3.) Cinética del proceso de sinterización...12	
I.3.1.) La primera etapa.....	14
I.3.2.) La segunda etapa.....	18
I.3.3.) La tercera etapa.....	21
I.4.) Crecimiento de grano.....	24
I.5.) Extensión a sistemas reales.....	27
I.6.) El sistema Uranio-Oxígeno.....	34
I.6.1.) El AUC como precursor del U3O8.....	36
CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL DEL TRABAJO	
II.1) Experiencias de calcinación	
II.1.1.) Hornos y sistemas de regulación de la temperatura.....	39
II.1.1.i.) Los sistemas de regulación de la temperatura.....	42
II.1.2.) Ejecución de los recocidos. Precursores utilizados.....	45

II.1.3.)	Temperaturas y tiempos de residencia experimentados.....	48
II.2.)	Caracterización de los polvos obtenidos	
II.2.1.)	Observación morfológica.....	48
II.2.2.)	Distribución de tamaño de poros.....	49
II.2.3.)	Distribución de tamaño de partícula..	49
II.2.4.)	Medición de área específica.....	50

CAPITULO III: RESULTADOS

III.1.)	Observación morfológica	
III.1.1.)	U308 ex-AUC.....	52
III.1.2.)	U308 ex-ADU.....	68
III.1.3.)	U02 y U02+x ex-AUC.....	69
III.2.)	Densidad aparente.....	73
III.3.)	Distribución de tamaño de partícula...	73
III.4.)	Distribución de tamaño de poro.....	77
III.5.)	Area específica.....	81

CAPITULO IV: DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

IV.1.)	Introducción.....	84
IV.1.1.)	Observación preliminar: efecto del tiempo.....	86
IV.2.)	Etapas en el desarrollo de la microestructura del U308 ex-AUC.....	87
IV.2.1.1.)	Mecanismo de crecimiento de	

micropartícula.....	88
IV.3.) Etapas en el desarrollo de la microestructura del U308 ex-ADU.....	92
IV.4.) Desarrollo de la microestructura en UO ₂ y UO _{2+x} ex-AUC.....	94
IV.5.) CONCLUSIONES.....	96
APENDICE: USO DE UN SEDIGRAFO PARA ESTIMAR EL TAMANØ MEDIO DE UNA DISTRIBUCION.....	100
BIBLIOGRAFIA.....	104

RESUMEN

Se estudió el proceso de sinterización en polvos de U3O8 obtenidos por descomposición de AUC y ADU en atmósfera de aire. Para ello se calcinaron muestras de estas sales a distintas temperaturas y tiempos de residencia, caracterizándose los materiales obtenidos por medio de diversas técnicas.

El interés del trabajo es doble: en primer lugar constituye una aproximación a algunos problemas planteados en la teoría de sinterización y, adicionalmente, posee una motivación tecnológica relacionada con la fabricación de polvos de U3O8 destinados a la producción de elementos combustibles para reactores de investigación.

La literatura existente referida al primer aspecto es abundante (1), (2), (3), como también la relativa particularmente a otro óxido de uranio, el UO2 (4), (5). Sin embargo, hay escasos antecedentes sobre el óxido estudiado en este caso, (6), (7), (8).

Asimismo, el tratamiento teórico de la evolución del tipo de microestructura encontrado es dificultoso.

En su faz experimental el trabajo requirió la puesta a punto de sistemas vinculados con la obtención y control de altas temperaturas: hornos, controladores, etc; como también la familiarización con procedimientos de caracterización de polvos.

INTRODUCCION

La producción de polvos de U3O8 tipo Y-12 se realiza actualmente en la C.N.E.A. a partir de la precipitación de ADU en soluciones acuosas de F2 (UO2)2. El polvo producido es calcinado a 800 °C, molido y tamizado, para ser sinterizado a 1400 °C. En esta segunda etapa adquiere la densidad requerida por especificación (>8 g/cm3). Una nueva etapa de molienda y tamizado conduce al tamaño de partícula final, también requerido por especificación (entre 44 y 88 micrones). Los polvos así producidos son empleados en la fabricación de elementos combustibles tipo placa, para reactores de investigación.

La precipitación de partículas de tamaño adecuado ahorraría considerable tiempo de producción y homogeneizaría la calidad del polvo obtenido, reduciendo también el scrap, si se obtienen los agregados requeridos tras la etapa de 800°C en forma directa.

El AUC (uranil tricarbonato de amonio) posee la propiedad de precipitar en partículas de tamaño mayor de 30 μ cuando es utilizado industrialmente para obtener polvo sinterizable de UO2; también se han obtenido en CNEA partículas de hasta 200 μ .

Desde el punto de vista tecnológico, el interés de es-

te trabajo radica en determinar si es factible alcanzar densidades satisfactorias en polvos de U3O8 obtenidos por descomposición de AUC, en los tamaños especificados.

Al mismo tiempo, un estudio general sobre la evolución de la microestructura de estos polvos en el rango de temperaturas investigado (entre 600 y 1500 °C) aporta al conocimiento de los materiales porosos.

En el Capítulo I se presentan los fundamentos de la teoría de sinterización, añadiéndose a ellos aspectos relativos a cuerpos muy porosos. Se describe brevemente el sistema U-O y además se resumen los tópicos atinentes a la etapa de descomposición.

El Capítulo II se refiere a la faz experimental del trabajo, destacándose en ella la puesta a punto y operación de algunos equipos, como también procedimientos de caracterización.

Los resultados obtenidos se encuentran desarrollados en el Capítulo III, realizándose la discusión correspondiente en el Capítulo IV, en donde se derivan algunas conclusiones. Las mismas pueden sintetizarse en las siguientes observaciones:

a) en el caso del U3O8 ex-AUC

* No se verificó contracción macroscópica de las partículas consideradas como un todo; en lugar de ello, se

observaron fenómenos de densificación local y crecimiento de los tamaños de poro grande a expensas de los pequeños.

* Si bien a temperaturas mayores de 1350 °C las densidades alcanzadas fueron satisfactorias no se consiguió que las partículas conservaran su integridad (forma primitiva).

* Sólo se logró estimar la densidad aparente de las partículas de U3O8 por medio de un procedimiento basado en análisis metalográfico.

b) en el caso del U3O8 ex-ADU

* Se observó la densificación de las partículas sometidas a tratamiento térmico, con considerable eliminación de la porosidad.

Como corolario de a) y b), se puso de manifiesto la importancia de los factores geométricos (empaquetadura de micropartículas, forma y tamaño de la porosidad inicial) y dinámicos, (UO₂, UO_{2+x}), en el proceso de sinterización. En consecuencia, se realiza una discusión sobre los alcances de los modelos clásicos para ese proceso.

CAPITULO I: ASPECTOS TEORICOS DEL PROBLEMA

I.1.) EL PROCESO DE SINTERIZACION.

Se entiende por sinterización el tratamiento térmico de un sistema de partículas individuales o de un cuerpo poroso, con o sin aplicación de presión externa, en el cual algunas o todas las propiedades del sistema son cambiadas, con reducción de su energía libre, en la dirección de aquellas del sistema libre de porosidad.

En el caso de un compacto llevado a una temperatura de entre $1/2$ y $3/4$ de su punto de fusión durante un lapso de tiempo conveniente el proceso tiene por resultado, usualmente, la contracción de la pieza, la pérdida de la identidad de las partículas constitutivas y la eliminación de gran parte del volumen de poros, esto es, espacios vacíos en el arreglo inicial de partículas.

El estado estable para un sistema a temperaturas inferiores al punto de fusión de un dado material es, de acuerdo con consideraciones termodinámicas, el monocristal con sus defectos de equilibrio. A temperatura de cero absoluto este estado es el cristal único, no distorsionado. A temperaturas finitas y, especialmente, a temperaturas de sinterización las vacancias térmicas y las dislocaciones constituyen de-

fectos ineludibles en la red.

Obviamente, el número de defectos en equilibrio aumenta con la temperatura.

Un compacto de polvo alberga un exceso de energía libre en la forma de energía de superficie de todas las interfaces, con la atmósfera y entre los granos individuales, y un exceso de energía de la red cristalina. Este último aparece por la existencia de un exceso de vacancias y dislocaciones, conjuntamente con tensiones internas. El exceso de energía libre $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ se compone de la entalpía ΔH , esto es, el calor equivalente de reacción para producir todos los defectos, y la entropía ΔS correspondiente al estado de no equilibrio (las contribuciones al cambio en la entropía por la introducción de defectos son dos: primeramente la entropía térmica cambia como resultado del cambio en la frecuencia de los osciladores atómicos vecinos al defecto introducido, y además hay un término de entropía configuracional asociado con el número de maneras de seleccionar los sitios en que son introducidos).

Un monocristal con solo defectos puntuales y energía superficial mínima tiene el valor más bajo posible de energía. La diferencia en energía libre entre este estado ideal y el estado real de un material particular provee la fuerza necesaria para desarrollar el proceso de sinterización.

Si el objeto del proceso es o no el alcance del monocristal es una cuestión sin significado práctico, porque un compacto sinterizado siempre permanece policristalino bajo las condiciones normales de trabajo.

I.2.) TERMODINAMICA DE SUPERFICIES

Dos fases en equilibrio están siempre separadas por una superficie cuya existencia produce numerosos efectos. Estos efectos son normalmente desechados cuando los fenómenos considerados involucran todo el volumen de las fases en estudio; pero cuando las mismas están muy finamente divididas (como en el caso de un material en forma pulverulenta), la superficie se torna muy grande y los fenómenos superficiales pueden devenir preponderantes.

Podemos definir la tensión superficial por la ecuación

$$dW = \gamma dA \quad (1)$$

en la cual dW es el trabajo reversible necesario para incrementar la superficie en dA . Si dos fases están en equilibrio y si no hay cambio de volumen, el incremento de energía interna será

$$dE = TdS + \mu dN + \gamma dA \quad (2)$$

donde S es la entropía, μ el potencial químico y N el número de moléculas del sistema. La ecuación (1) juega el mismo rol que $dW = -pdV$ en las ecuaciones de la termodinámica.

La condición de equilibrio cuando se tiene en cuenta la existencia de superficies (las presiones de las dos fases no pueden ser iguales) se escribirá:

$$T_1 = T_2, \mu_1 = \mu_2, p_1 \neq p_2 \quad (3)$$

Introduciendo ahora la energía libre o potencial termodinámico de Gibbs

$$dF = -SdT - pdV - Nd\mu + \gamma dA \quad (4)$$

podemos definir que el sistema se encuentra en equilibrio cuando el mismo alcanza un mínimo. Si suponemos V, T, constantes, el potencial de Gibbs se reduce a

$$dF = \gamma dA \quad (5)$$

Es posible demostrar que γ debe ser una cantidad positiva; de ello es fácil deducir que toda evolución hacia un estado más estable entraña la disminución de la extensión de la interfase (9).

De lo expuesto hasta ahora y del hecho de la existencia de la superficie entre las fases, se deriva que habrá una diferencia de presión entre estas últimas, que denominaremos presión de superficie.

Sean las presiones y volúmenes de las dos fases p_1 , p_2 , V_1 , V_2 , de tal suerte que $dT=0$ y $du=0$. Se tiene

$$F = - p_1 V_1 - p_2 V_2 + \gamma A \quad (6)$$

En estas condiciones, el sistema estará en equilibrio si $dF=0$ (puesto que $dT=0$, $du=0$ y $d(V_1+V_2)=0$, p_1 y p_2 permanecerán constantes por ser funciones de T y u).

Podemos escribir:

$$dF = - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma dA = 0 \quad (7)$$

Si V_1+V_2 es constante, se tiene

$$dF = - (p_1 - p_2) dV_1 + \gamma dA = 0 \quad (8)$$

o, mejor,

$$p_1 - p_2 = \frac{\gamma dA}{dV_1} \quad (9)$$

Ahora, aplicando un teorema de la geometría diferencial se tiene:

$$\frac{dA}{dV_1} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (10)$$

en donde r_1 y r_2 representan los radios principales de curvatura en un punto dado. Obtenemos finalmente:

$$p_1 - p_2 = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (11)$$

Cuando los radios de curvatura se consideran positivos si están dirigidos hacia el interior de la primera fase, la última ecuación da exactamente la diferencia de presión entre dos fases en cualquier punto de la superficie de separación. En el caso particular de una superficie plana, estas presiones son iguales. En el caso de una superficie esférica, $r_1 = r_2 = r$, y tenemos

$$p_1 - p_2 = \frac{2\gamma}{r} \quad (12)$$

Llamando p_0 a la presión sobre una superficie plana, si la primera fase es una fase condensada y la segunda fase vapor ($V_2 \gg V_1$) podemos, a partir de las expresiones anteriores, escribir las ecuaciones

$$\Delta p_1 = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (13)$$

$$\Delta p_2 = \frac{V_1 \uparrow}{V_2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (14)$$

$$\Delta p_{1,2} = p_{1,2} - p_0$$

La ecuación (13) bajo esta forma representa la tensión en la fase sólida y la ecuación (14) el aumento de la presión de vapor sobre la misma. Si consideramos la fase gaseosa como un gas perfecto y si estimamos que la presión p_2 es cercana a p_0 , podemos escribir

$$V_2 = \frac{RT}{p_0}$$

con lo cual, la ecuación (14) toma ahora la forma

$$\Delta p_2 = \frac{V_1 \uparrow}{p_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (15)$$

en la cual $p_2 = (p_2 - p_0)$. Esta ecuación se conoce con el nombre de ecuación de Thompson.

La existencia de estas tensiones sobre una superficie curva provoca un aumento de la concentración de vacancias bajo la misma. Este efecto puede ser fácilmente demostrado teniendo en cuenta que estas vacancias pueden ser consideradas como un gas disuelto en el sólido (1). Podemos calcular la concentración c de vacancias bajo la superficie curva con ayuda de la ecuación (15), si reemplazamos las

presiones por las concentraciones y cambiamos los signos de los radios de curvatura. Obtenemos entonces

$$\Delta c = \frac{V_1 \gamma}{c_0 RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (16)$$

donde c_0 será ahora la concentración de vacancias bajo la superficie plana de un cristal no tensionado. Las ecuaciones (13), (15) y (16) dan los valores de las tensiones que se ejercen sobre la superficie curva, del aumento de la presión de vapor sobre esa superficie y de la concentración de vacancias bajo la superficie curva de un sólido. Estas cantidades sólo corresponden al equilibrio local del sistema, por lo que sus gradientes tenderán a establecer un equilibrio más estable por cambio de la superficie y del volumen del mismo.

Estos gradientes son la causa del fenómeno de la sinterización. Cabe destacar nuevamente que las expresiones derivadas se pueden aplicar a partículas de forma completamente arbitraria.

1.3.) CINETICA DEL PROCESO DE SINTERIZACION

A pesar de que los estudios fundamentales del proceso de sinterización fueron efectuados sobre sistemas geométri-

camente simples, el propósito último es explicar todos los cambios geométricos que ocurren cuando un compacto o un conjunto no compactado de partículas es sinterizado. Al estudiar estos compactos, se observó que la velocidad de contracción de los mismos cambiaba a medida que el proceso avanzaba. Aparece entonces como pregunta importante a responder si este cambio en la velocidad se debe a un cambio en el mecanismo de transporte de materia o bien a un cambio en la geometría del sistema. Es generalmente aceptado que los mismos mecanismos de transporte operan en todas las etapas; a pesar de que no existe acuerdo total, las mismas han sido definidas por distintos autores teniendo en cuenta la evolución de la porosidad. Coble (10) ha elegido etapas relacionadas primariamente con el tamaño, forma y posición de los poros y la posición de los bordes de grano.

Rhines (11) ha definido las etapas en términos topológicos, en las cuales ha destacado el número de partículas, el número de contactos entre ellas, la continuidad de la fase porosa y el número de poros después de que esta se torna discontinua.

La primera etapa o etapa inicial (siguiendo a Coble) se caracteriza por la aparición y primer desarrollo de cuellos entre las partículas, antes de que ocurra el fenómeno conocido con el nombre de crecimiento de grano (esencialmente,

migración de los bordes de los mismos). La contracción total, entendida como aproximación de los centros de las partículas, es pequeña.

En la etapa intermedia la fase porosa es un canal continuo, y todos los poros están intersecados por bordes de grano. Puede considerarse que existe después de que ha ocurrido algún crecimiento de grano.

Varias etapas finales son posibles. Una ocurre cuando la fase porosa se torna discontinua. Los poros remanentes pueden quedar ubicados entonces en los bordes de grano o, en una etapa final alternativa, aislados de los mismos por crecimiento discontinuo de grano.

I.3.1.) La primera etapa

Fue formulada por Kuczynski (12), (13) y puede representarse por cambios geométricos limitados a pares de esferas cristalinas, como se muestra en la figura 1. La superficie esférica se aproxima por $y = x^2/2R$, donde R es el radio de la esfera, con (xy) un sistema de coordenadas con origen en el punto de contacto y eje x tangente a ambas esferas en el mismo. Inicialmente, podemos ignorar los caminos de difusión y considerar sólo los cambios de configuración entre estos pares de partículas por la operación de

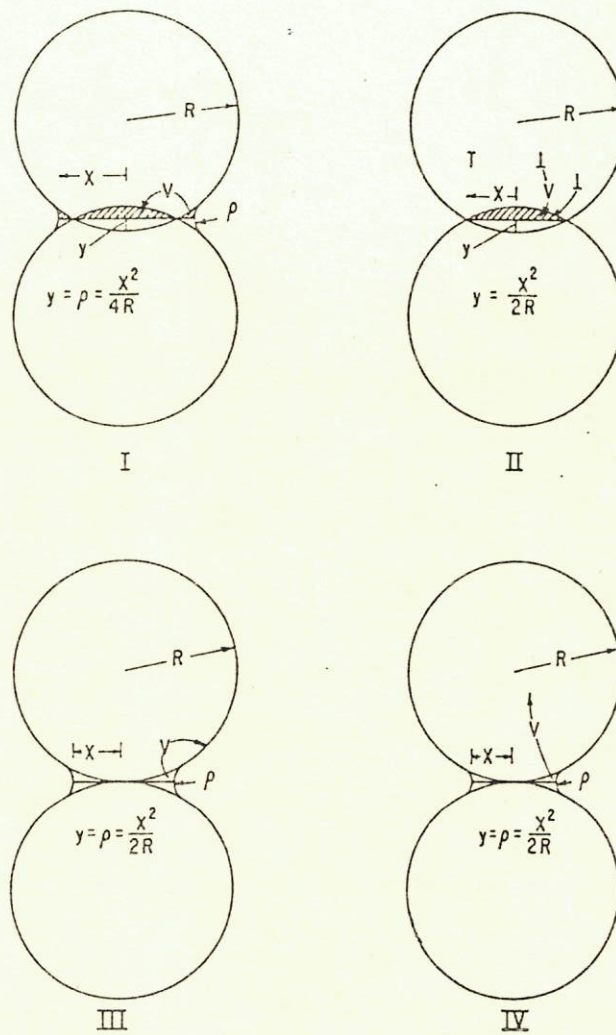


Figura 1: Cambios geométricos para varios modelos de sinterización.

especificar pares fuente-sumidero de vacancias. En tal sentido, una representación esquemática de las interacciones entre el borde de grano, la superficie del cuello, la superficie de las partículas y las dislocaciones dentro de los granos se muestra en la mencionada figura 1.

En el caso I, las vacancias difunden desde su fuente en el cuello hasta el borde de grano, donde son absorbidas por colapso del borde de grano. Como consecuencia de este colapso, los granos se mueven conjuntamente y se produce contracción.

En el caso II, las vacancias difunden hacia el borde de grano produciendo contracción, pero se originan en las dislocaciones que están dentro de los granos. En el caso III, las vacancias difunden desde el cuello hacia la superficie libre adyacente. Esto no produce contracción, como tampoco el caso IV, en el cual las vacancias difunden desde el cuello a las dislocaciones. A causa de su curvatura, se asume generalmente que el cuello es la fuente principal de vacancias.

Volviendo a la figura 1, la relación entre crecimiento del cuello y contracción, o crecimiento del cuello y curvatura (en ausencia de contracción) se denomina ecuación de continuidad. La diferencia en la concentración de vacancias expresada en la ecuación (16) es aplicable a los casos I,

III y IV, en los cuales la superficie del cuello es la fuente de vacancias.

Para el caso I (con el borde de grano como sumidero) pueden operar la difusión en volumen y la difusión en borde de grano; en el caso III (con la superficie esférica como sumidero) pueden operar la difusión en volumen o en superficie; en el caso IV (con las dislocaciones internas como sumideros) solo puede operar la difusión en volumen. De lo expuesto se sigue que el hecho más importante de la fenomenología es la ubicación del sumidero de vacancias, porque la misma controla ocurrencia de contracción.

Las sucesivas alternativas presentadas permiten formar cinco ecuaciones de sinterización con fórmulas explícitas de flujo por difusión. Estas fórmulas no son, en general, solubles para los casos ilustrados. Consecuentemente, se han propuesto fórmulas de aproximación que pueden ser resueltas y proveen modelos adicionales de sinterización. La forma general de las ecuaciones formadas por estos pasos sucesivos es:

$$\frac{dV}{dt} = f(x, r, dx) = J = f(D, A, \Delta C / \Delta x) \quad (17)$$

El lado izquierdo de la ecuación (17) representa la re-

lación entre el volumen físico difundido y los cambios geométricos resultantes como, por ejemplo, los presentados en la figura 1 para pares de esferas. El lado derecho de esa ecuación representa un flujo por difusión, esto es, la velocidad de transporte volumétrico en términos del coeficiente de difusión D , el área disponible para el campo de difusión A , y el gradiente de concentración de vacancias $\Delta C / \Delta x$. Sustituyendo por aproximaciones convenientes de la ecuación de difusión, en acuerdo con la expresión correspondiente para el volumen difundido dV/dt y con ΔC de la ecuación (16) (con la curvatura $1/\rho$ expresada en términos de la geometría) se obtiene una relación entre el cambio geométrico, el coeficiente de difusión, y el tiempo.

I.3.2.) La segunda etapa

Los mecanismos de densificación que intervienen en el curso de las dos primeras etapas de la sinterización son, como ya se ha dicho, idénticos. Si bien se observa en general una modificación de la cinética del fenómeno, no hay ninguna razón para pensar que el proceso elemental cambia al pasar de una a la otra. Las diferencias de cinética constatadas son más bien debidas a la evolución de factores geométricos y a la aparición de crecimiento de grano.

Conforme a las observaciones micrográficas, esta fase de la sinterización se refiere a un compacto de granos poliédricos. Para formular el modelo, debe tenerse en cuenta que el grano elemental medio debe satisfacer la condición de ser compatible con un arreglo de poliedros exento de huecos.

Coble ha elegido dos formas cristalinas parecidas: el cubo octaedro (10) y el rombododecaedro (14). Los resultados son muy parecidos, por lo que se examinará el modelo basado en el primero.

Supongamos que el sólido esté constituido por granos octaédricos homodimensionales y que la porosidad esté repartida a lo largo de las aristas bajo la forma de cilindros interconectados, con eje en estas aristas y teniendo un radio uniforme igual a r . Para describir completamente el modelo en el instante t , es suficiente dar el radio r de los poros y la dimensión del grano, que está ligada por una relación simple a la longitud l de la arista.

Sea V el volumen del octaedro, V_p el volumen de los poros cilíndricos considerado como asociado a un grano y $P=V_p/V$ la porosidad. Estas tres magnitudes pueden ser expresadas en términos de r y l :

$$V = 8 (2)^{1/2} (l)^3 \quad (18)$$

$$V_p = \frac{1}{3} (36 \pi l r^2) \quad (19)$$

(cada octaedro tiene en efecto 36 aristas, siendo cada una común a tres de ellos intersecados)

$$P = \frac{1}{3} \frac{36 \pi l r^2}{8 \cdot 2^{1/2} l^3} = 1.06 \pi \frac{r^2}{l^2} \quad (20)$$

Teniendo en cuenta la expresión para el exceso de concentración de vacancias en la superficie de un poro cilíndrico; la correspondiente al flujo en volumen de las vacancias que pasan por unidad de tiempo de los poros a los bordes de grano y el hecho de que las vacancias transportadas disminuyen el volumen de la fase porosa, pueden obtenerse las siguientes expresiones para la evolución de la porosidad:

$$\frac{dP}{dt} = -1.06 \frac{28 \uparrow a_{\emptyset}^3 D_v}{3 kTl^3} \quad (\text{mecanismo de difusión en vol.}) \quad (21)$$

$$P^{1/2} \frac{dP}{dt} = -(1.06 \pi)^{3/2} \frac{14 \uparrow a_{\emptyset}^3 D_b s}{3 K T l^4} \quad (22)$$

(mecanismo de difusión en borde de grano)

a_{\emptyset}^3 : volumen atómico

s: espesor del borde de grano

Estas expresiones se derivan a condición de admitir que las caras del octaedro tienen aproximadamente la misma área y pueden ser asimiladas a círculos para establecer la ecuación de flujo por difusión.

En general, en el curso de la segunda etapa de la sinterización se observa experimentalmente un crecimiento de grano y l es una función del tiempo. La integración de las ecuaciones obtenidas puede efectuarse entonces si se conoce esa función.

El modelo presentado tiene en consecuencia el grave defecto de no prever este crecimiento de grano, incompatible con un arreglo de octaedros de la misma dimensión.

I.3.3.) La tercera etapa

La etapa final de la sinterización ha sido comparativamente menos estudiada que las precedentes. La razón primaria para esta aparente falta de interés es probablemente el hecho de que la porosidad es solo de un pequeño porcentaje y cambia muy lentamente. Así, la contracción (en este caso de un compacto, pues las partículas constitutivas ya han perdido su identidad) en los últimos estadios del proceso podría sólo ser estudiada examinando los cambios en el número de poros y su distribución de tamaños con el tiem-

po.

Coble (10) ha analizado el flujo de vacancias desde un poro ubicado sobre un vértice de un grano, y concluyó que la porosidad de un cuerpo que contuviese tales poros debería decrecer linealmente con el tiempo como resultado de la difusión en volumen. El hecho de que la velocidad de decrecimiento de la porosidad es siempre mucho menor que la predecida por la ecuación de Coble ha sido explicado postulando que la velocidad de flujo de vacancias de un poro a un borde disminuye rápidamente con el incremento de la distancia entre el poro y el borde.

Rosolowski y Greskovich (15) examinaron el flujo de vacancias desde un poro por difusión en volumen en la etapa final, expresando sus resultados en términos del flujo total de vacancias desde un poro pequeño ubicado en el centro de un grano grande. Concluyeron, a partir de resultados experimentales contradictorios con la hipótesis de difusión en volumen, que la difusión en borde de grano debe operar para contraer rápidamente los poros pequeños ubicados sobre los bordes de grano. En la figura 2 puede apreciarse un esquema de las etapas de sinterización, según han sido presentadas.

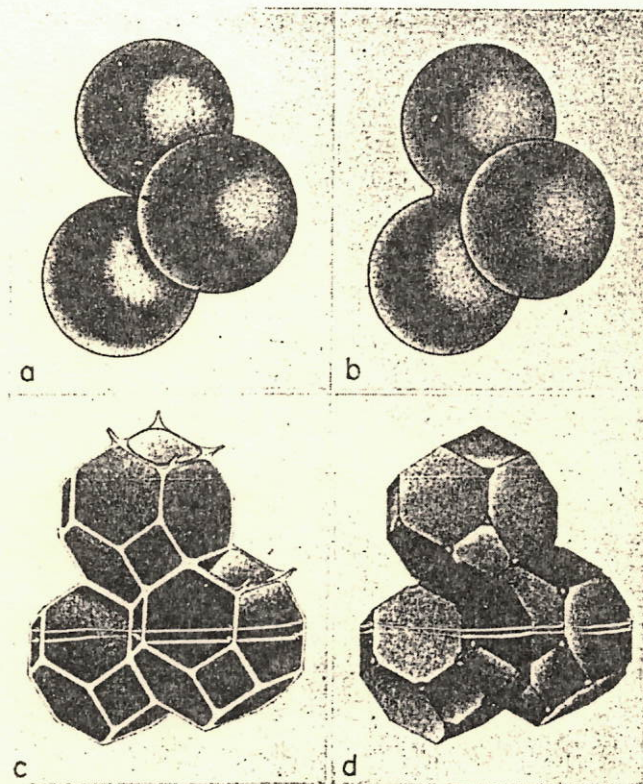


Figura 2: Etapas de la sinterización: (a) las partículas están en contacto, (b) se forman cuellos entre esferas, (c) los cuellos han crecido y los poros forman un canal continuo a lo largo de las aristas de los granos (d) los canales se han clausurado para dar lugar a poros cerrados.

I.4.) CRECIMIENTO DE GRANO

Los bordes de grano en sólidos son regiones de desorden que separan las estructuras cristalinas más o menos perfectas de los granos. Tienen una energía de superficie que alcanza comunmente la mitad de la de una interfase sólido vapor, a pesar de que valores relativamente mucho mayores pueden existir en ciertas substancias. A causa del requerimiento topológico de que todos los granos estén separados por bordes de grano, el arreglo de estos últimos en un sólido policristalino se asemeja al arreglo de las paredes de las celdas de un panal. La frontera típica es un plano curvado que se extiende entre líneas de triple intersección de granos; una sección de esta estructura tridimensional se exhibe en la figura 3.

A temperaturas convenientes, los bordes de grano pueden moverse fácilmente en un sólido. Los cambios geométricos que ocurren durante el proceso pueden deducirse de tres principios generales:

1. Los bordes de grano tienen una tensión superficial, resultado de la cual es el arreglo mencionado precedentemente.

2. Todos los bordes de grano tienen aproximadamente la

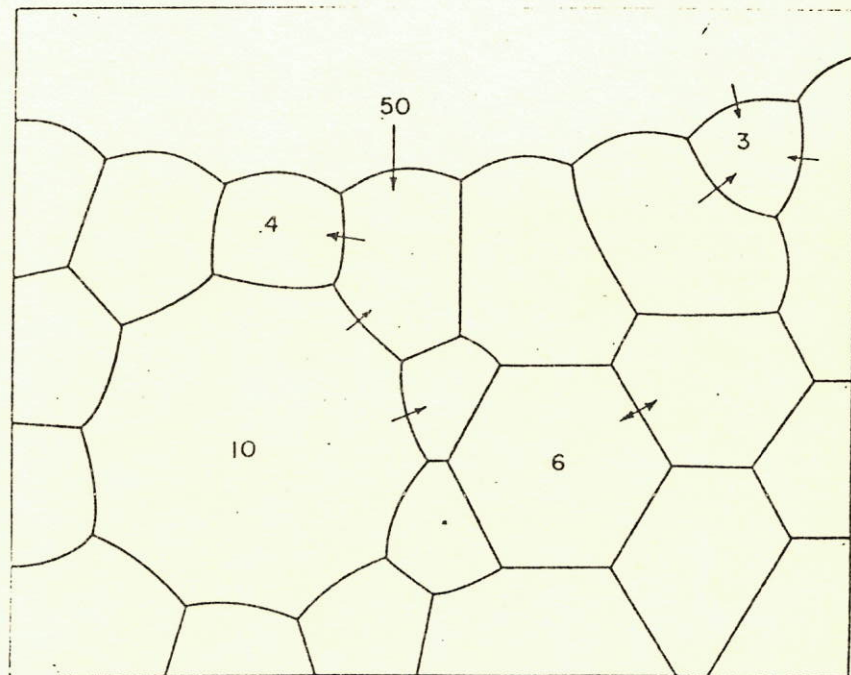


Figura 3: Diagrama esquemático mostrando el efecto del número de lados en la curvatura de los bordes de grano.

misma tensión superficial y se disponen formando ángulos de 120° a partir de las líneas de triple intersección.

La curvatura mencionada se produce como consecuencia de de la condición topológica impuesta; y la tensión superficial causa la migración de la frontera en la dirección de su centro de curvatura.

3. Las inclusiones o poros que yacen en los bordes de grano inhibirán su movimiento.

Es evidente que a medida que se incrementa el tamaño de grano promedio, algunos granos deberán contraerse y desaparecer. Nuevamente, causa del proceso es la diferencia en energía libre del material a ambos lados del borde de grano, y nuevamente habrá un decremento en la energía libre total del sistema via la disminución de la "energía de frontera" que acompaña a la disminución del área de ésta.

Lo expuesto en 2. conduce de inmediato a la conclusión de que ángulos de 120° entre granos con lados rectos sólo pueden producirse para granos con seis lados.

Granos con menos lados tendrán bordes cóncavos cuando se los observa desde su centro, y tenderán a anularse; granos con más de 6 lados tendrán lados convexos y tenderán a crecer.

Para cualquier grano, el radio de curvatura de un lado es directamente proporcional al diámetro del grano, de tal

manera que la velocidad de crecimiento de grano es inversamente proporcional al tamaño de grano:

$$\frac{d(d)}{dt} = \frac{k}{d}$$

e, integrando

$$d-d_0 = (2k)^{1/2} t^{1/2} \quad (23)$$

donde d_0 es el diámetro de grano a tiempo 0.

I.5.) EXTENSION DE LA TEORIA DE SINTERIZACION A SISTEMAS REALES

Para pasar de los sistemas modelo previamente estudiados a configuraciones más realísticas, debemos tener en cuenta los siguientes puntos:

1. Los polvos reales usualmente tienen un amplio rango de tamaño de partícula, conjuntamente con una distribución de tamaños de poros.

2. Las partículas en los polvos reales son raramente esféricas.

3. Los agrupamientos y aglomerados poseen generalmente un grado de empaquetadura suficientemente suave" como para permitir algún rearrreglo de partículas cuando comien-

zan a formarse uniones irregularmente, al comienzo de la primera etapa.

Varios autores han llamado la atención sobre las consecuencias de estos hechos en el proceso de densificación. Sacks y Pask (16) estudiaron la influencia de una distribución de poros multimodal en la cinética de sinterización de mullita.

En su modelo, este tipo de distribución es consecuencia de la forma de aglomeración de las partículas (fig.4), y produce la aparición de subetapas de densificación. En efecto, las partículas más pequeñas, situadas en regiones de empaquetadura compacta, densifican rápidamente; esto produce el ensanchamiento de los poros más grandes que las circundan, que deben cerrarse en la siguiente subetapa. A pesar de este mecanismo de "desinterización", los compactos alcanzan densidades altas.

Exner, Petzow y Wellner (17), investigando la sinterización de compactos de CrO en distintas atmósferas, observaron el crecimiento de zonas cristalinas con total eliminación de la porosidad, prácticamente sin ocurrencia de contracción macroscópica. Sin embargo, no había duda de que existía movimiento de materia por difusión en volumen o en borde de grano. A partir de esto realizaron una serie de experimentos modelo con partículas esféricas de cobre de tama-

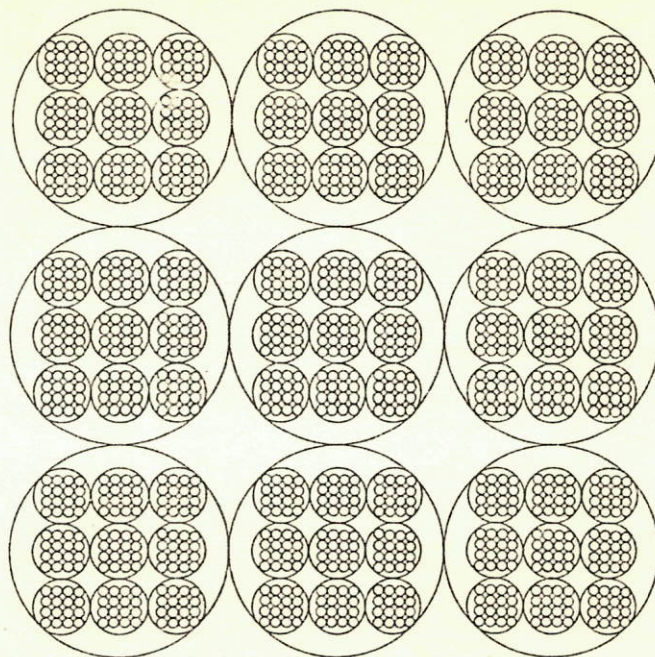
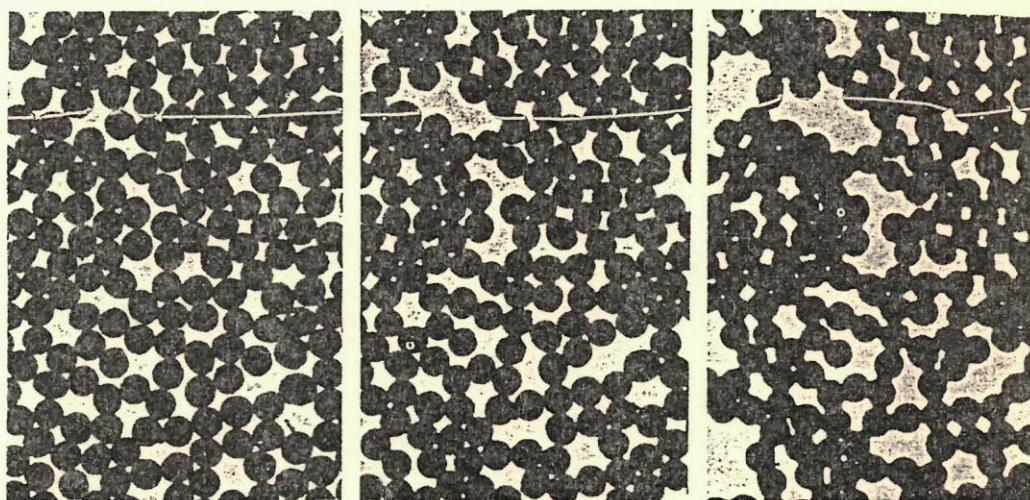


Figura 4: Esquema de un arreglo simple de empaquetadura cúbica, ilustrando la formación de tres tamaños de poros y tres tamaños "efectivos" de partícula



Arreglo
original

Sinterizado
por 2 horas

Sinterizado
por 12 horas

Figura 5: Sinterización de capas planas de partículas esféricas de cobre.

ño uniforme, en un arreglo plano, comprobando que:

a) Las áreas de cuello de poros pequeños eran rápidamente llenadas; el tamaño de los poros grandes se incrementaba al redistribuirse las partículas (fig. 5)

b) Se formaban centros de densificación donde tenía lugar una rápida contracción, parcialmente compensada por la apertura de los poros grandes. Así, la contracción total se limitaba a menos de un 3% lineal, mientras que en las áreas densas alcanzaba alrededor del 5%.

Con estos resultados elaboraron un modelo simple de lo que estaba sucediendo en las regiones situadas entre centros de densificación (fig. 6), postulando que es posible el contacto y aun la aproximación centro a centro de las partículas, sin ocurrencia de contracción total, si se asume que los ángulos entre partículas vecinas tienden a incrementarse. Experiencias adicionales mostraron este efecto claramente (fig. 7).

Rosolowski y Grescovich (18) estudiaron la sinterización de sólidos covalentes, entre ellos Si y -SiC. Los tamaños de los polvos de partida fluctuaban alrededor de los 0.2μ y la microestructura desarrollada tras una hora de permanencia a 1350°C en aire mostraba regiones sólidas aleatoriamente distribuidas e interconectadas, separadas por poros grandes (fig.8). La adición de C y B a estos materia-

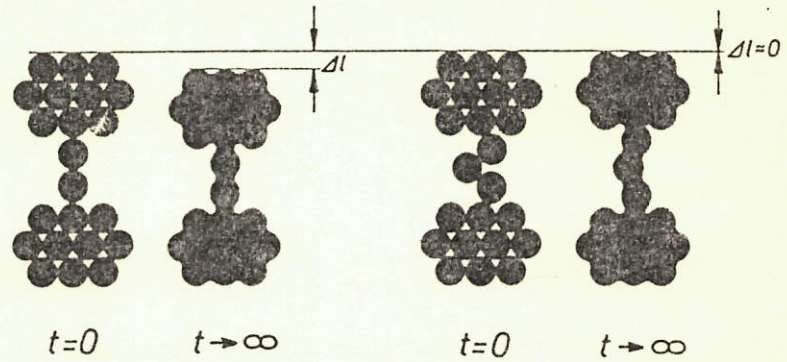


Figura 6: Modelo para la contracción en regiones de empaquetadura irregular.

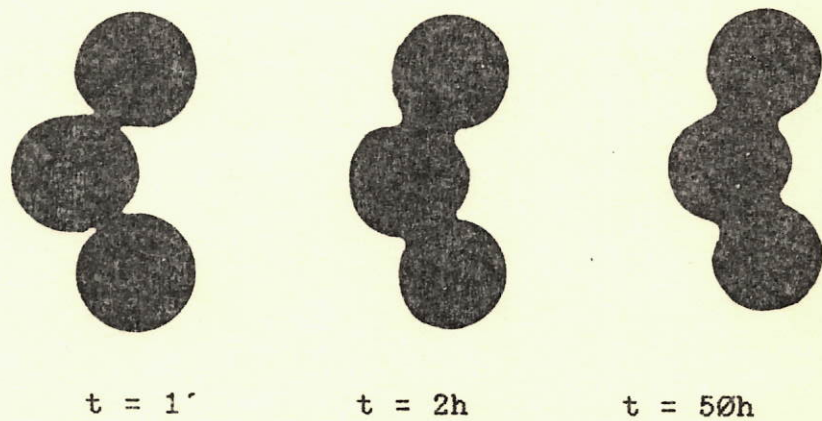


Figura 7: Efecto de la sinterización en un arreglo de tres partículas esféricas de cobre.



Figura 8: Micrografía de una sección pulida de Si sinterizada una hora a 1350 C en Ar. Se observan algunos cuellos que conectan la fase sólida.

les, por otra parte, permitían la generación de una estructura de granos equiaxiales, con mayor densificación.

El mecanismo propuesto para el desarrollo de la microestructura de los compactos de Si y SiC por Rosolowski y Greskovich es esencialmente el descrito por Greskovich y Lay para explicar el crecimiento de partículas submicrónicas de alúmina en compactos muy porosos de ese material (ver página 88).

Estos procesos conducen sólo a densificación localizada, pues el volumen de poros incluido entre las partículas sólo ha sido redistribuido y expulsado a la superficie de la región densa para contribuir al aumento del de los poros grandes.

Una vez que se forma la estructura, la contracción macroscópica resultante de la difusión en volumen y/o borde de grano puede proceder a una velocidad muy baja, porque los bordes de grano que pueden actuar como fuentes de materia para el llenado de poros (los de los cuellos que conectan regiones densas) son relativamente pocos.

I.6.) EL SISTEMA URANIO-OXIGENO

El uranio es el cuarto elemento de la serie de los actínidos. A diferencia de la serie de los lantánidos, en la cual se encuentra casi exclusivamente el estado trivalente de oxidación, los actínidos muestran tendencia a una oxidación mayor. El uranio exhibe esta característica muy marcadamente, puesto que los óxidos estables del elemento se encuentran en el rango de composición UO_2-UO_3 .

El sistema uranio-oxígeno es uno de los más complejos dentro de los sistemas de óxidos metálicos, habiéndose probado la existencia de al menos cuatro óxidos termodinámicamente estables (UO_2 , U_3O_8 , U_4O_9 y UO_3) e informado varios adicionales; a lo que deben añadirse fenómenos de polimorfismo, soluciones sólidas y metaestabilidad.

Sobre la base de la información disponible hasta el momento, puede afirmarse que las fuerzas de unión en la red del UO_2 son fuertemente iónicas, mientras que el U_3O_8 y el UO_3 exhiben una mucho mayor tendencia hacia la unión covalente. Las relaciones de fase en el sistema uranio-oxígeno se tornan complejas a medida que el estado de oxidación del uranio se aproxima a su máximo valor (VI). Así, cuatro y posiblemente cinco fases del U_3O_8 han sido encontradas, y se conocen cinco modificaciones cristalinas del UO_3 .

La figura 9 muestra una porción del diagrama de fases

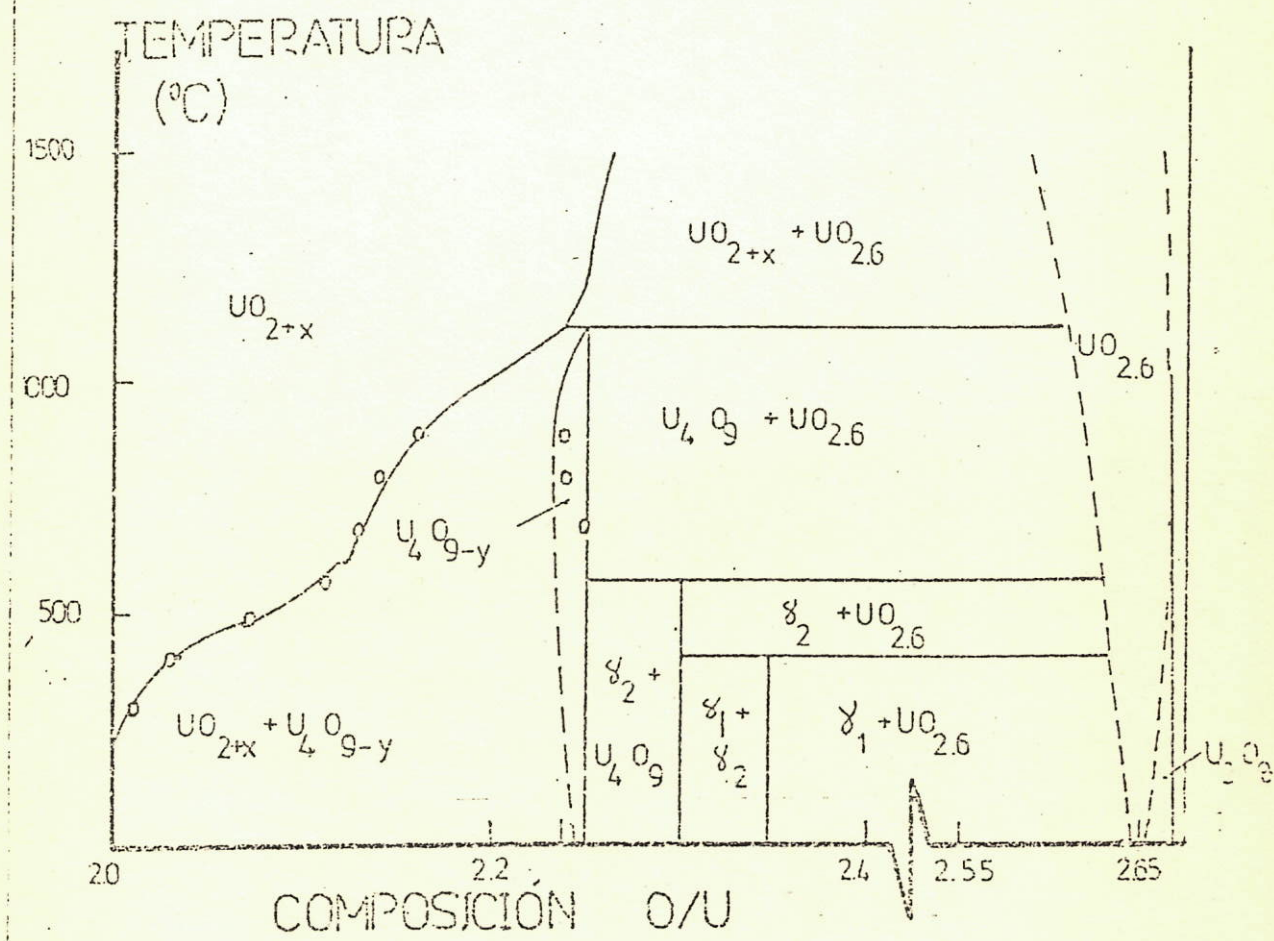


Figura 9: Porción del diagrama de fases del sistema UO

del sistema UO. Usando técnicas de rayos X a altas temperaturas, se ha demostrado que el oxígeno se disuelve en una fase homogénea UO_{2+x} por encima de $400^{\circ}C$. El dominio UO_{2+x} se extiende a $UO_{2.17}$ a $950^{\circ}C$.

Las mediciones sobre muestras templadas mostraron que la celda unitaria del UO_2 se contrae con el incremento de la concentración de oxígeno. Se está de acuerdo en que esta contracción se debe a la presencia del oxígeno en posiciones intersticiales de la red.

Andresen (19), sobre la base de diagramas de difracción de neutrones de la fase U_3O_8 derivó la celda unitaria para la estructura cristalina del mismo, en la cual dos de los átomos de uranio están rodeados por un octaedro distorsionado de seis átomos de oxígeno, mientras que los otros cuatro átomos restantes de uranio están rodeados por siete átomos de oxígeno. Este modelo predice la existencia de dos iones U^{5+} y un ion U^{6+} por molécula; otros autores reportan celdas unitarias ortorrómbicas determinadas por difracción de rayos X.

I.6.1) El AUC como precursor del U_3O_8

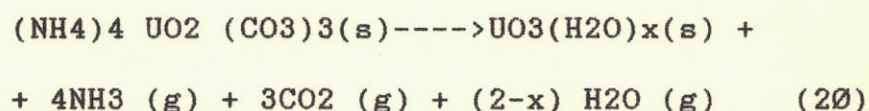
El uranil carbonato de amonio (AUC) es un producto intermedio en la conversión de UF_6 (hexafluoruro de uranio) a

UO₂ o U₃O₈. Esta sal de uranio cristaliza en el sistema monoclinico, y el polvo comercialmente disponible se presenta en la forma de monocristales eventualmente redondeados. Las fotografías 1 y 2 son micrografías del AUC utilizado en este trabajo.

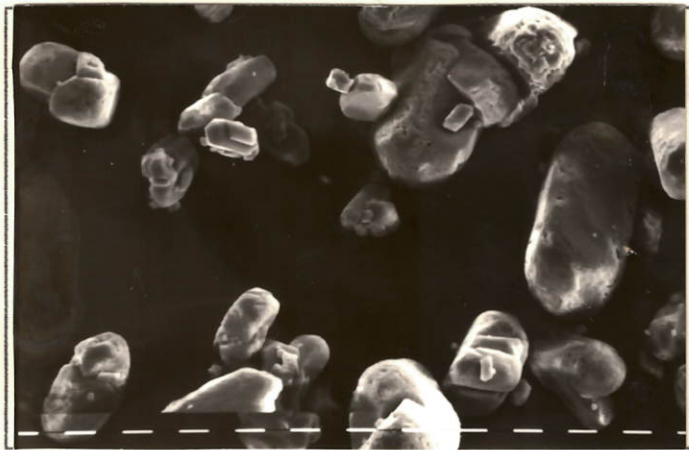
La transformación del AUC se realiza mediante una etapa de calcinación; la atmósfera utilizada y la temperatura determinan el estado de oxidación del producto final. El camino de reacción hasta la formación de U₃O₈ pasa sin embargo por varios intermediarios, de los cuales al menos uno es amorfo.

La primera reacción que tiene lugar es una descomposición endotérmica, que da comienzo a los 120 °C aproximadamente (20). De acuerdo con análisis químicos y termogravimétricos (21,22) se ha determinado que la composición de esta fase intermedia corresponde al UO₃ con trazas de nitrógeno y carbón, independientemente de la atmósfera utilizada.

La reacción completa puede ser escrita en la forma

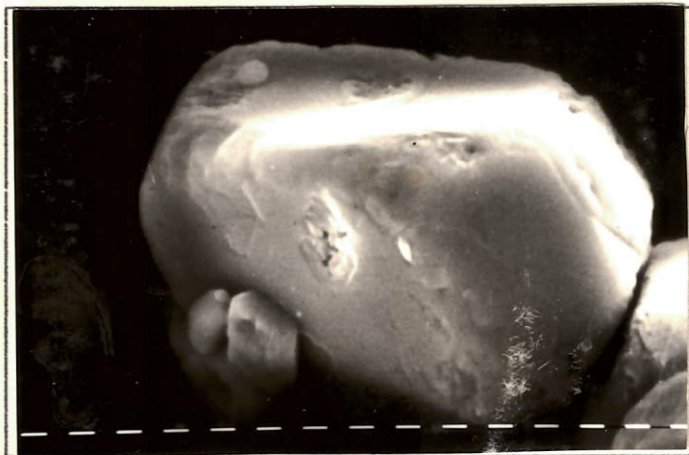


y la fase producto es amorfa. En N₂, Ar y CO₂ esta fase



Fotografía 1
AUC I 300 x

—12.5 μ



Fotografía 2
AUC I 2250 X

—13 μ

cristaliza a α -UO₃ antes de descomponerse a U₃O₈. La temperatura para esta descomposición varía con la atmósfera usada. En O₂ la fase amorfa es retenida hasta temperaturas mayores (580 °C), donde se descompone suavemente a U₃O₈ via una fase intermedia, UO_{2.9}. En H₂, el U₃O₈ se forma de la fase amorfa en el rango de temperatura 400-450 °C.

Para asegurar la conversión completa de UO₃ a U₃O₈ en aire, se fijó la temperatura para el tratamiento del AUC en 600 °C.

La fotografía 3 exhibe el U₃O₈ transformado a 800 °C y permite advertir la similitud morfológica de sus partículas con las de AUC. Sin embargo, es claro que el proceso de descomposición da lugar a una diferencia fundamental desde ese punto de vista: la partícula de U₃O₈ presenta una microestructura conformada por aglomerados de pequeños núcleos, dispuestos en zonas de diferente densidad y separados por una red de canales de diferentes diámetros, formados precisamente para evacuar los gases liberados durante el proceso.

El seguimiento de la evolución de esa microestructura es uno de los objetivos de este trabajo.

CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL DEL TRABAJO

La faz experimental del trabajo puede dividirse en las siguientes etapas:

- 1) Realización de las experiencias de calcinación.

Para ello fue necesario previamente la puesta a punto de los equipos involucrados en las mismas.

- 2) Caracterización de los polvos obtenidos.

II.1.) EXPERIENCIAS DE CALCINACION

II.1.1.) Hornos y sistemas de regulación de la temperatura

Para la realización de las experiencias mencionadas se contó con dos hornos, de temperaturas máximas 1200 y 1700 grados centígrados respectivamente. El primero consta de un tubo de alúmina montado parcialmente en el interior de una carcasa metálica y aislado convenientemente con ladrillos refractarios (ver fig. 10). En torno a él se bobina un alambre de tipo Kanthal A1, con una determinada disposición de espiras, que se calienta por pasaje de corriente eléctrica. La alimentación es provista por un variac que entrega un valor de tensión ajustable a voluntad entre 0 y 220 V .

En el interior del tubo la temperatura es uniforme solo para una determinada zona, llamada plateau, que debe lo-

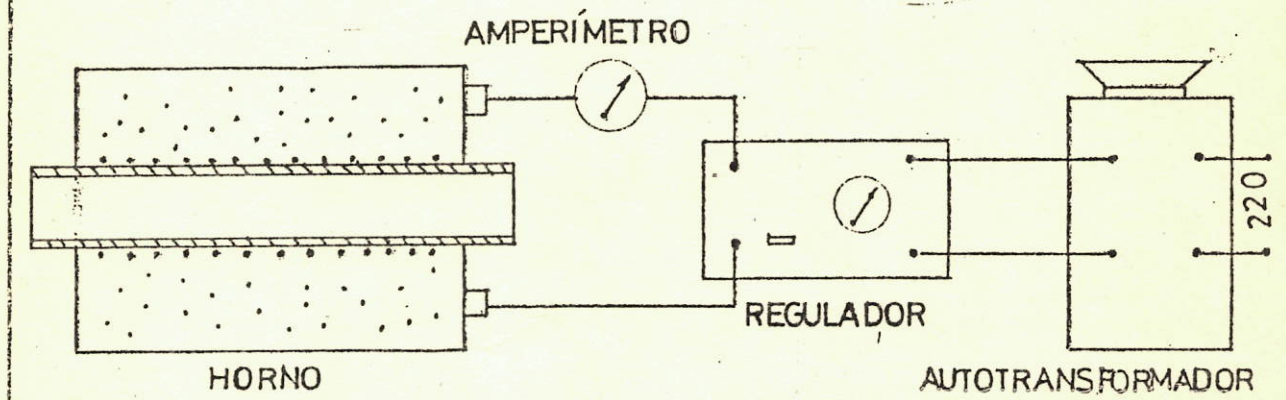


Figura 10: Horno de sinterización de baja temperatura

calizarse y medirse. Se observa que su forma y longitud dependen de la temperatura máxima (que es precisamente la temperatura de plateau) y de las condiciones de contorno (cierres en los extremos del tubo).

El segundo horno es un modelo marca Lindberg modificado, en el cual el tubo de alúmina penetra en el interior de una cámara aislada que se calienta por pasaje de corriente, ahora a través de 4 elementos calefactores de siliciuro de molibdeno conectados en serie. La alimentación se realiza a través de un transformador de tensión monofásico que convierte 220 a 20, 40 o 60 V según la etapa de calentamiento requerida.

Complementariamente, se realizaron 4 experiencias en un horno Heraeus, con una resistencia bobinada de molibdeno, en atmósfera reductora (H_2), y dos en el primer horno descrito, pero en atmósfera de CO_2 .

Cada temperatura tiene asociada una corriente de equilibrio, es decir, un valor de intensidad para el cual esa temperatura se mantiene constante, dado el aporte de calor por efecto Joule y las pérdidas del sistema.

Encontrar la corriente de equilibrio para una temperatura de trabajo dada es la manera más elemental de regulación.

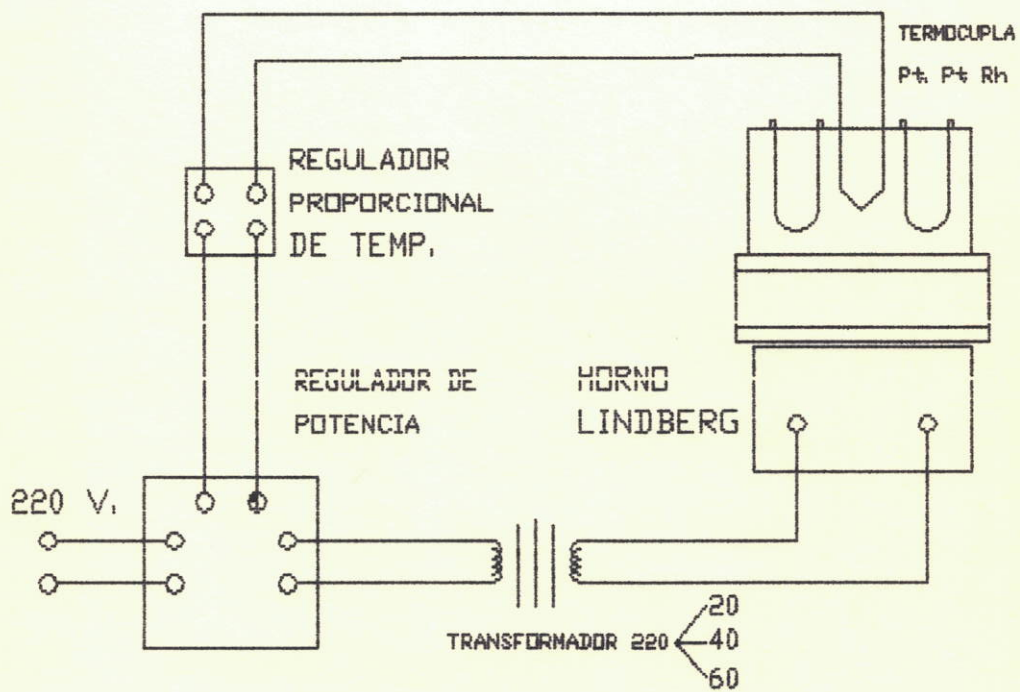
II.1.1.1.) Los sistemas de regulación de temperatura

Una vez alcanzada la temperatura de plateau especificada, es necesario asegurar su constancia.

Esto se logra a través de distintos tipos de regulación. En el sistema on-off, un controlador compara dos señales en milivoltios: una proveniente de una termocupla de control situada en el interior del horno, y otra, de referencia, fijada de antemano. Si la diferencia entre ambas supera un cierto valor, también prefijado, un relay electromecánico corta la alimentación, con el consecuente descenso de la temperatura. Cuando este descenso alcanza una cota, dada por la resta del valor prefijado a la referencia, se reanuda el pasaje de corriente.

En el sistema proporcional, el comparador emite una señal de tensión continua proporcional a la diferencia entre lecturas mencionada. Esta señal comanda una etapa de regulación de potencia, que provee una intensidad de corriente función de aquélla. La etapa de regulación de potencia está constituida comúnmente por un banco de tiristores y en nuestra configuración está colocada antes del primario del transformador (ver fig. 11)

La regulación proporcional ofrece algunas ventajas cuando se requiere minimizar la fluctuación de la tempera-



HORNO DE ALTA TEMPERATURA - SISTEMA DE REGULACION

Fig. 11

tura en sistemas que trabajan con altas intensidades de corriente (200 a 300 A):

a) Evita el corte y reanudación abruptos de la alimentación, prolongando la vida útil de los elementos calefactores.

b) Absorbe eficazmente las variaciones de la tensión de línea.

c) Descarta la formación de descargas que afectan el funcionamiento de los relays electromecánicos (los contactos pueden quedar unidos después de fundirse por efecto de la producción de chispas).

d) Usualmente, los reguladores proporcionales poseen controles derivativo e integrativo de la temperatura, que permiten prácticamente anular sus fluctuaciones.

La secuencia de pasos desarrollada para la puesta a punto de los conjuntos hornos-sistemas de regulación fue entonces:

i) Montaje y conexionado del sistema de regulación, en ambos casos.

ii) Realización de experiencias de calentamiento, con el fin de conocer los equipos y determinar valores de corrientes de equilibrio. En el caso del horno de alta temperatura, medir también tensiones e intensidades en el prima-

rio y el secundario del transformador para tener una idea más precisa de la secuencia de calentamiento.

iii) Obtención del plateau de cada horno.

Valores típicos de corrientes de trabajo son 10 a 15 A para el horno de baja temperatura, y 160 a 180 A para el de alta. Por su parte, las longitudes de plateau medidas fueron de 8 y 10.5 cm para temperaturas máximas de 812 y 1457 °C respectivamente. A lo largo de dichas longitudes la temperatura variaba en 3 a 5 °C.

II.1.2.) Ejecución de los recocidos. Precursores utilizados.

En todos los recocidos efectuados el precursor se colocó en naves de alúmina de aproximadamente 9 cm de largo, 6 de ancho y 2 de alto. Para situar a éstas en la zona de temperatura uniforme o plateau se operó en dos formas distintas:

a) En las experiencias de baja temperatura (hasta 1150

C) las naves se depositaban antes de comenzar el calentamiento y permanecían allí hasta la finalización de la experiencia

b) En las experiencias de alta temperatura el horno era calentado hasta el valor especificado y las naves introducidas o retiradas mediante un empujador operado manualmente;

con posterioridad se implementó un empujador automático, de tal modo que el avance está comandado por un programador que compara la temperatura de la muestra con la del programa.

De esta manera las rampas de subida y bajada se manejaban por medio del controlador de temperatura en el primer caso, y por la velocidad de entrada y salida de la nave en el segundo. No se estudió la influencia de dichas rampas en los fenómenos observados, por lo que se debió asegurar su constancia a través de las distintas experiencias a fin de eliminarlas como variable.

La medición de temperaturas se realizó en todos los casos por medio de termocuplas: de cromel-alumel para valores de hasta 1200 °C, y de platino-platino rodio (18 %) para valores superiores. En cada uno de los hornos utilizados se contó con dos termocuplas como mínimo: una de control, para enviar señal al sistema de regulación, y otra destinada exclusivamente a la medición de la temperatura de la muestra. Por razones de seguridad, para tiempos de residencia largos se agregó una termocupla de corte como limitador de temperatura. Las termocuplas no fueron calibradas, por lo que cabe asignar a cada lectura realizada un error de 3 a 5 °C.

Se realizaron series de experiencias para varias temperatura fijas, variando los tiempos de residencia. Se emplearon cuatro tipos de precursores: dos AUC disponibles comer-

cialmente, uno sintetizado con anterioridad en el Grupo Materiales Combustibles y, finalmente, ADU (diuranato de amonio).

Este último es también una sal de uranio que se transforma a U3O8 por descomposición, si bien tiene carácter amorfo. Los dos AUC utilizados fueron denominados I y II, y el estudio se centró en el U3O8 proveniente del primero. Los restantes polvos sólo fueron sometidos a observación morfológica; aun así ofrecen interés comparativo.

La velocidad de aumento y descenso de la temperatura se estableció en 300°C/hora, excepto para las experiencias de mayor temperatura. En este caso debe incrementarse la velocidad de subida para poder apreciar el efecto en el valor deseado, pues la permanencia de la muestra en valores intermedios, dado lo dilatado del tiempo de ascenso, produce la activación y desarrollo de los fenómenos estudiados.

Por otra parte, la serie de experiencias realizadas en atmósfera reductora condujo a la obtención de UO2 a distintas temperaturas, mientras que la atmósfera de CO2 produjo como resultado UO2+x. En el primer caso se partió de AUC y en el segundo de UO2 ex-AUC; el tiempo de residencia fue de 1 hora para toda esta serie.

II.1.3.) Temperaturas y tiempos de residencia experimentados

El total de experiencias realizadas, contabilizando los distintos precursores y atmósferas considerados anteriormente, fue de aproximadamente 70. Las temperaturas elegidas fueron: 600, 800, 1000, 1150, 1250, 1350, 1450, 1550 y 1650 °C. Los tiempos de residencia, por su parte, fueron: 5' (hasta 1150 °C), 1 hora, 3 horas, 12 a 15 horas y 70 a 80 horas (en este último caso sólo para 600, 800 y 1000 °C).

II.2.) Caracterización de los polvos obtenidos

Los materiales producto de las experiencias fueron sometidos a diversos análisis que permiten mostrar tendencias en la evolución de la microestructura.

Las determinaciones físicas efectuadas fueron:

II.2.1.) Observación morfológica:

Se llevó a cabo en dos microscopios electrónicos de barrido marca Phillips, modelos 500 y 515 respectivamente, a distintos aumentos; a esto se añadieron observaciones en un microscopio óptico marca Leitz Metalloplan. Se tomaron micrografías a bajos aumentos para ver el aspecto general

de las partículas, mientras que los altos permitieron dar una idea de la microestructura de las distintas muestras.

Se observaron además secciones de partículas, para lo cual éstas debieron ser incluídas y pulidas. La inclusión se realiza en una resina plástica y las probetas formadas son devastadas con papeles de carburo de silicio. Para conseguir una apariencia especular de las superficies pulidas se utilizaron paños humedecidos con una suspensión de alúmina en agua primero, y con una suspensión de alúmina en una solución de $\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ después.

II.2.2.) Distribución de tamaño de poros

Se realizaron en un equipo de porosimetría por intrusión de mercurio marca Micromeritics. El instrumento indica la cantidad de líquido que puede ser forzado, a distintas presiones, a entrar en los poros del material (poros intraparticulares) y también en los espacios vacíos interparticulares. La curva resultante es de distribución y tiene carácter acumulativo.

II.2.3.) Distribución de tamaño de partícula

Se obtuvieron curvas acumulativas de porciento en masa

vs. diámetro esférico equivalente por medio de un sedígrafo marca Micromeritics.

Asimismo se apeló a una técnica metalográfica por fotografiado y posterior análisis de secciones empleando un analizador semicuantitativo de imágenes marca Kontron Mop. Este último método proporciona en forma directa la distribución con el valor medio asociado de las magnitudes diámetro máximo y área de las secciones obtenidas.

II.2.4.) Medición de área específica

Se realizaron en un equipo marca Micromeritics por un método estático de adsorción.

CAPITULO III: RESULTADOS

Los resultados obtenidos se refieren a la caracterización de los polvos producto de las distintas experiencias.

Antes de su exposición conviene realizar dos observaciones de carácter general:

i) Como se anticipó, el estudio se centró, por razones tecnológicas, en el óxido U3O8 ex-AUC. El resto de los materiales considerados sirvió para mejorar, por comparación morfológica, la comprensión

a) del comportamiento de aquél

b) de los fenómenos estudiados desde un punto de vista más general.

ii) Las ecuaciones cinéticas mostradas en el capítulo I describen la evolución del proceso de sinterización y sus etapas en función del tiempo. Ellas se utilizan, usualmente, para identificar mecanismos de transporte al estudiar la contracción de compactos. Esta metodología no podía utilizarse en el presente trabajo pues el mismo implica la sinterización de polvos; así, se expone el seguimiento de las distintas determinaciones realizadas en función de la temperatura, cuyo efecto es mucho más notorio (ver capítulo IV, discusión).

En primer lugar se describirá cualitativamente las observaciones microscópicas.

III.1.) Observación morfológica

III.1.1.) U308 ex-AUC

Las fotografías 3 a 11a y 12 a 23 dan cuenta del cambio en el aspecto exterior de las partículas de U308 procedente de AUC I y AUC FC 28, respectivamente, para distintas temperaturas. (En particular, las fotografías 7 a 10 y 18 a 23 presentan un detalle de las superficies de esas partículas). Es claro que la forma de las mismas como conjunto se conserva hasta aproximadamente los 1350°C.

Las secuencias de fotografías 24 a 28 y 24a a 27a permiten apreciar la evolución microestructural del polvo de U308 desde 600°C a 1300°C, cuando se utilizan los precursores mencionados. Estas fotografías exhiben un detalle de las secciones pulidas de muestras incluídas; las secciones de partículas completas se muestran en la serie 29-31.

Cabe destacar que los aumentos no son uniformes debido a las características del proceso de enfoque del microscopio electrónico.

Para aclarar el carácter de la estructura de partida (600°C) es conveniente apelar a un aumento mayor, como el proporcionado por las fotografías 3a-3c. En éstas se advierte que cada partícula está compuesta por dos retículos conectados, uno de materia y otro de espacio vacío. Este

U308 ex-AUC I



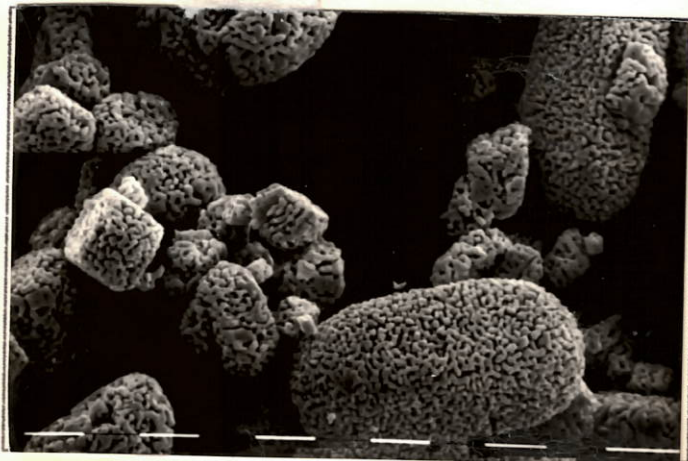
Fotografía 3
800 C, 5' 632 x

—12,5 μ



Fotografía 4
1000 C, 5' 663 x

—11.8 μ



Fotografía 5
1150 C, 5' 632 x

—11.8 μ

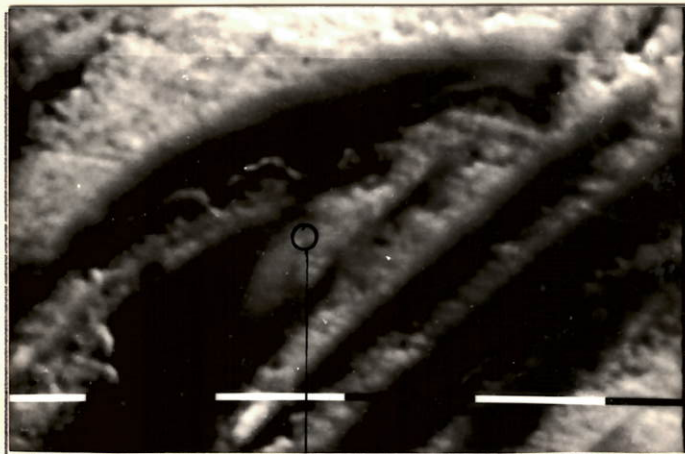
canal

aglomerado



Fotografia 3a
600 C, 1h 1600 x

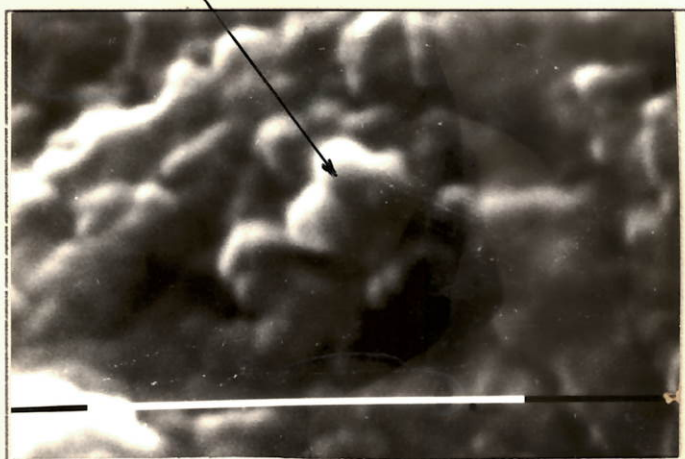
—10 μ



Fotografia 3b
600C 1h
23800 x

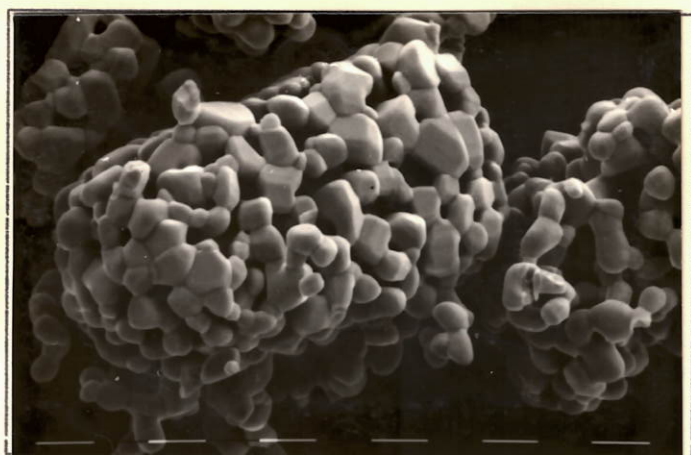
—10 μ

microparticula



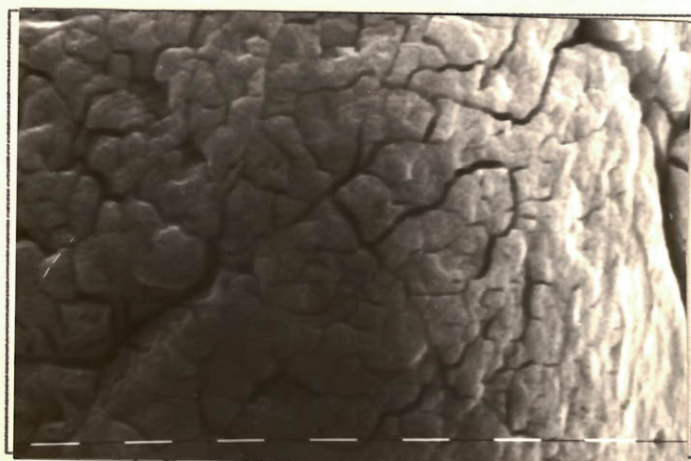
Fotografia 3c
600 C, 1h
80000 x

—1 μ



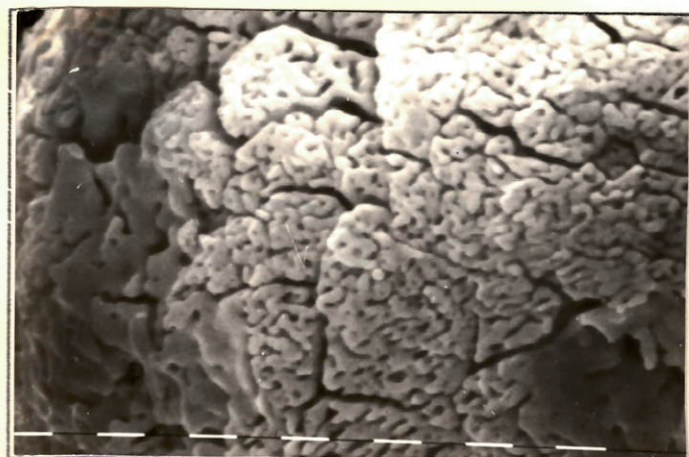
Fotografía 6
1350 C, 1h 624 x

—12.5 μ



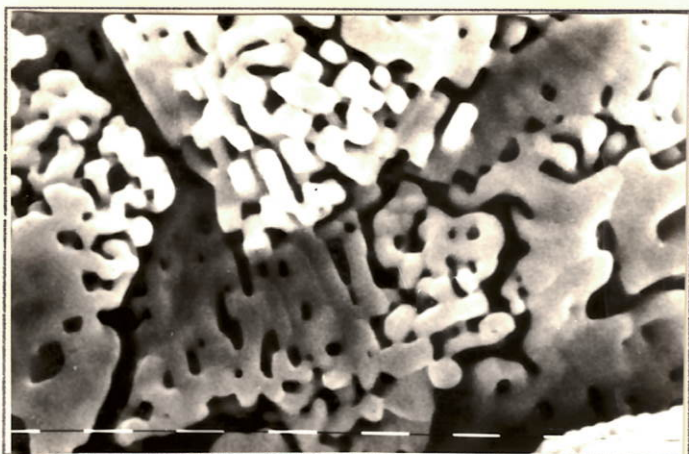
Fotografía 7
600 C, 5' 4800 x

—1.25 μ



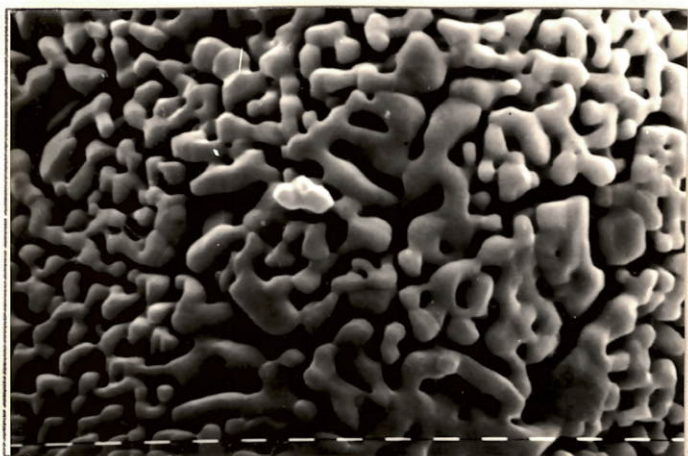
Fotografía 8
800 C, 5' 5270 x

—1.2 μ



Fotografía 9
1000 C, 5' 4720 x

—13 μ



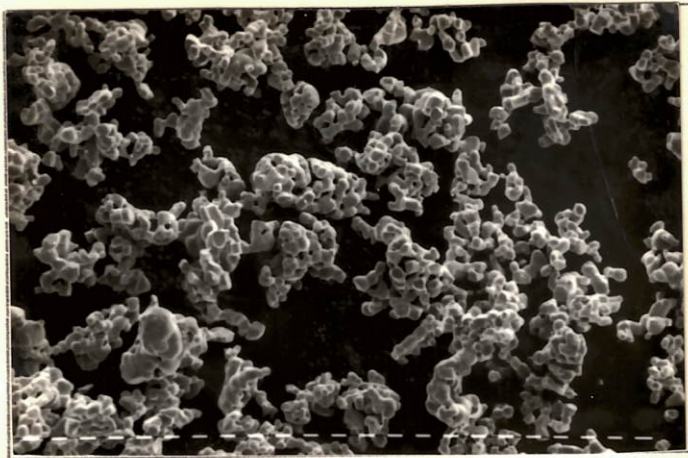
Fotografía 10
1150 C, 5' 2480 x

—1.25 μ



Fotografía 11
1550 C, 1h 100 x

—100 μ



Fotografía 11a
1424 C, 1h 150 x

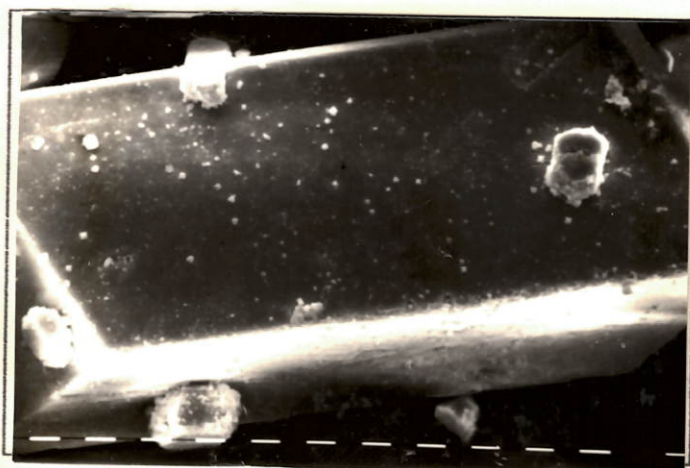
—13.3 μ

AUC FC 28 y U3O8 ex-AUC FC 28



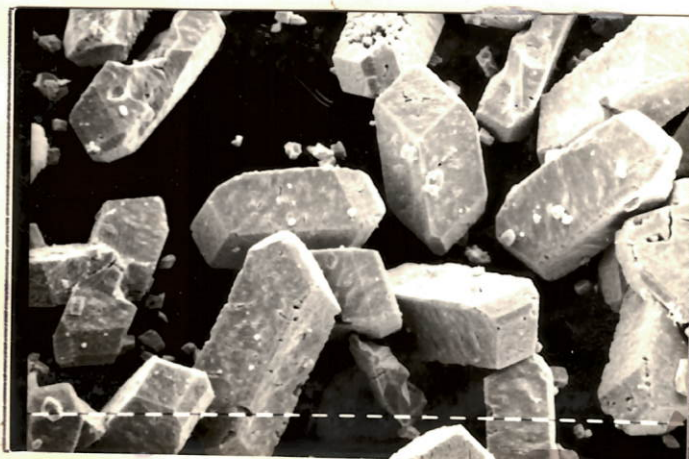
Fotografía 12
AUC FC 28 190 x

—10 μ



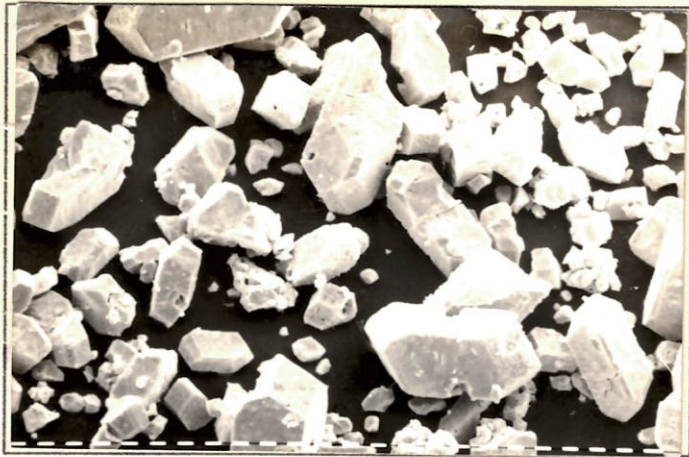
Fotografía 13
AUC FC 28 350 x

—10 μ



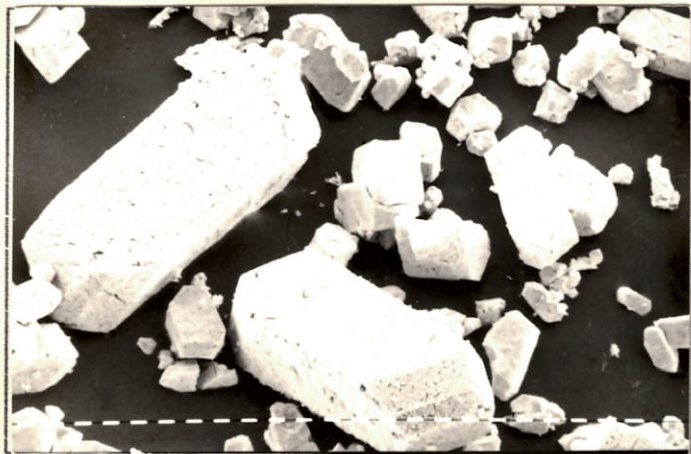
Fotografía 14
600 C, 5' 170 x

—11.8 μ



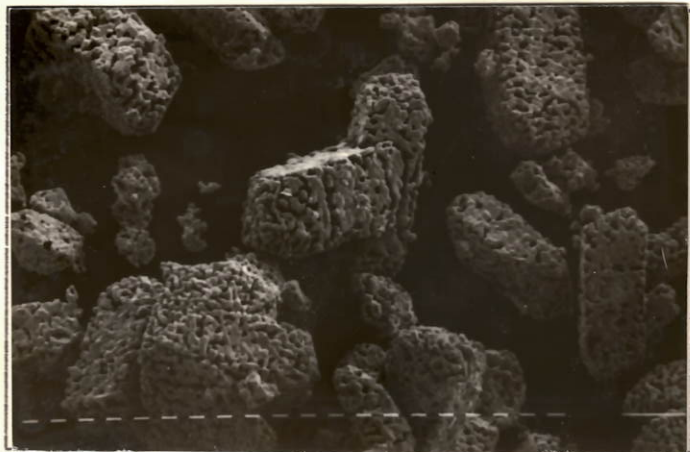
Fotografía 15
800,5' 170 x

—11.8 μ



Fotografía 16
1150 C, 5' 180 x

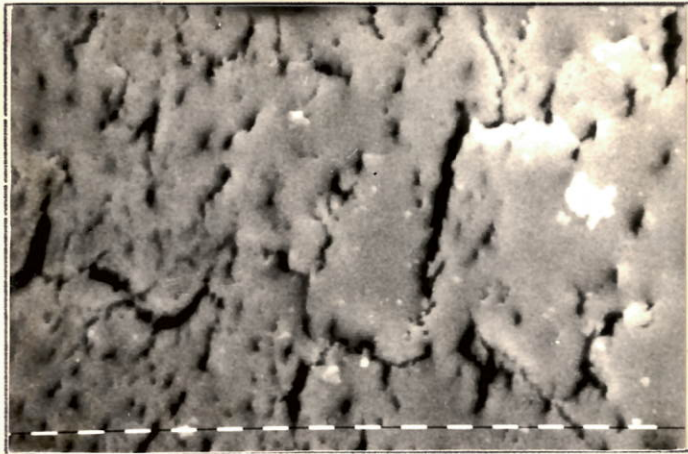
—11.1 μ



Fotografía 17
1350 C, 1h 161 x

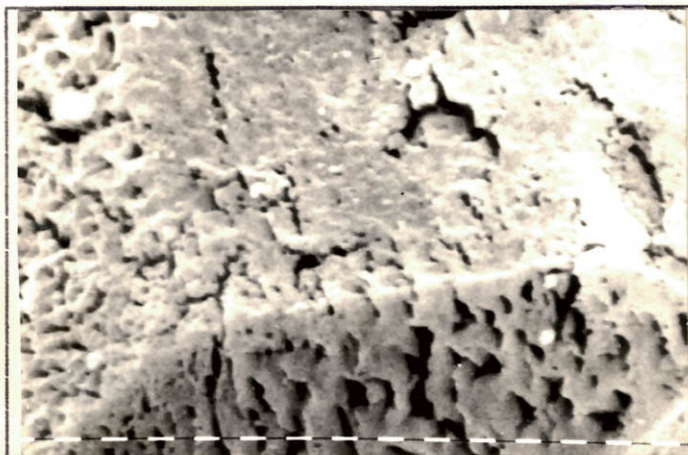
—11.8 μ

U308 ex-AUC FC 28



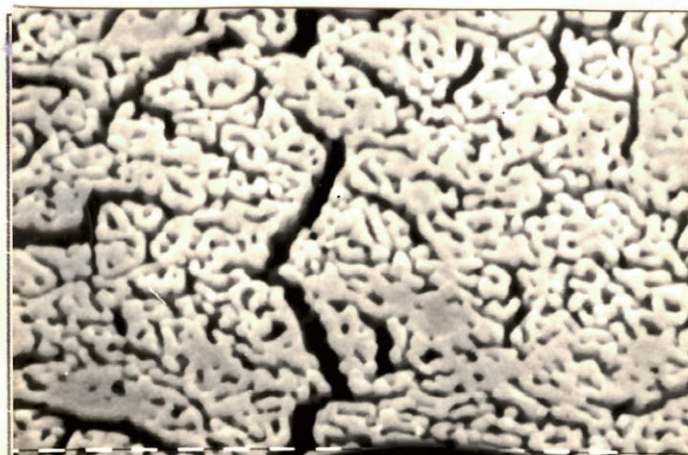
Fotografia 18
600 C, 5' 2480 x

—125 μ



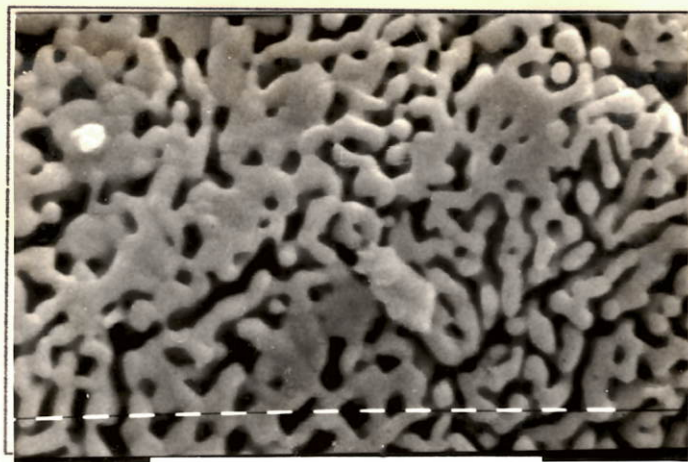
Fotografia 19
800 C, 5' 2720 x

—12 μ



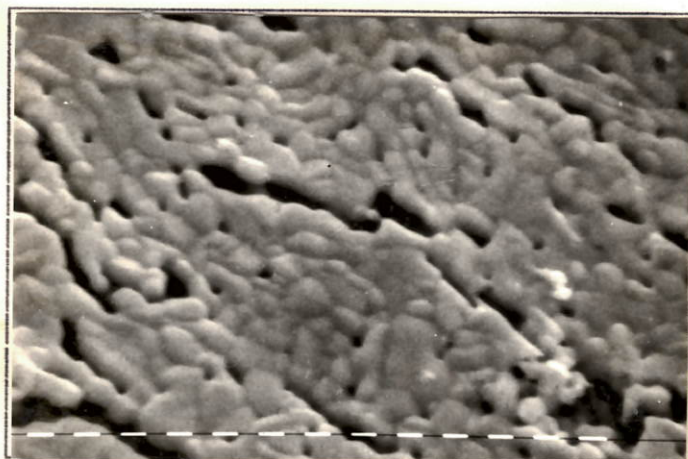
Fotografia 20
100 C, 5' 2720 x

—12 μ



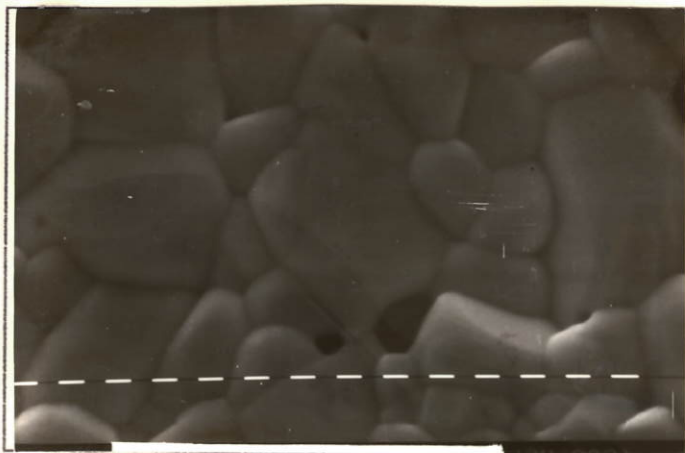
Fotografía 21
1150 C, 5'2880 x

—1.1 μ



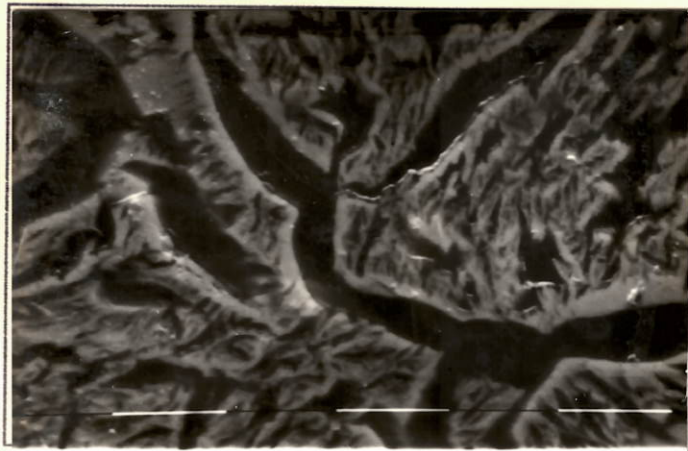
Fotografía 22
1150 C, 5'2550 x

—1.2 μ



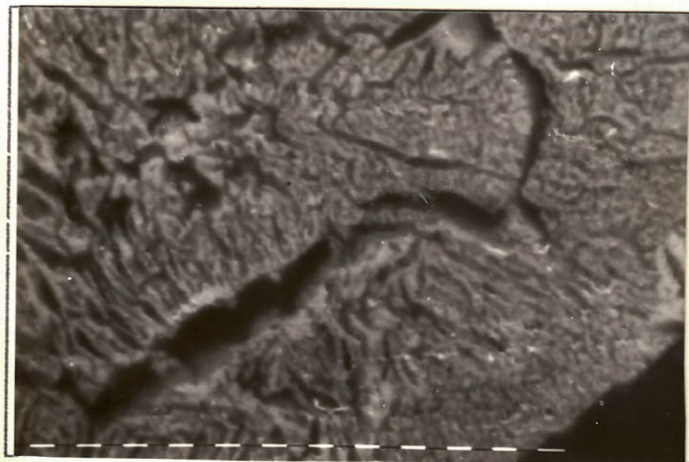
Fotografía 23
1310 C, 1h 3600 x

—0.8 μ



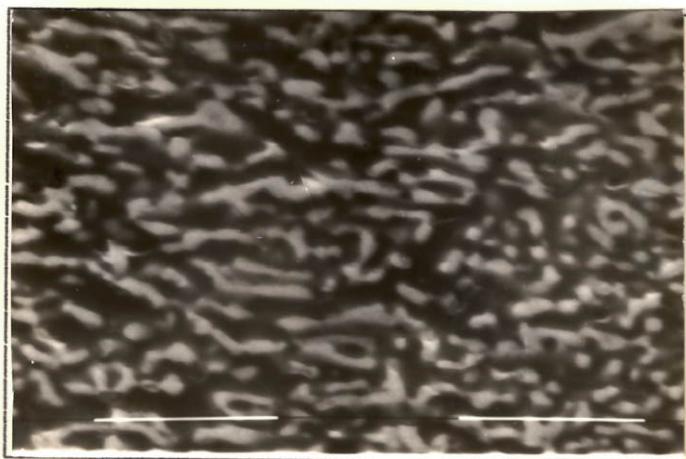
Fotografía 24
600 C, 1h 1776 x

—83 μ



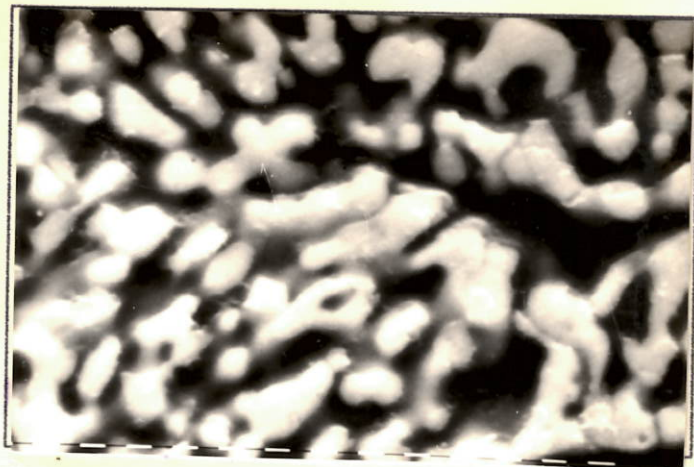
Fotografía 25
800 C, 5' 3300 x

—09 μ



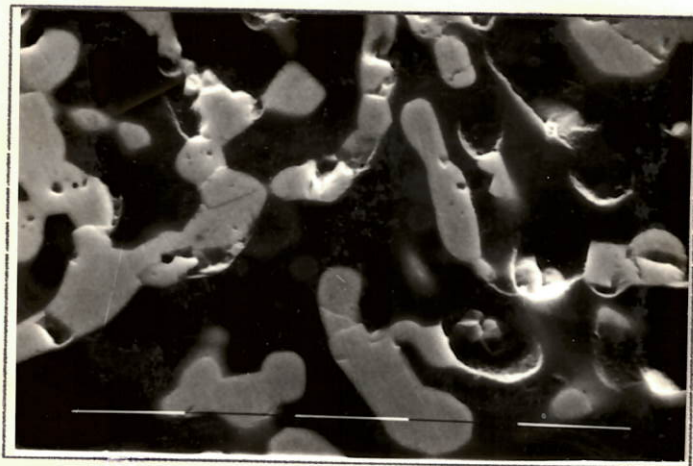
Fotografía 26
1000 C, 5' 2205 x

—11.1 μ



Fotografia 27
1150 C, 1h 3900 x

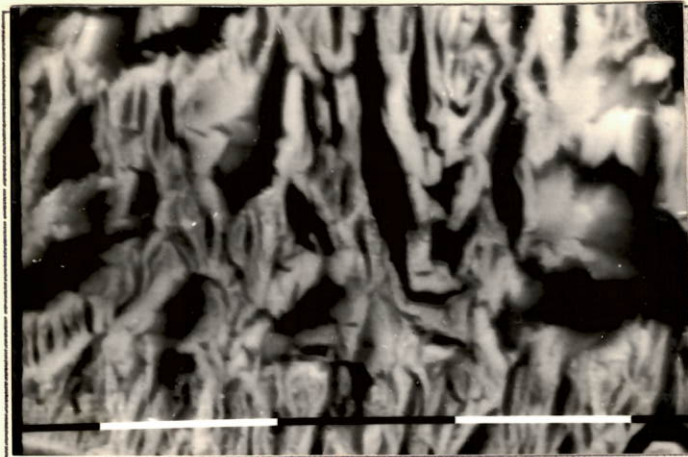
—0.8 μ



Fotografia 28
1310 C, 1h 1800 x

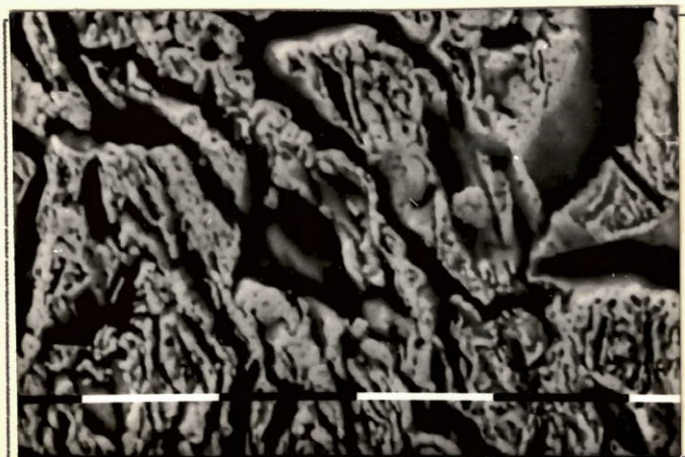
—8.3 μ

U308 ex-AUC FC 28



Fotografía 24a
600 C, 3240 x

—10 μ



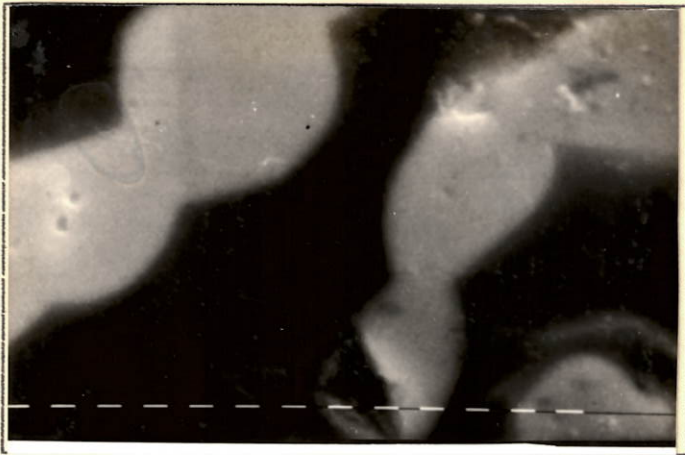
Fotografía 25a
1000 C, 2500 x

—10 μ



Fotografía 26a
1150 C, 5' 4020 x

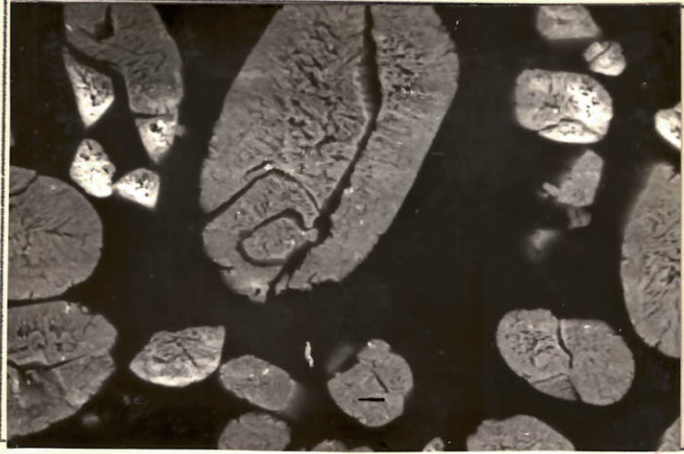
—10 μ



Fotografía 27a
1350 C, 1h 4200 x

—07 μ

U308 ex-AUC I



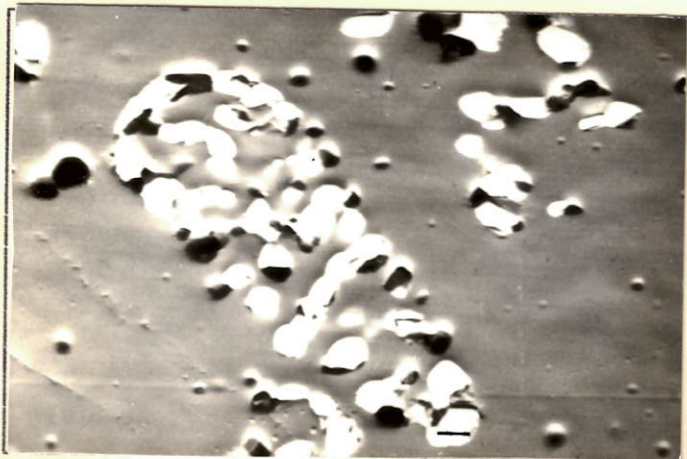
Fotografía 29
800 C, 5' 418 x

—9.1 μ



Fotografía 30
1310 C, 1h 456 x

—8.3 μ



Fotografía 31
1450C, 1h 560 x

—7.1 μ

último consta de una red de "canales" de diferente diámetro, formados al evacuarse los gases en la etapa de descomposición. La materia por su parte, se nuclea para formar micropartículas aproximadamente esféricas (fotografía 3c), las cuales, a su vez, se agrupan en aglomerados elongados. Dichos aglomerados poseen también porosidad interna, que no es visualizable en detalle para los aumentos logrados; su existencia ha sido confirmada sin embargo a través de mediciones de área específica (23).

No se efectuó un estudio de los tamaños de micropartícula iniciales (600 °C); sin embargo, puede afirmarse a partir de las observaciones micrográficas que son del orden de las décimas de micron o aún menores (fotografía 3c).

Asimismo, es claro que estas micropartículas sufren un primer proceso de crecimiento sustancialmente diferente del crecimiento de grano ordinario en un compacto denso.

En efecto, la geometría en este caso es absolutamente distinta; un posible mecanismo ha sido propuesto por Greskovich y Lay al estudiar la sinterización isotérmica de compactos muy porosos de alúmina, y será presentado en la discusión.

El proceso continúa, al aumentar la temperatura, con la aparición de cadenas de granos elongados de tamaño creciente. Eventualmente, varios granos situados en cadenas próxi-

mas pueden llegar a tocarse; esto da lugar a la formación de zonas donde comienza el crecimiento ordinario de grano. Este fenómeno local puede apreciarse mejor en la secuencia de micrografías correspondientes al AUC FC 28 (fotografías 18 a 23).

Las micrografías de secciones para 1300 C revelan la existencia de un importante volumen de espacio vacío, lo cual obviamente determina una cota en la densidad aparente obtenible para una partícula (fotografías 28 y 27a).

Si se sigue aumentando la temperatura de recocido, aparece un fenómeno nuevo: las partículas se rompen (fotografías 11 y 11a). Los trozos rotos poseerán densidad aparente próxima a la teórica.

III.1.2.) U308 ex-ADU

En este caso la estructura inicial es marcadamente diferente. Los dos retículos, el de materia y el de espacio vacío presentan mucho mayor homogeneidad en cuanto a tamaños y disposición espacial de sus partes constitutivas.

Ello se debe a la existencia de porosidad en el ADU. Este compuesto precipita en forma de agregados de micro-partículas que se transforman cada una de ellas a una de U308, existiendo vías de escape de gases de antemano entre

las mismas.

El proceso de crecimiento es similar al descrito anteriormente, pero a medida que se incrementa la temperatura la porosidad se cierra hasta finalmente quedar reducida a poros aislados, desconectados entre sí. Esto se aprecia en la secuencia de fotografías 32 a 34 (secciones pulidas, detalle). Por otra parte, algunas partículas presentan porosidad remanente abierta (esto es, conectada con el exterior) aun para altas temperaturas (fotografía 35, ángulo inferior derecho). Asimismo, es de destacar que las partículas no se fracturan.

III.1.3.) UO₂ y UO_{2+x} ex-AUC

Las micrografías para UO₂ sugieren una microestructura muy semejante a la descrita en III.1.1.), pero su desarrollo parece estar retardado con respecto a aquélla; es decir, se observan retículos análogos pero a mayor temperatura. La fotografía 36 exhibe un detalle de una sección pulida de dicha microestructura (comparar, por ejemplo, con la 25a). El UO₂ no sufrió fracturas hasta la máxima temperatura experimentada (1600 °C).

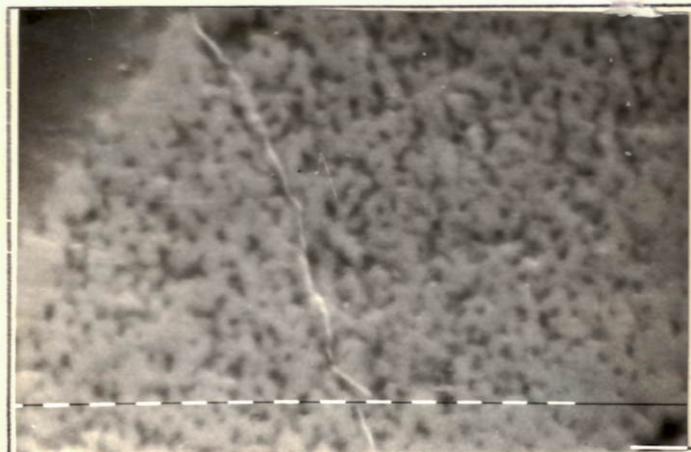
Por su parte las partículas de UO_{2+x}, sinterizadas en atmósfera de CO₂, adquirieron el mismo aspecto que las par-

U308 ex-ADU



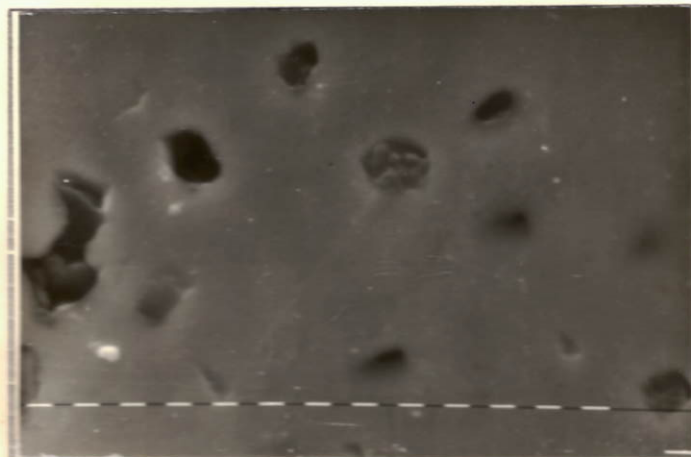
Fotografia 32
600 C, 1h 2327 x

←10.5 μ



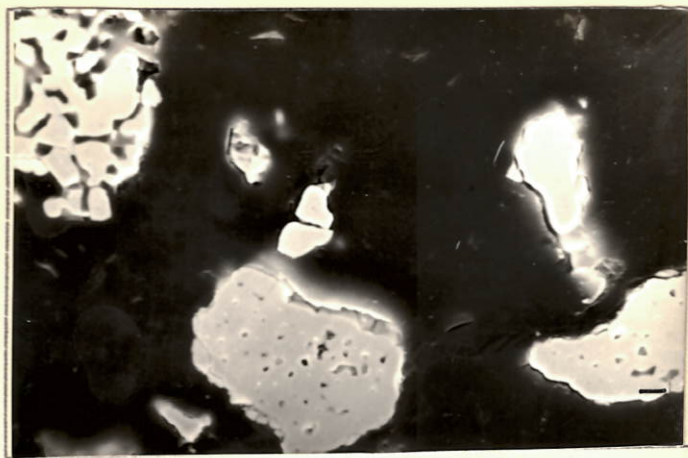
Fotografia 33
1000 C, 1h 2550 x

←12 μ



Fotografia 34
1350 C, 1h 4200 x

←0.7 μ



Fotografía 35
1350 C, 1h 518 x

—7.1 μ

UO2 ex-AUC II



Fotografía 36
600 C, 1h 1040 x

—7.7 μ

tículas casi densas mostradas en la fotografía 35 (centro e izquierda) para temperaturas inferiores a los 1200 °C.

III.2.) Densidad aparente

Se evaluó la densidad aparente del U308 a 600 °C por pesada de la masa contenida en un volumen conocido, previa agitación del material para posibilitar una mejor acomodación de las partículas. El valor obtenido es de 1,95 g/cm³, coincidente con el informado en trabajos anteriores (6).

III.3.) Distribución de tamaño de partícula

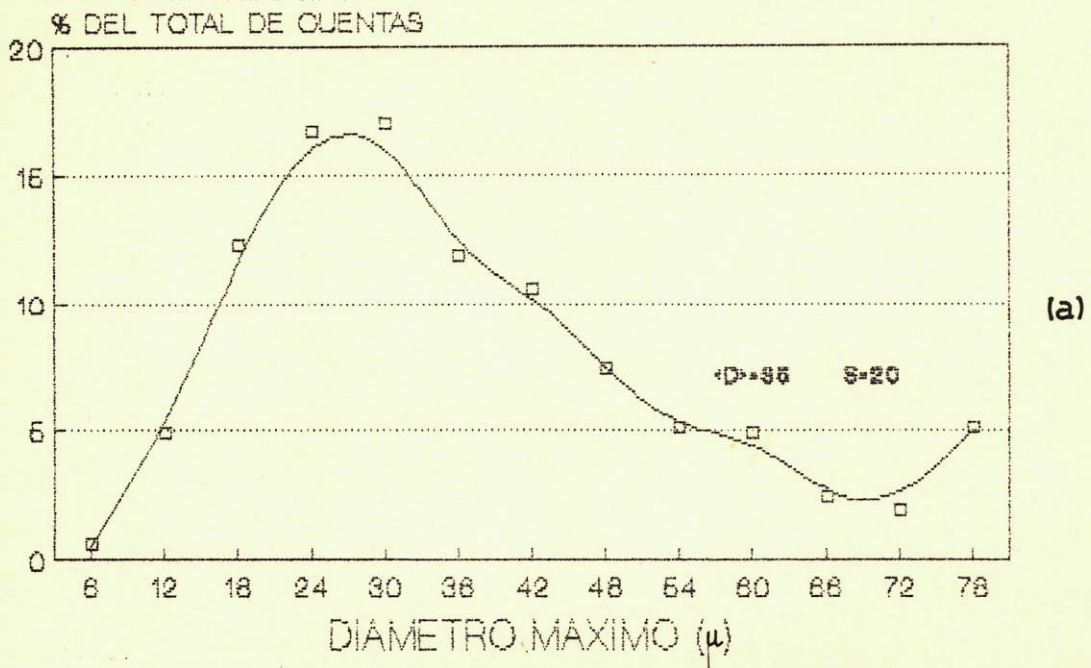
Las figuras 12a a 12e muestran las distribuciones de diámetro máximo de partícula obtenidas, como se anotó previamente, por un procedimiento metalográfico semicuantitativo. Cada punto en estas curvas representa el promedio de tres distribuciones; los símbolos <D> y S significan tamaño medio y desvío standard, respectivamente.

Los valores medios de las mismas para el AUC I y el U308 a 600 °C resultaron ser de 35 y 29.8 μ respectivamente. Con estos datos puede estimarse la densidad aparente promedio por partícula para este último compuesto de la siguiente manera: se evalúa la masa de una partícula hipotéti-

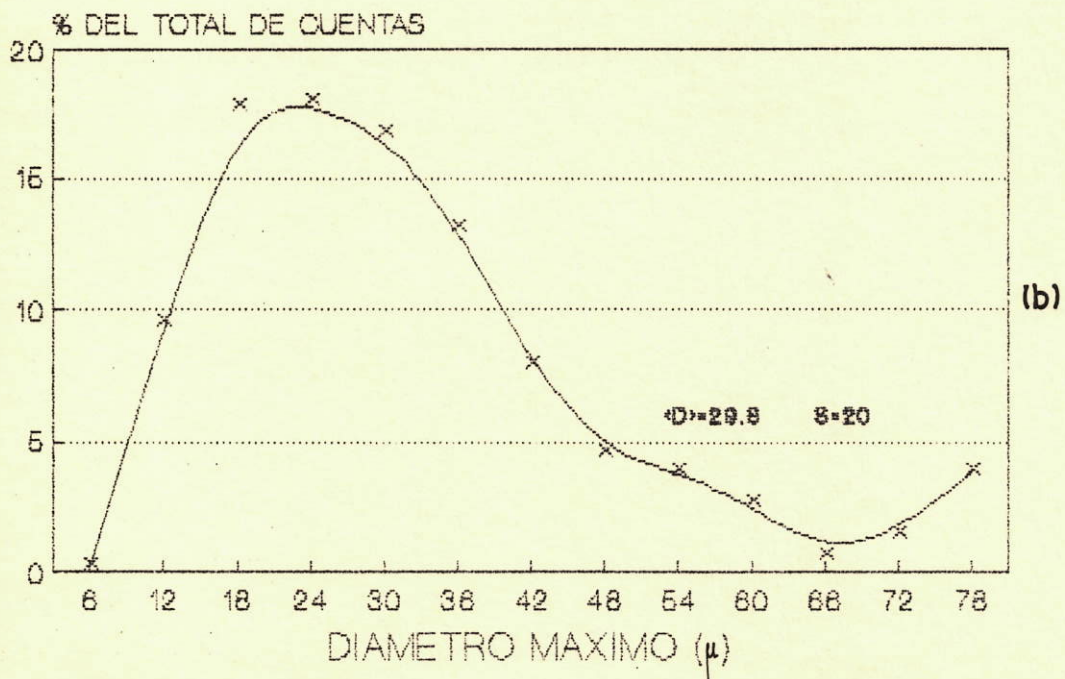
FIGURA 12

74

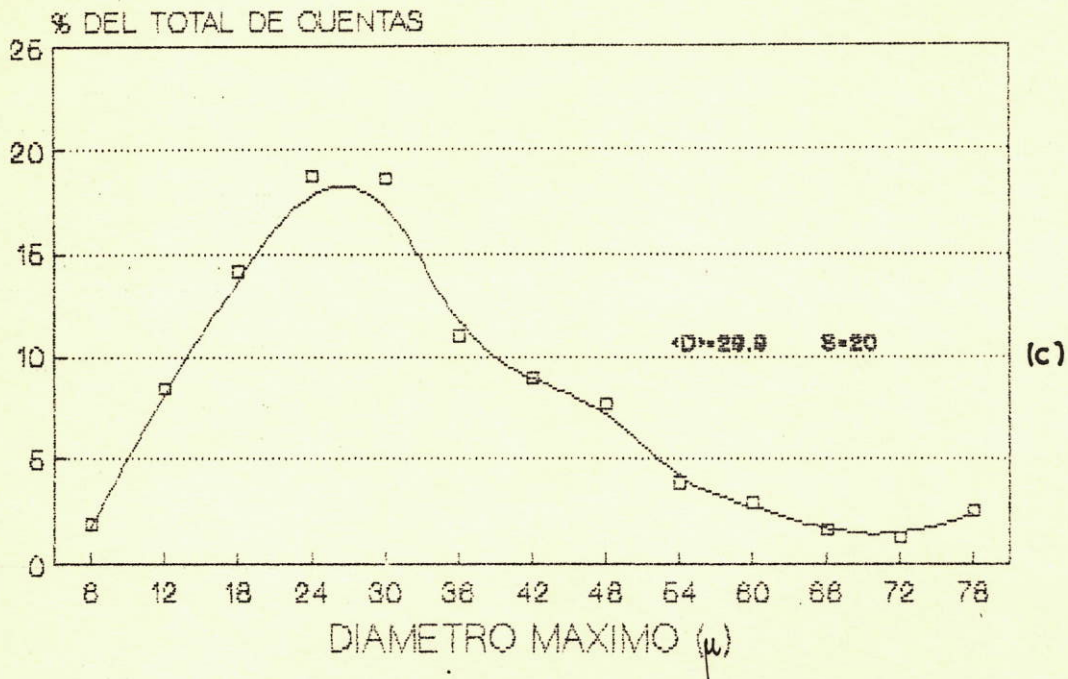
DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULA
AUC I



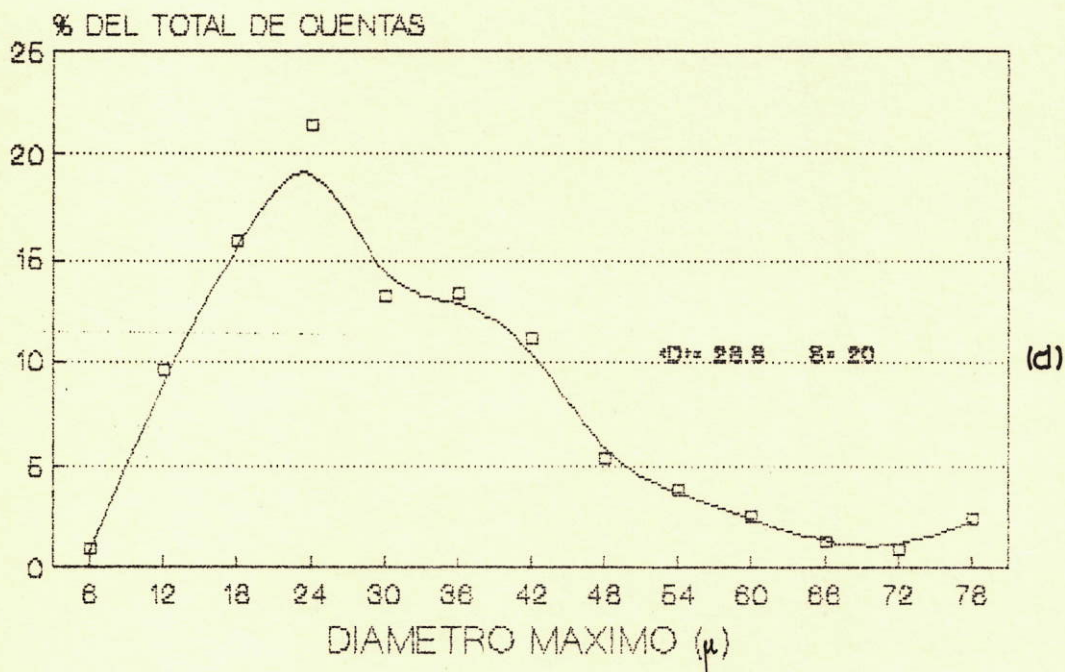
DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULA
U308 EX-AUC I, 600 °C, 5'



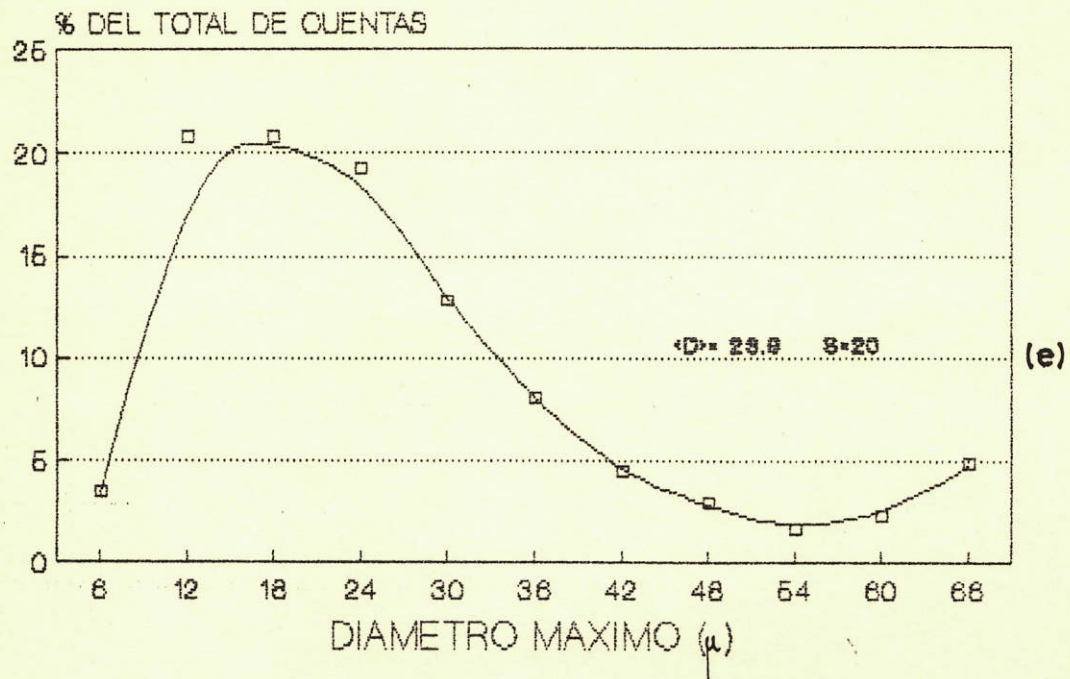
DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTICULA
U308 EX AUC I, 800 °C, 5'



DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTICULA
U308 EX AUC I, 1000 °C, 5'



DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTICULA
U308 ex-AUC I 1150 C, 5'



ca de AUC de forma esférica, con densidad conocida y radio igual al resultado hallado. Mediante relaciones estequiométricas se calcula qué masa de U308 produce esta partícula hipotética, asignándose también a esta masa forma esférica y radio igual al encontrado. De esta forma se obtuvo el valor 2.6 g/cm³, alrededor del 31 % de la densidad teórica.

Para 800 y 1000 °C el diámetro máximo medio se mantiene casi constante, mientras que a 1150 °C decrece hasta 23.9 μ .

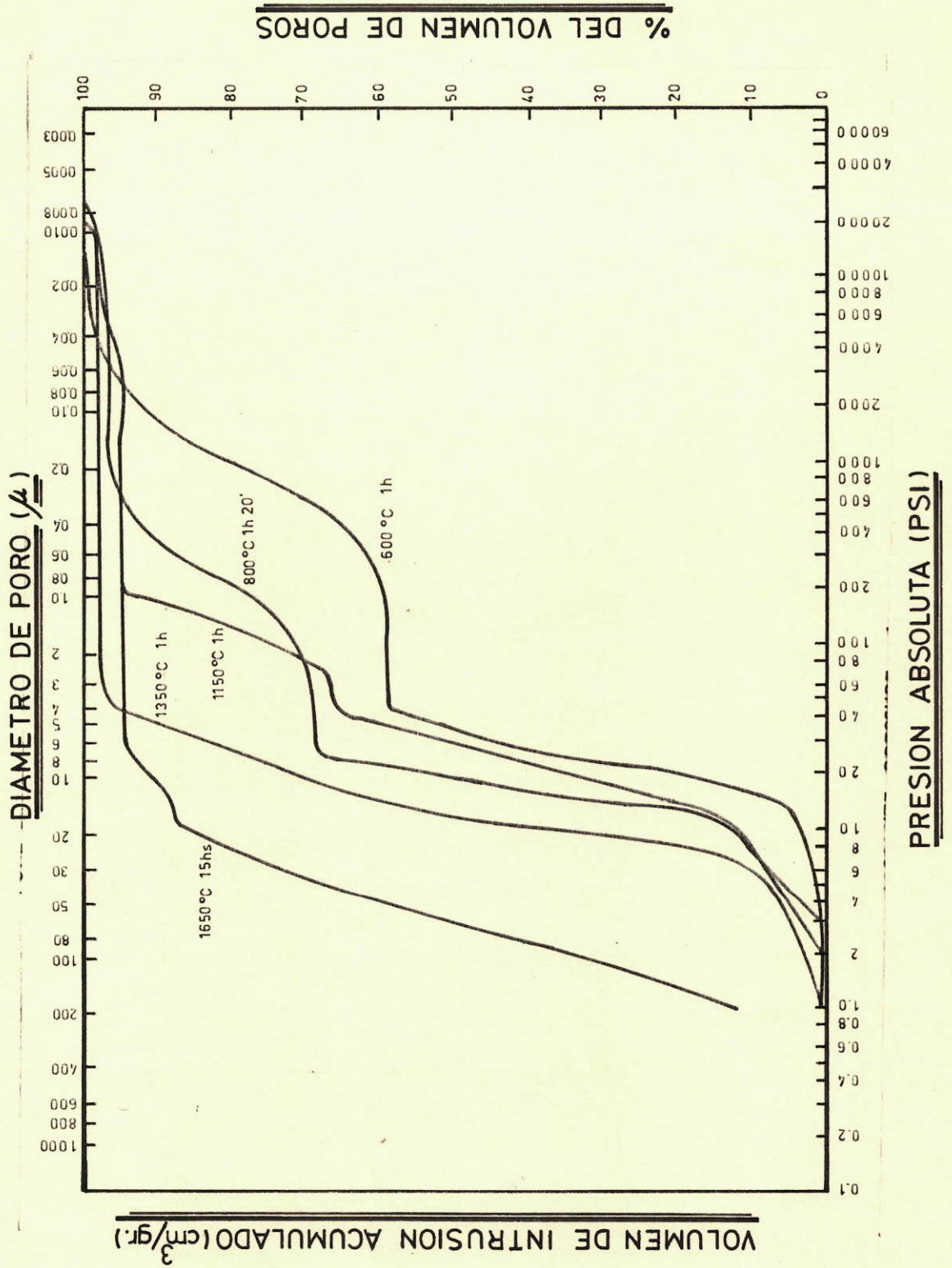
Estas observaciones poseen sólo valor cualitativo, pues el análisis de imágenes realizado por el equipo debe completarse con un tratamiento matemático que no fue desarrollado. Asimismo, cabe destacar que si bien los valores medios consignados poseen el error intrínseco al instrumento utilizado (aproximadamente un 5%) los mismos ofrecieron repetitividad al reproducirse el análisis para cada polvo.

Complementariamente se trató de determinar la distribución de tamaño de partículas partiendo de la información suministrada por un sedígrafo. El procedimiento se detalla en el Apéndice, como también las dificultades encontradas para su puesta en práctica. Estas dificultades impidieron la obtención de resultados confiables.

III.4.) Distribución de tamaño de poro

En la figura 13 se observan las curvas acumulativas de

FIGURA 13
DISTRIBUCION ACUMULADA DE TAMAÑO DE PORO



volumen intruído específico vs. diámetro de poro. Desde luego el volumen medido necesariamente incluye el de los espacios entre las partículas del material que está siendo testeado.

La curva para U308 a 800 °C presenta dos tramos bien diferenciados: uno correspondiente al ingreso del mercurio a los espacios anteriormente citados, que son los primeros en ser llenados cuando se aplica presión sobre el líquido (poros de hasta 2.6 μ aproximadamente) y otro inherente a los poros intraparticulares, a partir de ese valor. La pequeña "meseta" que los separa indica precisamente un rango de presiones para las que no aumenta sensiblemente el volumen intruído; de ello se deriva que existe un salto entre el tamaño mínimo de poro interparticular y el tamaño máximo de poro intraparticular (la medición está basada en un modelo que relaciona el diámetro de un poro con la presión que es necesario aplicar para ocuparlo). A su vez, la abrupta "subida" que se registra entre 7 y 15 μ señala que ése es el tamaño predominante en los huecos interparticulares. Finalmente, se observa que el incremento en la ordenada es muy poco a partir de 0.26 μ , lo cual da una idea del mínimo tamaño de poro penetrado en este caso.

Por su parte, a 600 °C la forma de la curva es análoga; el mínimo tamaño de poro penetrado mide aquí 0.034 μ aproxi-

madamente.

Para 1150°C, los aspectos cualitativos de la curva son muy similares, pero se observa que este último tamaño "se corre" a 1 μ m. Asimismo, la "meseta" anteriormente citada empieza a adquirir una pendiente, sugiriendo esto que el tamaño de los poros superficiales de las partículas comienza a parecerse al de los espacios existentes entre ellas.

Concurrentemente, la suave pendiente con que finaliza el gráfico parecería indicar la existencia de una pequeña cantidad de poros de 0.02 μ como tamaño promedio. A 1250°C estas dos últimas tendencias se acentúan, y 1350°C los poros interparticulares están completamente confundidos con los intraparticulares, significando esto que ambos conforman una sucesión continua de tamaños. A esta temperatura el diámetro mínimo de poro penetrado es de aproximadamente 3.5 μ .

Por último, se realizó una determinación para el polvo sinterizado a 1650°C. Es bueno recordar que en ese valor las partículas se han roto en trozos densos, por lo que es razonable suponer que todo el primer segmento corresponde a espacios entre partículas, cuyo tamaño mínimo es 6 μ , observándose además el incremento de volumen correspondiente a los poros remanentes.

Los datos aportados por las porosimetrías permiten realizar otro cálculo de interés, a saber, el volumen total de

poros para cada muestra. Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Temperatura	Volumen total poros
600	0.161 cm ³ /g
800	0.123 cm ³ /g
1150	0.127 cm ³ /g
1350	0.131 cm ³ /g

Se concluye que dicho volumen se mantiene aproximadamente constante después de experimentar una caída entre 600 y 800 °C.

III.5.) Area específica

La Fig. 14 muestra la curva obtenida con las determinaciones para distintas temperaturas. Entre 600 y 1400-1500 °C se aprecia una caída en dos órdenes de magnitud. A su vez, se realizaron determinaciones en función del tiempo, para 800 y 1000 °C (Fig.15); en este último valor el área se mantiene estable.

FIGURA 14
AREA ESPECIFICA VS TEMPERATURA DE RECOCIDO ($t \approx 1$ hora)
POLVO DE U_3O_8 Ex AUC-II (VIA NITRATO)

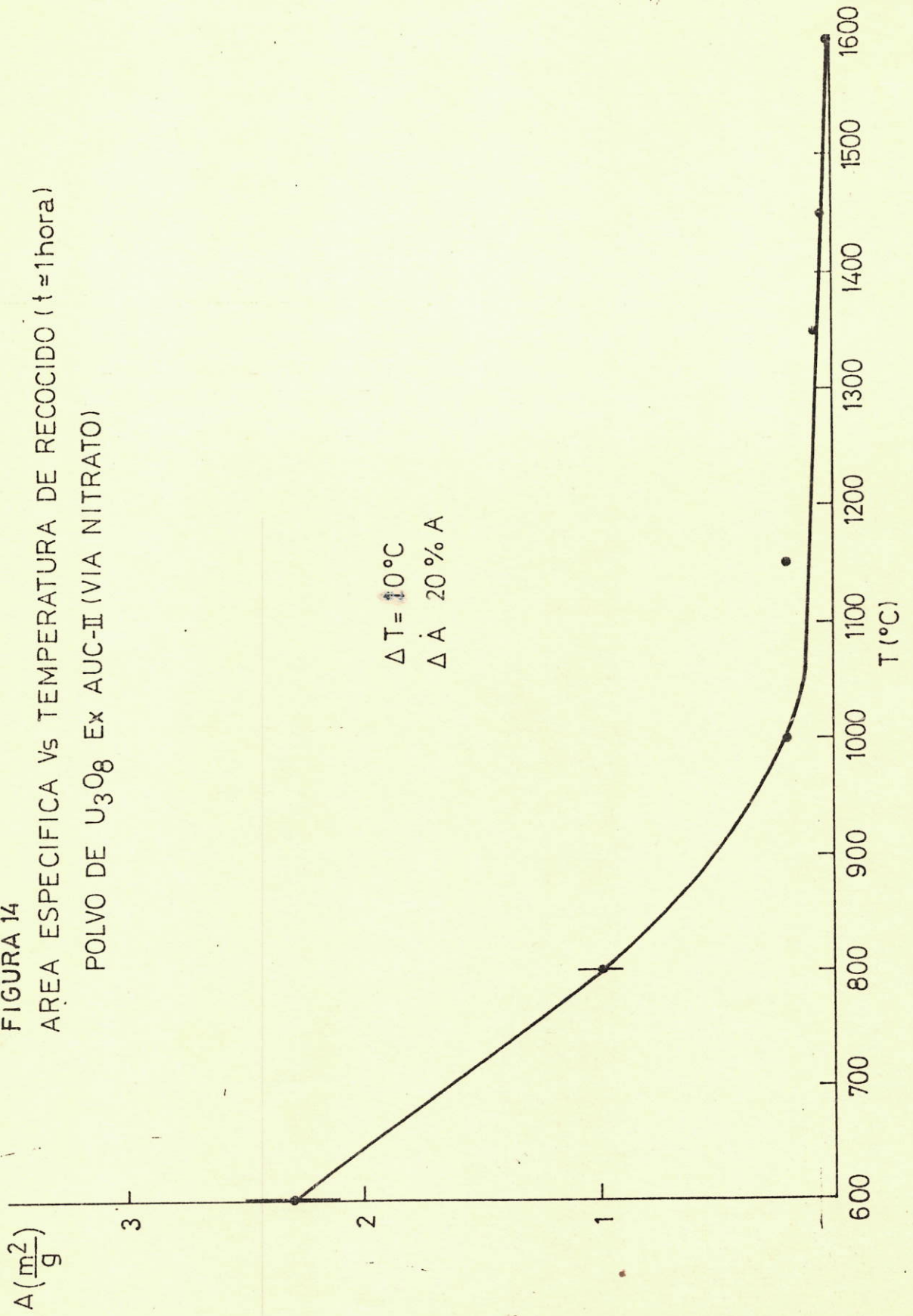
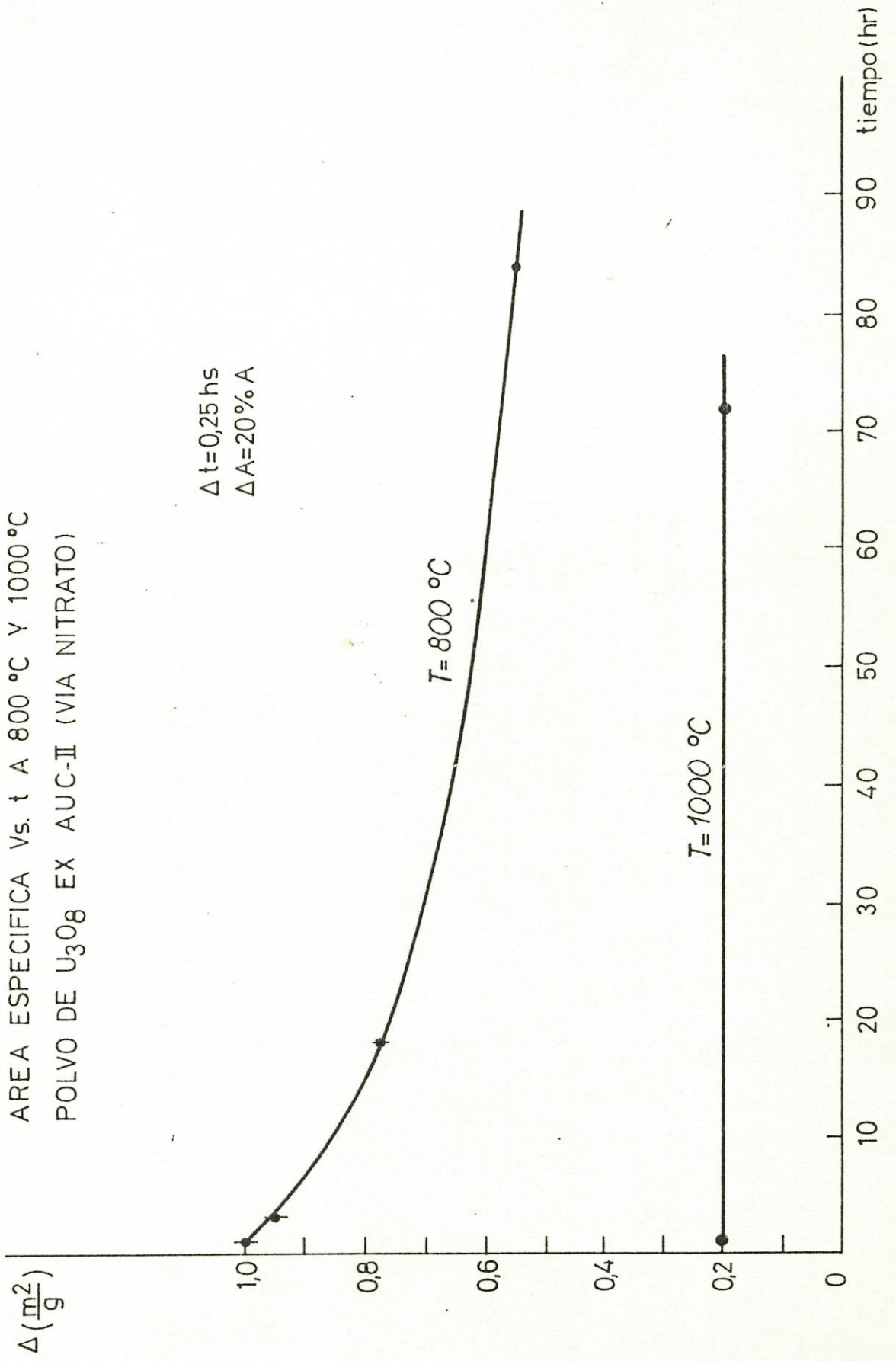


FIGURA 15
AREA ESPECIFICA Vs. t A 800 °C Y 1000 °C
POLVO DE U₃O₈ EX AUC-II (VIA NITRATO)



CAPITULO IV: DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

IV.1) El conjunto de determinaciones efectuadas, desarrollado en el capítulo anterior, permite realizar algunas inferencias cualitativas sobre los fenómenos involucrados y los mecanismos de transporte puestos en juego.

La hipótesis tecnológica de trabajo consiste en lograr la densificación de cada partícula de U308 ex-AUC como conjunto; esto es, lograr la progresiva eliminación de la red de porosidad (canales) mostrada hasta llegar a una densidad aparente del orden de 8 g/cm³.

Esto implica la disminución del tamaño de las partículas a medida que se las trata a temperaturas cada vez mayores y, en consecuencia, el aumento de dicha densidad.

Esta suposición se basaba en los modelos clásicos de sinterización presentados en la primera parte del Capítulo I, que conducen a una contracción macroscópica de un compacto que se sinteriza (por ejemplo, una pastilla prensada a utilizarse en un elemento combustible). En nuestro caso, cada partícula de U308 haría las veces de "compacto", en donde las unidades constitutivas serían las micropartículas mostradas en el capítulo III.

Sin embargo, las diferencias constatadas entre estos compactos "reales" y aquellos para los que se formula la

teoría produjeron resultados distintos a los esperados, en el caso del precursor AUC. Estos apartamientos del modelo clásico pueden resumirse en los siguientes hechos (también esbozados en el Capítulo I):

1) Cada partícula de U308 consta, como se vio en el Capítulo III, de dos retículos interconectados. El de materia se compone de micropartículas de tamaño inferior al micrón dispuestas cuasi homogéneamente en aglomerados; éstos observan, a su vez, una disposición inhomogénea a través de la partícula.

2) La red de canales (que denominamos "porosidad") posee una distribución de tamaños. Entre ellos se destacan los microporos existentes en el interior de los aglomerados y los canales grandes que separan a estos últimos. Las fotografías 3a-3c dan cuenta de esta estructura.

Podemos denominar a esta disposición "estado de agregación" o "estructura de agregación" de una partícula de U308 ex-AUC. Las preguntas a responder con el fin de intentar explicar los resultados obtenidos para estos polvos cuando se los compara con los obtenidos para la vía ADU pueden formularse en estos términos:

a) Cuál es la influencia de la estructura de agregación en el proceso de sinterización? o, dicho de otro modo, cómo interactúa esa estructura con los diversos mecanismos que

comprende ese proceso? (transporte de materia con o sin contracción, crecimiento de grano, crecimiento de micropartícula, etc)

b) Qué consecuencias tiene la modificación de la estructura cristalina y de defectos, manteniendo la estructura de agregación, en aquella interacción?

A este último interrogante concurre la observación de que polvos sobreestequiométricos de UO_2 pueden ser densificados razonablemente en atmósfera de CO_2 (el UO_2 posee una estructura de agregación parecida a la del U_3O_8 cuando se lo obtiene a partir de AUC (fotografía 36)).

IV.1.1.) Observación preliminar: efecto del tiempo

De acuerdo con lo expuesto en el comienzo del capítulo III, la discusión se centrará en la influencia del parámetro temperatura en el desarrollo de la microestructura. La razón para esto es que todos los fenómenos involucrados dependen de ella en forma exponencial (flujo de materia en el transporte por difusión, velocidad de crecimiento de grano, etc.) (24) de tal modo que su efecto es mucho más notorio que el del tiempo. Por ejemplo, se verificó experimentalmente que los tiempos de residencia necesarios para obtener un tamaño de grano determinado a $1000^\circ C$ disminuyen en un orden

de magnitud si el tratamiento se efectúa a 1250 °C (10 horas a 1 hora respectivamente). Otro ejemplo, relativo al área específica, se muestra en IV.2.2.).

IV.2) Etapas en el desarrollo de la microestructura del U3O8 ex-AUC

Como se dijo, no es posible establecer para una partícula de U3O8, tratada como compacto, una secuencia en tres etapas análogas a las presentadas en la primera parte del Capítulo I. Sin embargo, los procesos elementales de transporte de materia son los mismos.

IV.2.1.) Entre 600 y 800 °C las porosimetrías evidencian un agrandamiento de todas las clases de poros, el tamaño medio de partícula (macroscópico,) no cambia y el área específica disminuye en más de un 50% (capítulo III). Estos resultados son parcialmente concordantes con un proceso de densificación local, del tipo propuesto por Sacks y Pask (capítulo I), que afecta a los aglomerados de micropartículas mostrados en la fotografía 3b. En efecto, el modelo propuesto por estos autores implica la contracción de algunos poros y el crecimiento de otros; en nuestro caso todos se desplazan a tamaños mayores.

La pérdida de área revela, al mismo tiempo, el crecimiento de estas micropartículas.

IV.2.1.1.) Mecanismo de crecimiento de micropartículas

Con respecto a este último punto, cabe aclarar que el mecanismo de crecimiento es discutible. Una posible alternativa es la propuesta por Greskovich y Lay (25) representada en un modelo simple esfera-esfera en la fig.16. Se produce crecimiento de cuello entre dos esferas de tamaño ligeramente diferente en contacto; esta diferencia de tamaño da lugar a la curvatura del borde de grano que aparece en la interfase de contacto. Esta curvatura, a su vez, provee la fuerza impulsora para la migración de aquél hacia su centro de curvatura. En resumen, el proceso involucra un grano grande "incorporando" a un vecino más pequeño a través del movimiento del borde de grano sobre este último.

La formación de dos granos elongados a partir de seis partículas está diagramada en la figura 17, asumiendo que sólo la difusión en superficie opera durante el crecimiento del cuello y los cambios en la forma del grano.

IV.2.2.) Entre 800 y 1000 °C el tamaño medio de partícula permanece sin cambios y el área continúa disminuyendo (capítulo III). Además a 1000 °C comienza a insinuarse en las micrografías superficiales la aparición de bordes de grano (fotografía 9), para aumentos medianos. Paralelamente, los cortes (fotografía 26) sugieren la presencia de granos

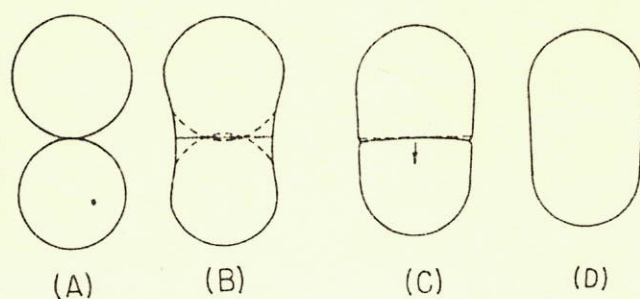


Figura 16: Mecanismo cualitativo de crecimiento de micropartícula. (a) Partículas de tamaño ligeramente distinto en contacto, (b) crecimiento de cuellos (c) borde de grano migrando (d) grano crecido

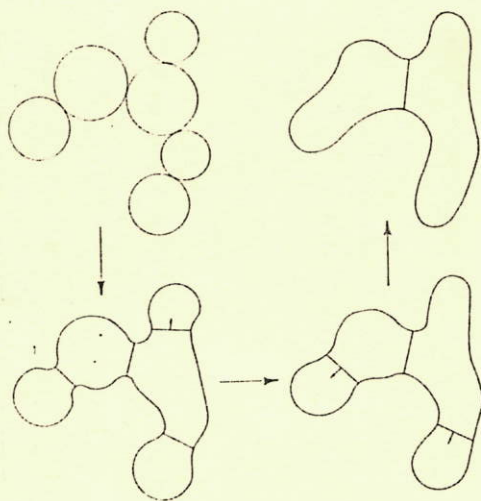


Figura 17: Diagrama ilustrando el crecimiento de micropartícula por difusión superficial. Las flechas indican la dirección del movimiento del borde de grano.

densos que forman cadenas y que provienen de los aglomerados mostrados en la fotografía 3c. Puede conjeturarse, entonces, que a esta temperatura el tamaño de un grano coincide con el de un ex-aglomerado.

La presencia de los bordes de grano es importante pues un borde de grano estable (esto es, que no migre rápidamente) es el sumidero de vacancias más importante para los mecanismos de transporte por difusión en volumen y difusión en borde de grano, desde este último al cuello (que son los que dan cuenta de la contracción macroscópica).

No se poseen evidencias concluyentes sobre cual es el mecanismo por el cual se forman los granos densos visibles a 1000 °C; posibles alternativas son una nueva secuencia de pasos tipo Greskovich-Lay (con partículas ahora de mayor tamaño) o bien un proceso de sinterización "completo", como el descrito en el Capítulo I, en el interior de un aglomerado, que conduzca a una estructura con densidad teórica.

Es de notar que a partir de este momento la posibilidad de contracción macroscópica para la partícula como conjunto queda severamente restringida. En efecto, el tipo de microestructura desarrollada presenta cadenas ramificadas de granos elongados y densos, separadas por poros que continuarán creciendo (los anteriores canales interaglomera-

dos). Los procesos de acortamiento y crecimiento posteriores, en lugar de actuar cooperativamente inducen tensiones heterogéneamente a través de esa microestructura. Estas tensiones determinarán la rotura de la partícula a temperaturas mayores.

Finalmente, las curvas de área específica vs. tiempo para 800 y 1000 °C están de acuerdo con lo observado en IV.1.1.): en este último valor el área permanece estable para dilatados tiempos de residencia, mientras que si se incrementa la temperatura el área disminuye (figs.14 y 15).

IV.2.3.) A 1150 °C continúa la tendencia al agrandamiento de los poros (canales grandes), manteniéndose sin embargo su volumen total (capítulo III).

La curva porosimétrica presenta asimismo mayor tendencia a la monomodalidad (esto es, la distribución tiene una dispersión menor): sólo quedan poros grandes (tamaño promedio, 1 μ). El tamaño medio macroscópico de las partículas disminuye levemente y el área específica se estabiliza; en acuerdo con esto último el tamaño medio de grano (estimado) no parece aumentar sensiblemente. El crecimiento de poros mencionado podría deberse, en esta etapa, al rearrreglo de granos (ver capítulo I, ref.(17))

IV.2.4.) A 1350 °C los granos han crecido notoriamente (tamaño medio estimado: 6-7 μ) y lo mismo ha ocurrido con

los poros (capítulo III). Al mismo tiempo el área disminuye y comienza a insinuarse el fenómeno de rotura discutido en IV.2.2.) (fotografías 11 y 11a). Concurrentemente, la forma de los granos comienza a cambiar, adquiriendo características poliédricas (facetas, aristas; fotografía 6). Estos fenómenos se acentúan a temperaturas mayores; el facetado es debido a la aparición de evaporación preferencial de determinados planos cristalinos con menor estabilidad.

IV.3.) Etapas en el desarrollo de la microestructura del U3O8 ex-ADU

En el caso de este precursor sólo se dispone de la información suministrada por las micrografías. Sin embargo, a partir de éstas se observa una diferencia esencial con el caso anteriormente tratado: en gran parte de las partículas la porosidad es eliminada casi por completo (fotografía 35); en otras, subsiste una estructura con porosidad abierta (esto es, conectada con el exterior) pero ello no conduce a la rotura del material (fotografía 35, ángulo inferior derecho).

De manera similar al caso anterior, a 1000 °C ya encontramos granos densos (cada una de las pequeñas unidades que aparecen en la fotografía 33, capítulo III) cuyo tamaño es

del mismo orden de magnitud que el de los provenientes de AUC. No obstante, la disposición espacial que observan (comparar fotografías 26 y 33) permite en este caso la ocurrencia de un fenómeno cooperativo de densificación.

IV.3.1) En un intento por dar forma cuantitativa a los resultados de Exner mencionados en el Capítulo I, Lange (26) considera el efecto del número de coordinación de las partículas (esto es, el número de uniones desarrolladas con partículas vecinas) sobre la fuerza impulsora para la contracción (o sea, el cambio en energía libre por unidad de volumen):

$$\frac{dF}{dV} = \gamma \left(\frac{dA}{dV} \right)$$

donde γ es la energía de superficie por unidad de área y dA/dV es el cambio en el área específica por unidad de volumen debido al crecimiento de cuellos. Asumiendo que todas las partículas en contacto producen el mismo tamaño de cuello a la misma velocidad, se tiene

$$\frac{dA}{dV} = n dA'$$

donde n es el número de cuellos (o contactos iniciales entre partículas) y dA' es el cambio en el área producido por un único cuello.

Así, puede verse que la fuerza impulsora (o compresión, 0) actuando sobre el arreglo de partículas para su con-

tracción es proporcional a la densidad de cuellos en el interior del mismo:

$$dF/dV = \sigma = n \bar{\gamma} dA'$$

Puesto que un arreglo aleatorio de partículas contendrá necesariamente algunos grupos más coordinados que otros, estos grupos poseerán una fuerza impulsora para contraer mayor, relativa al arreglo total. Si la fuerza impulsora local para la contracción es mayor que la promedio, los grupos que están más débilmente ligados (unidos por sólo pocos cuellos) se separarán. La tensión que produce esta separación es:

$$\sigma_t = (\bar{n} - n) \bar{\gamma} dA'$$

donde \bar{n} es la densidad promedio de cuellos para el arreglo total, y n es la densidad (mayor) para el grupo en consideración.

El tipo de retículo que se observa en el U308 ex-ADU sugiere que en ningún elemento de volumen considerado la diferencia entre esas dos cantidades alcanza a generar tensiones que inhiban la densificación.

IV.4.) Desarrollo de la microestructura en UO₂ y UO_{2+x} ex-AUC

Nuevamente, la información disponible es la relativa a la observación morfológica. Los hechos importantes a destacar son (cualitativamente):

i) La estructura de agregación del UO_2 ex-AUC es muy parecida a la del U308 obtenido por la misma vía (la afirmación se refiere a las estructuras iniciales)

ii) Las etapas en el desarrollo de la microestructura del UO_2 parecen presentarse "retardadas", esto es, a mayor temperatura (comparar, por ejemplo, fotografías 25a y 36).

Por otra parte, los resultados en UO_{2+x} muestran que:

i) Se logra densificación casi total de las partículas, a temperaturas inferiores a los $1200^{\circ}C$

ii) Las mismas no se fracturan.

Si se parte de la hipótesis, apoyada por las observaciones microscópicas realizadas, de que estos óxidos poseen porosidades y aglomeración de micropartículas muy similares entre sí y a las del U308, hay que apelar a las características del proceso mismo de difusión (valores de los distintos coeficientes, energías de activación para los diferentes mecanismos de transporte por difusión) para tratar de interpretar los disímiles resultados obtenidos en los tres casos.

Como se expuso en el Capítulo I, el UO_{2+x} es una variedad no estequiométrica del UO_2 , y difiere de este último en su estructura de defectos. Los átomos de oxígeno intersticiales generan vacancias en la red del uranio, especie que controla el proceso de difusión (5,27,28). Por lo tanto

$$D_v \text{UO}_2+x \gg D_v \text{UO}_2 \quad (5,27)$$

D_v : coeficiente de difusión en volumen

No es esperable que los coeficientes de difusión en superficie y borde de grano crezcan en la misma proporción, si bien resultan alterados. Este cambio en la proporcionalidad de coeficientes queda evidenciada en la sinterización de compactos con:

- a) La densificación a menor temperatura
- b) Una velocidad de crecimiento de grano superior (29).

En la sinterización de partículas, es plausible esperar, cuando se pasa de UO_2 a UO_2+x , un aumento notable de los flujos de materia (que dependen directamente de los coeficientes de difusión) y, por lo tanto, un adelantamiento de las etapas microestructurales descritas en IV.2.). Ello implicaría mayor movilidad y afluencia de materia hacia las zonas de curvatura negativa de los canales grandes, y, en consecuencia, la posibilidad de que ellos se "cierren".

En particular, es razonable suponer que el mecanismo de transporte por difusión en volumen se activa a una temperatura menor.

IV.5.) CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y las observaciones reali-

zadas puede concluirse que:

a) La estructura de agregación es un factor determinante en la densidad final de una partícula de U3O8. Prueba de ello son las diferencias constatadas en los polvos provenientes de los precursores AUC y ADU. Esa misma estructura puede llevar, incluso, a la fractura de la partícula si se desarrollan tensiones inhomogéneas a través de ella (caso AUC).

En el caso del ADU, la estructura de agregación queda determinada en la etapa de precipitación (ver introducción); en el caso del AUC, en la calcinación hasta 600 C.

b) El cambio en la cinética de los procesos de transporte de materia por difusión puede, sin embargo, operar sobre una estructura "desfavorable" para producir la densificación de la partícula. Este es el caso si se comparan los óxidos U3O8 y UO_{2+x}. Dicho cambio (valores de coeficientes de difusión, energías de activación) queda determinado, precisamente, por el cambio de la estructura cristalina (caso citado) o de defectos (caso UO₂-UO_{2+x}).

c) Desde el punto de vista tecnológico, si bien a temperaturas mayores de 1350 °C las densidades alcanzadas fueron satisfactorias, no se consiguió que las partículas conservaran su integridad. Dicho de otro modo, la fractura de las partículas inhibe, en principio, la obtención de polvos de

U308 en los tamaños especificados cuando se parte del precursor AUC.

d) Desde el punto de vista de la teoría de sinterización, fue posible observar "compactos" (partículas de U308 ex-AUC) que no experimentan contracción como conjunto; en lugar de ello, se verificaron fenómenos de densificación local y crecimiento de los poros grandes a expensas de los pequeños. Ello corrobora la importancia de la estructura de agregación como factor condicionante en el marco de dicha teoría.

Asimismo, es posible puntualizar algunas recomendaciones:

a) Se hace necesario encontrar un método alternativo al metalográfico para evaluar la densidad aparente de las partículas de U308; por ejemplo, picnometría de mercurio.

b) Una correcta evaluación de dicha densidad permitiría el uso del sedígrafo para encontrar la distribución de tamaños de partícula.

c) Desde el punto de vista tecnológico, puede insistirse en el objetivo propuesto experimentando sobre el proceso de obtención del U308 (esto es, rampas de calentamiento y tiempos de residencia en cada temperatura durante la descomposición del AUC) con el fin de tratar de controlar y, even-

tualmente, modificar la ocurrencia de las etapas que se delinearon en este trabajo.

d) Las observaciones han mostrado que la etapa de desarrollo comprendida entre 600 y 800°C es muy dinámica, alterándose en ella la microestructura de los aglomerados y el tamaño de las micropartículas. En un compacto (por ejemplo, una pastilla fabricada por prensado de polvo de U3O8) estos hechos condicionarían la primera etapa de la sinterización; en particular, la porosidad en la misma.

Esta "etapa previa" merece ser estudiada con mayor atención; para ello sería importante utilizar técnicas de observación con mayor definición, como por ejemplo, microscopía de transmisión.

APENDICE : USO DE UN SEDIGRAFO PARA ESTIMAR EL TAMAÑO
MEDIO DE UNA DISTRIBUCION

Como se explicó en los capítulos II y III, un sedígrafo es capaz de proveer la distribución de tamaño de partícula de un polvo en términos de porcentaje acumulado en masa vs. diámetro esférico equivalente. Es fácil pasar a número (o porcentaje) de partículas vs. d.e.e. si se observa que

$$\% m(r) = \frac{m(r)}{M} \cdot 100$$

$$\%ac. m(r) = \int_0^r \frac{m(r)}{M} \cdot 100$$

$$\implies \%ac. m(r) = \frac{100 \int_0^r m(r) dr}{\int_0^{r \text{ max.}} m(r) dr}$$

Ahora bien,

$$m(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho n(r)$$

por lo que

$$(\%ac. m(r))' = f'(r) = \frac{n(r) r^3}{K}$$

en donde $m(r)$ = masa total de las partículas con
diámetro esférico equivalente i-
gual a r

M = masa total de la muestra

%ac. = % acumulado

$n(r)$ = número de partículas con d.e.e.
igual a r

y K es una constante que no afectará los cálculos posteriores. El procedimiento numérico puesto en práctica para encontrar la función $n(r)$ consistió en tomar pares de valores de la curva dibujada por el sedígrafo y, a partir de ellos, encontrar el gráfico de la función $f'(r)$. Esto se hizo por medio de un programa disponible en una computadora personal.

Los valores de la ordenada para los distintos puntos en dicho gráfico fueron divididos por la cantidad r^3 en cada caso, lo cual produjo el resultado buscado, a menos de una constante.

El valor medio de una distribución de tamaños se define habitualmente por la expresión

$$\langle f \rangle = \frac{\int r f(r) dr}{\int f(r) dr} \quad \begin{array}{l} f(r): \text{función de} \\ \text{distribución} \end{array}$$

En este caso, por carecerse de expresiones analíticas

para la función $n(r)$, debió aproximarse el resultado reemplazando las integrales por sumas sobre los valores de aquélla encontrados gráficamente.

Puede verse que por la operación misma de promedio el valor de la constante K carece de importancia.

En este punto se hace necesario destacar algunos aspectos del funcionamiento del sedígrafo. En efecto, el ajuste del equipo requiere algún conocimiento previo de parámetros del polvo a ser testeado, a saber, diámetro máximo, densidad aparente y número de Reynolds máximo (el análisis se realiza aplicando la ley de Stokes relativa a velocidad de sedimentación de una partícula esférica en un líquido viscoso).

La primera serie de determinaciones se realizó utilizando el valor de densidad teórica del U308. Los valores medios de los tamaños, calculados sobre estas curvas, resultaron en completo desacuerdo con los obtenidos por el procedimiento metalográfico descrito en el capítulo III; además las curvas $n(r)$ presentan aspecto de hipérbolas, esto es, no hay "bajada" para $r \rightarrow 0$.

Cuando se utiliza el valor de densidad estimado en el citado capítulo y se afina el cálculo del Reynolds máximo, los resultados mejoran: $n(r)$ se parece ahora a una distribución normal, o lognormal, y los tamaños medios se acercan un poco a los evaluados metalográficamente. No obstante, no

hay acuerdo entre ambos métodos de medición.

Posteriormente se realizaron determinaciones con distintos valores de densidad, comprobándose la extrema sensibilidad de la curva dibujada por el sedígrafo a las variaciones en este parámetro. Esta sensibilidad queda manifestada en desplazamientos de dicha curva, que a su vez alteran en la manera descrita la forma y el valor medio de la función $n(r)$.

En síntesis, el método de sedigrafía no permitió evaluar la corrección de la estimación del valor de densidad del U308.

REFERENCIAS

- (1) Coble, R.L.; Burke, J.E.: Sintering in Ceramics, en "Progress in Ceramic Science", Vol.3. Editado por J. E.Burke, Pergamon Press, 1963
- (2) Thummler, F.; Thomma, W.: "The Sintering Process", Metals Mater., 1, 69-108 (1967)
- (3) "Sintering and Related Phenomena". Editado por G.C. Kuczynski, N.A. Hooton y C.F.Gibbon; Gordon and Breach, 1967
- (4) Belle, J.: "Uranium Dioxide. Properties and Nuclear Applications", Naval Reactor Handbooks, U.S. Atomic Energy Commission (1961)
- (5) Bacmann, J.J.: Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias de Orsay, Universidad de París, 1969
- (6) Fogaca Filho, N; Sandoval Falleiros, I.G.: Cerámica, 25 (115) (1979)
- (7) Matzke, H.J.; Leme,G.: J. Nucl. Mater., 2-3 (115) (1983)
- (8) Godoy, A.L.E.; Freitas, C.T.de: Cerámica, 33 (213) (1987)
- (9) "La theorie du frittage". Conferencias pronunciadas por G.C. Kuczynski en el Centro de Estudios Nucleares de Saclay, 1960
- (10) Coble, R.L.: J. Appl. Phys., 32, 787 (1961)

- (11) Rhines, F.N.: A New Viewpoint on Sintering, en Reutte Plansee Proc. Third Seminar, Reute/Tyrol, 1958
- (12) Kuczynski, G.C.: Trans.AIME, 185, 169 (1949)
- (13) Kuczynski, G.C.: J. Appl. Phys., 21, 632 (1950)
- (14) Coble, R.L.; Gupta, T.K., ídem referencia (3), pág. 423
- (15) Rosolowski, J.H.; Greskovich, C.: J. Appl. Phys., 44, 1441 (1973)
- (16) Sacks, M.D.; Pask, J.A.: J. Am. Cer. Soc., 65, 2, 1982
- (17) Exner, H.E.; Petzow, G.; Wellner, P. en "Sintering and Related Phenomena", editado por G.C. Kuczynski, Plenum Press, 1973
- (18) Rosolowski, J.H.; Greskovich, C.: J. Am. Cer. Soc., 59, 7-8, 1976
- (19) Andresen, A. F.: Acta Cryst. 11, 612 (1958)
- (20) Halldahl, L.; Nygren, M.: J. Nucl. Mater., 138 (1986), 99-106
- (21) Halldahl, L.; Nygren, M.: Thermochem. Acta 72 (1984), 213-218
- (22) Halldahl, L.: J. Nucl. Mater, 126 (1984) 170-176
- (23) Perez de Perel, L.; Marajofsky, A. et al.: "Estudio de la descomposición de AUC", presentado en la XVII Reunión científica de la AATN, Buenos Aires, 1989

- (24) W.D.Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlman: "Introduction to Ceramics", Wiley-Interscience, 1975
- (25) Greskovich, C.; Lay, K.W.: J. Am. Cer. Soc., 55, 3 (1972)
- (26) Lange, F.F.: J. Am. Cer. Soc., 67, 2, (1984)
- (27) Bannister, M.J.; Buykx, W.J.: J. Nucl. Mat., 64, 57-65 (1977)
- (28) Alcock, C. B.; Hawkins, R.J.; Hill, A.W.D.; Mc Namara, P.: Thermodynamics IAEA (1969) SM 66/36
- (29) Conconi, S.; Marajofsky, A. et al.: "Sinterización de UO₂ en atmósfera oxidante", presentado en la XVI Reunión científica de la AATN, Mendoza, 1988.