

Biblioteca	
PUBLICACIONES	
2	AÑO 1980

ESTUDIOS COMPARATIVOS DE POLVOS DE UO_2

H. ALZABET (*); J.A. BARBERO (**); A. GLADCHTEIN (*); M. VILLEGAS (*) y O. CRISTALLINI (*).

(*) Departamento Combustibles Nucleares, Gerencia de Desarrollo

(**) Departamento Química de Reactores, Gerencia de Investigaciones

C.N.E.A.

INTRODUCCION

La fabricación de elementos combustibles con óxido de uranio origina residuos a lo largo de las distintas etapas del proceso. El alto valor económico de estos hace necesario un estudio de la forma de reintegrarlos en la línea principal sin alterar las variables prefijadas en el proceso.

Las propiedades del polvo de UO_2 están determinadas por el proceso de fabricación del ADU y su tratamiento térmico a UO_2^1 . Se trata entonces de establecer un vínculo entre las propiedades fisicoquímicas del material y su sinterabilidad.

Se eligen cinco polvos de UO_2 de distinta procedencia de fabricación (Belga, Cicaf, El Dorado, Nukem, Ukaea) lo cual garantiza propiedades fisicoquímicas diferentes. Considerando la complejidad del mecanismo de sintetizado, es conveniente separar las variables tecnológicas (condiciones de prensado; atmósfera; ciclotérmico y temperatura final de sinterizado, entre otras), tomando para éstas un único valor.

EXPERIMENTAL

a) Variables tecnológicas fijadas.

Prensado.

Aproximadamente 1 gr. de polvo, sin ligante ni lubricante de matriz. Prensado manual en frío con una $P_{\text{Máx}} = 2900 \text{ Kg/cm}^2$ durante 1 minuto. Pastillas de $\varnothing = 7 \text{ mm}$ y $h \approx 4 \text{ mm}$.

Sinterizado a alta temperatura.

Atmósfera de H_2 puro. Ciclo térmico $\sim 400^\circ\text{C/hora}$ con plateau (30' - 60') y saltos térmicos cada 30 - 40°C a partir del momento de comenzar el sinterizado y hasta 1050°C aproximadamente. Se sigue la cinética de sinterización por dilatometría.

b) Propiedades medidas.

Area específica superficial.

Se mide por absorción de N_2 en una mezcla de N_2 -He utilizando isotermas B.E.T.

Relación oxígeno/metal.

Se utilizan métodos químicos húmedos convencionales (espectrofotometría) y se corrobora con datos de variación de peso de la termogravimetría de oxidación a U_3O_8 .

Distribución de tamaño de partículas.

El polvo, suspendido en un fluido adecuado, se coloca adentro de una celda que es expuesta a un haz de rayos X. Un cómputo automático de la variación de densidad óptica de la suspensión con el tiempo provee la información buscada. El tipo de suspensión fue por agitación y/o ultrasonido.

Termogravimetría en aire.

Análisis termogravimétrico con una balanza electromagnética acoplada a un registrador.

Las muestras de UO_{2+x} fueron oxidadas en aire a U_3O_8 elevando la temperatura con un horno adosado a la balanza, con un ciclotérmico de $100^\circ C/hora$ aproximadamente.

Disolución de UO_{2+x} en NO_3H .

Por medio de un sencillo aparato de tensidimetría, se determina el tiempo que demora en disolverse 0,7 gr de UO_{2+x} en NO_3H , 1:1, a $30^\circ C$.

Cinética de sinterizado hasta $1050^\circ C$.

Se utiliza un dilatómetro² construido en cuarzo cuya precisión se estima en ± 4 m y sensibilidad de ± 2 m.

El calentamiento se hace por medio de un horno eléctrico de tubo, convencional. Para el control de temperatura se utiliza el circuito básico de un regulador termoelectrónico proporcional³ al que se acopla un sistema automático programable diseñado para comandar la operación de

todo el sistema. El instrumento se acopla a un registrador de cuyos gráficos de sinterizado se pueden extraer datos como energía de activación del proceso y temperaturas a las cuales comienza el primer estado de sinterizado para los diferentes polvos.

RESULTADOS Y DISCUSION.

a) Correlación de propiedades fisicoquímicas entre si.

De la Tabla 1 se pueden extraer las siguientes relaciones:

Area-O/M.

Se puede ver que existe una relación lineal entre la razón O/M y el área de pendiente positiva. Esto se debe a que polvos de mayor área como el NUKEM Pu luego de un prolongado tiempo de almacenamiento (3 o 4 años), incrementan su estequiometría hasta casi 2,33. O sea que el polvo manifiesta gran reactividad en la oxidación por el oxígeno atmosférico. Esto es justamente debido a que la oxidación es una reacción controlada por el área del UO_2 .

Area-Tiempo de oxidación a U_3O_7 -O/M.

Se puede observar una buena correlación entre el área y el primer salto de oxidación de UO_{2+x} a U_3O_7 dado por los termogramas. A mayor estequiometría inicial y mayor área, corresponde un menor tiempo de oxidación a U_3O_7 y viceversa.

Evidentemente el área es una propiedad que facilita la oxidación del material.

Tabla 1.- Propiedades fisicoquímicas de polvos de UO_{2+x} de diferente procedencia.

	AREA (m^2/gr)	O/M	TIEMPO DE OXIDACION A U_3O_7 (seg.)	TIEMPO DE DISOLUCION en NO_3H (seg.)	O/M/AREA (m^2/gr) ⁻¹
BELGA	3,29	2,20	52	88	0,67
CICAF	2,69	2,18	60	120	0,81
EL DORADO	5,21	2,28	44	70	0,44
NUKEM Pu	6,14	2,33	28	48	0,38
NUKEM	5,00	2,29	44	64	0,46
UKAEA	2,57	2,16	60	120	0,84

Area-Tiempo de disolución en NO_3H -O/M.

Polvos de mayor área y mayor estequiometría necesitan menor tiempo de disolución en NO_3H . El polvo se manifiesta más reactivo porque hay más superficie para que tenga lugar la reacción de disolución; que por ser en fase heterogénea tiene velocidad proporcional al área de la interfase líquido-sólido.

O/M/Area-Tiempo de oxidación a U_3O_7 y U_3O_8 .

El termograma de aire presenta dos saltos, uno corresponde a la oxidación a U_3O_7 y el otro a U_3O_8 . Midiendo el tiempo de oxidación se ve que sigue una buena correlación con el cociente O/M/Area. Esto es de esperar debido a que el proceso de oxidación en aire es similar en dos aspectos a la disolución en NO_3H : i) la reacción que tiene lugar es una oxidación; ii) el proceso se lleva a cabo en una interfase aire-sólido, o sea es también controlado por el área real del sólido.

En la Tabla 2 se indican las siguientes propiedades: área y tamaño medio, y un parámetro que relaciona a ambas: rugosidad, que definimos como:

$$R = \frac{A_{Bet}}{A \text{ calculada}} = \frac{A_{Bet}}{6 r^{-2} 10,96}$$

Tabla 2.- Propiedades asociadas al material de partida y su relación con el producto final, para polvos UO_{2+x} de diferente procedencia.

	AREA (m^2/gr)	TAMÑO MEDIO (μm)	RUGOSIDAD A bet/A calc.	SINTERABILIDAD Relativa (porcentual) $\left(\frac{S_s - S_v}{S_t \cdot S_v} \cdot 100\right)$ 1670°C	SINTERABILIDAD (Porcentual) 1000°C	SINTERABILIDAD con Presinterizado (porcentual) 1670°C
ELIGA	3,29	10	60	83	6	75
CICAF	2,69	5,6	28	81	3	74
EL DORADO	5,21	7,6	72	84	14	76
NUKEM Pu	6,14	10,5	117	73	11	
NUKEM	5,00	13	118	69	9	59
UNAEA	2,57	6,2	29	87	6	77

y además una cuarta propiedad que llamamos sinterabilidad y que indica el cambio de densidad de la pastilla, a distinta T, referida a la densidad teórica.

Como se observa la sinterabilidad a 1670°C es un porcentaje bajo respecto de la teórica y esto se debe a que el tiempo a temperatura máximo no ha sido suficiente para permitir mayor densificación, elegido así para poner más aún de manifiesto la diferencia entre los distintos polvos.

Si se comparan los valores entre sí se ve que no siguen la relación en general comentada en la literatura que a mayor área, mayor densificación, pues a alta T el de mayor densificación ha sido el polvo UKAEA que es justamente el de menor área. Sin embargo si se calcula la rugosidad se ve que un polvo como el NUKEM Pu que tiene gran área, tiene también gran rugosidad, o sea que el área medida (BET) corresponde en gran medida a intersticios o porosidad abierta lo cual trae aparejado que la superficie efectiva de contacto entre granos sea pequeña y que, sobre todo a tiempos cortos, producirá una cinética de sinterizado lenta. Así podemos decir que para áreas comparables (El Dorado y Nukem) a mayor rugosidad menos sinterabilidad para alta T y tiempos cortos.

Comparando la sinterabilidad a 1670°C con y sin presinterizado se ve que en el primer caso las pastillas presentan valores menores pero mantienen el orden relativo. Esto se debe a que el hecho de haber sido sometida a un ciclo térmico previo la que podríamos llamar "driving force" para el sinterizado de alguna forma se ha "gastado" un poco y arroja así valores finales menores. Esta influencia ha sido aproximadamente igual para todos los polvos.

Al comparar la sinterabilidad a 1000°C y a 1670°C se observa la independencia que existe entre el primer y segundo estado de sinterizado para cada polvo. Esto ya nos adelanta la complejidad del proceso de sinterizado para el cual se admiten tres etapas bien diferenciadas.

VARIABLES también medidas fueron densidad, bulk y tap. A una alta densidad bulk corresponde una alta densidad tap y viceversa, como se ve en la Tabla 3. Polvos como los NUKEM y NUKEM Pu que tienen alta δ y δ tap al hacer mediciones de distribución o sea que las altas densidades se deben a su poder de acomodamiento.

Los resultados indican buenas correlaciones de las propiedades.

Tabla 3.- Densidades bulk y tap y su relación con el tamaño medio de partícula para polvos UO_{2+x} de diferente procedencia.

	δ BULK (gr/cm ³)	δ BULK (gr/cm ³)	TAMAÑO MEDIO DE PARTICULA	
			AGITACION	AGITACION + US
BELGA	1,99	3,13	10	33
CICAF	1,85	2,93	5,6	4,9
EL DORADO	1,09	2,27	7,6	5,4
NUKEM Pu	2,52	4,03	10,5	1,3
NUKEM	2,32	3,19	13	0,85
UKAEA	1,29	2,39	6,2	4,9

fisicoquímicas entre sí pero es menor la posibilidad de correlacionar dichas variables con la sinterabilidad.

La principal causa de esto es haber trabajado en condiciones tecnológicas fijadas, lo cual puede favorecer algunos de estos polvos en particular. Esto parece estar avalado por los resultados obtenidos con polvos de UO_2 UKAEA cuyas diferencias son aceptadas por ser un material de poca porosidad abierta⁴.

1. UO_2 with controlled properties. Project UO_2 fuel (status report), H. Assmann, Dic. 1, 1976; Krastwerk Union.
2. Dilatometer of Easy Construction for high temperature L.A. Boschi y J.A. Barbero (en prensa).
3. System for fast temperature changes and high temperature stability, L. A. Boschi y C. A. Pampillo; Rev. Sc. Inst. 38, 1, 116-118 (1967).
4. W. Timmermans et al. J. of Nuclear Materials 71, 256 (1978)