

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“PROF. JORGE A. SABATO”**

**Estudio del proceso de sinterizado en pastillas CERMET de UO_2 para
su uso como ATF (Accident Tolerant Fuels) (*)**

Por Inga. Martina Perczyk

Directores

**Dr. Rodolfo Kempf
Dra. Carolina Komar Varela**

**(*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología,
Mención Materiales**

República Argentina

2022

Agradecimientos

Solo palabras de agradecimiento a todo el sector nuclear argentino que, día a día, pone todo de sí para que las cosas funcionen lo mejor posible y los proyectos salgan adelante. Abrazar a CNEA en general y al CAC en particular, por abrirme las puertas, mostrarme una realidad diferente y dejarme formar (y por qué no sentir) parte.

A mis directores (y director honorario!) Rodolfo Kempf, Carolina Komar, Daniel Sánchez: gracias por brindarme todo su conocimiento, acompañarme en cada paso y ayudarme a entender un poco más la realidad de distintas formas a la vez. Cada uno de ustedes aportó algo distinto para que estos años fueran de constante aprendizaje y cooperación.

Le agradezco fuertemente a la UNSAM y al Instituto Sabato por permitir extender mi formación académica y profesional.

Sumamente agradecida al Organismo Internacional de Energía Atómica por elegirme para formar parte de la primera camada de Becarias del Programa Marie Sklodowska-Curie. Sentirnos mujeres en Ciencia y particularmente en el ámbito nuclear junto a colegas de todo el mundo me ha permitido ampliar mis horizontes profesionales y comprender cosas que nunca hubiera podido imaginar. Gracias por la cooperación y por el financiamiento para poder realizar esta Maestría.

Gracias a la Gerencia Ciclo de Combustible Nuclear y en especial a todo el Departamento de Caracterización y al Departamento de Combustibles Avanzados. A Ana por la ayuda con las mediciones de densidad, a Javi por la trabajosa labor de la preparación de las muestras, a Nati por la caracterización de los polvos, a Leo por ayudarnos con la radioprotección, a Pablo por la ayuda conformando pastillas, y a todo el personal de la Planta de Núcleos Cerámicos, el compromiso y por ayudarme en cada paso a poder realizar esta Tesis. A Gonzalo y Ana por los análisis en el Microscopio Electrónico y en la metalización, a Daniel por los difractogramas en Rayos X, a Facundo por la ayuda en entendimiento del manejo del Microscopio Fototérmico.

Al Estado Argentino, a los gobiernos nacionales y populares que decidieron, deciden, y decidirán invertir en Ciencia, Tecnología e Ingeniería con bases nacionales. Por decisiones

políticas y convicciones ideológicas Argentina podrá seguir desarrollándose desde el Cono Sur como país nuclear.

Le dedico esta Tesis a Nancy y a Jaime, los mejores del mundo, que nunca dejan de dar el ejemplo, de darnos orgullo constante y de querernos. A Ana, Juana, Tino: su cariño es inconmensurable. Gracias por ser inspiración al amor y la alegría. A mis amichis de toda la vida Euge, Juli y Luli. A Luli, Pili, Sere, Valen y todas las pibas de GEBA: mega agradecida por esos momentos de pegarle la pelotita sin nunca dejar de alentarnos. Orgullosa de compartir ideales (y horas de militancia eternas) con Vicky, Vic, Eze, Tomi, desde que pegamos el primer afiche en el hall de Paseo Colón. Gracias a Gabi que fue mi sostén todos estos años, con amor y paciencia.

“Gracias a todos, los quiero mucho. Y vieron, aún cuando esté nublado, el sol siempre sale.”

“...defender la alegría como un principio

defenderla del pasmo y las pesadillas

de los neutrales y de los neutrones

de las dulces infamias

y los graves diagnósticos...”

***“No se queden esperando un milagro. Luchen, porque vienen por sus sueños y por el futuro de
la Patria.”***

INDICE TEMÁTICO

<u>RESUMEN</u>	<u>1</u>
-----------------------------	-----------------

<u>ABSTRACT.....</u>	<u>2</u>
-----------------------------	-----------------

<u>INTRODUCCIÓN</u>	<u>3</u>
----------------------------------	-----------------

<u>CAPÍTULO 1. <u>CONTEXTO INTERNACIONAL Y NACIONAL.....</u></u>	<u>5</u>
---	-----------------

1. MATRIZ ENERGÉTICA Y REACTORES NUCLEARES DE POTENCIA	5
2. ACCIDENTE DE FUKUSHIMA DAIICHI.....	10
3. COMBUSTIBLES ATF	12
4. ANTECEDENTES DE LA CNEA	14

<u>CAPÍTULO 2. <u>COMBUSTIBLES CERMET Y MATERIALES RELACIONADOS</u></u>	<u>18</u>
--	------------------

1. COMPUESTOS CERÁMICOS.....	18
2. CERMET	19
3. PROPIEDADES DE LOS CARBUROS.....	20
CARBURO DE SILICIO.....	20
CARBURO DE TUNGSTENO	20
4. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO OXÍGENO-URANIO	21
5. PROCESO DE FABRICACIÓN DE PASTILLAS DE UO_2	23
PRENSADO.....	23
SINTERIZADO.....	27

<u>CAPÍTULO 3. <u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u></u>	<u>31</u>
--	------------------

1. FABRICACIÓN DE LAS MUESTRAS	31
COMPONENTES Y MEZCLA.....	31
PRENSADO.....	33
SINTERIZADO.....	37
2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	39
MEDIDA DE LA DENSIDAD	39
CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	40

CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA.....	43
MEDIDA DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA.....	43
<u>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	<u>47</u>
1. MEDIDA DE LA DENSIDAD.....	47
2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	56
PASTILLAS DE UO_2	56
PASTILLAS DE UO_2 CON CW	60
PASTILLAS DE UO_2 CON SiC	64
PASTILLAS DE UO_2 CON MEZCLAS DE CW Y SiC.....	67
3. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA.....	71
4. DIFUSIVIDAD TÉRMICA	74
<u>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</u>	<u>82</u>
<u>CAPÍTULO 6. TRABAJO A FUTURO</u>	<u>83</u>
<u>PRESENTACIONES A CONGRESOS SURGIDAS DE ESTA TESIS</u>	<u>84</u>
<u>REFERENCIAS</u>	<u>85</u>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1. Composición de la matriz energética Argentina [4].</i>	6
<i>Figura 1.2. Esquema de reactor PWR [8].</i>	8
<i>Figura 1.3. Componentes principales de un reactor PWR [10].</i>	9
<i>Figura 1.4. Descripción de un elemento combustible.</i>	10
<i>Figura 2.1. Diagrama de fases para el O-U [30]</i>	21
<i>Figura 2.2. Diagrama de fases para el O-U [31]</i>	22
<i>Figura 2.3. Ciclo de conformado usado en un prensado uniaxial [32].</i>	24
<i>Figura 2.4. Densidad en verde de las pastillas en función de la presión de conformado durante el proceso de prensado [32].</i>	25
<i>Figura 2.5. Microestructura de las partículas durante el sinterizado: (a) polvo compacto, (b) estado inicial, (c) estado intermedio, y (d) fase final [32].</i>	28
<i>Figura 3.1. Balanza y mezclador usados para la mezcla de polvos. ¡Error! Marcador no definido.</i>	
<i>Figura 3.2. Prensa manual de simple efecto usada en el proceso de conformado de pastillas.</i>	34
<i>Figura 3.3. A la izquierda, el horno Carbolite usado para realizar los tratamientos térmicos. A la derecha, la nave introduciéndose en la cavidad cilíndrica el horno.</i>	37
<i>Figura 3.4. Pastillas en verde situadas en la nave previo al tratamiento de sinterizado.</i>	38
<i>Figura 3.5. Cortadora Buehler Isomet usada para cortar a las pastillas</i>	41
<i>Figura 3.6. Corte realizado para la caracterización microestructural.</i>	41
<i>Figura 3.7.a. Foto de las resinas con las pastillas ya dispuestas. b. Diagrama de disposición de las pastillas en la resina.</i>	42
<i>Figura 3.8. Microscopio Fototérmicoutlizado para realizar los ensayos.</i>	44
<i>Figura 3.9. Esquema del dispositivo experimental utilizado para las mediciones de difusividad térmica [36].</i>	45
<i>Figura 4.1. Densidad de las pastillas sinterizadas [g/cm³] en función de la presión de conformado [bar] para pastillas de UO₂ (UN-1 a UN-7). Sinterizado de 2 hs.</i>	49
<i>Figura 4.2. Densidad de las pastillas sinterizadas [g/cm³] en función de la presión de conformado [bar] para pastillas de UO₂ (UN-7 a UN-12) con un sinterizado con tratamiento térmico de sinterizado a 1650 °C de 8 hs.</i>	52

<i>Figura 4.3. Densidad de las pastillas sinterizadas [g/cm³] en función de la presión de conformado [bar] para pastillas de UO₂ con CW al 5% (UCW-2 a UCW-9) con un sinterizado con tratamiento térmico de sinterizado a 1650 °C de 8 hs.</i>	53
<i>Figura 4.4. Densidad de las pastillas sinterizadas [g/cm³] en función de la presión de conformado [bar] para pastillas de UO₂ con SiC al 5% (USiC-3 a USiC-7) con un sinterizado con tratamiento térmico de sinterizado a 1650°C de 8 hs.</i>	53
<i>Figura 4.5. Pastillas prensadas a bajas presiones con fallas de conformado.</i>	56
<i>Figura 4.6. Pastilla UN-1 medida con microscopio óptico a 100x.</i>	57
<i>Figura 4.7. Pastilla UN-3 medida con microscopio óptico a 100x.</i>	57
<i>Figura 4.8. Pastilla UN-1 medida con microscopio óptico a 400x, con ataque de borde de grano.</i>	58
<i>Figura 4.9. Pastilla UN-3 medida con microscopio óptico a 400x, con ataque de borde de grano.</i>	58
<i>Figura 4.10. Pastilla UN-1 medida a 2500x en el microscopio electrónico de barrido en el modo electrones retrodifundidos.</i>	59
<i>Figura 4.11. Diagrama de fases oxígeno-uranio para el rango de composiciones 2-2,3% de oxígeno.</i>	60
<i>Figura 4.12. Pastilla UCW-1 medida con microscopio óptico a 100x.</i>	61
<i>Figura 4.13. Pastilla UCW-1 medida a 800x en el microscopio electrónico de barrido en el modo electrones retrodifundidos.</i>	62
<i>Figura 4.14. Espectro obtenido para el análisis de composición en la matriz (punto 1) de la muestra UCW-1.</i>	63
<i>Figura 4.15. Espectro obtenido para el análisis de composición en la inclusión (punto 2) de la muestra UCW-1.</i>	63
<i>Figura 4.16. Pastilla USiC-7 medida con microscopio óptico a 100x.</i>	64
<i>Figura 4.17. Pastilla USiC-7 medida a 250x en el microscopio electrónico de barrido en el modo electrones retrodifundidos.</i>	65
<i>Figura 4.18. Pastilla USiC-7 medida en el microscopio electrónico de barrido a 2400x en el modo electrones retrodifundidos.</i>	66
<i>Figura 4.19. Pastilla USiC-7 medida en el microscopio electrónico de barrido a 5000x en el modo electrones retrodifundidos.</i>	67
<i>Figura 4.20. Pastilla UM5-1 medida en el microscopio óptico a 25x.</i>	68

<i>Figura 4.21. Pastilla UM3-1 medida en el microscopio óptico a 25x.</i>	68
<i>Figura 4.22. Pastilla UM5-1 medida en el microscopio electrónico de barrido a 800x en el modo electrones retrodifundidos.</i>	69
<i>Figura 4.23. Pastilla UM5-1 medida en el microscopio electrónico de barrido a 1600x en el modo electrones retrodifundidos.</i>	70
<i>Figura 4.24. Pastilla UM5-1 medida en el microscopio electrónico de barrido a 6000x en el modo electrones retrodifundidos.</i>	70
<i>Figura 4.25. Difractogramas de la muestra UN-1, UCW-10 y USiC-9.</i>	72
<i>Figura 4.26. Estructura cristalina de la fluorita.</i>	73
<i>Figura 4.27. Mapa de difusividad para la muestra UN-11.</i>	75
<i>Figura 4.28. Muestra UN-11 previa al metalizado con Pt medida a 50x. En el recuadro rojo se muestra de manera esquemática la zona de medición.</i>	75
<i>Figura 4.29. Cuentas en función de la difusividad [cm^2/s] para la muestra UN-11.</i>	76
<i>Figura 4.30. Mapa de difusividad para la muestra de UCW-9.</i>	77
<i>Figura 4.31. Muestra UCW-9 previa al metalizado con Pt, medida a 50x. En el recuadro rojo se muestra de manera esquemática la zona de medición.</i>	78
<i>Figura 4.32. Cuentas en función de la difusividad [cm^2/s] para la muestra UCW-9.</i>	79
<i>Figura 4.33. Mapa de difusividad para la muestra USiC-7</i>	80
<i>Figura 4.34. Muestra USiC-7 previa al metalizado con Pt, medida a 50x. En el recuadro rojo se muestra de manera esquemática la zona de medición.</i>	80

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1. Estructuras cristalinas presentes en el diagrama de equilibrio presentado.</i>	22
<i>Tabla 3.1. Impurezas presentes en el polvo de UO_2, expresadas en microgramos por gramo de uranio.</i>	31
<i>Tabla 3.2. Impurezas halladas en los polvos de CW y SiC mediante el análisis químico con el espectrómetro.</i>	32
<i>Tabla 3.3. Mezclas con las que se conformaron las muestras.</i>	33
<i>Tabla 3.4. Condiciones de fabricación para las pastillas conformadas de UO_2 y UO_2 con carburos.</i>	36
<i>Tabla 4.1. Valores de densidad para las pastillas en verde [g/cm^3], valores de la densidad geométrica [g/cm^3] y densidad por inmersión [g/cm^3] para las pastillas sinterizadas, junto a su porcentaje de contracción por sinterizado [%].</i>	48
<i>Tabla 4.2 Densidad promedio de las pastillas sinterizadas [g/cm^3] y comparación con la densidad teórica [%] en función de la concentración de carburo [%] para pastillas de UO_2, UO_2 con SiC al 5%, UO_2 con CW al 5%, UO_2 con SiC al 3%, UO_2 con CW al 3%, UO_2 con SiC y CW al 5% y UO_2 con SiC y CW al 3%, prensadas a 300 bar con un tratamiento térmico de sinterizado a 1650 °C de 8 hs.</i>	55
<i>Tabla 4.3. Resumen de los componentes ceramográficos hallados en las muestras analizadas.</i>	71
<i>Tabla 4.4. Picos no identificados en los difractogramas pero presentes en las muestras con carburos.</i>	74

INDICE DE ECUACIONES

<i>Ecuación 2.1</i>	<i>30</i>
<i>Ecuación 2.2</i>	<i>30</i>
<i>Ecuación 3.1</i>	<i>40</i>
<i>Ecuación 4.1</i>	<i>50</i>
<i>Ecuación 4.2</i>	<i>54</i>
<i>Ecuación 4.3</i>	<i>54</i>

Resumen

A nivel mundial, los reactores que usan agua liviana (PWR) emplean óxido de uranio (UO_2) como combustible, encapsulado en vainas de una aleación de base circonio. Este sistema ha sido bien estudiado a lo largo de varias décadas.

El circonio, puede generar reacciones de formación de hidrógeno altamente exotérmicas. En condiciones muy poco frecuentes de un accidente en el que se produzca la pérdida de refrigerante, parte del núcleo del reactor puede quedar al descubierto. En estas condiciones, se puede generar un exceso de calor que junto con la producción de hidrógeno puede dañar el núcleo.

En el año 2011 un terremoto seguido de un tsunami en Japón derivó en el accidente de la central nuclear de Fukushima Daiichi. Esto generó el interés internacional en investigar variaciones que se puedan realizar en los combustibles para mejorar su performance en caso de un evento de este tipo. Se busca, por ejemplo, realizar modificaciones en la composición de las pastillas combustibles para mejorar la capacidad de evacuar el calor. A ese tipo de combustibles se los denomina Accident Tolerant Fuels. En este sentido, una de las modificaciones propuestas es el agregado de materiales como carburos para conformar agujas o whiskers.

En este trabajo se propuso estudiar el proceso de mezclado, conformado y sinterizado de pastillas de UO_2 y UO_2 con CW y SiC. Para eso, se fabricó un conjunto de pastillas a distintas concentraciones. Se analizó el efecto de distintas presiones en la etapa de conformado de pastillas y duraciones de plateau del tratamiento térmico correspondiente al sinterizado. También se midió la densidad por diferentes métodos y se hizo una caracterización microestructural y cristalográfica para poder estudiar el efecto del agregado de estos carburos en las propiedades del UO_2 como combustible. Se realizó un estudio de medida de la difusividad térmica mediante mapas para evaluar la incidencia de la incorporación de los carburos en las propiedades térmicas de los CERMET.

Algunas de las conclusiones fueron: se pudo elegir un rango de trabajo a escala laboratorio para la presión y tiempo de sinterizado en la fabricación de pastillas, existe una dependencia de la densidad con la presión de conformado y el agregado de una mezcla de carburos produce mayor porosidad en las pastillas.

Palabras clave: dióxido de uranio, compuestos cerámicos, combustibles nucleares, Accident Tolerant Fuels.

Abstract

Worldwide, Pressurized Water Reactors (PWR) use uranium dioxide (UO_2) as fuel, encapsulated in a zirconium-based alloy cladding. This system has been well studied over several decades.

Zirconium can generate highly exothermic reactions with hydrogen formation. In a very rare condition of a loss of coolant accident, part of the reactor core may be exposed. Under these conditions, excess heat can be generated which, together with the production of hydrogen, can damage the core.

In 2011, an earthquake followed by a tsunami in Japan led to the accident at the Fukushima Daiichi nuclear power plant. This generated international interest in investigating variations that can be made in fuels to improve their performance during an event of this type. The aim is, for example, to make changes to the composition of fuel pellets to improve their ability to dissipate heat. These types of fuels are called Accident Tolerant Fuels. In this sense, one of the proposed modifications is the addition of materials such as carbides to form whiskers.

It was proposed to study the process of mixing, pressing and sintering of UO_2 and UO_2 with CW and SiC pellets. For that, a set of samples were manufactured at different concentrations. The effect of different pressures in the pellet pressing stage and plateau durations of the thermal treatment were analyzed. Density was also measured by different methods and a microstructural, compositional and crystallographic characterization was made in order to study the effect of the addition of these carbides on the properties of UO_2 as a fuel. A study was carried out, with the use of maps, to measure the thermal diffusivity to evaluate the incidence of the incorporation of carbides in the thermal properties of CERMETS.

Some of the conclusions were: it was possible to choose a working range on a laboratory scale for the pressure and sintering time in the manufacture of pellets, there is a dependence of the density on the forming pressure and the addition of a mixture of carbides produces greater porosity in the tablets.

Key words: uranium dioxide, ceramic composites, nuclear fuel, Accident Tolerant Fuels.

Introducción

En un contexto donde internacionalmente se sufren los efectos del cambio climático de manera intensificada, se promueve desde varios Organismos Internacionales el uso de energías no emisoras de gases de efecto invernadero como política necesaria en la modificación de las matrices energéticas de los países. La energía nuclear es la única que además de ser limpia, puede producir una gran cantidad de energía de manera sostenida, sin importar las condiciones atmosféricas.

A raíz del Accidente de Fukushima en 2011, se busca modificar la seguridad de las plantas nucleares, buscando entre otras soluciones, mejorar el rendimiento del combustible en condiciones transitorias mientras se mantiene o mejora el rendimiento del mismo durante el funcionamiento normal. Surgen internacionalmente como una posible solución los combustibles tolerantes a accidentes o ATF (Accident Tolerant Fuels) mediante el agregado de otros elementos al combustible de UO_2 (usualmente empleado en los reactores de potencia). Se busca aumentar su conductividad térmica y así evacuar con mayor facilidad el calor residual del núcleo del reactor.

Debido a la baja conductividad térmica del UO_2 , la alta temperatura de la línea central del combustible en la pastilla promueve diferentes fenómenos, como la alta liberación de gas de fisión y el gradiente de temperatura pronunciado que produce un alto estrés térmico, que genera una reducción del límite de seguridad operacional. En este sentido, el aumento de la conductividad térmica del UO_2 mediante el uso de aditivos específicos a la matriz del combustible pueden reducir la temperatura de la línea central del combustible, por lo que la cantidad de gases de fisión liberados sería menor, y se produciría menor estrés térmico, menor hinchazón y deformación. Esto permitiría un alto grado de quemado y mejora la seguridad de la central, debido a que se almacena menor cantidad de energía. Uno de los agregados propuestos con este fin son los carburos.

Se estudió el efecto del agregado de SiC y CW en el proceso de mezclado, prensado y sinterizada del combustible UO_2 . Para ello se fabricaron treinta y siete pastillas, en distintas concentraciones, se prensaron en diversas presiones y se trataron isotérmicamente a 1650 °C. Luego se las caracterizó para poder evaluar los efectos de las variaciones realizadas. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica de barrido, medida de la densidad geométrica, medida de la densidad por inmersión y medida de la difusividad térmica.

Esta Tesis ha sido organizada en seis capítulos, distribuidos de la siguiente manera:

Capítulo 1: Reactores nucleares de potencia. Se presenta información relevante relacionada con los reactores nucleares de potencia y su relación con la energía. Se plantea un estudio del caso del Accidente de Fukushima y los antecedentes en fabricación de combustibles nucleares de la CNEA.

Capítulo 2: Antecedentes. Se introduce bibliografía relacionada con los elementos que constituyen los combustibles nucleares, tanto de elementos puros, como de los sistemas binarios involucrados. Se aporta información relacionada con los cerámicos y con el proceso de fabricación de las pastillas de combustible.

Capítulo 3: Desarrollo experimental. Se detalla el proceso de fabricación de las pastillas y también se aporta información relacionada con la preparación de las muestras empleadas en las distintas técnicas ensayadas y la caracterización de las mismas.

Capítulo 4: Resultados y Discusión. Se presentan y discuten los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas.

Capítulo 5: Conclusiones. Se resumen las conclusiones obtenidas a partir de la discusión de los resultados.

Capítulo 6: Trabajo a Futuro. Se plantean líneas de investigación futuras que surgieron.

Capítulo 1. Contexto Internacional y Nacional

1. Matriz Energética y Reactores Nucleares de Potencia

En un contexto internacional donde se ven cada vez más presentes los efectos del cambio climático, intensificándose generalizadamente día a día con rapidez, desde el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático de la ONU (Intergovernmental Panel on Climate Change o IPCC, por sus siglas en inglés) se subraya la urgencia de reducir de forma sustancial, rápida y sostenida las emisiones de gases de efecto invernadero [1]. Según el último informe disponible emitido por este organismo, “las emisiones netas mundiales de CO₂ de origen humano tendrían que reducirse en un 45% para 2030 con respecto a los niveles de 2010, y seguir disminuyendo hasta alcanzar el ‘cero neto’ aproximadamente en 2050”.

Argentina como firmante del acuerdo de París de 2015, debería trabajar para poder cumplir estas condiciones [2]. Para ello se hace necesario promover y financiar otro tipo de energías que no produzcan emisiones de gases de efecto invernadero. Tales son las energías renovables (fotovoltaica, eólica) como también la hidroeléctrica y la nuclear, que permitirían desarrollar una matriz de energía sustentable, inclusiva y ampliable en el tiempo. La energía nuclear se ha posicionado como una base confiable, segura, limpia y crucial económicamente desde hace varias décadas [3].

Según el informe mensual de CAMMESA en diciembre de 2020 [4], la matriz energética de Argentina resulta dependiente en un 61% de la energía proveniente del gas y del petróleo, siguiéndole la hidroeléctrica con un 22,6%, la nuclear con un 7,5%, la eólica en un 7% y la biomasa y solar sumándose en 1,5%. Estos porcentajes se detallan en la Figura 1.1.

Se considera como energía de base a cualquier tipo de sistema que provea energía de manera constante sin importar las condiciones externas. Tales son las centrales térmicas y las nucleares, por ejemplo. Por otro lado, la energía de pico consiste en sistemas que varían la cantidad de energía generada según las variaciones atmosféricas, produciendo

“picos” en determinados momentos cuando el estado de situación climática es ideal. La energía eólica entrega una potencia determinada según las ráfagas de viento que circulen, o la solar fotovoltaica proveerá energía si recibe una radiación solar considerable. Dentro de este tipo de distinción, la energía nuclear es la única que además de ser limpia, puede producir una gran cantidad de energía de manera sostenida, sin importar las condiciones atmosféricas de cada uno de los días. Aunque la energía de pico sea más eficiente, no se puede depender íntegramente de ella para proveer potencia a un país entero, dado que podrían suceder baches importantes de falta de energía si existiesen condiciones atmosféricas adversas. Por esa razón, el sistema energético ideal, se sostendría en energías de base y se alimentaría con energías de pico.

De acuerdo al más reciente Informe Bienal del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible [5], el 51% de las emisiones de gases de efecto invernadero del país en 2018 procedieron de la energía, entendidas en el análisis local como las emisiones derivadas de la combustión y de la fuga por la fabricación de combustibles.

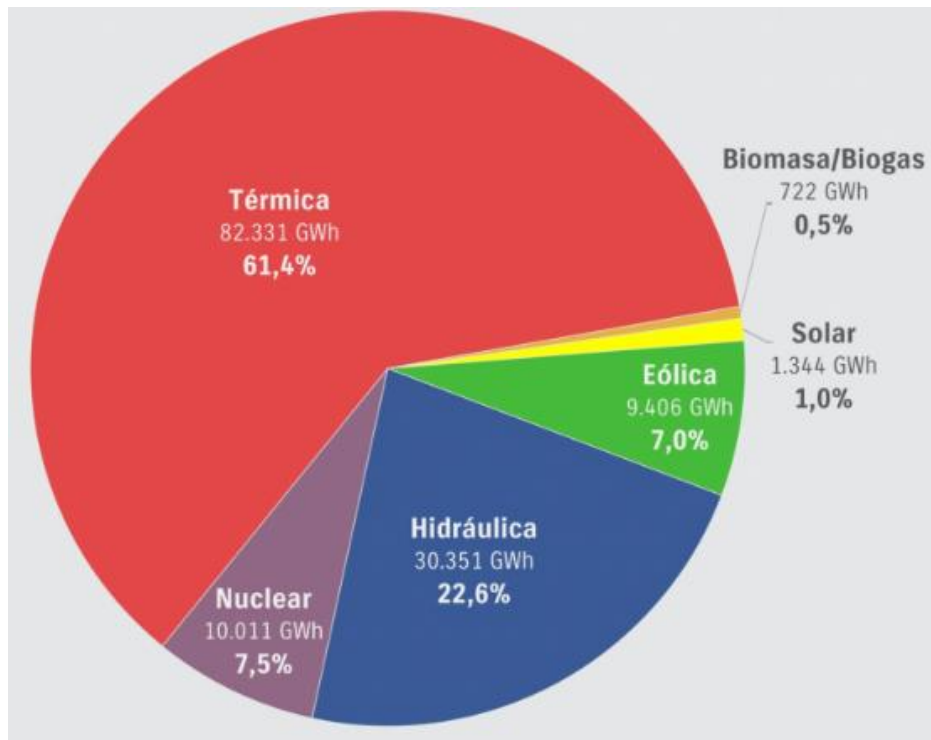


Figura 1.1. Composición de la matriz energética Argentina [4].

La energía nuclear tiene la ventaja de producir un bajo impacto ambiental, lo que la convierte en una fuente sustentable, ya que produce ínfimas cantidades de gases que provocan el llamado efecto invernadero. No es sólo el resultado de un proceso físico-químico, sino que constituye una de las formas de desarrollo científico-tecnológico más avanzadas, porque además de producir energía eléctrica, contribuye con el avance de otras disciplinas y ciencias como la ingeniería, la metalurgia, la siderurgia, la mecánica y la medicina, entre otras, impactando favorablemente en el desarrollo de los sectores de salud, agrícola e industrial. Es fundamental en este contexto poder ampliar el porcentaje de energía nuclear en la matriz energética Argentina como solución a los planteos políticos de disminución de emisión de gases de efecto invernadero, disminuyendo a su vez las cargas de energía base que son más contaminantes.

Cabe destacar que, para el momento de escritura de esta Tesis, Argentina cuenta con tres centrales nucleares en operación (Central Nuclear Atucha I, Central Nuclear Atucha II, Central Nuclear Embalse), una en construcción (CAREM 25), y una en planes de obra (Atucha III), que aportan aproximadamente un 8% de potencia al Sistema Argentino de Interconexión [6], red eléctrica conformada por tendidos de alta tensión que interconectan las distintas regiones de Argentina. Resulta importante entonces poder explicar algunos principios de funcionamiento de la energía nuclear.

Una central nuclear está compuesta por uno o más reactores, donde se produce, mantiene y controla una reacción en cadena llamada fisión nuclear. Ese reactor, que se trata esencialmente de una vasija donde se alojan los combustibles y donde circula agua, es severamente controlado dado que allí dentro se produce la reacción de fisión binaria en cadena. En esta reacción, un isótopo de un elemento pesado, en general ^{235}U (los átomos del isótopo 235 del uranio), se divide en átomos más livianos al ser impactados por un neutrón. Como resultado, se produce la liberación de energía y de neutrones, lo que permite continuar la reacción en cadena [7].

Los reactores de potencia se emplean en la generación de energía eléctrica, aprovechando el calor liberado en el núcleo de la vasija en la reacción en cadena. Un esquema del mismo

puede verse en la Figura 1.2. El calor se retira del núcleo mediante un circuito de circulación de agua, llamado circuito primario (ciclo rojo-anaranjado). A su vez, ese circuito primario se contacta con un ciclo de agua secundario (ciclo celeste-azul), que toma el calor extraído y transforma al agua líquida a presión en vapor en un generador de vapor. El vapor es enviado a una turbina, donde se expande y hace girar a los álabes de la misma. El giro mecánico se transfiere a un generador que transforma esa energía mecánica en energía eléctrica, trasladándose finalmente por tendido eléctrico hacia el Sistema Interconectado de Energía. A nivel mundial, este tipo de reactores que funciona con agua a presión en su circuito primario se denomina PWR (Pressurised Water Reactor) [8].

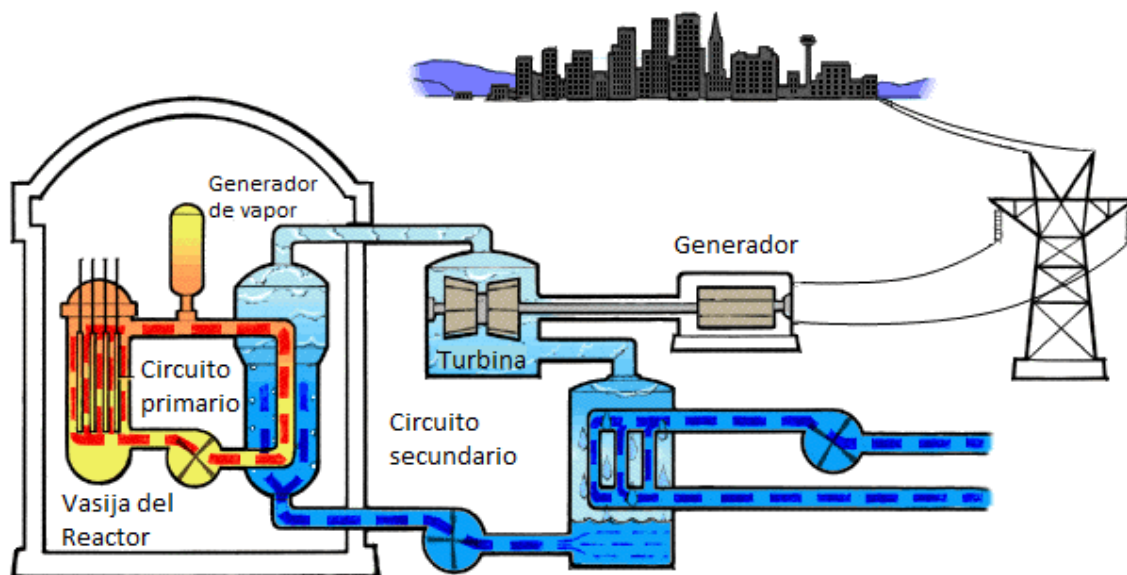


Figura 1.2. Esquema de reactor PWR [8].

Este tipo de reactor emplea óxido de uranio (UO_2) como combustible, encapsulado en vainas de una aleación de base circonio. Este sistema ha sido bien estudiado a lo largo de varias décadas [9]. Un reactor PWR está compuesto de un recipiente de acero que contiene agua liviana (destilada y desionizada), la cual es a la vez refrigerante y moderador. Los neutrones pierden energía al pasar por el agua (son termalizados), lo que

aumenta sus posibilidades de producir una fisión en el ^{235}U del combustible. En la Figura 1.3 se observan los principales componentes de este tipo de reactor.

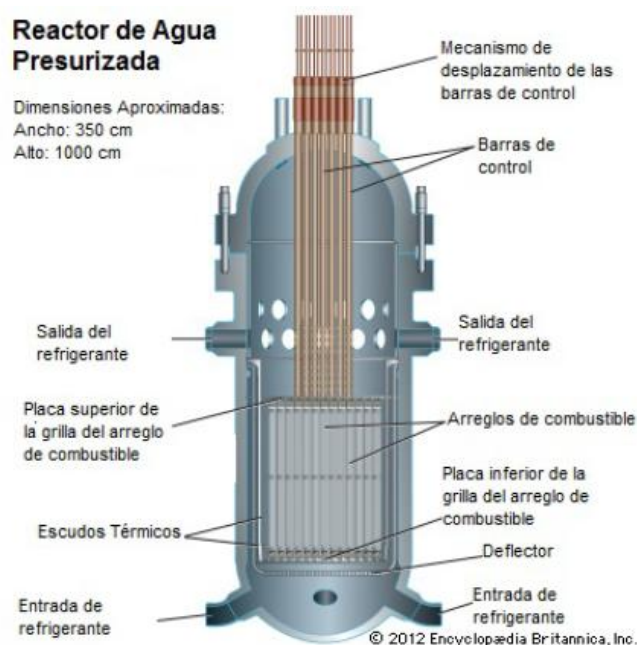


Figura 1.3. Componentes principales de un reactor PWR [10].

Como se puede observar en la Figura 1.3, los arreglos de combustible se encuentran en la parte inferior de la vasija. Allí es donde se producirá la reacción de fisión, logrando calentar el agua circundante que, por circulación natural, saldrá por las toberas laterales del recipiente de presión dirigiéndose al generador de vapor.

El arreglo de combustible, que se denomina elemento combustible, está compuesto por varias varillas, donde se apila el combustible en forma de pastillas. Dichas varillas son denominadas vainas que están compuestas de aleaciones base circonio y se encargan de contener estructuralmente al combustible, de permitir la reacción en cadena y de retener los gases y los distintos tipos de radiación que se emiten durante la fisión. Un esquema del mismo se muestra en la Figura 1.4.

El combustible en sí mismo, para el caso de los reactores PWR, son las pastillas, que tienen forma cilíndrica y dimensiones de 10 mm de alto por 8 mm de diámetro aproximadamente (dado que dependerá del tipo de reactor específico). Estas pastillas son de UO_2 y cuentan con una porosidad determinada, que es producto de la fabricación, y también buscada, dado que servirá para albergar los gases de fisión producidos en la reacción en cadena.

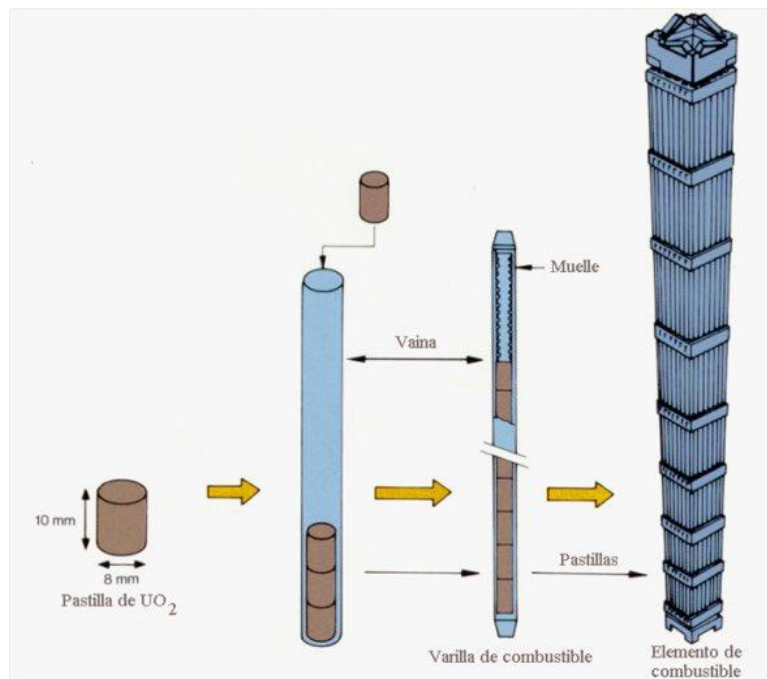


Figura 1.4. Descripción de un elemento combustible.

2. Accidente de Fukushima Daiichi

En el año 2011 un terremoto seguido de un tsunami en Japón derivó en el accidente de la central nuclear de Fukushima Daiichi. El terremoto causó daños al tendido del suministro eléctrico exterior y el tsunami provocó una destrucción sustancial de la infraestructura operacional y de seguridad del emplazamiento. El efecto combinado de estos eventos fue la pérdida de la alimentación eléctrica dentro y fuera de la central. Esto privó de la función de refrigeración a los tres reactores que estaban en funcionamiento, así como a las piscinas de combustible gastado. Las otras cuatro centrales nucleares situadas a lo largo

de la costa de Japón también se vieron afectadas por el terremoto y el tsunami en diferentes grados. Sin embargo, todos los reactores que estaban en funcionamiento en esas centrales pararon de forma segura.

Al cortarse el suministro eléctrico, se bajaron las barras de control de combustible y se apagó la reacción de fisión por la propia seguridad del reactor. Sin embargo, el núcleo quedó con calor residual, como sucede en todos los reactores nucleares cuando se los somete a parada programada. En condiciones normales, se procede a seguir refrigerando el núcleo y así eliminar dicho calor. Como se había cortado el suministro eléctrico, el propio diseño de la central (dentro de sus especificaciones técnicas) podía proveer energía eléctrica para seguir impulsando las bombas de refrigerante del circuito primario. Esa energía se proveería por generadores diesel, que se encontraban en edificios subterráneos y que se inundaron por el tsunami fallando en su funcionamiento. A raíz de eso, se generó un accidente, donde la falta de refrigerante dejó al núcleo del reactor al descubierto, no pudiendo evacuar el calor residual. El combustible nuclear se fundió y las tres vasijas de contención se fracturaron.

A muy altas temperaturas, el circonio presente en las vainas puede reaccionar químicamente con el vapor de agua, formando hidrógeno en una reacción altamente exotérmica [11]. En situación muy poco frecuente de un accidente en el que se produce la pérdida de refrigerante del circuito primario, llamado LOCA (Loss of Coolant Accident), parte del núcleo del reactor puede quedar al descubierto. En estas condiciones, se puede generar un exceso de calor que haría vaporizar al agua, permitiendo que reaccione con el circonio y produciendo hidrógeno gaseoso. Esta situación, junto al exceso de calor generado por la no refrigeración del calor residual del núcleo pueden dañar la integridad de la central. Cabe destacar que el hidrógeno a altas temperaturas tiene un elevado índice tanto de detonación como de deflagración [8], permitiendo que el sistema pudiese explotar y/o prenderse fuego con facilidad.

En el accidente de Fukushima Daiichi, el hidrógeno escapó de las vasijas a presión y provocó explosiones en los edificios de los reactores de las Unidades 1, 3 y 4, causando daños a las estructuras y el equipo y lesiones al personal. La central dejó escapar radionucleidos a la atmósfera, que se depositaron en la tierra y el océano. También hubo emisiones directas al mar [12].

Los fallos de causa común de múltiples sistemas de seguridad crearon en la central unas condiciones que no se habían previsto en el diseño. Por consiguiente, los medios de protección destinados a proporcionar la prevención de la progresión de los accidentes severos y la mitigación de sus consecuencias, no estuvieron disponibles para restablecer la refrigeración de los reactores ni mantener la integridad de la contención [8]. La pérdida completa de la energía eléctrica, la falta de información sobre los parámetros de seguridad pertinentes debido a la no disponibilidad de los instrumentos necesarios, la pérdida de los dispositivos de control y la insuficiencia de los procedimientos de operación imposibilitaron el despliegue de las disposiciones para detener la progresión del accidente y limitar sus consecuencias.

3. Combustibles ATF

El accidente de Fukushima Daiichi marca un antes y un después en la tecnología nuclear, tal como lo fue Chernobyl en su momento. A partir de este acontecimiento muchas normas de diseño y seguridad nuclear se revisaron, para mejorarlas o replantearlas en pos de proponer nuevos principios de funcionamiento. Fue así que la ingeniería nuclear cambió bastante después del 2011 en muchos aspectos y se plantearon diversas modificaciones que hoy en día se siguen implementando en todo el mundo. En base a ello, se generó el interés internacional en investigar posibles soluciones a este problema como por ejemplo proponer variaciones que se puedan realizar en los combustibles para mejorar su performance en caso de un evento de este tipo [13]. Eso lograría sacar con mayor velocidad el calor residual del núcleo del reactor, para no fundirlo, respondiendo al criterio de defensa en profundidad de una central nuclear [8]. Se presentó el concepto de

combustible tolerante a accidentes o ATF (Accident Tolerant Fuel) con la intención de mejorar el rendimiento del combustible en condiciones transitorias mientras se mantiene o mejora el rendimiento del mismo durante el funcionamiento normal. El rendimiento del combustible está influenciado por los parámetros de diseño, modelos físicos y estado termo-hidráulico del sistema [14].

Se han propuesto e investigado intensamente en todo el mundo variables de ATF que tengan mayor conductividad térmica, es decir una mayor tolerancia a la pérdida de enfriamiento en el núcleo del reactor, para poder evacuar el calor más eficientemente evitando la fundición. Estas posibles opciones comprenden principalmente tres categorías: (i) revestimiento de aleación a base de circonio y acero, resistentes a la oxidación a alta temperatura, (ii) nuevos revestimientos metálicos como una aleación de FeCrAl y (iii) una mezcla de SiC_f/SiC como revestimiento compuesto [15]. Estos innovadores materiales han demostrado un rendimiento satisfactorio durante las condiciones de accidente de base de diseño. Sin embargo, su comportamiento de degradación y falla en condiciones de accidente severo simulado aún no ha sido evaluado [16][17][18][19].

En la actualidad, se están realizando importantes esfuerzos en la investigación y búsqueda de materiales de revestimiento para cumplir con los criterios ATF tales como resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas, menor generación de hidrógeno, entre otros [15].

Debido a la baja conductividad térmica del UO₂, la alta temperatura de la línea central del combustible en la pastilla promueve diferentes fenómenos, como la alta liberación de gas de fisión, el gradiente de temperatura pronunciado que produce un alto estrés térmico, el aumento de la hinchazón de la pastilla de combustible, la deformación plástica, el agrietamiento, la anticipación de ocurrencia de interacción entre la pastilla y la vaina y, en consecuencia, una reducción del límite de seguridad operacional. En este sentido, el aumento de la conductividad térmica del UO₂ mediante el uso de aditivos específicos a la

matriz del combustible pueden reducir la temperatura de la línea central de la pastilla, por lo que la cantidad de gases de fisión liberados sería menor, y se produciría menor estrés térmico, menor hinchazón y deformación. Esto permitiría un alto grado de quemado y mejora la seguridad de la central, debido a que se almacena menor cantidad de energía [20].

Una de las modificaciones propuestas es el agregado de materiales como carburos para conformar agujas o whiskers [21].

Algunos trabajos analizan el cambio en la conductividad térmica mediante el agregado del SiC [22][23]. Allí se explica que el valor de la conductividad térmica en un material compuesto depende de la fracción en volumen de cada material, de su valor individual de conductividad térmica, de la distribución espacial de la fase dispersa dentro de la matriz, de los tamaños de partícula de cada componente y, de existir, de la barrera térmica interfacial. Se concluye que para aumentar la conductividad térmica a su máximo, las inclusiones deben tener el mayor tamaño posible. Sin embargo, un gran tamaño de inclusiones implica un detrimento importante en las propiedades mecánicas del compuesto, por lo que se debería llegar a una solución de compromiso.

A su vez, en el trabajo [24], se analiza el efecto de migración posible en etapas de sinterizado en combustibles fabricados de W/UO₂. Se determina que hay cambios importantes en la microestructura cristalográfica y química durante ese proceso.

4. Antecedentes de la CNEA

La metalurgia nuclear argentina nació en 1955, cuando la Comisión Nacional de Energía Atómica, ya existente desde 1950, decidió organizar un Departamento de Metalurgia que se encargara de todos los problemas metalúrgicos relacionados con la construcción y

operación de reactores nucleares (tanto de investigación y energía) y de la producción de elementos combustibles para tales reactores [25].

El primer reactor nuclear de investigación que operó en Latinoamérica fue el RA-1, construido en la Argentina por la CNEA. Entró en operación en el año 1958 y los combustibles que lo alimentaban también fueron fabricados por la CNEA.

La decisión de que el país entrara en el grupo de los que producían electricidad aprovechando la energía nuclear, la elección de una línea de reactores con la cual se pretendía alcanzar una mayor independencia de los suministros importados y el convencimiento del desarrollo y la integración industrial que significaría introducirse en el campo energético nuclear, fueron acciones impulsadas fundamentalmente por los directivos de la CNEA, imbuidos de los pensamientos políticos de la época [26]. Tales políticas eran, entre otras, la búsqueda de la autosuficiencia tecnológica y energética. Obviamente encontraron eco en las autoridades del gobierno, las cuales pensaban que debían acompañar estos proyectos utilizando la capacidad del Estado para programar e invertir en sectores estratégicos, como el energético, y al mismo tiempo legislar para incentivar la participación de la industria nacional. Sin embargo, no se pueden comprender estas decisiones sin mecharlas con el pensamiento de Jorge Sabato, generado, en parte, desde su puesto de investigador y dirigente de la CNEA. El proyecto nuclear que se propuso relacionaba los tres vértices del Triángulo de Sabato, nacido de las ideas de la Escuela Latinoamericana de Pensamiento en Ciencia, Tecnología y Desarrollo que se difunde entonces, como una de las bases alternativas de la organización político-técnica, social y económica para los países de la región.

Con la compra de la Central Nuclear Atucha I (CNA I), se decide que los combustibles para operarla se iban a fabricar en el país. En el contrato de compra con Alemania se establecía la participación de personal de la CNEA en el diseño y el acceso a la tecnología de fabricación del elemento combustible para la Central. A partir de allí se inician acciones

para la instalación, en el país, de una planta industrial de fabricación de elementos combustibles, con capacidad de suministro, en ese momento, de tres líneas de producción: para la CNA I, para la Central Nuclear Embalse (CNE) que estaba en construcción y para una tercera central en ese entonces aún no definida. Es así como comienza la fabricación por parte de CNEA, en dos proyectos. El proyecto Fábrica de Elementos Combustibles Nucleares, fue el encargado de las obras civiles y servicios auxiliares para la planta industrial a instalarse en el Centro Atómico Ezeiza y, posteriormente, encarar las acciones con la industria privada nacional para la formación de una empresa que la operara. Y por otro lado, el proyecto Planta Piloto de Fabricación de Elementos Combustibles Nucleares para Atucha, que se encargó de desarrollar las técnicas de fabricación y control de la línea de elementos combustibles para la CNA I, desarrollado en el Centro Atómico Constituyentes.

La década del 80 puede caracterizarse por el perfeccionamiento en la transferencia de tecnología y la implementación de un sistema de producción confiable, remarcando la complementariedad lograda entre el sector privado y los agentes de la CNEA que integraban el plantel productivo. Esta fue la etapa de aprendizaje. En 1982 se inaugura oficialmente la planta de fabricación de combustibles CONUAR y, a partir de entonces, se comienza a suministrar combustible a la CNA I, con un desarrollo propio de la CNEA. En 1984 comenzó a operar la segunda central nuclear argentina Embalse, CNE.

Desde 1991 hasta 1995 se desarrolla una segunda etapa, donde la nucleoelectricidad deja de ser una política de Estado. Presiones externas reclamadas por la reforma del Estado y la búsqueda de la eficiencia económica del sistema eléctrico hicieron que se sufran varios intentos de privatización, fuga de cerebros, despidos y bajas en el presupuesto de la CNEA. Se frena además la construcción de la CNA II. Esta etapa estuvo marcada también por el desmembramiento de la CNEA, con la creación de la Autoridad Regulatoria Nuclear y la Empresa NASA. A pesar de esto, durante este periodo se completó el cambio del núcleo de la CNA I, de uranio natural a uranio levemente enriquecido, lo que significó

producir casi el 50% menos de combustible e introducir modificaciones importantes en la gestión del uranio.

Desde el 2003 hasta el 2015, cuando el Poder Ejecutivo Nacional decide reactivar el Plan Nuclear, se define otra etapa en la historia de la energía nuclear Argentina. Se avanzó en el desarrollo de la tecnología nuclear aplicada a la medicina y la federalización de la medicina nuclear con la construcción de Centros de Diagnósticos. Se reactivó la construcción de la CNA II, poniéndola en funcionamiento en 2014, y se realizó el proyecto de extensión de vida de la CNE. También se recuperó la Planta de Enriquecimiento de Uranio en Pilcaniyeu y se comenzó el diseño de un prototipo de reactor modular de baja potencia (CAREM: Central Argentina de Elementos Modulares), primer reactor de tecnología y de diseño 100% argentino. Todas estas políticas e inversiones por parte del Estado hicieron que las empresas proveedoras de tecnología nuclear fuesen cada vez más, dado el crecimiento en la actividad, y que a su vez existiesen más profesionales formados en temas de esta índole. Todo esto fue acompañado de un aumento del presupuesto de la CNEA año a año sostenidamente.

Particularmente, el Departamento Combustibles Avanzados (DCA) de la Ciclo Combustible Nuclear (GCCN) de la CNEA tiene una larga trayectoria en el desarrollo de compuestos cerámicos y electrolitos sólidos para celdas combustibles de óxido sólido. Durante muchos años se trabajó en la síntesis química, mezcla mecánica, prensado y sinterizado de polvos cerámicos de uso nuclear como UO_2 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 entre otros. Con esta experiencia se logró desarrollar y fabricar en el país las pastillas cerámicas combustibles para las CNA I, CNA II y el CAREM, como así también componentes estructurales y sensores de uso nuclear. Actualmente, en el Departamento de Combustibles Avanzados de la Gerencia Ciclo de Combustible Nuclear el proceso de fabricación de pastillas de UO_2 ya se encuentra sistematizado, quedando margen para seguir con la investigación y el desarrollo en el campo de los combustibles nucleares para reactores de potencia. En esta última línea se inscribe esta Tesis.

Capítulo 2. Combustibles CERMET y Materiales Relacionados

1. Compuestos cerámicos

Los compuestos cerámicos son materiales inorgánicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Las composiciones químicas de los materiales cerámicos varían considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas enlazadas. La propiedad común que manejan es que son sumamente frágiles, con gran dureza, rigidez y un alto punto de fusión. La consideración predominante al trabajar con estos materiales suele ser la posibilidad de producirse roturas frágiles como consecuencia de cargas directas o por tensiones térmicas, sin dar lugar a roturas plásticas o fatiga. Por lo que las propiedades críticas al diseñar son el módulo de rotura y la resistencia al choque térmico.

Los cerámicos, tal como los metales, tienen estructura atómica cristalina o amorfa, y a una escala mayor también tienen microestructura, con una disposición de granos o fases, y tamaño y fracción de volumen de poros, dado que la mayoría de los cerámicos son porosas. Los poros debilitan el material, aunque si están bien redondeados la concentración de tensiones que inducen es pequeña y surgen durante el procesado o nucleon por diferencias de expansión térmica [27].

El uranio es un metal pesado, maleable, dúctil y ligeramente paramagnético. En atmósfera de oxígeno, se recubre con una capa de óxido. Tiene un peso atómico relativo de 238 g, su número atómico es 92, su punto de fusión es 1135 °C y su punto de ebullición es 4131°C. El uranio natural se compone de tres isótopos distintos: 99,2745% ^{238}U , 0,720% ^{235}U y 0,0055 % ^{234}U y es altamente radioactivo. Por su alto carácter físil, es utilizado como combustible nuclear. Sin embargo, al ser sometido a irradiación, sufre una deformación anisotrópica que podría romper las vainas de combustible. A esto se le suma que sus

propiedades mecánicas son sumamente pobres, lo que no brinda estabilidad estructural. Por esta razón se decide usar UO_2 como combustible [15][22].

El dióxido de uranio o UO_2 es un polvo negro, radioactivo y cristalino refractario con estructura tipo fluorita. El dióxido de uranio tiene una densidad menor que el uranio en forma metálica ($10,97 \text{ g/cm}^3$ frente a $18,95 \text{ g/cm}^3$) aunque posee propiedades mecánicas que mejoran la performance del combustible ampliamente.

Tiene un elevado punto de fusión (2847°C) y es sumamente resistente al daño por radiación. Su conductividad térmica es $8,68 \text{ W/mK}$ [28].

2. CERMET

Para mejorar las propiedades mecánicas mencionadas, se suele combinar a los compuestos cerámicos con polímeros o metales, mejorando la tenacidad por ejemplo. A estas mezclas se las denomina materiales compuestos cerámicos y cuentan con un sinnúmero de aplicaciones por dichas mejoras [27]. Tal es el caso de los CERMET, materiales compuestos por cerámicos y metales. Un CERMET está idealmente diseñado para tener las propiedades óptimas de una cerámica (como la resistencia y dureza a altas temperaturas) y las de un metal (como la capacidad de sufrir deformación plástica). Como consecuencia tendrán una elevada resistencia al desgaste y capacidad de mantener su dureza a altas temperaturas. Además tendrán una mayor tenacidad que los metales duros y una mayor capacidad para trabajar a altas velocidades de corte. Serán resistentes a la abrasión y a la corrosión y tendrán una elevada dureza.

Este tipo de compuestos constan de una matriz y una fase dispersa que se acomoda homogéneamente dentro de ella, de manera de mantener las propiedades del material en cualquier dirección.

3. Propiedades de los carburos

Los carburos son compuestos formados por carbono y otro elemento con distinta electronegatividad. Dentro de este tipo de compuestos, se encuentran los carburos covalentes, donde el elemento unido al carbono tiene una electronegatividad bastante parecida. Estas sustancias son bastante duras debido a los enlaces covalentes presentes en tres dimensiones. Para este trabajo se tomaron al SiC y el CW, buscando estudiar la sinterabilidad del UO_2 con el agregado de carburos, aunque tienen propiedades disímiles desde el punto de vista neutrónico.

Carburo de Silicio

Es un carburo covalente formado por carbono y silicio, con estequiometría 1:1 y estructura de diamante. Tiene excelentes propiedades mecánicas, entre ellas una elevada dureza, y una elevada estabilidad mecánica y dimensional, por lo que suele usarse como material abrasivo y como cerámico nuclear. Se encuentra como polvo de color gris y su punto de fusión es de 2973°C . Es un material semiconductor y refractario, con una elevada conductividad térmica de 130 W/mK , que puede ser utilizado en condiciones de trabajo de extrema temperatura. Tiene un bajo coeficiente de expansión térmica, una alta resistencia al shock térmico y es inerte químicamente [29]. Cuenta también con una baja sección de captura neutrónica, sin intervenir en la reacción de fisión en la que se lo desea usar.

Carburo de Tungsteno

Es un carburo covalente formado por carbono y tungsteno, con estequiometría 1:1 y estructura hexagonal. Tiene una conductividad térmica de $84,02 \text{ W/mK}$ [24]. Su punto de fusión es 2870°C . Es extremadamente duro, tiene una baja resistividad eléctrica, una escasa ductilidad y suele usarse en la fabricación de maquinarias y utensilios para trabajar al acero.

4. Diagrama de Equilibrio Oxígeno-Uranio

En la Figura 2.1 y la Figura 2.2 se presentan dos versiones del diagrama de equilibrio de fases para el sistema oxígeno-uranio [30][31].

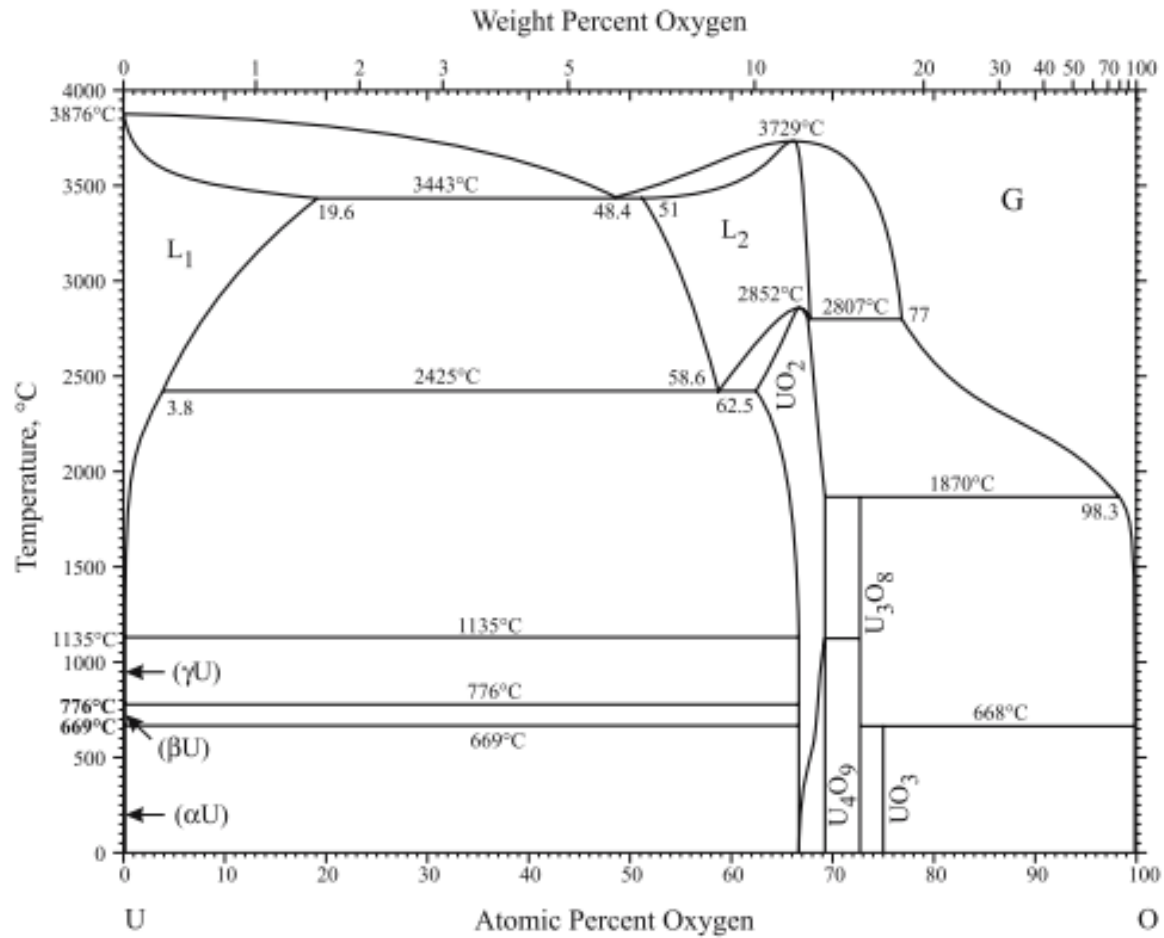
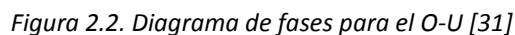


Figura 2.1. Diagrama de fases para el O-U [30]



Fase	Composición [at % O]	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Parámetro de red [Å]		
				a	b	c
γ U	~0	cI2	$Im\bar{3}m$	3,524	-	-
β U	~0	tP30	$P4_2/mnm$	10,759	-	5,656
α U	~0	oC4	Cmcm	2,8537	5,8695	4,9548
UO ₂	66,7 a < 70	cF12	Fm3m	5,591	-	-
U ₄ O ₉	~69	cI832	I43d	21,77	-	-
U ₃ O ₈	~72,7	oC44	Cmcm	7,069	11,445	8,303
UO ₃	75	hP4	$P\bar{3}m1$	4,165	-	-

22

5. Proceso de fabricación de pastillas de UO_2

Prensado

El primer paso en el proceso de fabricación de las pastillas de uranio es la preparación del polvo. Una cantidad de polvo definida es añadida a una matriz o molde y luego se le aplica una determinada fuerza, que se transmite en una presión aplicada sobre un área, para compactarlo y conformar la pastilla “en verde”. Después de este proceso se calienta o sinteriza las pastillas, para aumentar la densidad final y mejorar las propiedades mecánicas. En algunos procesos, la presión y el calor se aplican en simultáneo. Se explicará a continuación esta parte del proceso con mayor profundidad.

Los cerámicos tienen partículas no deformables, por lo que el proceso de prensado suele alcanzar un 60-65 % del valor de la densidad teórica del material. Este porcentaje se logra con una amplia distribución del tamaño de partícula y un espaciado óptimo entre ellas. En segundo lugar, normalmente se desea una alta densidad y un tamaño de grano fino para la microestructura final de los productos cerámicos. Tal microestructura tiene una elevada resistencia, dado que los materiales frágiles son sensibles a las imperfecciones asociadas con una densificación incompleta. Por lo tanto, el polvo inicial debe diseñarse teniendo en cuenta que se usará la sinterización posterior a este proceso para paliar los problemas correspondientes a la densificación incompleta [27].

El prensado que se describirá en este trabajo es uniaxial. Este prensado es rápido, reproducible en el tiempo y forma compactados de alta calidad. Se desea lograr en las pastillas finales cierta uniformidad, baja cantidad de defectos y alta densidad y dureza en verde. Conseguir estas características requiere un entendimiento del ciclo de compactación como también de los componentes mecánicos que se manejan, para poder elegir así las mejores condiciones de prensado.

El ciclo de prensado o conformado uniaxial se muestra en la Figura 2.3. El primer paso consiste en el llenado de la cavidad. En procesos automatizados, una cantidad de polvo fija es enviada hacia la cavidad de la prensa, permitiendo al polvo fluir desde una tolva por gravedad, por una determinada cantidad de tiempo, de manera que sea reproducible la masa final de polvo por pastilla. En el segundo paso, el émbolo se mueve hacia abajo con una fuerza controlada para ejercer una presión sobre un área en el polvo y compactarlo. En algunos procesos tanto el émbolo superior como la matriz se mueven. Esto no sucede en la prensa que se utilizó para este trabajo, donde solo se movió el punzón superior, aplicando la fuerza que se transmitió en forma de presión solo en la cara superior. La elección de la fuerza de compactación es clave para el diseño del proceso de prensado. Por último, la pastilla es eyectada por un sistema de sobrepresión.

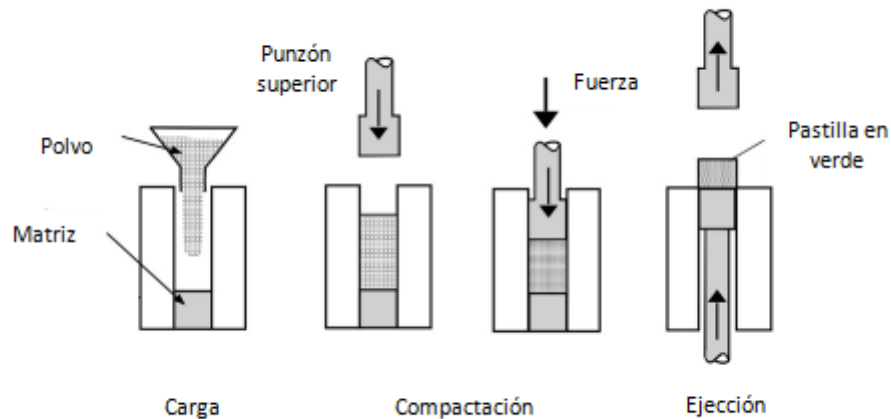


Figura 2.3. Ciclo de conformado usado en un prensado uniaxial [32].

El aumento de la densidad que acompaña el proceso de prensado para cerámicos puede verse en la Figura 2.4. La densidad de llenado ("fill") es la inicial antes del prensado y la densidad en verde es la final, luego del conformado. Inicialmente, hay un crecimiento marcado e importante, seguido por un crecimiento menor y luego por un *plateau*.

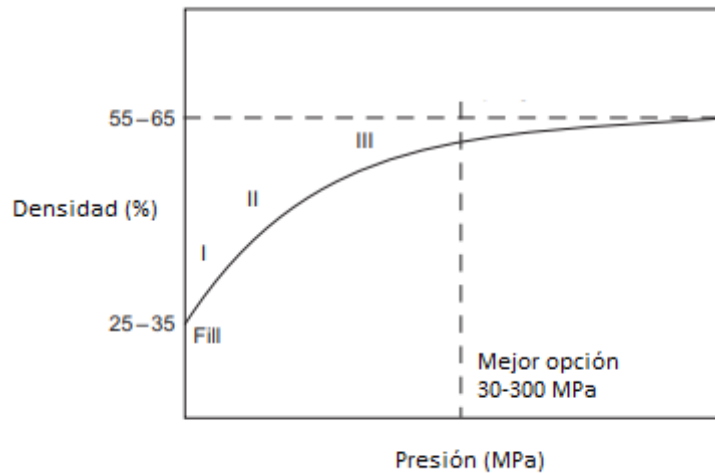


Figura 2.4. Densidad en verde de las pastillas en función de la presión de conformado durante el proceso de prensado [32].

El proceso de prensado puede dividirse en tres etapas, como puede verse en la Figura 2.4. En la etapa inicial (I), los granos responden a la fuerza de presión, reorganizándose y llenando los espacios vacíos con efectividad. Este paso suele llamarse reapilamiento traslacional. Microscópicamente se revelan dos tipos de poros, unos intergranulares (entre los granos) y otros intragranulares (dentro de los granos). El reordenamiento de esta primera etapa genera un decrecimiento de los poros intergranulares, teniendo lugar a baja presión y resulta en un cambio muy bajo en el valor de la densidad.

A medida que aumenta la presión comienza la deformación de granos, que constituye el comienzo de la etapa II. En un valor de presión crítico, los granos comienzan a deformarse en los puntos de contacto entre ellos. Esa deformación consume los espacios que ocupaban los poros intergranulares, conllevando así un aumento mayor en el valor de la densidad.

La última zona de compactación de un polvo cerámico es el reordenamiento de las partículas (III), donde las mismas pueden tener ya un alto grado de empaquetamiento con poco espacio para la reorganización. Por lo tanto, el aumento de densidad durante esta etapa es menor que en la etapa anterior. El reordenamiento de las partículas da como

resultado la eliminación de algunos de los pequeños poros intragranulares. Esta etapa finaliza cuando no hay más aumento de la densidad a pesar de que se aumente la presión.

Uno de los parámetros más importantes en el diseño del proceso de prensado es la presión máxima, dado que se desea llegar al valor más alto de densidad posible. Más allá del punto donde la densidad deja de aumentar, el compactado se deforma elásticamente. Esta deformación está restringida por las paredes de la cavidad tanto a lo largo del eje de movimiento del punzón como perpendicularmente a él. Entonces, la fuerza de eyección o presión necesaria para remover la pieza (sobrepresión) aumenta si ocurre esta deformación elástica. Por esa razón, se deberá elegir un rango de presiones óptimas para la conformación de las pastillas. Según lo explicado anteriormente, la presión de prensado final se elige en base a los datos de compactación para que sea al final de la etapa III y antes de una compresión elástica significativa. Para los cerámicos, las presiones en el rango de 30-300 MPa son valores típicos de trabajo [32].

La fricción entre las paredes de la cavidad en la matriz y el polvo compacto tienen un efecto importante en la compactación y en su uniformidad. Esta fricción da como resultado una disminución en la presión transmitida al polvo en función de la distancia del punzón.

Además, diferentes presiones locales provocan diferentes densidades verdes locales, lo que da lugar a gradientes de densidad que pueden causar defectos posteriormente, durante la sinterización. También deberá superarse la resistencia por fricción en la pared de la matriz durante la expulsión de la pastilla ya conformada, por lo que una mayor fricción requiere mayores fuerzas de eyección o sobrepresión.

Por último, la fricción puede provocar el desgaste de componentes, como los punzones y las paredes interiores de la matriz. El efecto de la fricción sobre la transmisión de presión y la compactación uniforme puede entenderse utilizando un análisis de equilibrio de

fuerzas. El uso de un lubricante para reducir la fricción en las paredes de la cavidad y también entre las partículas es una estrategia eficaz. El lubricante reduce el coeficiente de fricción, lo que conduce a una transmisión de presión más efectiva y una densidad verde más alta y uniforme. Además, el lubricante reduce la fuerza de sobrepresión y disminuye el desgaste del sistema de matriz y punzón. Existen dos estrategias para incluir lubricante: (i) mezclarlo con el polvo y (ii) lubricar las superficies de la cavidad y el punzón. El mayor contenido de lubricante llena el espacio entre las partículas e interfiere con el reordenamiento y la densificación de las mismas, por lo que agregar demasiado generaría una disminución de la densidad de las pastillas finales.

Sinterizado

Los polvos son preparados para distintos procesos, según su fluidez y su tamaño. Por ello, es importante diferenciar al material de trabajo entre metales, cerámicos y polvos poliméricos. Las propiedades de los polvos dependen de las partículas y de su distribución, es decir que al hablar de concentraciones, de tamaños o de densidades es importante también marcar cuales son las de cada partícula sólida individualmente, ya que el polvo en si es un conjunto gigantesco de partículas. Una meta importante en la mayoría de los procesos de producción de polvos es establecer una gran densidad, para mejorar las propiedades mecánicas del material. Esto significa empaquetar a las partículas para llenar eficientemente el espacio, que dependerá de la habilidad de las mismas para configurar otro arreglo y también de su tamaño. Otro factor a tener en cuenta es la fluidez que tenga el polvo: al llevarlo a algún equipo el mismo deberá poder moverse libremente sometido a la fuerza gravitatoria, lo que implica de alguna forma eliminar las fuerzas de capilaridad y minimizar los esfuerzos de fricción o impedimentos estéricos. Los lubricantes y aceites son diseñados justamente para reducir las fuerzas de fricción entre partículas y entre la partícula y la superficie de los equipos de proceso. Estos pueden usarse para tratar las áreas de contacto o como aditivo del polvo.

Una de las formas más usadas para mejorar las propiedades mecánicas de los polvos es la sinterización. Este proceso es un tratamiento térmico a alta temperatura, que convierte la estructura porosa en una estructura más densa, sólida y policristalina, eliminando los poros. Un diagrama esquemático del proceso de cambio que ocurre en el polvo mediante sinterización puede observarse en la Figura 2.5. Este diagrama comienza con un polvo compacto, donde hay distintas partículas y también distinto contacto entre ellas. A medida que la temperatura aumenta y comienza el proceso, el contacto partícula-partícula se expande, aumentando el área y los espacios entre partículas (poros) disminuyen en volumen. Las partículas por sí mismas pierden sus límites y pasan a ser granos, donde también los contactos entre ellas pasan a ser grandes superficies, a medida que la estructura policristalina se va formando. Mientras que esta microestructura se forme, la densidad aumentará.

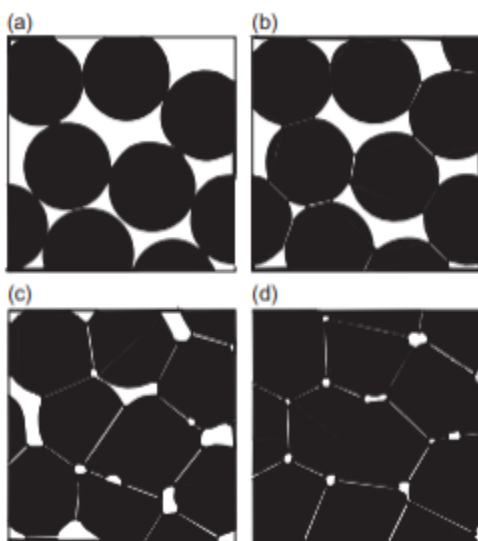


Figura 2.5. Microestructura de las partículas durante el sinterizado: (a) polvo compacto, (b) estado inicial, (c) estado intermedio, y (d) fase final [32].

El proceso de sinterización se justifica por efectos termodinámicos: la energía de Gibbs disminuye en la transformación de polvo a estructura densa y formada por granos, ya que está determinada por la superficie de contacto entre granos.

Como cualquier proceso de difusión, la unión entre partículas se acelera si se incrementa la temperatura y el contacto entre las mismas. Se considera que la temperatura habitual en sinterizado es del orden del 70%-80% de la temperatura de fusión. Los límites del grano son la clave del proceso de densificación, en parte porque la difusión por ellos es más rápida que por otros sectores. Inicialmente son formados por los límites entre partículas, y son zonas interfaciales que poseen menores energías de activación y mayores coeficientes para la difusión. Los límites del grano entonces funcionan como conductores de materia en este proceso. En el curso del proceso de sinterizado, el crecimiento de los granos típicamente tiene lugar, bajando así el contenido total de límite entre ellos. Volviendo a las tres etapas del proceso de sinterizado, en la primera se formaban los límites del grano y los poros cambiaban su forma logrando que se densificara de a poco el material.

La mayor parte del proceso de densificación se da en la siguiente etapa (etapa intermedia). Aquí, el contenido del poro y su tamaño decrecen. Los poros están interconectados en esta etapa, lo que significa que el gas en los poros tiene un camino de escape a medida que el volumen disminuye. Energéticamente la remoción de poros depende de la energía de los límites de los granos, la energía superficial y la configuración del poro relativa al límite del grano.

La etapa final es la más lenta en cuanto a densificación y típicamente ocurre el crecimiento del grano. La porosidad queda atrapada entre los granos y es casi imposible de remover, generando un valor limitante de densidad final. El gas atrapado entre los sólidos debe disolverse para que los poros se remuevan. El crecimiento de los granos debe ser inhibido si se desea una densidad total con una microestructura definida. Si los conductos donde se transporta la mayor cantidad de materia (límites de los granos) son removidos, entonces la velocidad de densificación caerá.

Para los procesos de polvo, se desea que las pastillas posean una alta densidad. Por ello, a las pastillas formadas que son porosas se las somete al proceso de sinterizado para su

densificación. Típicamente, la ventaja de este proceso es llegar a un estado libre de poros, haciendo que la densidad de las pastillas se acerque a la densidad teórica del material lo máximo posible. Una manera certera de concebir los datos sobre la densidad final, es compararla con la teórica, según la Ecuación 2.1:

$$\rho(\%) = \frac{\rho_{final}}{\rho_{teórica}} \cdot 100\%$$

Ecuación 2.1

De esta forma, se puede informar la porosidad, que suele ser importante para procesos de producción y de ingeniería según la Ecuación 2.2.

$$P(\%) = 100 - \rho(\%)$$

Ecuación 2.2

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

1. Fabricación de las muestras

La fabricación de las muestras empleadas en esta Tesis se realizó siguiendo los pasos empleados en la fabricación de pastillas combustibles, es decir: mezclado, prensado y sinterizado. A continuación, se describe cada paso en detalle.

Componentes y mezcla

Se empleó polvo de UO_2 proveniente de Dioxitek S.A. El mismo cuenta con tamaño de grano menor a $100\ \mu\text{m}$, densidad aparente $2,2\ \text{g/cm}^3$, área específica de $5,88\ \text{m}^2/\text{g}$ y relación O/U 2,23. Las impurezas del polvo se presentan en la Tabla 3.1.

Impurezas	Concentración [mg/gU]
<i>Ca</i>	<30
<i>Fe</i>	3
<i>Si</i>	<10

Tabla 3.1. Impurezas presentes en el polvo de UO_2 , expresadas en microgramos por gramo de uranio.

Los polvos de SiC y CW se analizaron químicamente con el espectrómetro de WDXRF S8 Tiger Bruker perteneciente al Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X de la Gerencia de Química. Las impurezas encontradas se muestran en la Tabla 3.2. Se midió además su área específica según el método BET (Brunauer, Emmett y Teller), que para el SiC fue de $1,00 \pm 0,06\ \text{m}^2/\text{g}$ y para el CW fue de $0,029 \pm 0,002\ \text{m}^2/\text{g}$. El tamaño de partícula del SiC fue menor a $44\ \mu\text{m}$ y el del CW a $22\ \mu\text{m}$.

Impurezas en CW	Concentración [ppm]		
<i>Fe</i>	620	±	60
Impurezas en SiC	Concentración [ppm]		
<i>Fe</i>	790	±	80
<i>Al</i>	610	±	60
<i>Cr</i>	220	±	40
<i>Ti</i>	70	±	10

Tabla 3.2. Impurezas halladas en los polvos de CW y SiC mediante el análisis químico con el espectrómetro.

Cabe destacar que todo el trabajo y manejo de polvos se tuvo que realizar bajo campana, en zona controlada y con los elementos de protección personal adecuados por condiciones de seguridad radiológica. Se realizó la mezcla mecánica de los polvos en la zona controlada del Laboratorio de Caracterización de Cerámicos Nucleares (LCCN) de la Gerencia Ciclo de Combustible Nuclear. Se pesó las cantidades con una balanza analítica con hasta 4 cifras significativas y luego se transfirió a un mezclador con regulación de velocidad. Ambos se muestran en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Balanza y mezclador usados para la mezcla de polvos.

El mezclador es una estructura metálica que permite el giro en dirección radial (donde se adosa el recipiente con las mezclas). Tiene incorporado un variador de frecuencia que permite controlar la velocidad de giro.

Se fabricaron muestras con concentraciones de 3% y 5%, para los dos carburos. También se desarrollaron mezclas con los dos carburos, al 3% y al 5%. Las mismas pueden observarse en la Tabla 3.3.

	Concentración de SiC [% m/m]	Concentración de CW [% m/m]
UO ₂	0	0
UO ₂ + SiC	3	0
	5	
UO ₂ + CW	0	3
		5
UO ₂ + SiC + CW	1,5	1,5
	2,5	2,5

Tabla 3.3. Mezclas con las que se conformaron las muestras.

Se partió de UO₂ puro, que luego se mezcló con los carburos en diferentes concentraciones. Para realizar esas combinaciones se preparó en primer lugar una mezcla de concentración 50% UO₂ y 50% carburo, que se sometió a rotación en el sistema de mezclado durante 8 minutos a 40 rpm. Luego se diluyó a las concentraciones de trabajo finales, mezclando 10 minutos también a 40 rpm.

Prensado

Para conformar las pastillas, se usó una prensa manual de simple efecto, perteneciente al Laboratorio de Caracterización de Cerámicos Nucleares de la Gerencia Ciclo de Combustible Nuclear. Se muestra una foto de la prensa usada en la Figura 3.2. La prensa consiste en una mesa de carácter estacionario, que contiene una cavidad donde se introduce el polvo. El proceso consistió en introducir dentro de esa cavidad el polvo de UO₂ o la mezcla de polvos de UO₂ con carburo, posicionar el émbolo que ejerce presión

sobre el polvo entre la masa depositada y la matriz, de manera tal que la fuerza aplicada es únicamente en una sola dirección, la axial. Se incorporó un manómetro para poder medir la presión en el émbolo de la prensa. Se lubricó tanto la mesa como la matriz con aceite para disminuir las fuerzas de fricción en el prensado. Esto ayudó a que la pastilla se conforme con mayor facilidad, sin agrietamientos ni imperfecciones muy marcadas. Usando una palanca que se conectó mediante una manguera al sistema de presión de la prensa, se aumentó paulatinamente la presión hasta un valor determinado, para poder ir conformando las pastillas. Luego, mediante un sistema de sobrepresión, se logró sacar las pastillas conformadas sin dañar su estructura para poder ser posteriormente analizadas. La dimensión de la matriz es de 1,71 cm de diámetro, con posibilidad de variar la altura de la pastilla final según la masa incorporada de polvo dentro de ella. En esta Tesis se conformaron pastillas de 8 g de polvo aproximadamente, por lo que la altura de las mismas fue aproximadamente de 7 mm.



Figura 3.2. Prensa manual de simple efecto usada en el proceso de conformado de pastillas.

Para evaluar el mejor intervalo de presiones para fabricar las muestras empleando la prensa manual, se conformaron pastillas con distintas presiones. A estas pastillas se las denomina “pastillas en verde” dado que aún no se han sometido al proceso de sinterizado. Las pastillas fabricadas con su composición, su masa, la presión de conformado y el tiempo de sinterizado se resumen a continuación en la Tabla 3.4.

Nombre de la pastilla	[SiC] [%]	[CW] [%]	Masa [g]	Presión [bar]	Tratamiento térmico [hs]
UN-1	0		7,89	300	2
UN-2			8,17	300	
UN-3			7,37	150	
UN-4			8,89	200	
UN-5			8,79	240	
UN-6			9,97	250	
UN-7			8,35	280	8
UN-8			7,87	200	
UN-9			8,16	250	
UN-10			8,24	280	
UN-11			8,21	310	
UN-12			8,18	300	
UCW-1	0	5	7,76	300	2
UCW-2			8,26	160	8
UCW-3			8,25	180	
UCW-4			8,42	200	
UCW-5			8,4	220	
UCW-6			8,12	240	
UCW-7			8,33	250	
UCW-8			8,3	280	
UCW-9			8,17	310	
UCW-10		3	8,14	300	
UCW-11			8,21	300	
UCW-12			8,11	300	
USiC-1	5	0	8,18	300	2
USiC-3			8,33	310	8
USiC-4			8,17	250	
USiC-5			8,22	270	
USiC-6			8,2	290	
USiC-7			8,28	340	
USiC-8	3		8,16	300	
USiC-9			8,09	300	
USiC-10			8,37	300	
UM3-1		1,5	1,5	8,08	
UM3-2	1,5	1,5	8,16	300	
UM5-1	2,5	2,5	8,06	300	
UM5-2	2,5	2,5	8,09	300	

Tabla 3.4. Condiciones de fabricación para las pastillas conformadas de UO_2 y UO_2 con carburos.

Sinterizado

El sinterizado de las pastillas en verde se realizó en el Laboratorio de Venenos Quemables, perteneciente a la Planta Piloto de Combustibles Avanzados de la Gerencia Ciclo de Combustible Nuclear. Se realizó este proceso empleando un horno Carbolite modelo CTF 18/300, que permite alcanzar temperaturas de hasta 1700°C y que se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3.3. A la izquierda, el horno Carbolite usado para realizar los tratamientos térmicos. A la derecha, la nave introduciéndose en la cavidad cilíndrica del horno.

El horno tiene una cavidad cilíndrica donde se introduce la nave. El conjunto seleccionado de pastillas en verde se dispone en la nave que se introduce en la cavidad cilíndrica del horno. En la Figura 3.4 se puede observar una de las disposiciones que se usó.



Figura 3.4. Pastillas en verde situadas en la nave previo al tratamiento de sinterizado.

El horno cuenta con tres resistencias de silicio y molibdeno a cada lado de la cavidad, que son las que entregarán calor al sistema. Es refrigerado por circulación de agua por fuera del tubo de alúmina y cuenta con un sistema de acoplamiento de gases que controla la atmósfera en el proceso del tratamiento térmico dentro de la cavidad cilíndrica. El sistema posee con dos termocuplas. La primera es una termocupla de control, que regula mediante un controlador el poder llegar a una temperatura de set point fijada en el tratamiento térmico. La segunda, permite la entrada del gas reductor (H_2) a una temperatura específica, por medidas de seguridad, que en este caso está fija y es de $700^{\circ}C$.

La atmósfera dentro del horno durante el tratamiento térmico es de nitrógeno e hidrógeno. Para poder realizar los tratamientos térmicos con seguridad, dado que el hidrógeno tiene una eminente capacidad de detonación en presencia de oxígeno a altas temperaturas, se introduce primero nitrógeno que barrerá todo el oxígeno remanente en

la cámara tubular del horno. El calentamiento comenzará en atmósfera de nitrógeno para luego cambiarla a hidrógeno, de manera que el tratamiento térmico se realice en atmósfera reductora. Esto es muy importante controlarlo, dado que el UO_2 en presencia de oxígeno y a elevada temperatura puede migrar hacia otra fase térmicamente más estable tomando oxígeno del medio, si la atmósfera no fuese reductora. De esta manera controlar la atmósfera de trabajo en este tratamiento térmico es de carácter fundamental.

Se realizaron sinterizados en dos condiciones diferentes, que consistieron en los siguientes pasos:

- Calentamiento a 300 °C/h en atmósfera de N_2 hasta $T=700^\circ\text{C}$.
- Barrido del N_2 presente en la cámara a $T=700^\circ\text{C}$ con H_2 durante 5 min.
- Calentamiento a 300 °C/h en atmósfera de H_2 hasta $T=1650^\circ\text{C}$.
- Tratamiento isotérmico a $T=1650^\circ\text{C}$ durante 2 u 8 hs en atmósfera de H_2 .
- Enfriamiento a 300 °C/h en atmósfera de H_2 hasta $T=700^\circ\text{C}$.
- Barrido del H_2 presente en la cámara a $T=700^\circ\text{C}$ con N_2 durante 5 min.
- Enfriamiento a 300 °C/h en atmósfera de N_2 hasta temperatura ambiente.

En la Tabla 3.4 puede verse a las pastillas fabricadas con su concentración de carburos y con su respectivo tratamiento térmico. Una vez finalizada la etapa de sinterizado, se comenzó con la caracterización de las muestras.

2. Caracterización de las muestras

Medida de la densidad

Densidad geométrica

Se realizaron dos mediciones de densidad geométrica. Una antes del sinterizado, sobre las pastillas en verde, y otra posterior. En ambas se tomó medida de la masa de las muestras en una balanza y de su diámetro y altura con un micrómetro. Con todos esos datos se

calculó el valor de la densidad en verde (para las muestras no sinterizadas) y para las ya sinterizadas con la ecuación

$$\rho_{muestra} = \frac{m}{\pi \frac{d^2}{4} h}$$

Ecuación 3.1

Con m masa, d diámetro y h altura de la muestra.

Densidad por inmersión

Para poder obtener un resultado comparable de la densidad de las muestras, se mide la densidad por inmersión como se hace en la producción, siguiendo la norma ISO 9278-2008 [33].

Se dispuso de una balanza digital analítica de precisión, modelo Secura y de un recipiente lleno de líquido, en cazoleta de vidrio de doble camisa conectada a un baño termostatizador con circulador, marca Haake. El líquido utilizado fue ciclohexano calidad p.a., cuya densidad es conocida. Posteriormente se sumergió a la muestra de densidad desconocida en el recipiente y se tomó una medida del peso de la muestra. Luego, por el método de Arquímedes, fue posible calcular la densidad por inmersión. Este tipo de método es útil para medir indirectamente la porosidad en las muestras.

Caracterización Microestructural

Se realizó inicialmente una inspección visual con una lupa para poder evaluar las condiciones estructurales de las pastillas. Se procedió posteriormente a prepararlas para las distintas caracterizaciones.

Preparación de las muestras

En todo este proceso se siguieron las normas ASTM E3-11 [34] y ASTM C968-12 [35], previo a la caracterización ceramográfica de las pastillas. En primer lugar, se cortó a las pastillas en dirección axial. Para ello se usó una cortadora Buehler Isomet que puede verse en la Figura 3.5. El corte realizado se muestra en la Figura 3.6.



Figura 3.5. Cortadora Buehler Isomet usada para cortar a las pastillas

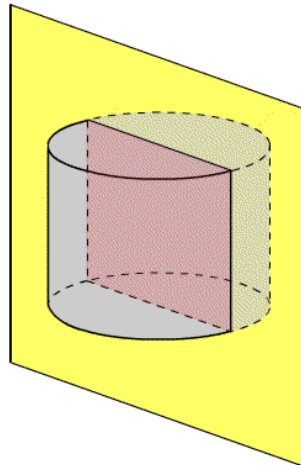


Figura 3.6. Corte realizado para la caracterización microestructural.

Posteriormente se incluyeron las pastillas en una resina epoxi con dos componentes para poder ser pulidas. La disposición de las mismas se muestra en la Figura 3.7a. Para evaluar si existían diferencias en las direcciones axial y radial, se incluyeron las dos mitades de cada pastilla en resina acrílica como se muestra en la Figura 3.7.b.

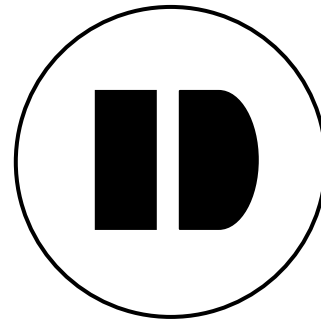


Figura 3.7.a. Foto de las resinas con las pastillas ya dispuestas. b. Diagrama de disposición de las pastillas en la resina.

Luego se realizó la preparación superficial mediante un pulido-desbaste. El desbaste de las muestras se hizo con papeles de carburo de silicio de granulometrías 120, 240, 320, 400, 600 y 800 en una pulidora automática. Se procedió con el pulido fino mecánico con paños de pasta de diamante de 6, 3, 1 μm con agregado de una suspensión de ácido crómico y óxido de alúmina 0,3 μm en simultáneo.

También se realizó un ataque para poder revelar el borde de grano la microestructura con una solución de 65% agua oxigenada líquida 30 vol y 35% ácido sulfúrico calidad p.a.. Allí se pudo comparar entre pastillas su tamaño de grano y porosidad.

La caracterización microestructural se realizó con un microscopio óptico Leica modelo DM 2500M con un aumento máximo de 1000x y con un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo QUANTA 200 perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales. Se trabajó en modo de electrones retrodifundidos, para poder observar diferencias en la composición y con electrones secundarios para poder ver la morfología superficial.

Para complementar la caracterización microestructural, se buscó identificar la presencia de los distintos elementos químicos con un análisis semicuantitativo. Se realizó un análisis

dispersivo en energía en el microscopio marca FEI modelo QUANTA 200 perteneciente al Departamento de Materiales. Las muestras fueron preparadas de la misma forma que se describió anteriormente.

Caracterización Cristalográfica

Los estudios se llevaron a cabo en un difractómetro Panalytical, modelo Empyrean con detector PIXCEL3D, perteneciente al Laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones No Nucleares. Se realizó un barrido en el intervalo angular de 20 a 80° en 2θ con un paso de 0,026° y un tiempo por paso de 200 segundos. Se empleó radiación $\text{CuK}\alpha$ sin monocromador. La preparación de las muestras fue igual que en el apartado anterior.

Medida de la Difusividad Térmica

Para la caracterización por difusividad térmica se usó las pastillas ya incluidas y pulidas y se las metalizó con platino 99,9% de pureza. Este proceso se realizó con la Metalizadora Quorum Tech perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales.

Se usó un microscopio fototérmico marca Tolket perteneciente a la División Caracterización de Combustibles Nucleares (CAC-GCCN) que se observa en la Figura 3.8. El mismo contiene un láser que emite a 660nm, utilizado para el bombeo modulado y otro a 785nm para la detección (haz de prueba). Ambos son combinados en una única fibra. El retorno por la fibra del láser de prueba es dirigido a un detector que da la amplitud y el retardo de fase de la señal a la frecuencia de modulación. Un par de espejos galvanométricos barre el haz sobre un plano que es proyectado a la superficie de la muestra por una combinación de lentes adecuadamente ubicadas. El sistema es acoplado a un microscopio Olympus modelo BX51 por un puerto de cámara lateral adicionado para este fin. El otro puerto de cámara permite obtener una imagen de la superficie de la

muestra y seleccionar, por medio del programa desarrollado en la plataforma LabView, la región de la muestra que se desea explorar.

Según la bibliografía [36], se decide metalizar las muestras con platino 99,9%, con una capa lo suficientemente reflectante que provea capacidad de absorción por parte de la muestra y la reinyección del haz de prueba y así obtener la señal fototérmica. Por esa razón se procedió a usar un tiempo de metalizado pertinente para asegurar que la capa de recubrimiento fuese mayor a 20 nm aproximadamente. Se usó una corriente de 70 mA y 140 segundos para dicho fin.



Figura 3.8. Microscopio Fototérmico utilizado para realizar los ensayos.

El haz de bombeo modulado calienta la muestra, generando una expansión térmica, y una consecuente curvatura de la superficie. El haz de prueba, ligeramente desenfocado,

cuantifica el grado de curvatura superficial a través del análisis de la potencia reinyectada en la misma fibra luego de reflejarse sobre la superficie. Se modela la señal colectada por el detector a partir de sus contribuciones según el modelo desarrollado por Zaldivar en [36].

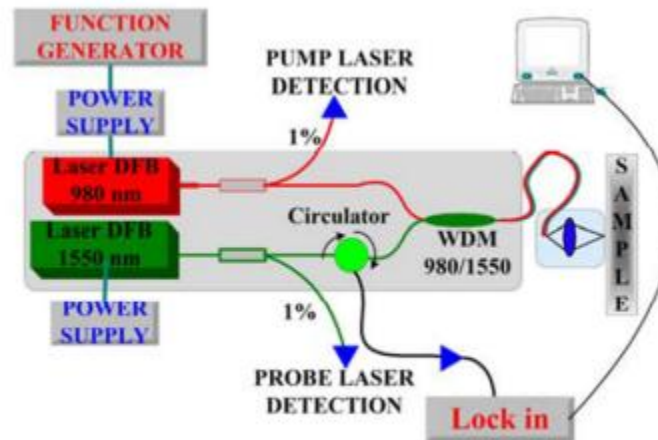


Figura 3.9. Esquema del dispositivo experimental utilizado para las mediciones de difusividad térmica [36].

Para poder realizar el barrido de las muestras, se procedió a realizar un protocolo de medición. El mismo consistió en situar a las muestras incluidas, pulidas a espejo y posteriormente metalizadas en la platina del microscopio. Luego, con el haz prendido se enfocó a la muestra utilizando un objetivo de 5x. Alcanzado ese punto, se eligió el lugar a medir, se procedió a encender los dos láseres y se esperó 15 minutos para que la señal fototérmica de la muestra fuese homogénea.

Para todas las muestras se intentó elegir un rango de 930 píxeles x 910 píxeles, tomando un total de 6240 puntos. Buscando repetitividad de los resultados, se decidió barrer cada muestra 10 veces, teniendo entonces un total de 62400 puntos a medir. El sistema tarda 1 segundo por cada punto, por lo que medir cada muestra demoró entre 20 y 24 horas.

A partir del procesamiento de señales mediante un programa en Matlab fue posible obtener los valores promedio de difusividad para cada punto del espacio tomado, generando así los mapas de difusividad.

Partiendo de los mapas de difusividad obtenidos luego del procesamiento de señales, se realizaron histogramas de la distribución de difusividad de cada mapa. El algoritmo, desarrollado en Matlab, divide el intervalo dado entre el máximo y el mínimo valor de difusividad del mapa en una serie de subintervalos. Luego determina cuantos pixeles del mapa en cuestión tienen su valor de difusividad dentro de un dado subintervalo y realiza el gráfico de cuentas vs. difusividad. Finalmente efectúa un ajuste gaussiano que permite conocer el valor medio y el desvío estándar de la distribución de difusividad en cada mapa.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

1. Medida de la densidad

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados de las medidas de densidad geométrica para las pastillas en verde y sinterizadas, y la medida de la densidad por inmersión para las pastillas sinterizadas. En el caso de las pastillas en verde, no se realizó la medición por inmersión debido a que estas pastillas tienen alta probabilidad de desgranarse durante el proceso, liberando material de uranio y pudiendo contaminar el equipo de medición. Se incluye en la Tabla 4.1 también el porcentaje de contracción de la pastilla por efecto del sinterizado, estimado a partir de los valores de densidad geométrica en verde y sinterizada.

Nombre de la pastilla	ρ_{verde} [g/cm ³]	$\rho_{\text{sinterizadas}}$ [g/cm ³]	$\rho_{\text{por inmersión}}$ [g/cm ³]	Porcentaje de contracción [%]
UN-1	4,85	9,96	10,10	48,7
UN-2	4,91	9,99	10,06	49,2
UN-3	4,04	8,31	10,19	48,61
UN-4	4,46	9,23	10,14	48,3
UN-5	4,62	9,32	10,00	49,5
UN-6	4,96	9,67	9,99	51,3
UN-7	5,27	9,80	10,14	53,8
UN-8	4,73	9,47	10,06	49,9
UN-9	4,94	9,87	10,24	50,1
UN-10	5,08	9,56	10,19	53,2
UN-11	5,19	9,75	10,26	53,2
UN-12	5,21	9,72	10,22	53,6
UCW-1	5,35	10,14	10,40	52,8
UCW-2	4,87	9,19	10,48	53,0
UCW-3	4,90	9,61	10,47	50,9
UCW-4	5,01	9,70	10,43	51,6
UCW-5	4,93	9,64	10,55	51,1
UCW-6	5,01	9,83	10,52	50,9
UCW-7	5,29	10,03	10,61	52,7
UCW-8	5,25	10,07	10,60	52,2
UCW-9	5,36	10,10	10,59	53,1
UCW-10	5,30	9,90	10,31	53,5
UCW-11	5,21	9,71	10,27	53,6
UCW-12	5,22	9,41	10,16	55,4
USiC-1	4,76	7,78	10,03	61,2
USiC-3	4,88	6,97	9,29	69,9
USiC-4	4,67	7,01	9,27	66,6
USiC-5	4,80	6,61	9,37	72,6
USiC-6	4,84	7,54	9,25	64,1
USiC-7	4,97	7,61	9,25	65,4
USiC-8	4,89	7,92	9,50	61,7
USiC-9	4,89	7,44	9,56	65,6
USiC-10	4,95	7,95	9,48	62,3
UM3-1	4,75	8,14	9,81	58,4
UM3-2	4,99	8,60	9,82	58,0
UM5-1	4,86	7,64	9,65	63,5
UM5-2	5,02	8,17	9,55	61,5

Tabla 4.1. Valores de densidad para las pastillas en verde [g/cm³], valores de la densidad geométrica [g/cm³] y densidad por inmersión [g/cm³] para las pastillas sinterizadas, junto a su porcentaje de contracción por sinterizado [%].

En la Figura 4.1 se grafica la densidad de las pastillas de UO_2 sinterizadas durante 2 hs, definidas en la Tabla 3.4 (de la UN-1 a la UN-7) en función de la presión de conformado. Se incluye la densidad geométrica para las pastillas en verde y las densidades geométrica y por inmersión para las pastillas sinterizadas.

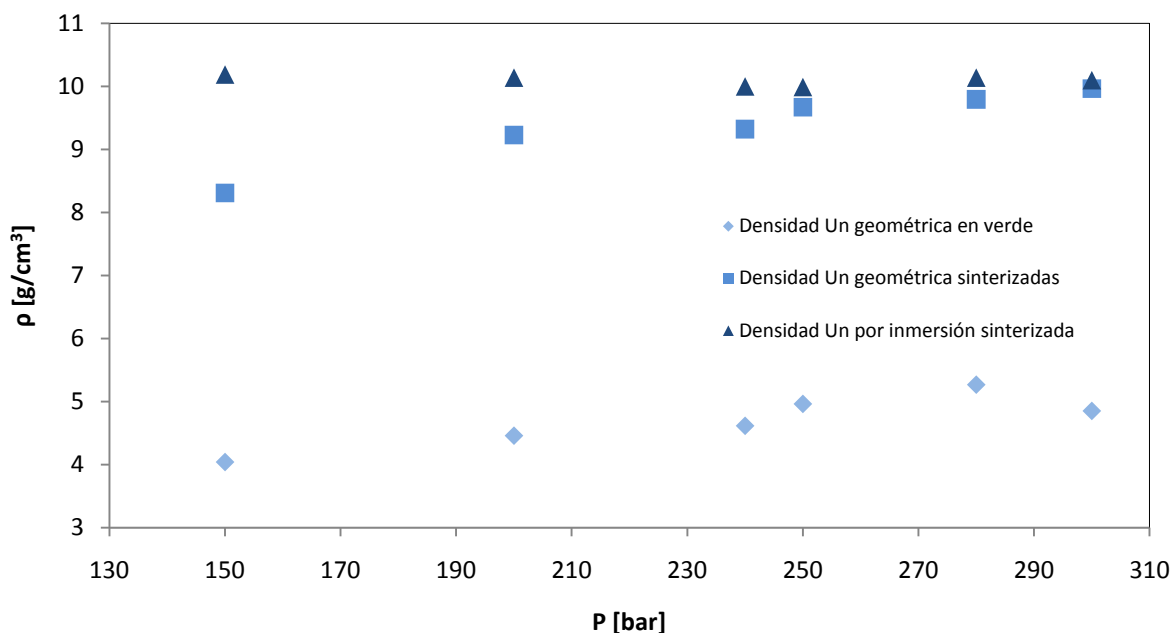


Figura 4.1. Densidad de las pastillas sinterizadas $[\text{g}/\text{cm}^3]$ en función de la presión de conformado $[\text{bar}]$ para pastillas de UO_2 (UN-1 a UN-7). Sinterizado de 2 hs.

En la Figura 4.1 puede verse que a medida que la presión de conformado aumenta, la densidad final de la pastilla también lo hará, llegando a valores casi constantes cercanos a $10 \text{ g}/\text{cm}^3$ en el intervalo de presión de 250 a 300 bar. Se ve también un aumento porcentual del 49% en promedio, comparando las densidades geométricas de las pastillas en verde frente a las sinterizadas.

Cabe destacar que para la mayoría de las pastillas los valores de densidad por inmersión no se mantuvieron constantes debido a su elevada porosidad, por lo que a medida que pasaba el tiempo la masa de las muestras iba aumentando y no se estabilizaba la medición. Se decidió medir el valor a un tiempo determinado por la norma ISO 9278-2008 [33] para todas las muestras. De esta manera, los valores de densidad por inmersión son

muy similares entre sí, siendo además mayores a los correspondientes valores de densidad geométrica. Esto se explica teniendo en cuenta que en el procedimiento empleado para medir la densidad por inmersión, al sumergir la pastilla, el ciclohexano llena los poros y espacios vacíos de la pastilla durante un cierto tiempo, y de ahí la diferencia que se observa comparando con los datos que se obtienen en la toma de los valores estrictamente geométricos. En las pastillas conformadas a mayor presión, este efecto es menos marcado porque la cantidad de poros es menor, con lo cual, los valores de densidad geométrica y por inmersión se asemejan.

En la terminología de ceramistas se indica a la densidad teórica como la densidad proveniente de ensayos de difracción de Rayos X, pero por distintos autores [37][38][39] fue posible correlacionar valores de densidad en función de la temperatura para los distintos compuestos.

Se calculó el valor teórico de densidad para las pastillas de UO_2 siguiendo la ecuación propuesta por Liu y col en [37] usando la Ecuación 4.1, con el valor de la temperatura expresado en grados Kelvin.

$$\rho_{\text{UO}_2}(T) = 10,907 (0,99672 + 1,179 \cdot 10^{-5}T - 2,429 \cdot 10^{-9}T^2 + 1,219 \cdot 10^{-12}T^3)^{-3}$$

Ecuación 4.1

Teniendo en cuenta que la temperatura del tratamiento isotérmico es 1650 °C, o equivalentemente 1948 K, el valor de la densidad será:

$$\rho_{\text{UO}_2}(T = 1650^\circ\text{C}) = 10,32 \text{ g/cm}^3$$

Se calculó el valor de la densidad también para 25°C o 298 K, que fue el valor de temperatura en el cual se hicieron las mediciones experimentales de densidad. El valor de la densidad a esta temperatura fue:

$$\rho_{\text{UO}_2}(T = 25^\circ\text{C}) = 10,90 \text{ g/cm}^3$$

Comparando con el valor teórico de densidad de este cerámico, en el rango mencionado anteriormente se llegan a valores de 93% lo que sería una buena densidad final. Se ve además que a medida que aumenta la presión de conformado de las pastillas, los valores de densidad por inmersión se acercan bastante a los valores de densidad geométrica. Eso implica que disminuye la porosidad con el aumento de la presión en el conformado, consistentemente con lo estudiado en la bibliografía [32].

Por ende se decidió trabajar en este rango de presiones durante todo el desarrollo experimental, llegando a los valores en torno a 300 bar, teniendo en cuenta que se trabaja a escala de laboratorio y no con una prensa industrial, que permitiría alcanzar mayores presiones de conformado.

Se graficaron también las curvas de densidad para las muestras de UO_2 (pastillas UN-8 a UN-12), $\text{UO}_2 + \text{SiC}$ al 5% (pastillas USiC-3 a USiC-7) y $\text{UO}_2 + \text{CW}$ al 5% (pastillas UCW-2 a UCW-9), todas definidas en la Tabla 3.4, con un tratamiento térmico de sinterizado de 8 horas. Los resultados se muestran en la Figura 4.2, Figura 4.3 y Figura 4.4.

Comparando las distintas pastillas de UO_2 , puede verse que la densidad por inmersión final alcanzada a 300 bar es $10,1 \text{ g/cm}^3$ en el tratamiento térmico de 2 hs, contra $10,3 \text{ g/cm}^3$ en el de 8 hs. Esos valores resultan bastante similares entre sí. Sin embargo, se observa que el porcentaje de compresión para las muestras tratadas durante 8 hs, conformadas a presiones más altas está en el orden de 53%, mientras que para el tratamiento de 2 hs, este porcentaje es del orden de 48-49%.

También puede verse que se obtienen los valores de densidad geométrica para las pastillas con SiC y con CW al trabajar con las presiones de conformado más elevadas, es decir, por encima de 250 bar.

En el proceso de fabricación de pastillas cerámicas de UO_2 se pretende que exista un sinterizado completo (que las pastillas no se desgranen) y que la densidad geométrica final sea lo más cercana a la densidad teórica posible, a la vez que el crecimiento del tamaño de grano no sea excesivo y se mantenga la formación de algunos poros. Al ver que los resultados son bastante similares en los dos tratamientos térmicos, se sugiere sinterizar en un tratamiento térmico más largo para garantizar así que tanto las pastillas de UO_2 como a las que se les agregue carburo puedan llegar a una densidad y estructura aceptable en ese sentido.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y la experiencia previa del proceso de fabricación en la Planta de Venenos Quemables, se decide trabajar con una duración del tratamiento de sinterizado de 8 hs, para garantizar las condiciones explicadas.

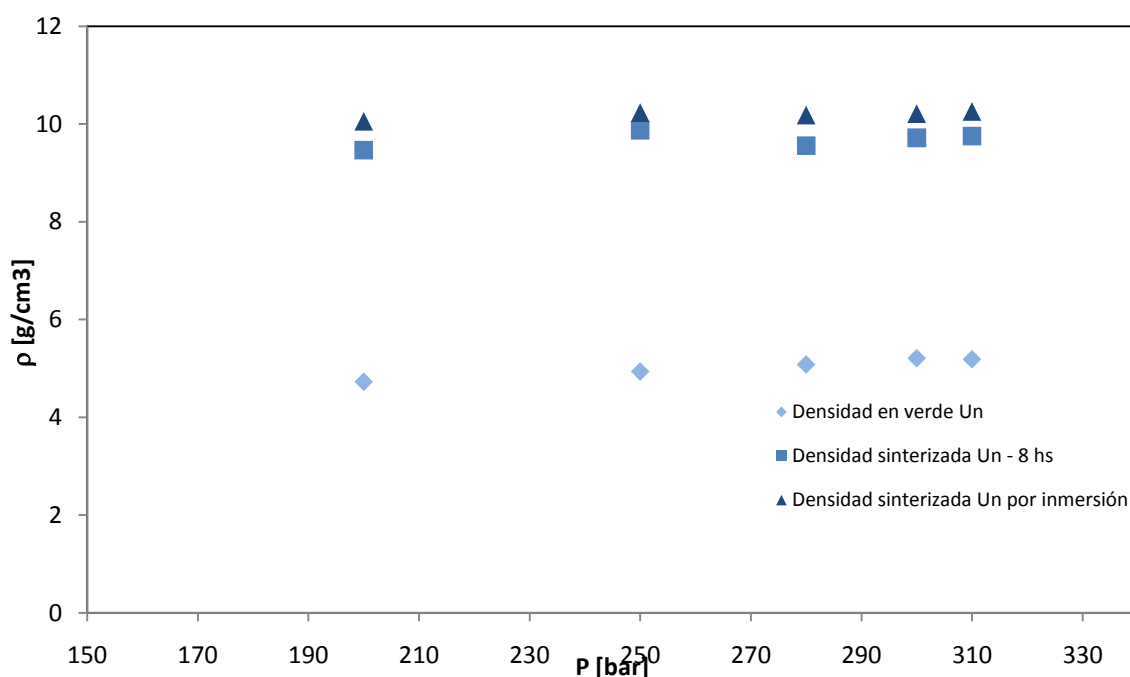


Figura 4.2. Densidad de las pastillas sinterizadas $[\text{g}/\text{cm}^3]$ en función de la presión de conformado $[\text{bar}]$ para pastillas de UO_2 (UN-7 a UN-12) con un sinterizado con tratamiento térmico de sinterizado a 1650°C de 8 hs.

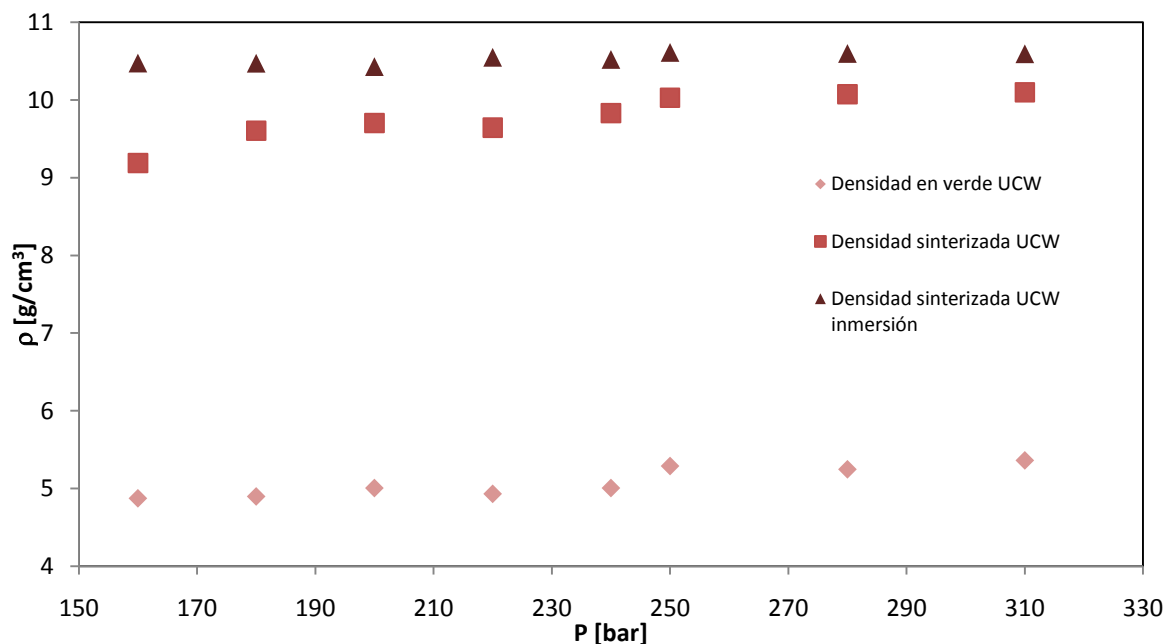


Figura 4.3. Densidad de las pastillas sinterizadas [g/cm³] en función de la presión de conformado [bar] para pastillas de UO₂ con CW al 5% (UCW-2 a UCW-9) con un sinterizado con tratamiento térmico de sinterizado a 1650 °C de 8 hs.

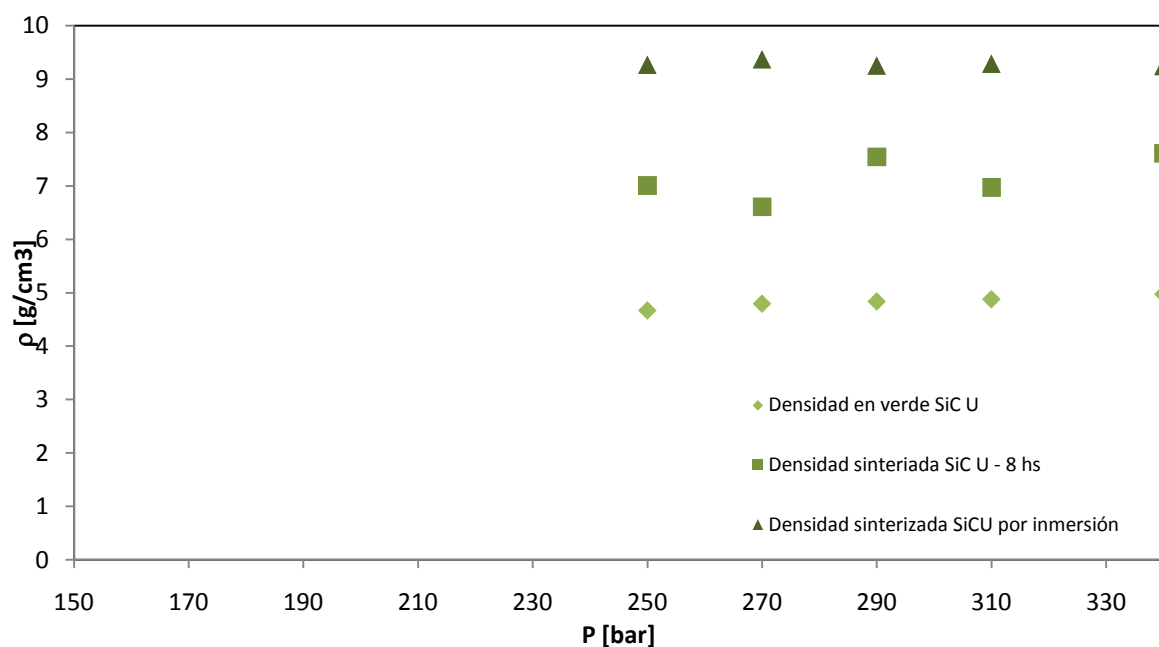


Figura 4.4. Densidad de las pastillas sinterizadas [g/cm³] en función de la presión de conformado [bar] para pastillas de UO₂ con SiC al 5% (USiC-3 a USiC-7) con un sinterizado con tratamiento térmico de sinterizado a 1650°C de 8 hs.

Para el cálculo de los valores de densidad teórica con el agregado de carburos, se usaron correlaciones planteadas por Xu y col [38], que calculan este valor basándose en una combinación de fracción volumétrica multiplicada por la densidad del componente puro para cada compuesto, siguiendo la Ecuación 4.2. El valor de la densidad del SiC se calculó siguiendo la Ecuación 4.3 y el valor de la densidad teórica de UO_2 se calculó previamente en la Ecuación 4.1. Para el CW, en bibliografía no se encontró una correlación en función de la temperatura para la mezcla, es por esto que se compara la densidad con el valor publicado en [39].

$$\rho_{UO_2-C-X} = V_{UO_2}\rho_{UO_2} + \sum_{i=1}^2 V_i \rho_i$$

Ecuación 4.2

$$\rho_{SiC}(T) = 3,215(1 - 3(4,26118 \cdot 10^{-3} + 4,9762791 \cdot 10^{-6}T - 6,33555 \cdot 10^{-3}))$$

Ecuación 4.3

Obteniéndose los valores de densidad a las dos temperaturas de trabajo mencionadas anteriormente:

$$\rho_{SiC}(T = 1650^{\circ}C) = 3,14 \frac{g}{cm^3}$$

$$\rho_{SiC}(T = 25^{\circ}C) = 3,22 \frac{g}{cm^3}$$

Con V_i como fracción en volumen de cada componente. Esos valores pueden calcularse a partir de la fracción en masa y las densidades de los componentes puros teniendo en cuenta que el porcentaje en masa (x) del carburo es conocido. Por lo tanto, se obtienen los resultados de densidades teóricas de las mezclas de carburos que se presentan en la

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..

Tomando una presión de 300 bar, se comparó la densidad geométrica final promedio de las pastillas sinterizadas con un tratamiento térmico de 8 hs, según la concentración de carburos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

Pastilla	$\rho_{\text{experimental-promedio}}$ [g/cm ³]	$\rho_{\text{teórica}}$ (1650°C) [g/cm ³]	Porcentaje teórico [%]	$\rho_{\text{teórica}}$ (25°C) [g/cm ³]	Porcentaje teórico [%]	Diferencia porcentaje [%]
UO ₂	9,67	10,31	93,76	10,90	88,68	5,08
UO ₂ + SiC 5%	7,29	9,26	78,75	9,77	74,62	4,14
UO ₂ + CW 5%	10,1	10,52	95,97	11,09	91,07	4,90
UO ₂ + SiC + CW 5%	7,91	9,85	80,30	10,39	76,13	4,17
UO ₂ + SiC 3%	7,77	9,65	80,49	10,19	76,25	4,24
UO ₂ + CW 3%	9,67	10,44	92,63	11,01	87,83	4,80
UO ₂ + SiC + CW 3%	8,37	10,03	83,45	10,59	79,04	4,41

Tabla 4.2 Densidad promedio de las pastillas sinterizadas [g/cm³] y comparación con la densidad teórica [%] en función de la concentración de carburo [%] para pastillas de UO₂, UO₂ con SiC al 5%, UO₂ con CW al 5%, UO₂ con SiC al 3%, UO₂ con CW al 3%, UO₂ con SiC y CW al 5% y UO₂ con SiC y CW al 3%, prensadas a 300 bar con un tratamiento térmico de sinterizado a 1650 °C de 8 hs.

A partir de los resultados presentes en la Tabla 4.2 se puede ver que para los cálculos de densidad teórica a las dos temperaturas de trabajo se obtienen valores similares con diferencias porcentuales del 5%. También es posible notar que tanto para las pastillas de UO₂ como para las de UO₂ con CW las densidades geométricas promedio obtenidas son cercanas a la teórica calculada, con porcentajes mayores al 90%. En cuanto a las pastillas con agregado de SiC, la correlación entre el valor estimado y el medido da un porcentaje menor. Esto podría deberse a que es necesario modificar alguna variable en el proceso de fabricación, como por ejemplo conformar estas muestras a presiones mayores, pensando en una producción a escala industrial.

Teniendo en cuenta todos los resultados expuestos en esta sección, se concluye que el rango de presiones de conformado para las pastillas a escala de laboratorio es de 250 a 340 bar, y que el tratamiento de sinterizado a 1650°C se debe realizar durante 8 hs para garantizar las mejores condiciones de fabricación de muestras en esta escala.

2. Caracterización Microestructural

A partir de la inspección visual, puede verse que a presiones de conformado bajas existe la presencia de fallas en las pastillas, como roturas o fisuras muy marcadas. Esto es un factor determinante para el trabajo con estas muestras, dado que las pastillas finales deben mantener su integridad estructural luego del sinterizado para poder ser utilizadas en su función esencial como combustible. Algunas muestras con estas características, como desgranamiento y fisurado, pueden verse en la Figura 4.5. Por el contrario, a presiones de conformado mayor no se observó este fenómeno.

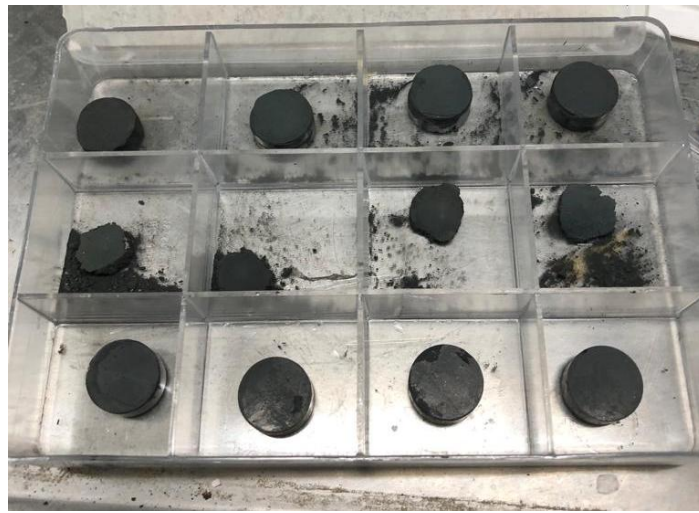


Figura 4.5. Pastillas prensadas a bajas presiones con fallas de conformado.

Pastillas de UO_2

En todas las muestras de UO_2 se observa una matriz con presencia de poros y una distribución de granos equiaxiales. Al modificar la presión se puede ver una diferencia de porosidad marcada, que va disminuyendo a medida que se aumenta la presión de conformado. Este resultado va en línea con la medición de la densidad por inmersión antes analizada en este mismo capítulo. Con la Figura 4.6 y la Figura 4.7 se muestra esta diferencia, donde se observan regiones negras (poros) en una matriz gris. Para esta comparativa se eligió tomar los extremos de la curva de presión, es decir la pastilla UN-3 conformada a 150 bar, contra la UN-1 conformada a 300 bar.

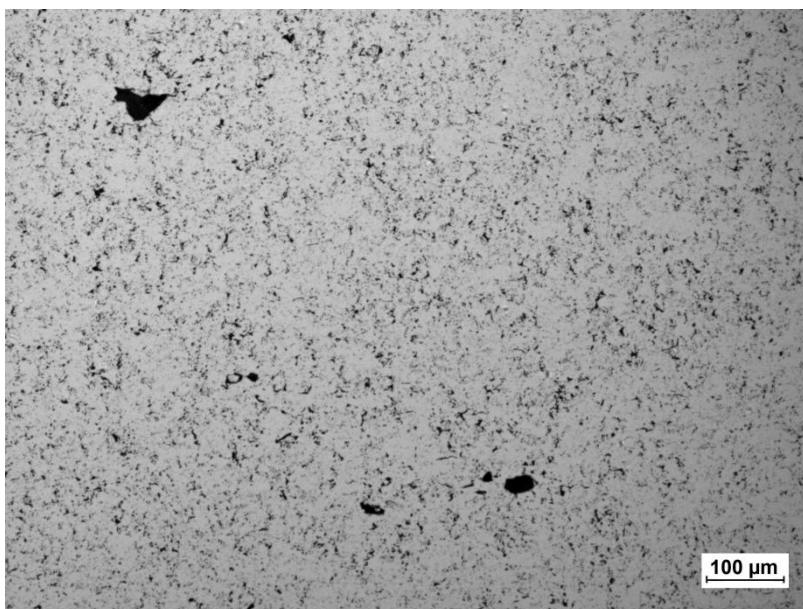


Figura 4.6. Pastilla UN-1 medida con microscopio óptico a 100x.

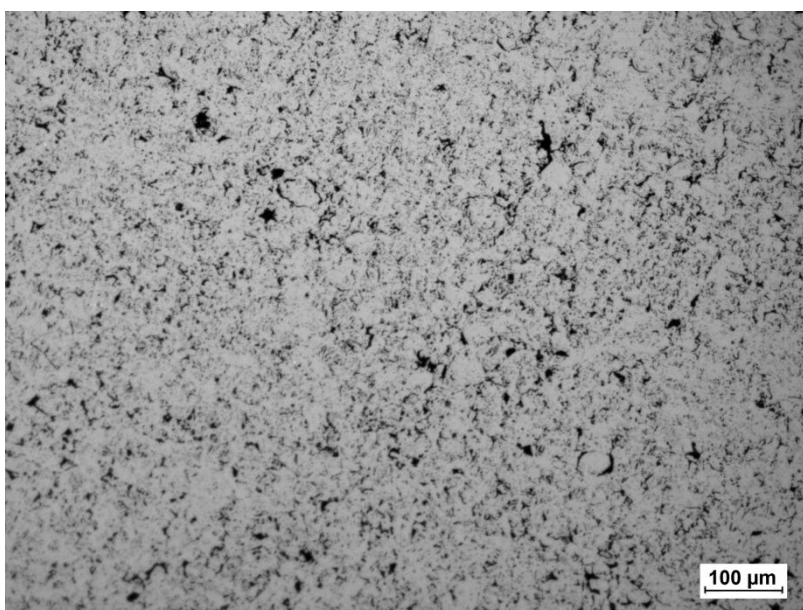


Figura 4.7. Pastilla UN-3 medida con microscopio óptico a 100x.

Analizando las diferentes imágenes al realizar el revelado de borde de grano, puede notarse que no se ven diferencias en el tamaño de grano, solo se ven nuevamente diferencias en la porosidad. A continuación se muestran dos imágenes ilustrativas en la Figura 4.8 y la Figura 4.9.

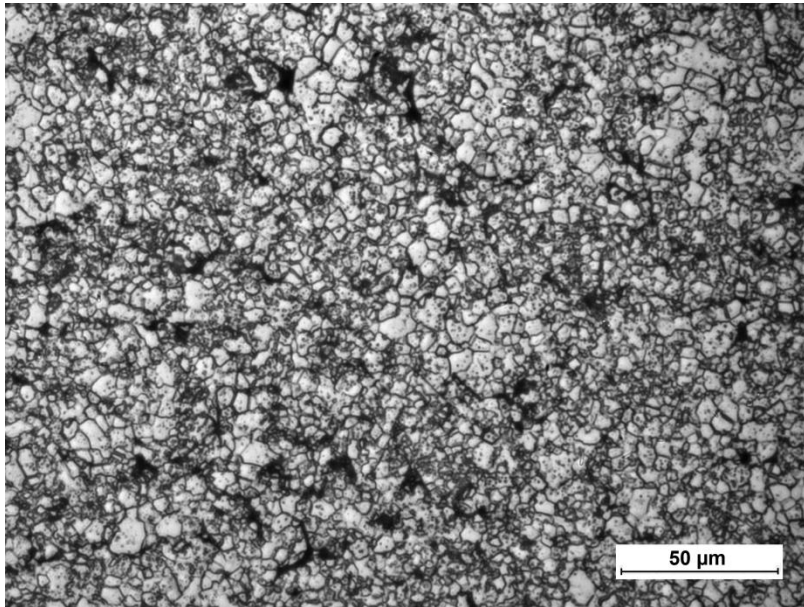


Figura 4.8. Pastilla UN-1 medida con microscopio óptico a 400x, con ataque de borde de grano.

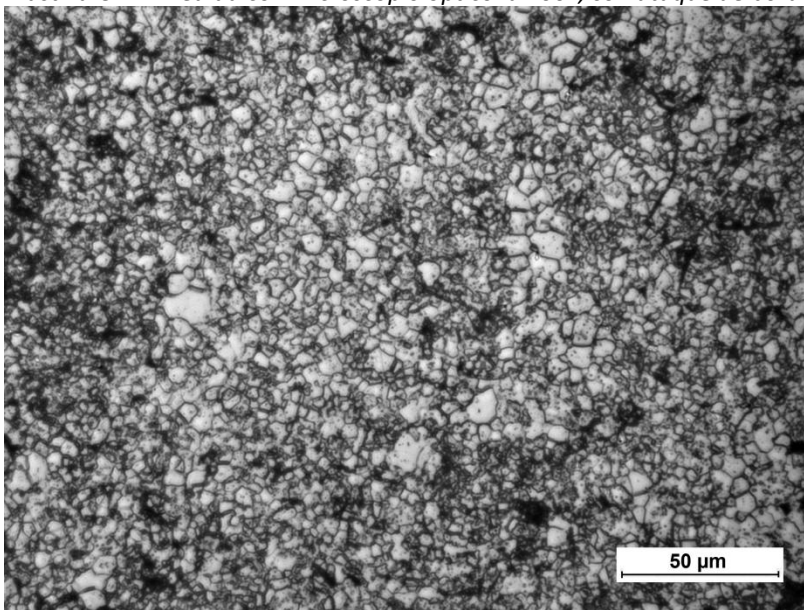


Figura 4.9. Pastilla UN-3 medida con microscopio óptico a 400x, con ataque de borde de grano.

Tampoco se vieron diferencias entre la sección radial y en la sección longitudinal, con lo cual se puede pensar que la presión ejercida en el conformado no genera un efecto en la distribución del tamaño de grano, y tampoco genera textura en la pastilla luego del sinterizado.

Analizando particularmente la matriz a mayor aumento, se pudo ver una diferencia de tono de grises en la muestra de UO_2 usando el modo electrones retrodifundidos en SEM, lo que implicaría una leve diferencia en la composición. En la Figura 4.10 se presenta a modo de ejemplo, una imagen de SEM en modo electrones retrodifundidos de la pastilla UN-1.

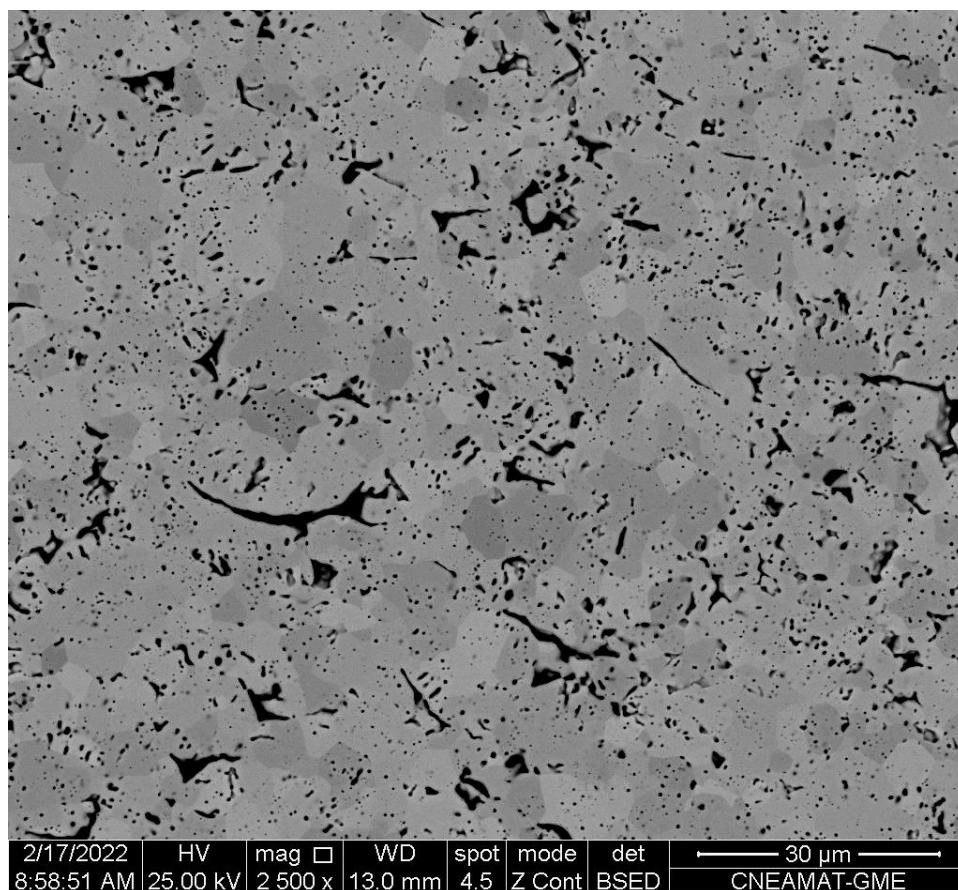


Figura 4.10. Pastilla UN-1 medida a 2500x en el microscopio electrónico de barrido en el modo electrones retrodifundidos.

Esto puede deberse a que haya presentes en la matriz más de una fase de O-U. En el tratamiento térmico de sinterizado, la velocidad de enfriamiento es bastante lenta ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), lo que podría suponerse como un enfriamiento cercano al equilibrio, que a bajas temperaturas promueve la formación de las fases de equilibrio. Al enfriar muy lento una composición de 2,23 O/U (como se detalló anteriormente en el análisis

estequiométrico de la muestra) es posible que a bajas temperaturas se tengan presentes las fases UO_{2+x} y U_4O_{9-y} , como se grafica en la Figura 4.11. La presencia de estas fases se deberá estudiar mediante una técnica que permita identificar estructuras cristalinas.

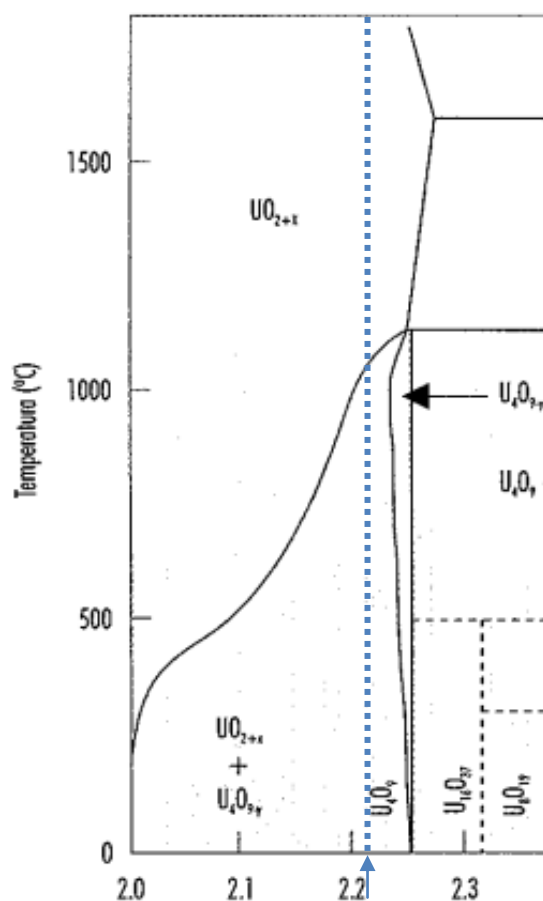


Figura 4.11. Diagrama de fases oxígeno-uranio para el rango de composiciones 2-2,3% de oxígeno.

De los resultados obtenidos en este apartado se podría concluir que para las pastillas de UO_2 , aumentar el tiempo de tratamiento térmico de sinterizado mejora la distribución y el tamaño de los poros.

Pastillas de UO_2 con CW

Abordando el estudio de las muestras con CW, se presenta una imagen de la pastilla UCW-1 tomada con microscopía óptica en la Figura 4.12, donde se observa una matriz similar a

la vista con UO_2 , con dos tonalidades de gris distintas, poros uniformemente dispersos y la presencia de inclusiones brillantes homogéneamente distribuidas, pudiéndose tratar de los carburos.

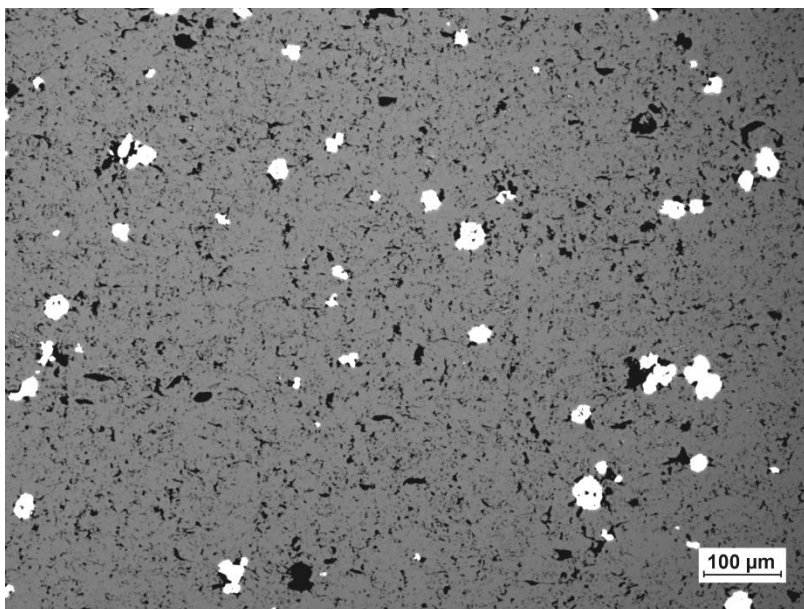


Figura 4.12. Pastilla UCW-1 medida con microscopio óptico a 100x.

Una imagen a mayor aumento de dichas inclusiones con el uso del microscopio electrónico de la pastilla UCW-1 se muestra en la Figura 4.13. Se observa nuevamente que hay precipitados en una matriz con dos componentes.

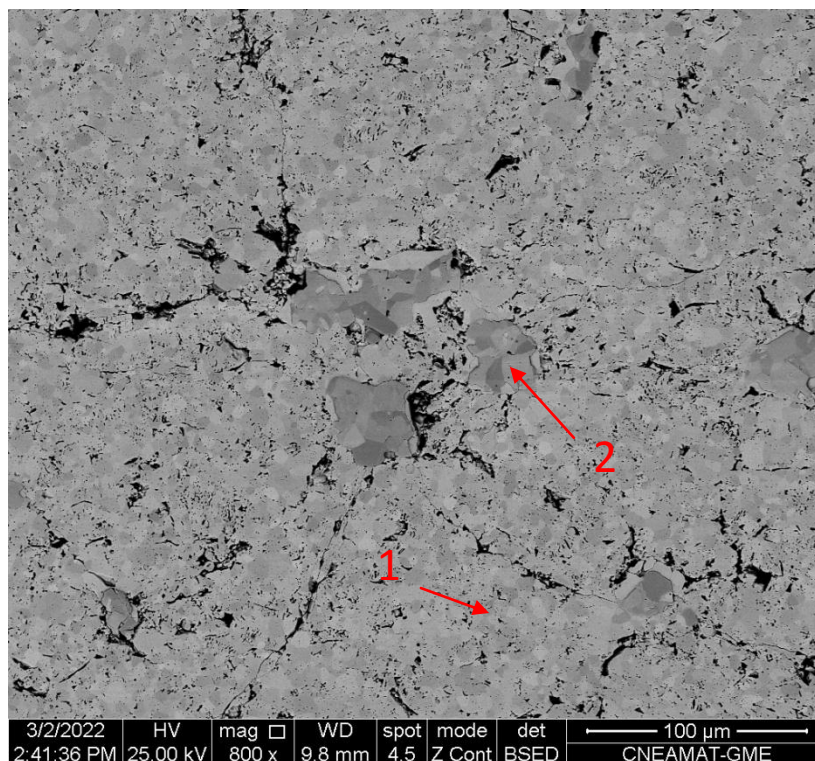


Figura 4.13. Pastilla UCW-1 medida a 800x en el microscopio electrónico de barrido en el modo electrones retrodifundidos.

Se realizaron dos mediciones de EDAX para evaluar los componentes presentes en matriz (1) y precipitado (2) en forma cualitativa. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.13. Allí puede observarse que en la matriz hay presente tanto U como O y que el precipitado está compuesto por C y W, lo que se corresponde con el carburo incluido. Se plantea como trabajo a futuro realizar una medición más detallada de los perfiles de concentración de las muestras fabricadas.

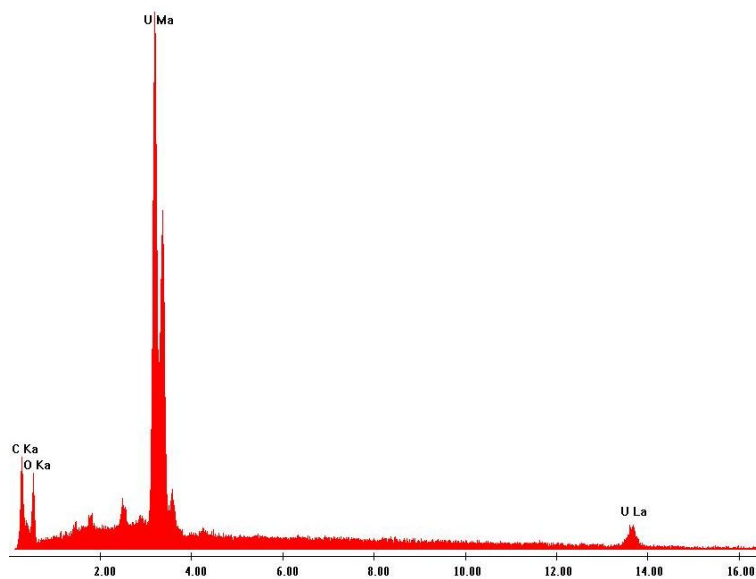


Figura 4.14. Espectro obtenido para el análisis de composición en la matriz (punto 1) de la muestra UCW-1.

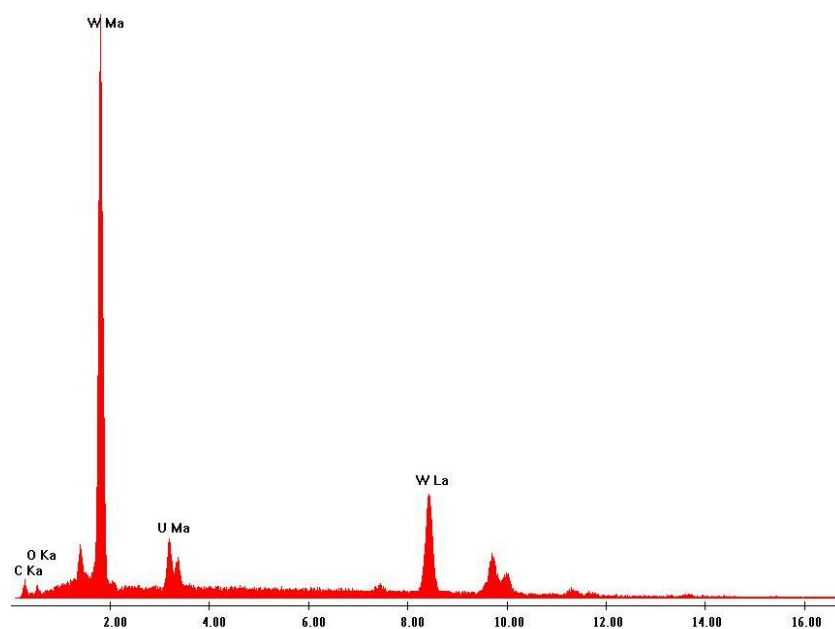


Figura 4.15. Espectro obtenido para el análisis de composición en la inclusión (punto 2) de la muestra UCW-1.

Se observó que las muestras de carburos al 3% poseían los mismos componentes ceramográficos.

Pastillas de UO_2 con SiC

Todas las muestras analizadas presentaron los mismos componentes ceramográficos, por lo que se realizará la explicación usando la muestra de UO_2 con agregado de SiC al 5% con el tratamiento térmico de 8 hs de sinterizado, es decir la USiC-7. En la Figura 4.16, se muestra una imagen de la pastilla USiC-7. Una vez más, como se observó en la Figura 4.10, estas muestras presentaron una matriz con dos tonalidades de gris y poros homogéneamente distribuidos, aunque también fue posible observar que había presente otros componentes ceramográficos. Principalmente se observaron inclusiones rodeadas de otros componentes. En SEM en modo electrones retrodifundidos a mayor aumento se pueden apreciar mejor estas características, que se presenta en la Figura 4.17.



Figura 4.16. Pastilla USiC-7 medida con microscopio óptico a 100x.

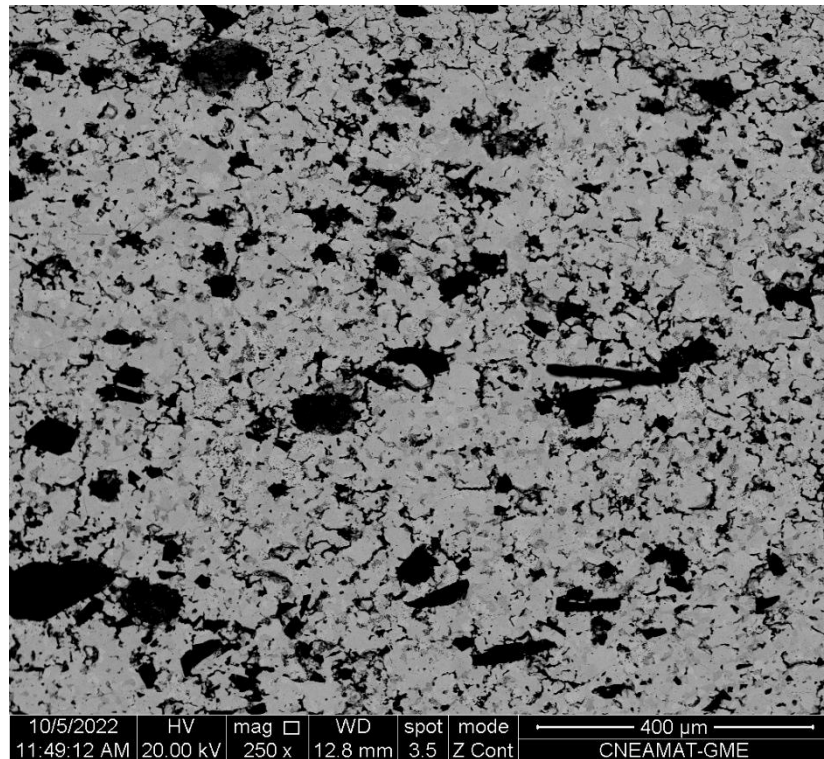


Figura 4.17. Pastilla USIC-7 medida a 250x en el microscopio electrónico de barrido en el modo electrones retrodifundidos.

En la Figura 4.18, se observa en detalle la diferencia de tonalidades en la matriz, como así también resulta posible identificar la presencia de un componente ceramográfico con estructura que parece ser de tipo lamelar y un componente que se ve como una fase blanca. Estos componentes se observaron en todas las muestras que se fabricaron con SiC.

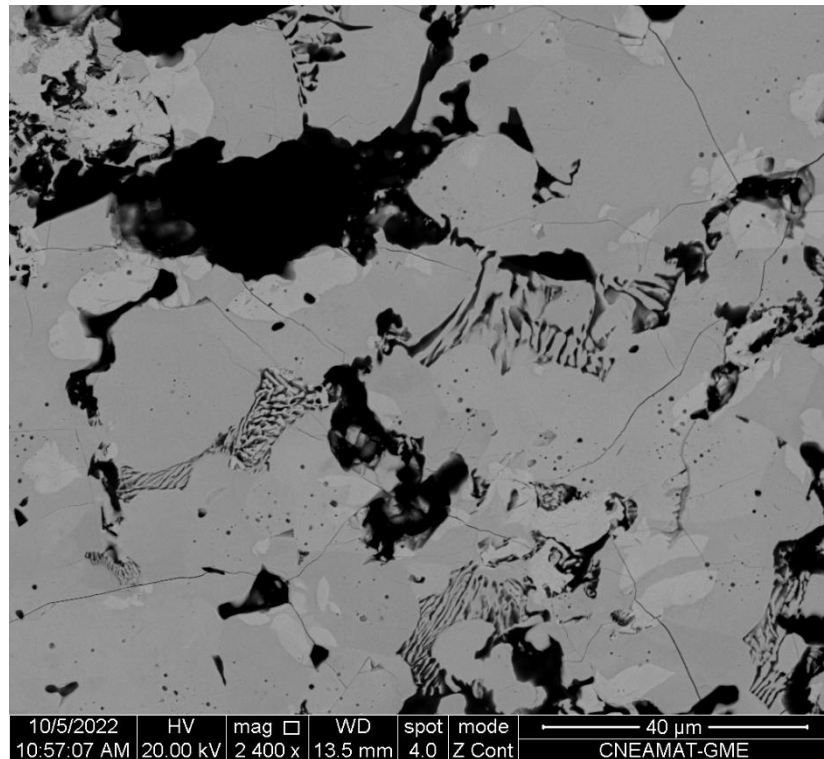


Figura 4.18. Pastilla USiC-7 medida en el microscopio electrónico de barrido a 2400x en el modo electrones retrodifundidos.

En la Figura 4.19 se presentan en mayor detalle los componentes ceramográficos identificados: componente lamelar, componente identificado como fase blanca y los poros.

Tomando algunos puntos de EDAX se pudo identificar la presencia de Si en algunas de las fases presentes, lo que podría dar el indicio de la presencia de siliciuros de uranio. Esto podría deberse a la presencia del Si libre dentro del polvo de SiC, que reaccionaría con el uranio.

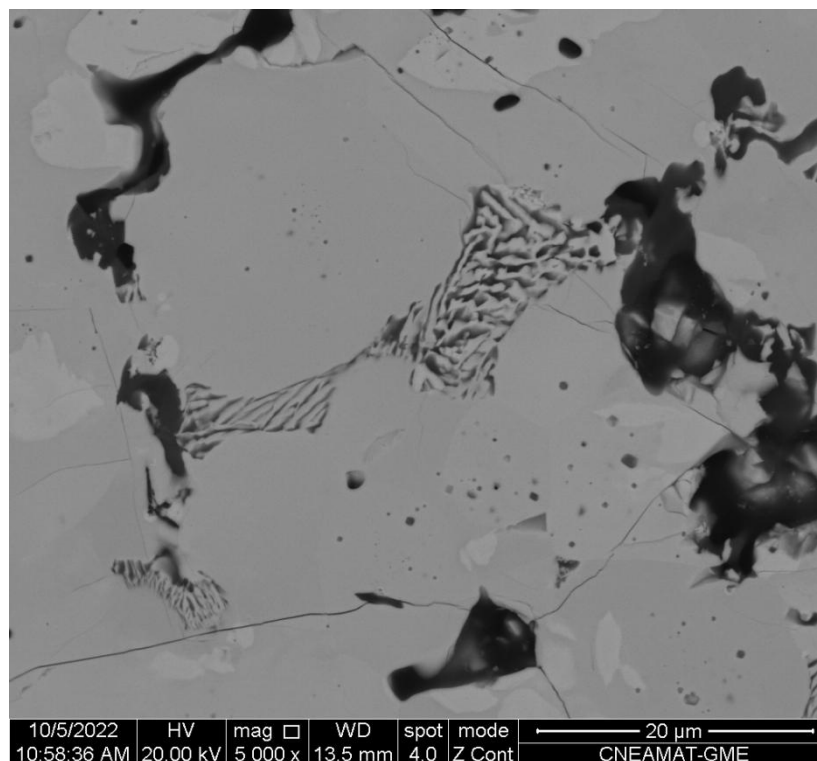


Figura 4.19. Pastilla USiC-7 medida en el microscopio electrónico de barrido a 5000x en el modo electrones retrodifundidos.

A partir de los resultados obtenidos, puede decirse que ni el componente que se observa como una fase blanca ni el componente que parece de estructura lamelar en SEM modo electrones retrodifundidos no se ven en las muestras de UO_2 ni en las muestras con agregado de CW. Esto indicaría que se producen por el agregado de SiC.

Pastillas de UO_2 con mezclas de CW y SiC

Para evaluar la posibilidad de que se genere un efecto por la incorporación de los dos carburos, se fabricaron 4 pastillas con ambos carburos mezclados, al 3% y al 5%, cuyas condiciones se encuentran detalladas en la Tabla 3.4. La primera diferencia que se pudo encontrar fue que existe una porosidad diferente según la concentración de los carburos. Para el caso de la pastilla que tiene mayor concentración de carburos, UM5-1, se observa una mayor porosidad frente a la pastilla que solo tiene 3% en mezcla, la UM3-1. Esta distinción puede verse en la Figura 4.20 y Figura 4.21.

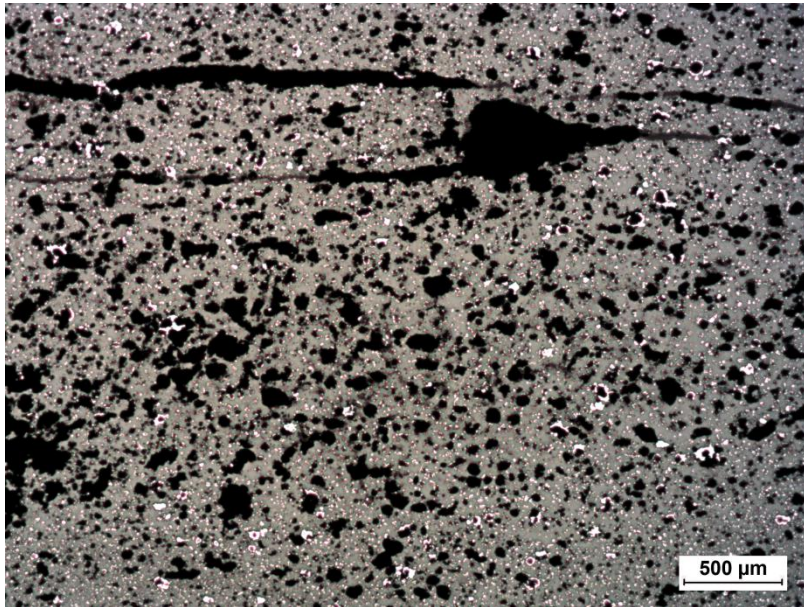


Figura 4.20. Pastilla UM5-1 medida en el microscopio óptico a 25x.

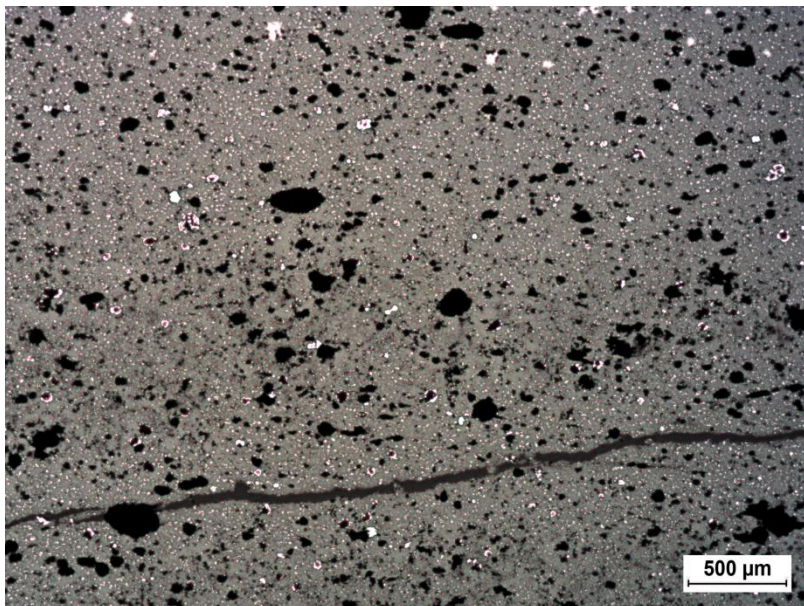


Figura 4.21. Pastilla UM3-1 medida en el microscopio óptico a 25x.

Se puede observar también que tanto los poros como los distintos componentes se distribuyeron homogéneamente en toda la muestra, para los dos casos de concentración. Además, se ve que las dos muestras presentan los mismos componentes ceramográficos, con nuevamente una fase matriz gris con dos tonalidades. Para profundizar el análisis, se

recurrió al microscopio electrónico de barrido. Aquí nuevamente es posible localizar al componente con estructura lamelar, en menor proporción, que se presenta junto al componente de tonalidad blanca. En la Figura 4.22 se observa todo lo anteriormente descrito.

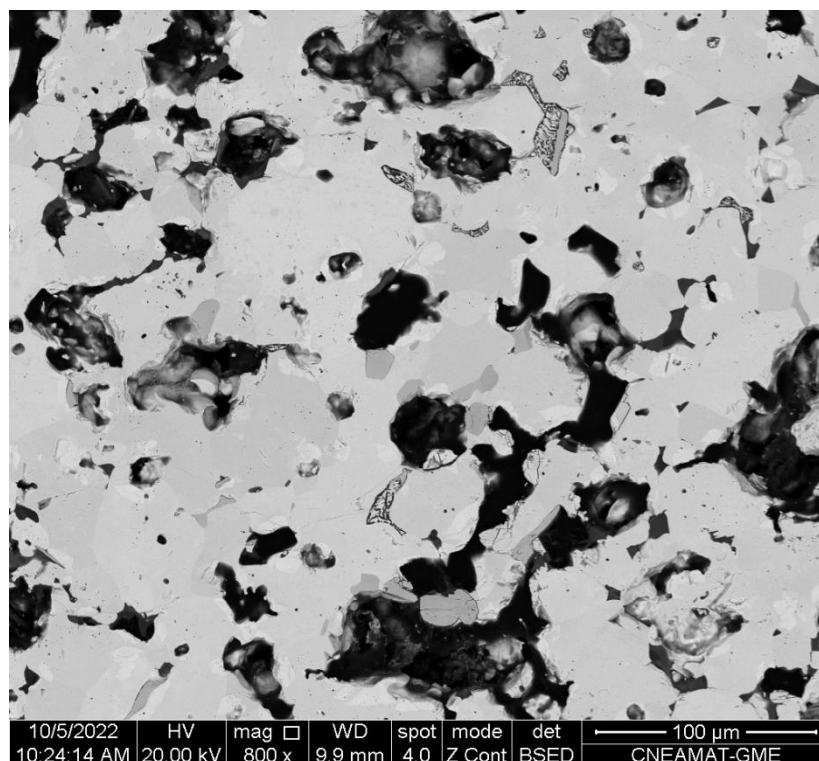


Figura 4.22. Pastilla UM5-1 medida en el microscopio electrónico de barrido a 800x en el modo electrones retrodifundidos.

Se tomaron fotos del componente lamelar a un mayor aumento, como se presentan en la Figura 4.23 y Figura 4.24. Se pueden ver los mismos detalles que para la pastilla con SiC que se detallaron en el apartado anterior.

Se tomaron también algunos puntos de EDAX y se pudo identificar la presencia de Si en varias de las fases presentes, lo que podría dar el indicio de la presencia de siliciuros de uranio.

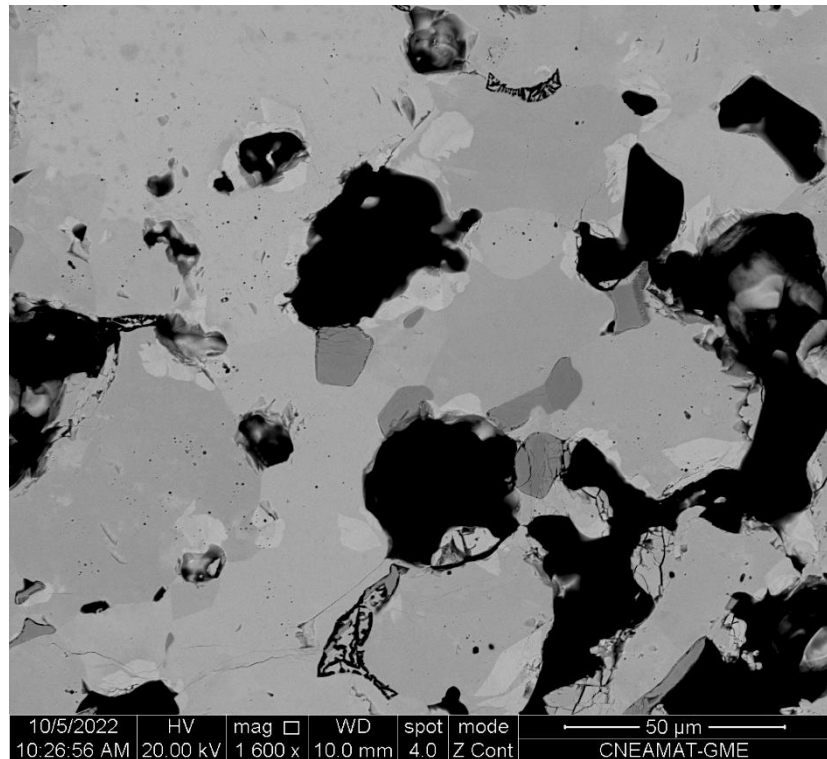


Figura 4.23. Pastilla UM5-1 medida en el microscopio electrónico de barrido a 1600x en el modo electrones retrodifundidos.

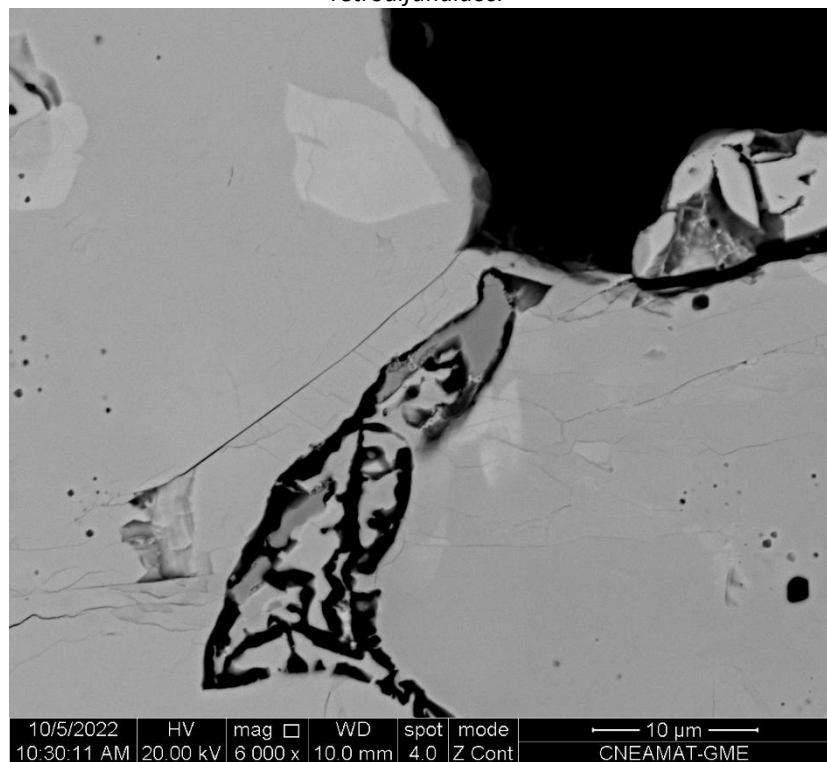


Figura 4.24. Pastilla UM5-1 medida en el microscopio electrónico de barrido a 6000x en el modo electrones retrodifundidos.

A modo de resumen, se presentan en la Tabla 4.3 los componentes ceramográficos encontrados en cada muestra.

Muestras	Componentes ceramográficos			
	Matriz con dos tonalidades	Carburos	Componente lamelar	Componente blanco
UO ₂	Si	No	No	No
UO ₂ + SiC 5%	Si	Si	Si	Si
UO ₂ + CW 5%	Si	Si	No	No
UO ₂ + SiC 3%	Si	Si	Si	Si
UO ₂ + CW 3%	Si	Si	No	No
UO ₂ + SiC + CW 5%	Si	Si	Si	Si
UO ₂ + SiC + CW 3%	Si	Si	Si	Si

Tabla 4.3. Resumen de los componentes ceramográficos hallados en las muestras analizadas.

3. Caracterización Cristalográfica

Para realizar la caracterización cristalográfica, se seleccionaron como muestras representativas a la pastilla UN-11 de UO₂, a USiC-9 de UO₂ con SiC y UCW-10 de UO₂ con CW, teniendo en cuenta que los componentes ceramográficos observados en cada mezcla no varían demasiado con respecto a las otras pastillas. En la Figura 4.25 se presentan los difractogramas obtenidos en cada caso y se marcan las fases identificadas.

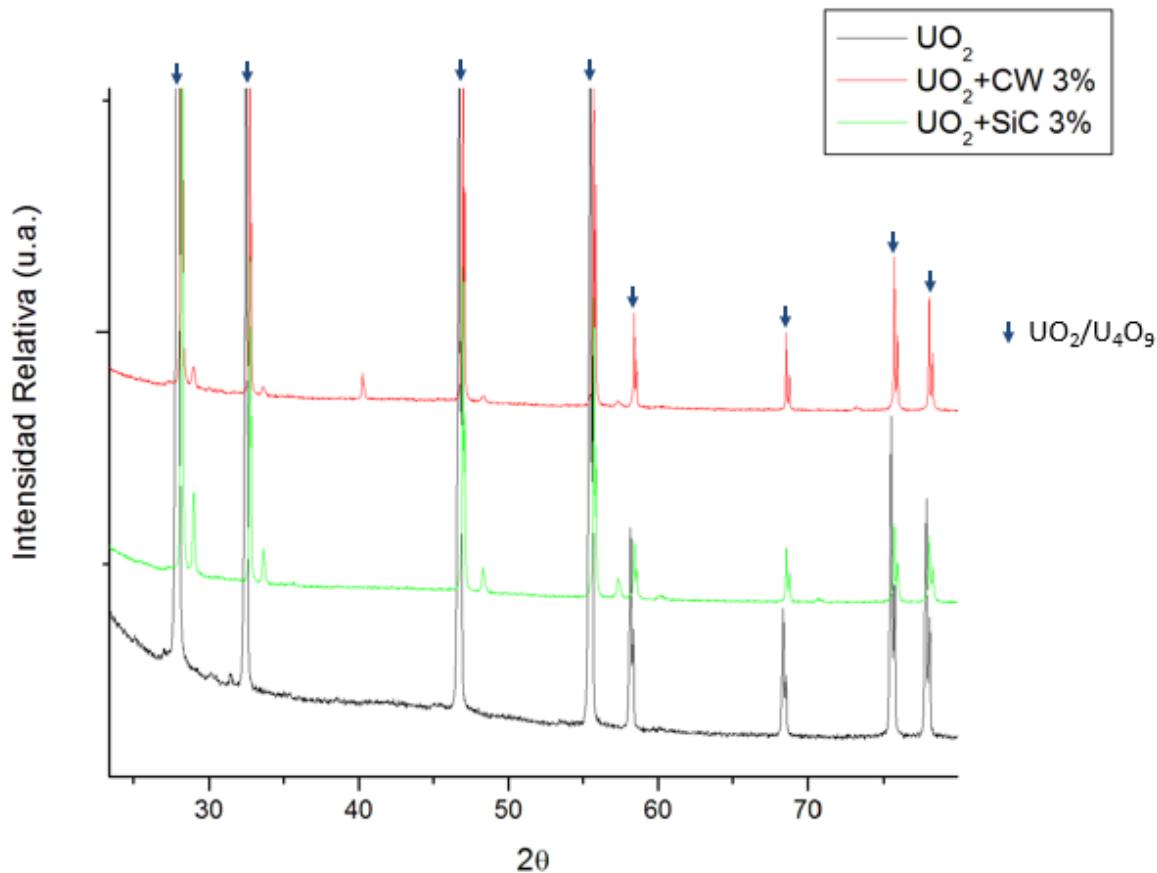


Figura 4.25. Difractogramas de la muestra UN-1, UCW-10 y USiC-9.

En los tres difractogramas se observa un conjunto de picos que se corresponde con la fase UO_2 . Analizando el difractograma correspondiente a la pastilla UN-11, de UO_2 se puede ver que para mayores ángulos los picos presentan un hombro, notándose como doblete. Esto se debe a que se está observando un desdoblamiento debido a la emisión del cátodo de Cu usado para tomar el difractograma. Además se puede pensar que puede existir una pequeña proporción de la fase U_4O_9 , tratándose de un ordenamiento de la fase tipo fluorita del UO_2 , por lo que podría pensarse que hay una mezcla de los dos componentes. Los parámetros de red de ajuste fueron 5,523 Å y 22,092 Å respectivamente. Estas dos fases tienen la misma estructura cristalográfica denominada fluorita, con grupo espacial 225, donde los átomos de uranio ocupan las posiciones $\{0\ 0\ 0\}$, $\{1/2\ 1/2\ 0\}$, $\{1/2\ 0\ 1/2\}$, y $\{0\ 1/2\ 1/2\}$, y el oxígeno ocupa las posiciones $\{1/4\ 1/4\ 1/4\}$ como puede verse en la Figura

4.26. La estructura de U_4O_9 es muy próxima a la del UO_2 con átomos de oxígeno ocupando posiciones intersticiales y vacancias y con un parámetro de red 4 veces superior. Esta hipótesis de la presencia de dos fases de estructuras relacionadas se apoya también en la observación de una matriz con dos tonos de grises observada en todas las muestras, como se describió en el apartado anterior.

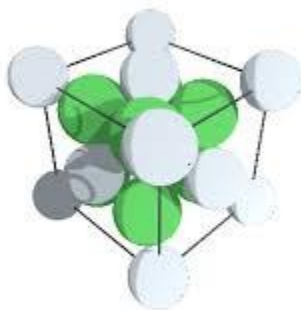


Figura 4.26. Estructura cristalina de la fluorita.

Además de los picos correspondientes a la fase UO_2 y a la posible fase U_4O_9 , se observa a bajo ángulo una zona que corresponde a haber iluminado la resina en la que la muestra se encontraba incluida. Comparando con otros difractogramas teóricos, se descarta que haya otro posible óxido de uranio presente a los ya mencionados.

En cuanto a las muestras con carburos, se puede ver que en ambas se identifican mismos que se ven en la muestra de UO_2 analizada, aunque levemente desplazadas hacia mayores valores de 2θ . Esto se puede deber a que la incorporación de carburos puede estar generando una modificación en el parámetro de red, que pasa de tener el valor de 5,523 Å estimado para UO_2 , a 5,472 Å para el agregado de CW y 5,451 Å para el agregado de SiC. Además, en la Tabla 4.4 resume un conjunto de picos que no se pudieron identificar aun, pero que están presentes en ambas muestras.

Picos sin identificar [°]
29
33
48
57

Tabla 4.4. Picos no identificados en los difractogramas pero presentes en las muestras con carburos.

Poder identificar estas fases y confirmar la presencia de UO_2 junto con U_4O_9 queda pendiente como trabajo a futuro, pensando en realizar mediciones por microsonda. También servirá para dar un indicio acerca de las nuevas fases formadas en las muestras con SiC, que generan componentes que no han podido ser identificados aun.

Los carburos no se observan en los difractogramas como fases independientes. Esto se puede deber a que quedan en una proporción baja y por lo tanto quedan por debajo del límite de detección de la técnica.

4. Difusividad térmica

Para realizar la medición de la difusividad térmica, se seleccionaron como muestras representativas a la pastilla UN-11 de UO_2 , a USiC-7 de UO_2 con SiC y UCW-9 de UO_2 con CW, teniendo en cuenta que los componentes ceramográficos observados en cada mezcla no varían demasiado con respecto a las otras pastillas.

Se presenta en la Figura 4.27 el mapa de difusividad correspondiente a la muestra de UO_2 . En la matriz de esta muestra se pueden identificar dos colores, lo que se correspondería con dos valores de difusividad distintos. Ello corroboraría una vez más la existencia de dos componentes. A su vez, se ven partes azules muy oscuras, que correspondería a los poros, donde la señal, y por lo tanto la difusividad, es nula. Se presenta una imagen de la matriz indicando la zona aproximada donde se realizó la medición en la Figura 4.28.

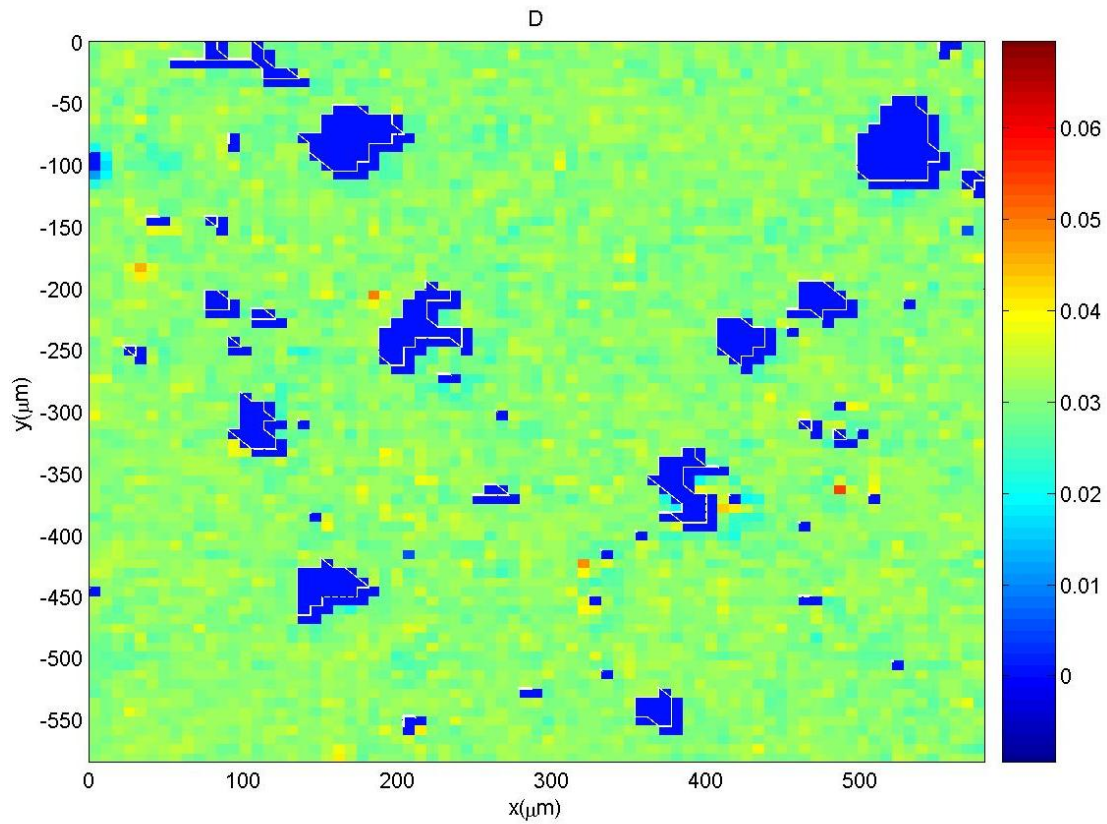


Figura 4.27. Mapa de difusividad para la muestra UN-11.

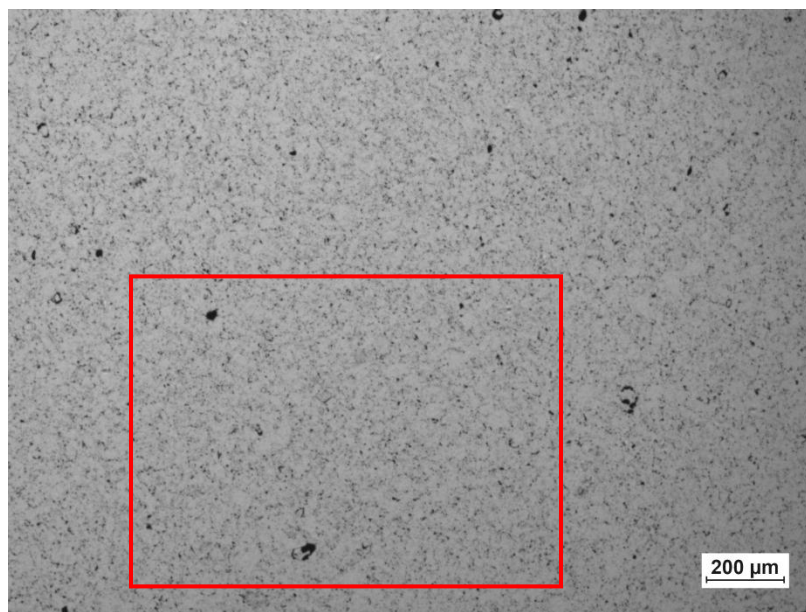


Figura 4.28. Muestra UN-11 previa al metalizado con Pt medida a 50x. En el recuadro rojo se muestra de manera esquemática la zona de medición.

Otra forma de ver cuál es el valor de la difusividad dentro de la muestra es analizando los histogramas. En Figura 4.29 puede verse que el valor promedio de la difusividad resulta $0,030565 \text{ cm}^2/\text{s}$ para esta muestra es cercano al valor teórico del UO_2 , que es $0,033 \text{ cm}^2/\text{s}$ [40]. Se presenta también el valor del ajuste gaussiano de la difusividad, que resulta $0,030547 \text{ cm}^2/\text{s}$, también cercano al valor teórico, y con una incerteza de aproximadamente del 6%, lo que implicaría un buen ajuste.

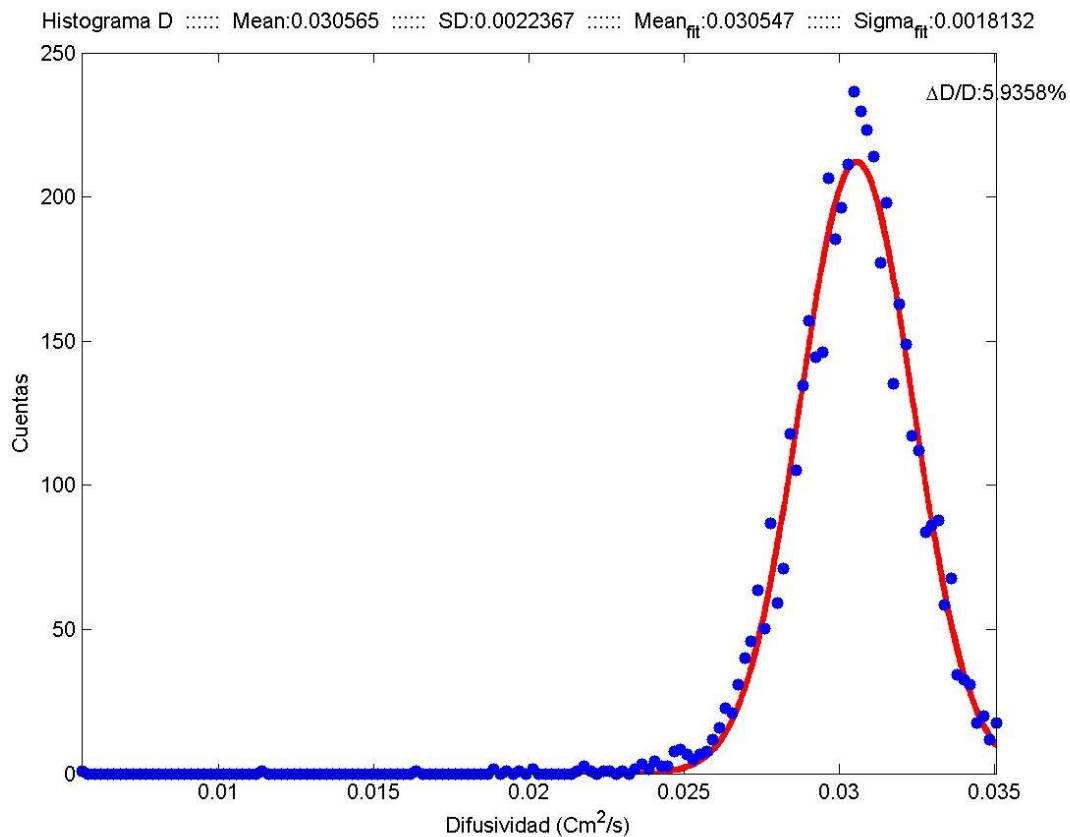


Figura 4.29. Cuentas en función de la difusividad [cm^2/s] para la muestra UN-11.

Para el caso de las muestras con carburos, los mapas resultantes se muestran en la Figura 4.30 y la Figura 4.33.

Analizando el caso del CW, se observa nuevamente la matriz con dos colores de difusividad similar a la muestra de UO_2 pero también la presencia de puntos y aglomerados de difusividad mayor en color rojo, que llegan al valor máximo de la escala. Ello podría implicar que sea ese el valor de los puntos o que sature a ese valor. Nuevamente se ve la presencia de poros en azul con difusividad nula de mayor tamaño, lo que implicaría una dificultad en la sinterización del CW en la matriz de UO_2 .

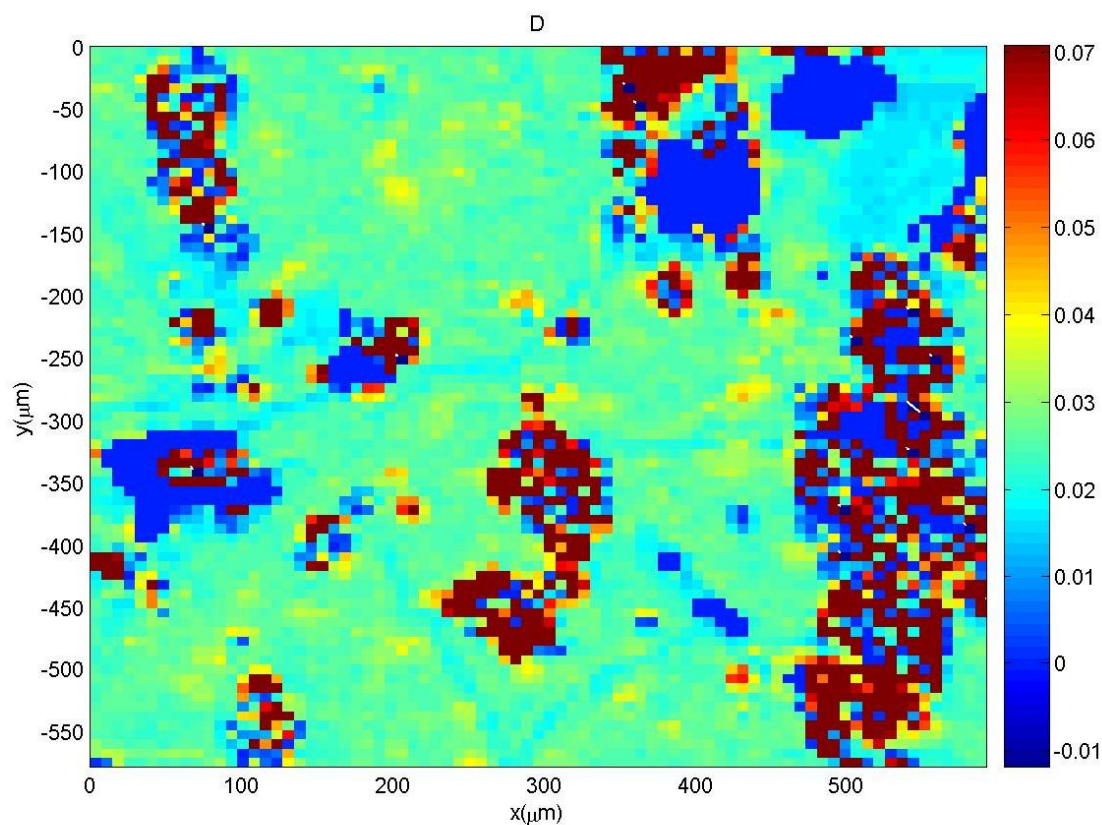


Figura 4.30. Mapa de difusividad para la muestra de UCW-9.

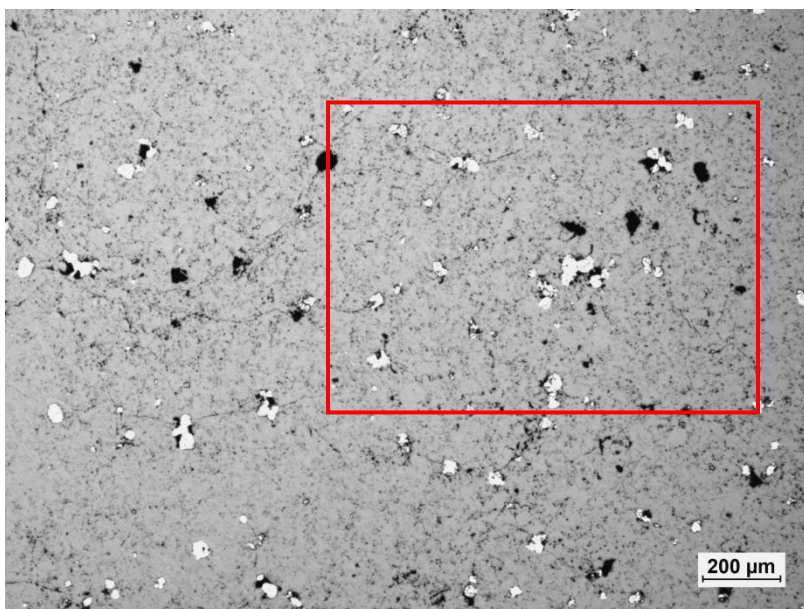


Figura 4.31. Muestra UCW-9 previa al metalizado con Pt, medida a 50x. En el recuadro rojo se muestra de manera esquemática la zona de medición.

En la Figura 4.32 se presenta el histograma correspondiente a esta muestra y una imagen de la matriz indicando aproximadamente la zona de medición en la Figura 4.31. Para este caso la curva ajusta de manera más inexacta los datos, obteniéndose un valor de difusividad de $0,025372 \text{ cm}^2/\text{s}$ con un error del 9%. Se ve igualmente que la difusividad global promedio de la muestra tiene un valor de $0,0294 \text{ cm}^2/\text{s}$, siendo diferente al de la muestra con solo UO_2 , con presencia de algunos datos que podrían explicarse descomponiendo los picos. Se plantea a futuro realizar un estudio pormenorizado, deconvolucionando los picos para obtener los valores de difusividad individuales. Además, estos resultados se podrán comparar con mediciones de composición realizadas en microsonda electrónica.

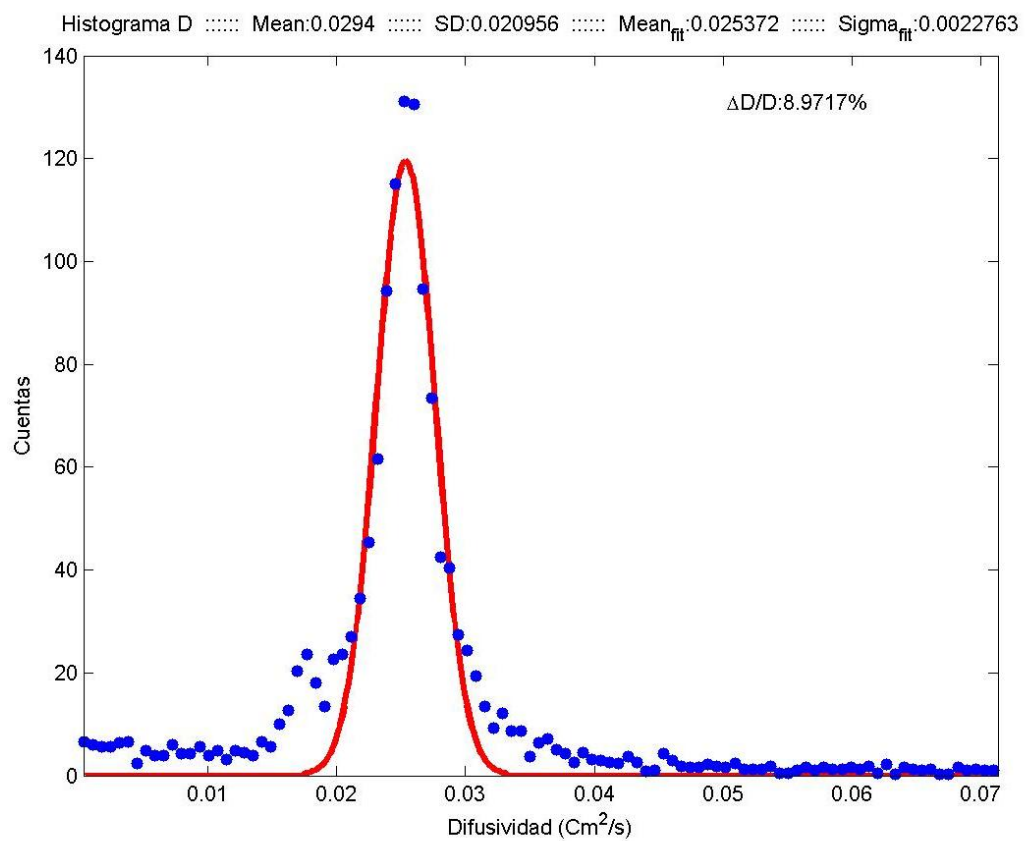


Figura 4.32. Cuentas en función de la difusividad [cm²/s] para la muestra UCW-9.

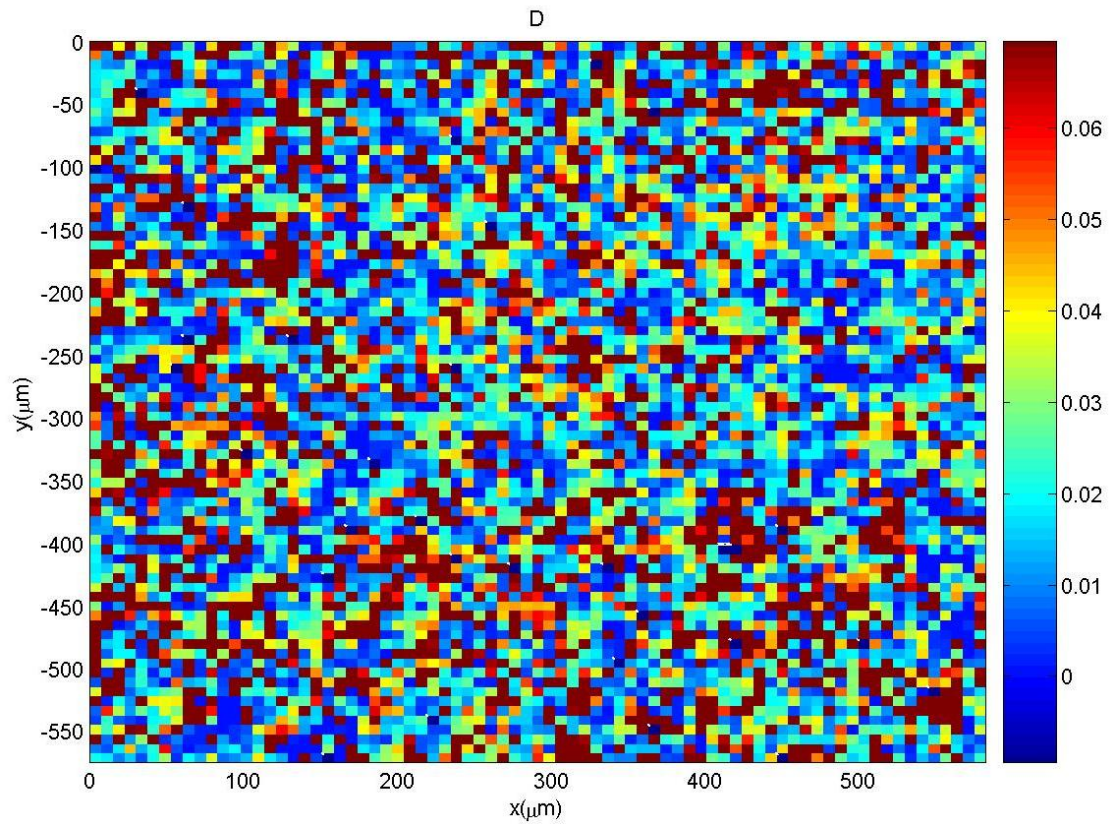


Figura 4.33. Mapa de difusividad para la muestra USiC-7

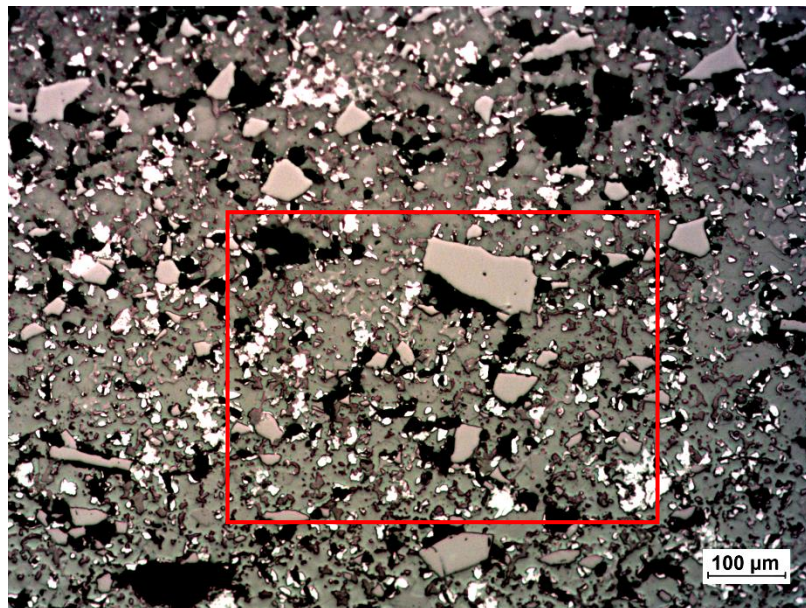


Figura 4.34. Muestra USiC-7 previa al metalizado con Pt, medida a 50x. En el recuadro rojo se muestra de manera esquemática la zona de medición.

En este mapa se puede observar que en los lugares donde hay difusividad nula hay correspondencia con los poros, aunque pueden verse también distintos colores, correspondientes a la matriz y a otros componentes ceramográficos. La medición realizada en este caso no permite distinguir claramente los carburos, probablemente por la gran cantidad de componentes ceramográficos presentes en estas muestras. Aunque puede decirse que incorporando SiC se encuentran valores medios máximos mayores que en las muestras de UO_2 y UO_2 con CW. Esto podría implicar una buena capacidad del SiC de incorporarse en la matriz de UO_2 , incrementando su capacidad de transporte del flujo de calor, fundamentado por la excelente capacidad del SiC como conductor térmico.

Para este mapa una correlación gaussiana, que es la que efectúa automáticamente el programa, no tiene mucho sentido dado que ajusta con un error muy grande. Eso se debe a la variabilidad de valores de difusividad en la muestra, proveniente de distintos componentes. Es decir, la presencia de una gran cantidad de componentes ceramográficos nuevos provoca que los valores de difusividad obtenidos no se concentren en un único valor, si no que dan un continuo entre el valor máximo y el mínimo. Queda planteado como trabajo a futuro, comparar este resultado con un mapa de composiciones.

Capítulo 5. Conclusiones

Dentro de lo estudiado en esta Tesis puede concluirse que:

- Existe una dependencia entre la densidad de las pastillas sinterizadas y la presión de conformado. Pudo encontrarse que a mayor presión de prensado, mayor es la densidad final. Se definió que en condiciones de laboratorio, la fabricación de pastillas se debería realizar en un intervalo de presiones de 250 a 310 bar y con un sinterizado de 8 hs de duración a 1650°C.
- El tamaño de grano no es dependiente de la presión de prensado. Si lo es la porosidad de las pastillas.
- Ni el componente que se observa como una fase blanca ni el componente que parece de estructura lamelar en SEM modo electrones retrodifundidos se ven en las muestras de UO_2 ni en las muestras con agregado de CW. Esto indicaría que se producen por el agregado de SiC.
- El agregado de una mezcla de los dos carburos a la matriz de UO_2 produjo una mayor porosidad respecto al agregado de carburos individuales. Además, a mayor porcentaje de mezcla de carburos más elevada fue esa porosidad.
- Se pudieron obtener los mapas de difusividad de UO_2 , $\text{UO}_2 + \text{SiC}$ y $\text{UO}_2 + \text{CW}$. En los mapas de UO_2 y $\text{UO}_2 + \text{CW}$ se identificó una matriz con dos componentes. En la de $\text{UO}_2 + \text{SiC}$ se ven muchos componentes, producto de la complejidad de las microestructuras de las muestras estudiadas.
- En las pastillas con CW se ve la presencia de poros de mayor tamaño, en azul con difusividad nula. Eso implicaría una dificultad en la sinterización del CW en la matriz de UO_2 .
- Incorporando SiC se encuentran valores medios máximos mayores de difusividad térmica que en las muestras de UO_2 y UO_2 con CW, lo que podría implicar una buena capacidad del SiC de incorporarse en la matriz de UO_2 , incrementando así su capacidad de transporte del flujo de calor, fundamentado por la excelente capacidad del SiC como conductor térmico.

Capítulo 6. Trabajo a Futuro

Quedan planteadas como trabajo a futuro las siguientes líneas:

- Optimizar las distintas etapas del proceso de fabricación de pastillas con agregados de SiC para aumentar los valores de densidad obtenidos en el presente trabajo.
- Estudiar las fases presentes en las pastillas con agregado de SiC mediante distintas técnicas. Poder determinarlas y cuantificarlas.
- Analizar y caracterizar los mapas de difusividad térmica de las pastillas con mezcla de carburos.
- Realizar un estudio pormenorizado de los histogramas de difusividad, deconvolucionando los picos para obtener los valores de difusividad individuales, comparándolos también con mediciones de composición realizadas en microsonda electrónica.
- Poder identificar las fases presentes en las pastillas con agregado de carburos mediante otras técnicas y confirmar la presencia de UO_2 junto con U_4O_9 , pensando en realizar mediciones por microsonda.

Presentaciones a Congresos surgidas de esta Tesis

Perczyk, M., Sanchez, D., Komar Varela, C., Kempf R. (2022). *Estudio del efecto del agregado de carburos al UO_2 para su uso como combustibles ATF (Accident Tolerant Fuels) – 1ª etapa*. 20º Congreso Internacional de Materiales – SAM CONAMET. Mar del Plata, Argentina

Referencias

- [1] Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. (2021). *Cambio Climático 2021: Bases físicas* (AR6).
- [2] Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. (2015). *Acuerdo de París*.
- [3] Zinkle S.J., Was G.S. (2013). Materials challenges in nuclear energy. *Acta Materialia*, 61(3), 735-758.
- [4] Compañía Administradora del Mercado Mayorista Eléctrico. (2021). *Informe mensual-Diciembre 2020*.
- [5] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la Nación, Secretaría de Cambio Climático, Desarrollo sostenible e Innovación. (2019). *Informe Bienal de Actualización* (N°4).
- [6] Comisión Nacional de Energía Atómica. (2021). *Síntesis Del Mercado Eléctrico Mayorista de la República Argentina*. (Nº 224).
- [7] Glasstone S., Sesonske A. (1963). *Nuclear Reactor Engineering*, D. Van Nostrand Company Inc.
- [8] Tecnatom. (2022). *Tecnología nuclear PWR, accidentes, consecuencias radiológicas y cadena de valor del hidrógeno*. Curso de posgrado.
- [9] Olander, D. (2009). Nuclear fuels - Present and future. *Journal of Nuclear Materials*, 13 (1), 1-28.
- [10] Hoffman, N. (2018). *Obtención de pastillas combustibles $(1-x)UO_2-xCdO$* . [Tesis de Maestría no publicada]. Instituto Balseiro.
- [11] Kim H.G., Yang J.H., Kim W.J., Koo Y.H. (2016). Development status of accident tolerant fuel for LWRs in Korea. *Nuclear Engineering and Technology*, 48(1), 1-15.

- [12] IAEA. (2015). *El accidente de Fukushima-Daiichi*.
- [13] NEA. (2018), *State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels*, OECD Publishing.
- [14] Xie, Y.R., Ren, Q.S., Zhang, Y.D. (2020). Main results of FUMAC from CNPRI and sensitivity and uncertainty study of performance of ATF under transient condition (IAEA-TECDOC-1913).
- [15] Tang, C., Steinbrueck, M., Grosse, M. (2020). Oxidation performance and failure behaviour of monolithic and coated ATF claddings under severe accident conditions (IAEA-TECDOC-1913).
- [16] Gomes, D., Abe, A., Silva, A., Muniz, R., Giovedi, C., Ramos M.(2020). Assessment of high conductivity ceramic fuel concept under normal and accident conditions. *Conference: 2019 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2019*.
- [17] Terrani, K. (2018) Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges. *Journal of Nuclear Materials*, 501, 13–30.
- [18] Tang, C., Stueber, M., Seifert, H. J., Steinbrueck, M. (2017). Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel. *Corrosion Reviews*, 35, 141–166.
- [19] Bragg Sitton S., (2014). Development of advanced accident-tolerant fuels for commercial LWRs. *Nuclear News*, 53, 83–91.
- [20] Amaya, M., Hirai, M., Sakurai, H., Ito, K., Sasaki, M., Nomata, T., Kamimura, K., Iwasaki, R., (2002). Thermal conductivities of irradiated UO_2 and $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ pellets. *Journal of Nuclear Materials*, 300, 57–64.
- [21] Yeo, S., Mckenna, E., Baney, R., Subhash, G., Tulenko, J. (2013). Enhanced thermal conductivity of uranium dioxide–silicon carbide composite fuel pellets prepared by Spark Plasma Sintering (SPS). *Journal of Nuclear Materials*, 433(1–3), 66-73.

- [22] Hasselman, D. P., Johnson, L. F. (1987). Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance. *Journal of Composite Materials*, 21(6), 508-515.
- [23] Hasselman, D. P., Donaldson, K. Y. (1992). Effect of reinforcement particle size on the thermal conductivity of a particulate-silicon carbide-reinforced aluminum Matrix Composite. *Communications of the American Ceramic Society*, 75 (11), 3137-3140.
- [24] Tucker, D. S., Wu, Y., Burns, J. (2018). Uranium migration in spark plasma sintered W/UO₂ CERMETS. *Journal of Nuclear Materials*, 500, 141-144.
- [25] Sabato, J. A. (1981) Nuclear metallurgy in Argentina. *Journal of Nuclear Materials*, 100(1-3), 137-138.
- [26] Quillici, D. (2010). La fabricación de los elementos combustibles para los reactores nucleares de potencia en Argentina: Un caso de inversiones productivas realizadas por un organismo de ciencia y técnica. *Revista CNEA*, 37-38, 23-39.
- [27] Ashby, Jones. (2009). *Materiales para la Ingeniería 2 – Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño*, Reverté.
- [28] Saunders, N.T., Gluyas, R.E., Watson, G.K. (1968). Feasibility Study of a Tungsten Water-Moderated Nuclear Rocket, II Fueled Materials (NASA-TM-X-1421). *NASA Lewis Research Center Report*.
- [29] Katoh, Y., Snead, L. (2012). Radiation effects in SiC for nuclear structural applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16, 143-152.
- [30] Okamoto, H. O-U (Oxygen-Uranium). *J Phs Eqil and Diff* 28, 497 (2007).
- [31] Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, ENRESA. (2001). *Caracterización y lixiviación de combustibles nucleares irradiados y de sus análogos químicos*. (12/2001).

- [32] Francis, Staedler. (2016). *Materials Processing*. Elsevier.
- [33] ISO 9278-2008. Nuclear energy - Uranium dioxide pellets - Determination of density and volume fraction of open and closed porosity.
- [34] ASTM E3-11. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.
- [35] ASTM C968-12. Standard Test Methods for Analysis of Sintered Gadolinium Oxide-Uranium Dioxide Pellets.
- [36] Zaldivar Escola, F. (2015). Microscopía Fototérmica Confocal. [Tesis de Doctorado no publicada]. Departamento de Física-FIUBA.
- [37] Liu, R., Zhou, W., Prudil, A., Chan, P.K. (2016). Multiphysics modeling of $\text{UO}_2\text{-SiC}$ composite fuel performance with enhanced thermal and mechanical properties. *Applied Thermal Engineering*, 107, 86-100.
- [38] Xu, W., Sabharwall, P., Hales, J., (2014). Neutronics and Fuel Performance Evaluation of Accident Tolerant Fuel under Normal Operation Conditions. *INL Summer 2014*.
- [39] Lassner, E., Schubert, W.D. (1999). *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [40] Fink, J.K. (2000). Thermophysical properties of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 279(1)