

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1984

PRIMEROS RESULTADOS SOBRE LA DIFUSION DE ^{233}U Y ^{241}Am EN $(\text{UGd})\text{O}_2$, $(\text{UCe})\text{O}_2$ Y UO_2

D. Marchi*, A. Marajofsky**, D. Cerigioni**

- * Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNBA)
- ** Comisión Nacional de Energía Atómica,
Gcia. Desarrollo, Dpto. Combustibles Nucleares

Los coeficientes de autodifusión aparecen como factores en gran cantidad de fenómenos que intervienen en el comportamiento del material combustible durante la irradiación del mismo; algunos de ellos son: migración de productos de fisión, creep, densificación, crecimiento de grano, etc.; de allí la necesidad de contar con valores de estos coeficientes confiables. Por otra parte el hecho de que el tipo de combustible (UO_2) que nos interesa pueda ser no estequiométrico, hace también necesario conocer los coeficientes fuera de la estequiometría así como en materiales del tipo $(\text{UM})\text{O}_2 \pm x$ (con M catión diferente de U).

EXPERIMENTAL

Los bajos coeficientes de difusión que se encuentran en estos sistemas hace que en t y T normales (horas $< t < 1$ mes) $1400 < T < 1700^\circ\text{C}$) las penetraciones medias sean del orden de 0.1 a 0.5 μm . Para poder obtener perfiles de difusión con valores tan bajos de penetración, es necesario acudir al método de espectrometría α (Refs. 1,2,3,4).

El material utilizado fue: monocristales obtenidos por fusión, pastillas sinterizadas de UO_2 pureza nuclear, pastillas sinterizadas de óxidos mixtos $(\text{UCe})\text{O}_2$ y $(\text{UGd})\text{O}_2$, estos últimos obtenidos por coprecipitación a partir de soluciones de (UNH). (Refs. 5,6,11).

OBTENCION DE LOS COEFICIENTES

En referencia a la Fig. 1 se observan las distintas etapas para la obtención de coeficiente de difusión:

- pulido
- evaporación de radiotrazador
- conteo
- recocido
- conteo
- evaluación del coeficiente de difusión

La evaluación de los coeficientes de difusión se realizó en base al algoritmo desarrollado por Kurokawa et al (ref. 7) para lo cual hubo que calcular las curvas de calibración para el ^{241}Am , Figs 2 a 6.

Se utilizó para obtener estos coeficientes un valor de 344 KeV/ μm

para partículas alfa de 4.5 MeV.

Se observa en las Figs. 7 a 10 los espectros en energías de las partículas alfas emitidas, correspondientes a los perfiles de difusión luego de t sucesivos a una misma temperatura.

Puesto que el método de espectrometría α es un método no destructivo, permite luego del recocido y segundo contaje, la ejecución de otros sucesivos (a la misma T y t mayores), Figs. 7 a 10. Al calcular los coeficientes para distintos tiempos (Figs. 7 a 10), se observa una variación del coeficiente de difusión que tiende a un valor constante a medida que el t aumenta (Fig. 11).

Este fenómeno ya fue observado por Smitz et al. (4) y Matzke (3).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se observan los coeficientes obtenidos según el método descrito para distintos porcentajes de Ce y Gd y dos presiones parciales de $O_2 = 1 \times 10^{-4}$ y 1×10^{-14} atm.

En las figs. 11, 12, 13 se han colocado los coeficientes obtenidos de la tendencia asintótica descrita en la sección anterior.

Se han clasificado los resultados en:

a) Difusión en monocristales de UO_2 .

A los efectos de chequear el sistema experimental utilizado (conjunto de espectrometría, hornos y medidores de ppO_2 , así como algoritmos) se compara estos resultados con los obtenidos por otros autores, Fig. 14.

Llama la atención que los resultados obtenidos son menores en 2 órdenes de magnitud a los publicados. Esta diferencia puede atribuirse:

- diferencias en el dE/dx
 Marín (337 keV/ μm)
 Alcock (448 keV/ μm)
 Matzke (?)
 Marchi (344 keV/ μm)
 Marajofsky (344 keV/ μm)
- diferencias en el método numérico de obtención del coeficiente de difusión. Marín (8), Alcock (9) con corrección de la resolución, y Matzke, utilizan para obtener el coeficiente de difusión el logaritmo de la actividad vs. el cuadrado de la energía (o número de canal) que es proporcional a x^2 según la constante del punto anterior.

En cambio, en este trabajo se utiliza el método descrito en (7). Estimamos que gran parte de la diferencia encontrada en los coeficientes de monocristales (y hemos hecho la comparación sólo en monocristales para no tener en cuenta en este caso interferencia de la diferencia en borde de grano) es debida precisamente a dicha diferencia de método: los coe-

ficientes de difusión obtenidos mediante el método de $\log$ vs x^2 (Alcock) a partir de las medidas experimentales de este trabajo arrojan valores superiores a los obtenidos por medio del ensanchamiento del pico; si a esto agregamos el hecho de que por ejemplo Alcock (10) toma sus coeficientes en el equivalente del segundo punto de nuestras curvas (Figs. 7 a 10) es posible afirmar que los valores reales de los coeficientes de difusión en volumen de U en UO_2 son menores (en probablemente 1 orden de magnitud o aún 2) a los consignados en la literatura (refs. 1,2,3,10).

b) En la Fig. 11 se observa la diferencia entre los valores de coeficientes de difusión y monocristales y en pastillas, esta diferencia es debida a la difusión en borde de grano debido a los bajos contejes, resulta difícil separar ambas contribuciones mediante un método numérico. Este resultado nos alerta sobre las conclusiones a ser extraídas de resultados en policristales.

c) El aumento de la presión parcial es coherente con los resultados anteriores (refs. 3,8,10,12) en monocristales y policristales de UO_2 : aumenta a mayor ppO_2 (Fig. 15).

La interpretación de los resultados para distintos porcentajes de Ce y Gd no es evidente en cuanto a la estequiometría, para cada uno de los porcentajes se encuentra a ambos lados del punto 2.00, (por lo menos para el Ce) en cambio sí podemos afirmar que el coeficiente de difusión crece con la ppO_2 (Fig. 15).

d) El aumento del porcentaje de Ce indica un aumento del coeficiente de difusión a presión parcial constante, pero esto no significa a estequiometría constante (Fig. 16).

REFERENCIAS

1. F. Schmitz and R. Lindner, J.Nucl.Mat. 17 (1965) 259.
2. J. Marin, H. Michaud and P. Contamin, Compt.Rend.Acad.Sci (Paris) Ser. C264 (1967) 1633.
3. HJ. Matzke, J.Nucl.Mat. 30 (1969) 26.
4. F. Schmitz, A. Marajofsky, Thermodynamics (IAEA), 1974.
5. J. Celora, Trabajo de Seminario de Física, FCEyN, UNBA, 1976.
6. J.M. Pope, H.C. Radford, J.Nucl.Mat. 52 (1974) 241.
7. S. Kurokawa, F. Dymont, A. Marajofsky, CNEA-NT 6/78.
8. J.F. Marin et M. Coniglio, Nucl. Instruments and Methods 42 (1966) 302.
9. C.B. Alcock, R.J. Hawkins, A.W.D. Hills and P. McNamara, Thermodynamics 2 (IAEA) 1966, p. 57.
10. C.B. Alcock, R.J. Hawkins, J. Nucl. Mat. 26 (1968) 112.
11. J. Celora, A. Marajofsky, D. Marchi, CNEA-ATN, 1980.
12. HJ. Matzke, Journal de Physique, Tomo 34 (1973) p. C9-213.

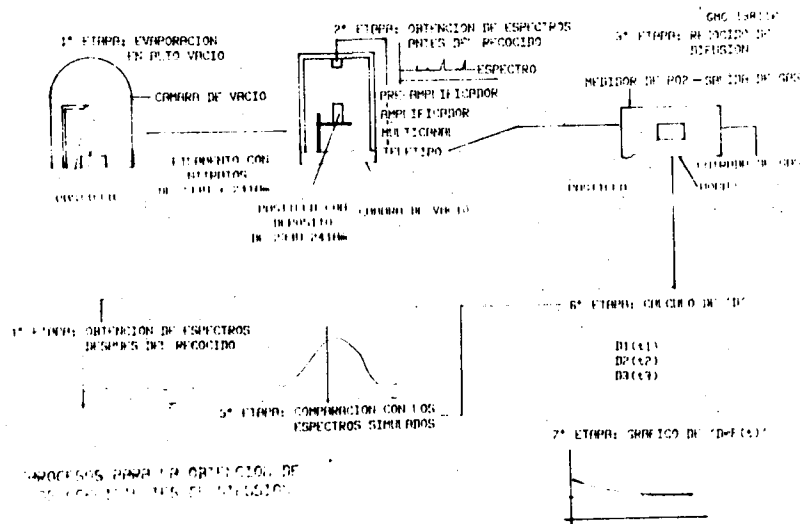


Fig.1 Distintas etapas para la obtención del coeficiente de difusión.

ESPECTRO SIMULADO DE DIFUSION UTILIZANDO ESPECTROMETRIA ALFA

Parametros = 0.0000
 Malla de 10 = 10
 M1 = 0.00
 M2 = 1.00
 M3 = 0.00
 M4 = 0.00
 M5 = 0.00
 M6 = 0.00
 M7 = 0.00
 M8 = 0.00
 M9 = 0.00
 M10 = 0.00

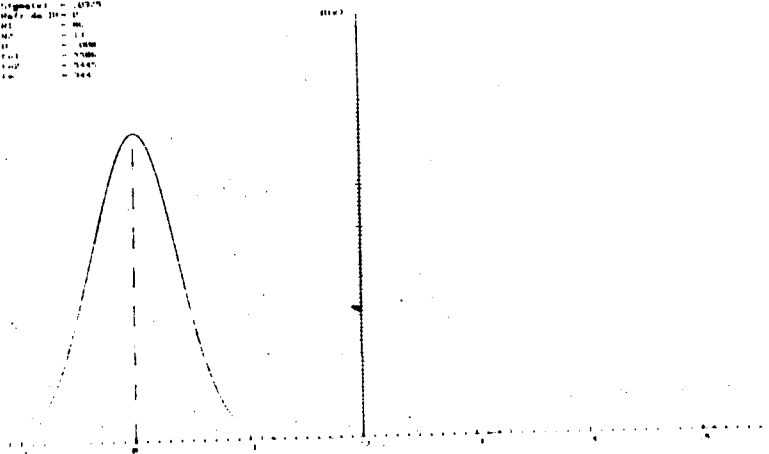


Fig.2 Espectro simulado de difusión utilizando espectrometría alfa para el Am.

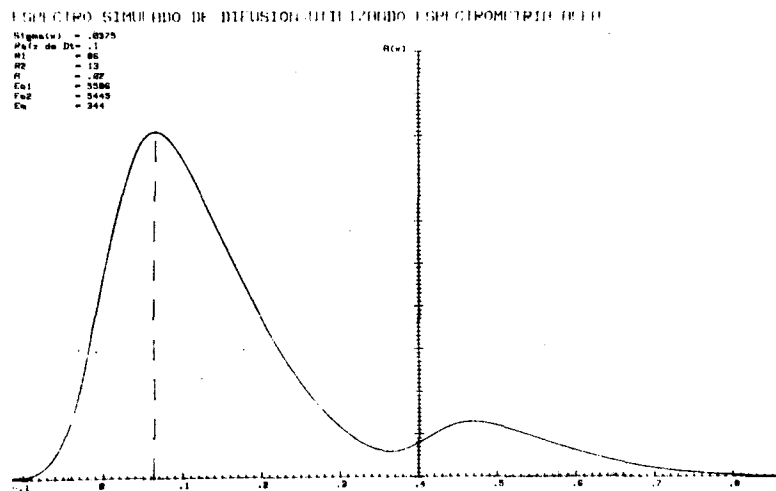


Fig.3 Espectro simulado de difusión utilizando espectrometría alfa para el Am.

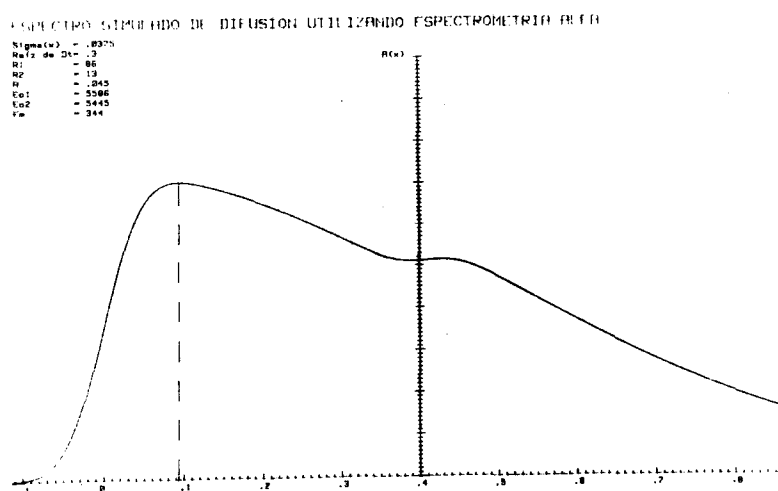


Fig.4 Espectro simulado de difusión utilizando espectrometría alfa para el Am.

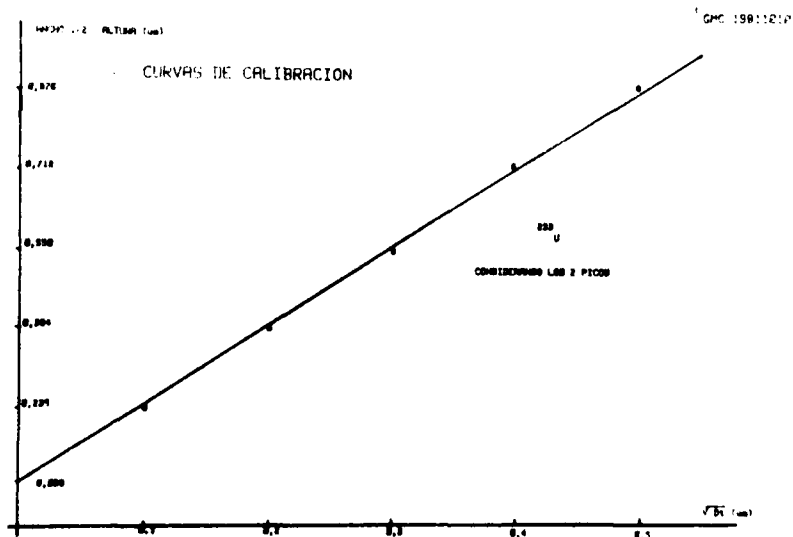


Fig.5 Curva de calibración para el ^{233}U

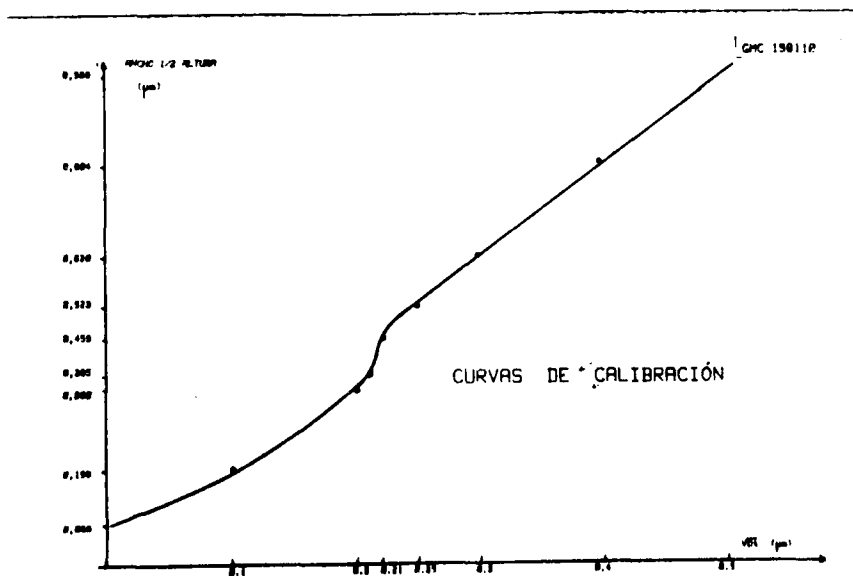


Fig.6 Curva de calibración para el ^{241}Am .

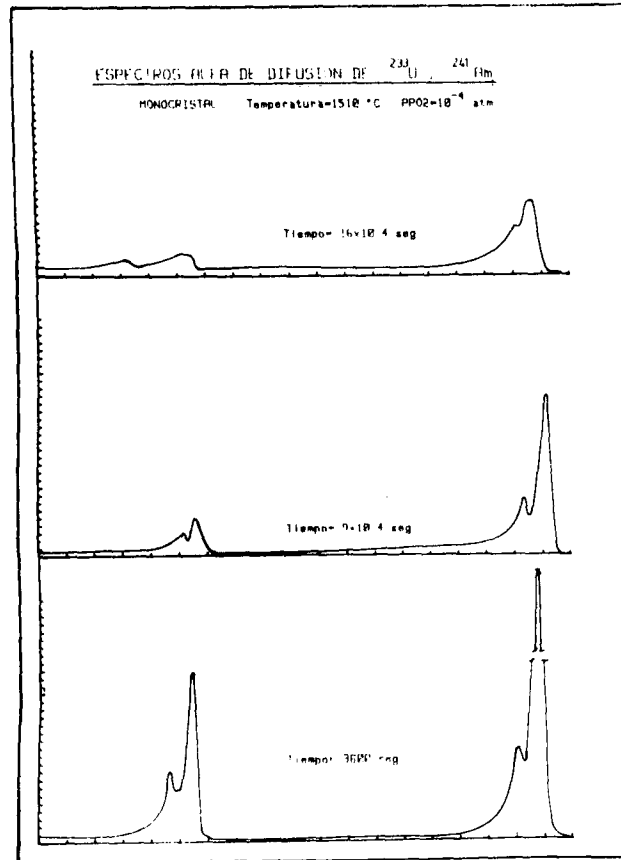


Fig.7 Espectro alfa de difusión para un monocristal de UO_2 .

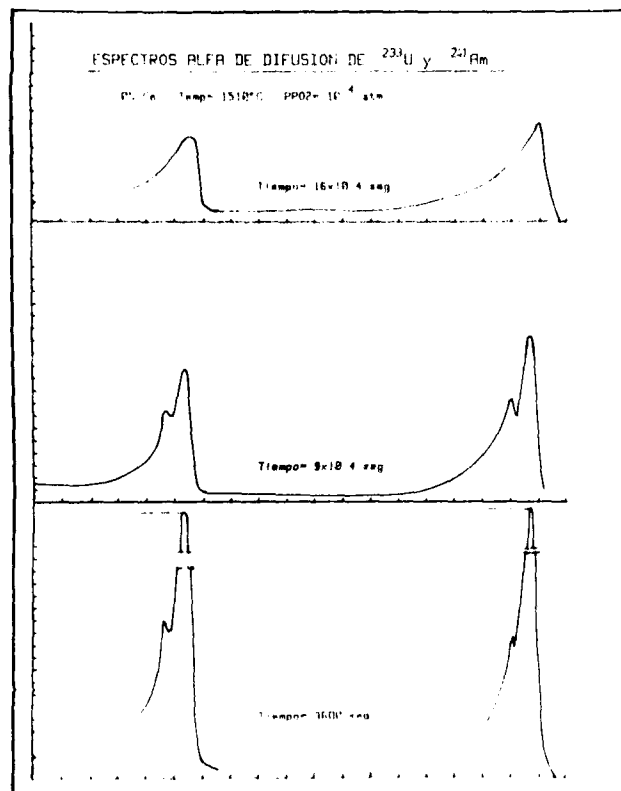


Fig.8 Espectros alfa de difusión para una pastilla de UO_2

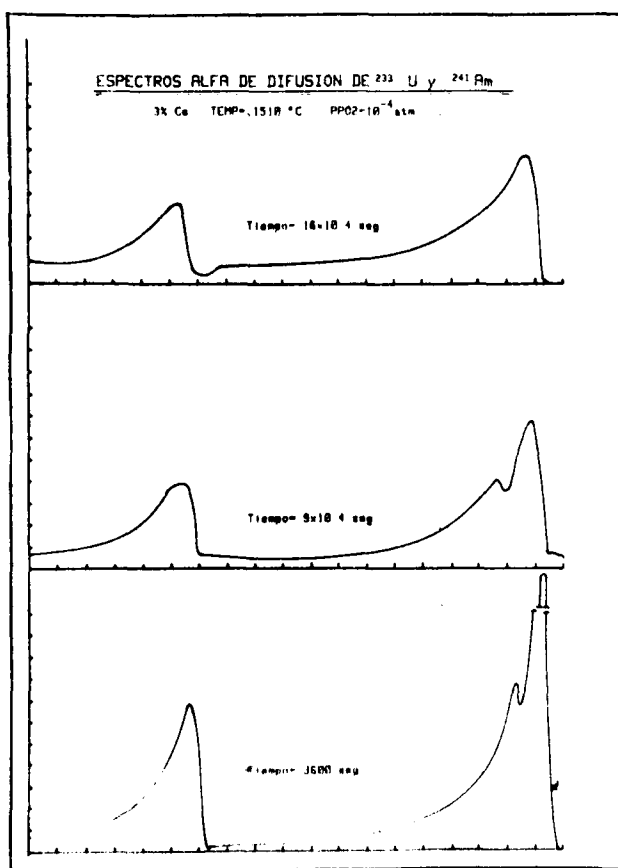


Fig.9 Espectros alfa de difusión para una pastilla de UO_2 con 3% de Ce.

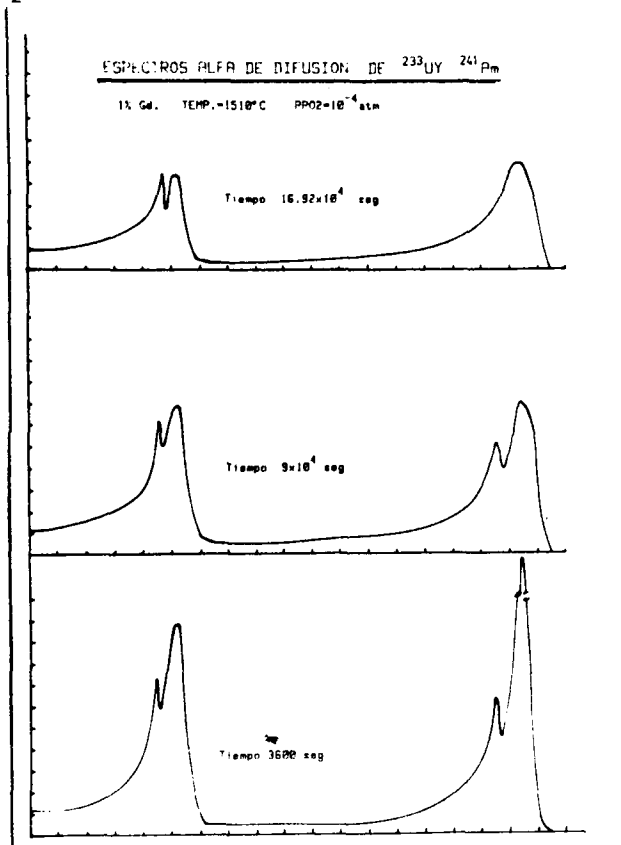


Fig.10 Espectros alfa de difusión para una pastilla de UO_2 con 1% de Gd.

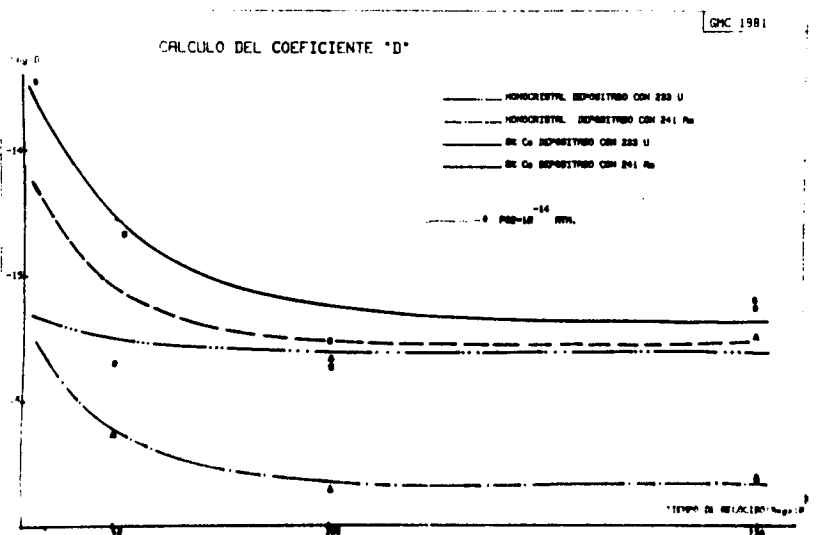


Fig.11 Cálculo del coeficiente D para un monocristal y una pastilla de UO_2 .

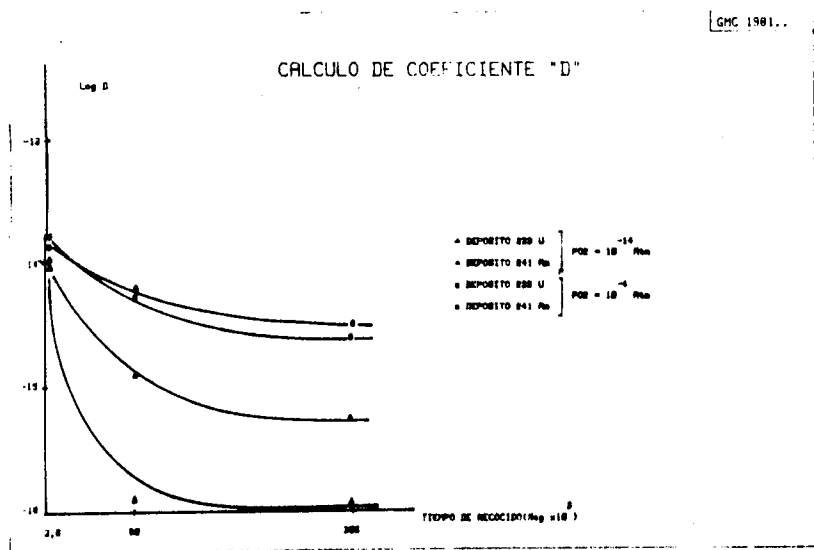


Fig.12 Cálculo del coeficiente D para una pastilla de UO_2 con 1% de Ce.

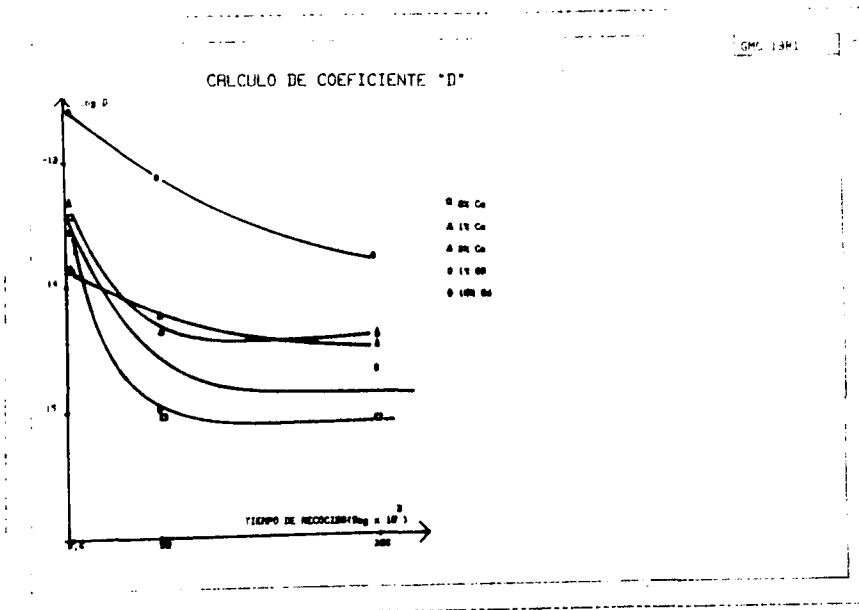


Fig. 13 Cálculo del coeficiente D para distintas muestras a una presión de 10^{-14} atm.

VALORES DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION PARA DISTINTAS MUESTRAS

Temp. Reaccionado: 1510 °C

ppO ₂ : 10 ⁻¹⁴ atm					ppO ₂ : 10 ⁻⁴ atm				
PASTILLA	Tiempo de reaccionado (seg)	D (cm ² /seg)			PASTILLA	Tiempo de reaccionado (seg)	D (cm ² /seg)		
		233	241	P ₀			233	241	P ₀
		U	U	P ₀			U	U	P ₀
Monocristal	3.6HE3	5 HE-16	-	-	Monocristal	3.6HE3	0	0	-
	80HE3	-	5.4HE-17	-		80HE3	1.3HE-16	0	-
	200HE3	2.2HE-16	1.8HE-17	-		170HE3	4.2HE-16	6 HE-16	-
	730HE3	2.7HE-16	2.4HE-17	-					
0 % Co	3.6HE3	5.6HE-15	3.6HE-14	-	0 % Co	3.6HE3	1.4HE-14	8.7HE-15	-
	80HE3	2 HE-16	2.8HE-15	-		80HE3	8.8HE-16	1.4HE-15	-
	300HE3	2.1HE-16	3.1HE-16	-		170HE3	8.2HE-16	1.8HE-15	-
	730HE3	6.6HE-16	6.4HE-16	-					
1 % Co	3.6HE3	1 HE-14	8.3HE-15	-	1 % Co	3.6HE3	1.4HE-14	1.4HE-14	-
	80HE3	1.3HE-16	1.3HE-15	-		80HE3	5.5HE-15	5 HE-15	-
	300HE3	1 HE-16	5.2HE-16	-		170HE3	3.2HE-15	2.5HE-15	-
	730HE3	1.1HE-13	-	-		3.6HE3	4.7HE-14	1.4HE-14	-
3 % Co	3.6HE3	1.5HE-14	-	-	3 % Co	3.6HE3	4.3HE-15	4.4HE-15	-
	80HE3	5.6HE-15	-	-		80HE3	3.8HE-15	3.8HE-15	-
	300HE3	5.3HE-14	2.7HE-14	-		170HE3	6.3HE-14	5.4HE-14	-
	730HE3	2.1HE-15	-	-		80HE3	6.6HE-15	5.3HE-15	-
20 % Co	3.6HE3	0 HE-15	-	-	20 % Co	3.6HE3	2.7HE-14	1.5HE-14	-
	80HE3	6.3HE-14	6.4HE-14	-		80HE3	1 HE-15	4.8HE-15	-
	300HE3	3.4HE-15	3.8HE-15	-		170HE3	2 HE-15	-	-
	730HE3	-	-	-		3.6HE3	2.5HE-13	1.4HE-13	-
10 % Cd	3.6HE3	2.4HE-14	-	-	5 % Cd	3.6HE3	1.5HE-14	1.5HE-14	-
	80HE3	4.3HE-15	-	-		80HE3	7.6HE-14	7.6HE-14	-
	300HE3	1.2HE-15	-	-		170HE3	1.3HE-14	1.3HE-14	-
	730HE3	0	4.4HE-15	-		3.6HE3	2.5HE-13	4 HE-13	-
20 % Cd	3.6HE3	0	4.4HE-15	-	10 % Cd	3.6HE3	7.6HE-14	7.6HE-14	-
	80HE3	1.8HE-15	1 HE-15	-		80HE3	1.6HE-14	1.3HE-14	-
	300HE3	9.7HE-16	3.1HE-16	-		170HE3	-	-	-
	730HE3	-	-	-		3.6HE3	-	-	-

TABLA I

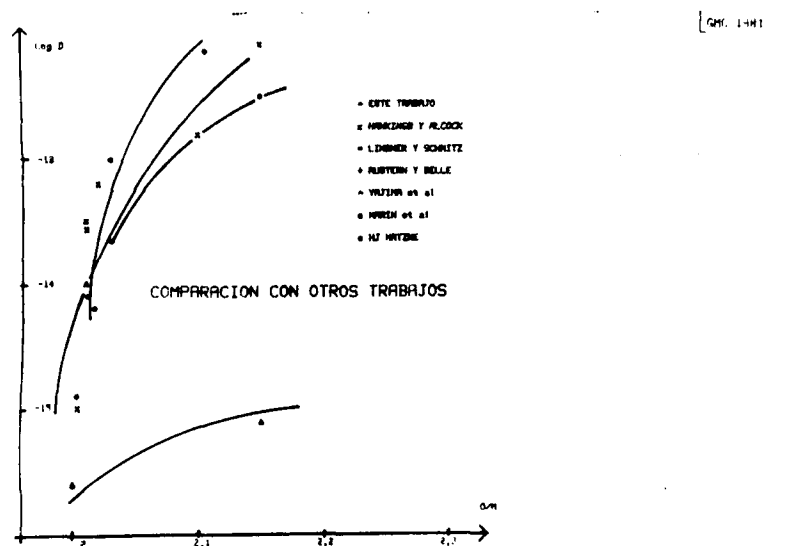


Fig.14 Comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo y los de otros autores.

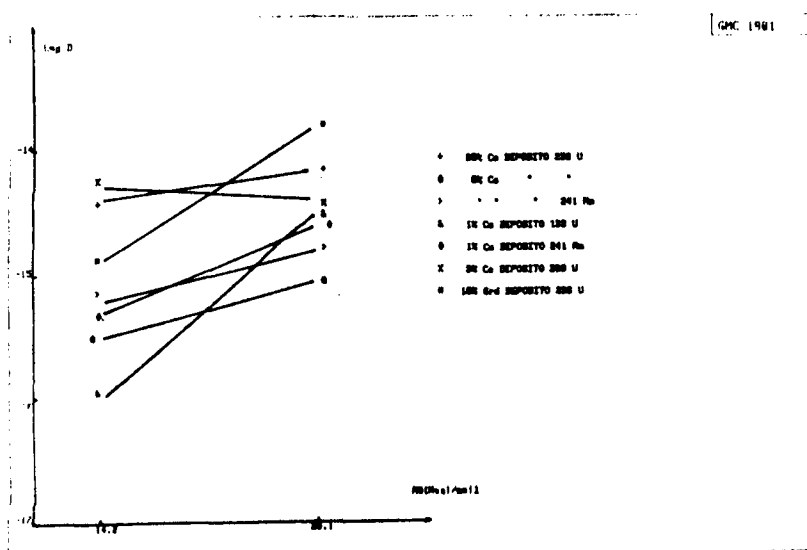


Fig.15 Gráfico del log D en función de la variación de G para distintas muestras.

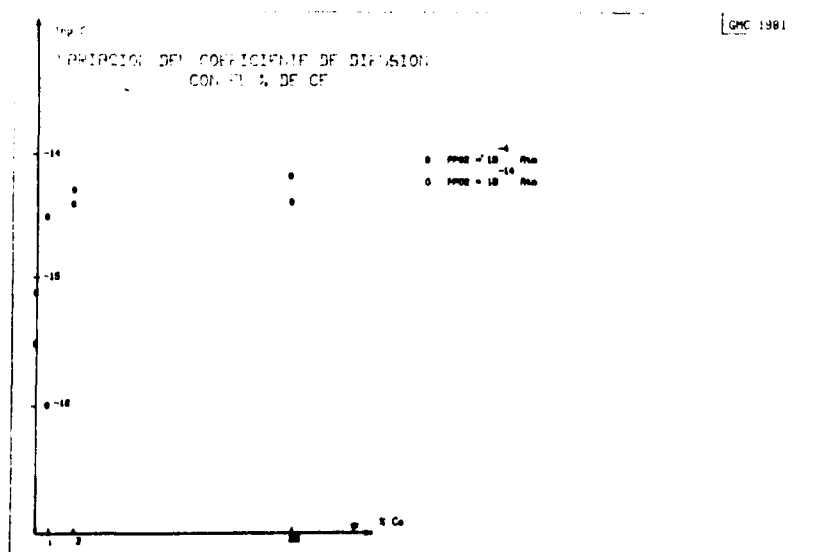


Fig. 16 Gráfico que muestra la variación del coeficiente D con los distintos porcentajes de Ce.