

INTERPOLACION Y EXTRAPOLACION DEL POTENCIAL DE OXIGENO EN LA
FASE FLUORITA DEL SISTEMA URANIO-OXIGENO*

Jose Pablo Alberto
J.P. Abriata y A. Caneiro

Centro Atómico Bariloche[#] - Instituto Balseiro[†]

Biblioteca	
DOCUMENTACIONES	
Nº	AÑO
2	1982

Resumen

En base a un modelo fenomenológico que se ha desarrollado para explicar las propiedades termoquímicas de la solución Uranio-Oxígeno, se presenta un método numérico de interpolación y extrapolación del potencial de oxígeno en UO_{2+x} , fase fluorita, para todo el rango de composición y temperatura donde dicha fase existe. Los valores computados de $\overline{\Delta G_{O_2}}$ y $\overline{\Delta H_{O_2}}$ para las composiciones y temperaturas donde hay datos experimentales, muestran excelente concordancia con estos últimos. El método numérico propuesto es entonces útil para obtener valores muy probables de las mencionadas propiedades parciales en composiciones y temperaturas donde no existen datos experimentales.

El buen conocimiento de las propiedades termodinámicas de la fase fluorita del sistema Uranio-Oxígeno es importante en aquellos problemas de la industria nuclear que están relacionados con el óxido de uranio. En particular, el potencial de oxígeno

* Trabajo presentado en la IX Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear - S.C. de Bariloche - Noviembre 1980

Comisión Nacional de Energía Atómica.

† Universidad Nacional de Cuyo - Comisión Nacional de Energía Atómica.

interviene crucialmente en el análisis de importantes cuestiones tecnológicas tales como, por ejemplo, el estado químico de impurezas y productos de fisión en el combustible, la fabricación y sinterizado del UO_2 , las interacciones químicas entre vaina y combustible, la redistribución de oxígeno en el combustible en condiciones de trabajo, etc. Es por ello que a menudo se requiere conocer los valores numéricos del potencial de oxígeno para el UO_{2+x} en muy variadas condiciones de composición y temperatura. Sin embargo, los datos experimentales acumulados en la literatura son en general insuficientes haciéndose necesario realizar estimaciones, interpolaciones y extrapolaciones de los mismos. Con ese fin, se ha puesto ya considerable esfuerzo en la construcción de modelos para la termodinámica del UO_{2+x} [1], pero los resultados obtenidos son apropiados sólo para rangos muy limitados de composición y temperatura. En este trabajo se ha usado un modelo de defectos previamente desarrollado por uno de los autores [2] para dar un método numérico que permite extrapolar e interpolar el potencial de oxígeno con razonable seguridad a todo el rango de composición y temperatura donde existe la fase fluorita UO_{2+x} e inclusive, a regiones del diagrama de fases donde dicha fase es metaestable.

El modelo de defectos [2] en el cual se basa nuestro método numérico consta esencialmente de vacancias de oxígeno neutras y cargadas, y de intersticiales dobles de oxígeno [3] también neutros y cargados. La red fcc de cationes se considera intacta para toda composición y temperatura [4]. La entropía de mezcla del sistema se calcula teniendo en cuenta el tamaño de los defectos, lo cual implica en general la no validez de la ley de acción de masas. Este modelo [2] no favorece ni al modelo iónico ni al covalente [5] para el UO_2 .

Después de calcular los potenciales químicos asociados con cada uno de los defectos, y de tener en cuenta la aniquilación de vacancias con intersticiales, el intercambio de cargas entre vacancias e intersticiales, la condición de neutralidad eléctrica, y la composición de la muestra, se llega finalmente a un conjunto de ecuaciones cuya solución simultánea determina la dependencia del potencial de oxígeno con la composición y temperatura.

Explícitamente, la expresión numérica obtenida para el potencial químico de oxígeno es

$$\overline{\Delta G}_{O_2}(T, X) = RT \ln P_{O_2} = -62,916 + 33,544 T - 1987 T [11 + \ln((\phi_1)^{12}/\phi_3)] - 20,500\phi_3 - 10,250\phi_5 \quad (1)$$

donde $\overline{\Delta G}_{O_2}$ es dado en kcal/mol, T es dado en miles de grados Kelvin, $X = 2((\text{fracción molar de oxígeno/fracción m. de uranio}) - 1)$, y ϕ_1 , ϕ_3 y ϕ_5 son funciones de X y T obtenidas como soluciones del sistema siguiente:

$$\begin{aligned} & - 150,660 - 25,703T + 20,500\phi_3 + 10,250\phi_5 + \\ & + 1987T [23 + \ln((\phi_1)^{26}/(\phi_2)^2\phi_3)] = 0 \\ & 50,100 - 0,2695T - 10,250\phi_3 + 10,250\phi_5 + \\ & + 1987T [\ln(\phi_2\phi_3/\phi_4\phi_5)] = 0 \quad (2) \\ & 12\phi_4 - 7\phi_5 = 0 \\ & \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 = 1 \\ & -6\phi_2 + 2\phi_3 + \phi_5 = 6X \end{aligned}$$

En la Fig.1 está representado $\overline{\Delta G}_{O_2}$ calculado con las fórmulas (1) y (2) dadas más arriba. El rango de X es entre 0,002 y 0,250; y la temperatura es de 1373K. También se representan los datos experimentales disponibles a esa temperatura.

En la Fig.2 está representado $\overline{\Delta G}_{O_2}$ calculado con las fórmulas (1) y (2), en el rango $0 = X \leq 0,1$; a 1373K; junto con los datos experimentales disponibles.

En la Fig.3 está representado $\overline{\Delta G}_{O_2}$ calculado a 2673K, y en el rango $-0,10 \leq X \leq 0,25$. Se representan también los valores experimentales disponibles para esa temperatura.

Vemos que la concordancia entre las expresiones numéricas propuestas y los datos experimentales existentes para $\overline{\Delta G}_{O_2}$ es buena. Los amplios rangos de composición y temperatura que se barren hacen que las fórmulas (1) y (2) sean útiles y razonablemente confiables para derivar valores de $\overline{\Delta G}_{O_2}$ en todo el campo de existencia de la fase fluorita. Es razonable también proponer el uso de (1) y (2) para estados metaestables de la fase mencionada.

Los valores de $\overline{\Delta H}_{O_2}$ pueden ser calculados por medio de

$$\overline{\Delta H}_{O_2} = \overline{\Delta G}_{O_2} - T \frac{\partial \overline{\Delta G}_{O_2}}{\partial T}$$

y en las Figs.4a y 4b se compara con los datos experimentales existentes para 1373K, y para $0,0005 \leq X \leq 0,20$.

Referencias

- [1] Blackburn, P.E., J.Nuclear Mat.46, 244 (1973).
- [2] Abriata, J.P.and Vaieretti, N., 5th.Int.Conf.Chemical Thermodynamics. Ronneby, Sweden, August 1977.
- [3] Willis, B.T.M., U.K.A.E.A. Rpt.AERE - R 4487.
- [4] IAEA Tech.Report N° 39, IAEA, Vienna, 1965.
- [5] Blank, H., Thermodynamics of Nuclear Materials, Vol.II, p.45, IAEA, Vienna, 1974.



