

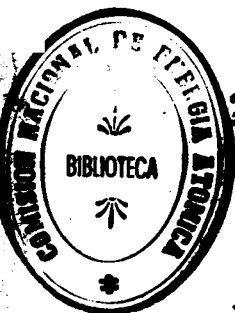
541.1(043)

Rr 14

ej2

03.60.02

RESUMEN



Tesis : FISICOQUIMICA DE LA OXIDACION DEL DIOXIDO DE URANIO.-

Se ha realizado un estudio de la oxidación del dióxido de uranio, mediante el análisis térmico diferenciado y se ha medido su área por el método de adsorción de Brunauer-Emmett y Teller.-

Las técnicas de oxidación de U_3O_8 y reducción de UO_2 han sido puestas a punto con UO_2 nacional, llegando a la conclusión de que basta oxidar una hora a 600° c. para obtener U_3O_8 al ambiente, mientras que hay que reducir durante tres horas en corriente de H_2 a 900° c. para obtener $UO_{2.00}$.

La influencia de la granulometría en la oxidación al aire seco del polvo reducido en H_2 , fue la esperada, es decir, los polvos de grano más grueso (malla -100+200) conservan una velocidad de oxidación al cabo de un tiempo largo - 25 días - mientras que los de malla más fina, -325, llegan más rápido a un peso invariable. Al cabo de 25 días el valor de O/U subió a 2,05 y 2,06, respectivamente.

Se persiguió una técnica cuidadosa para el análisis térmico diferencial, con el objeto de obtener una reproductibilidad adecuada para las experiencias a realizar (del orden del 2%). Se prepararon polvos con contenido de oxígeno variable, desde el O/U 2,00 hasta el O/U 2,375 y se ensayaron al ATD con el objeto de ver la variación de los picos.

Se registraron dos picos principales, correspondientes a las reacciones $UO_2 \rightarrow UO_2^{+1}$ el primero y $UO_2^{+1} \rightarrow U_3O_8$ el segundo, tal como indica la literatura. Se realizó una serie de experiencias tendientes a dilucidar si un umbral que aparece sobre el segundo pico, corresponde a una reacción o a un error del método. (También citado en la literatura.).

Se llega a la conclusión de que puede deberse a esto último. Hay sin embargo un umbral al finalizar el primer pico, atribuible al desdoblamiento de la fase U_3O_7 .-

El pico más sensible a las variaciones de superficie y/o granulometría, resulta ser el primero, que llega casi a duplicarse con un tratamiento previo de oxidación-reducción. El segundo pico da más alto para grano más grueso.

Se ha ensayado una calibración en calorías, revelando esto que el sistema detecta variaciones calóricas del orden de 1,5 pequeñas calorías.-

La variación de altura del primer pico con el valor de O/U inicial, sigue una curva que varía bruscamente, en O/U 2,25. Esta variación también la sufre la densidad con el contenido de oxígeno y surge la posibilidad de interpretarlas análogamente a la aparición de la fase U_3O_8 .

El área específica del polvo nacional usado en la sinterización se midió por el método de adsorción Brunauer - Emmett y Teller. A tal efecto se construyó un aparato para adsorción de gases y se puso a punto el método con Al_2O_3 . La reproducibilidad resultó del 2%. Por oxidación-reducción el área del polvo aumentó a $15m^2/gr$. El polvo malla -250+325 no dió área apreciable por este método.

Se ha diseñado, construido y ensayado una balanza para análisis termogravimétrico de sensibilidad 0,1 y carga máxima de 10gr. con el objeto de seguir el proceso de oxidación del UO_2 .

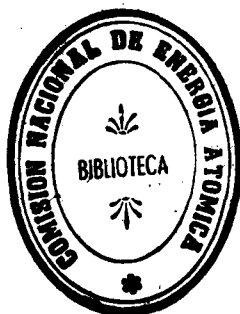
Los ensayos de sinterización durante 2 horas a $1.400^\circ C$ en Argón de los polvos malla -250+325 y -325 con valores crecientes de O/U usados en los ATD dieron el interesantísimo resultado de obtener pastillas en malla -250+325 con densidades entre 10,56 y 10,64 gr/cm^3 tomadas en CCl_4 .

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

FISICOQUIMICA DE LA OXIDACION DE
DIOXIDO DE URANIO

Carlos Ardóz



Tesis presentada para optar al
Título de Doctor en Química

AÑO 1960

Introducción

Dado el interés creciente que ha despertado el uso del UO_2 como combustible nuclear, resulta de interés el estudio de las propiedades relacionadas con la fabricación de elementos combustibles y en particular su inestabilidad en medios oxidantes a temperaturas mayores que la ambiente. El curso de la oxidación, la cinética y los cambios de fase que durante ella se operan han sido estudiados por diversos investigadores con los siguientes métodos:

Rayos X (2) (3).

Análisis térmico diferencial (14).

Análisis térmicogravimétrico (3) (4).

Medición de tensión de vapor (6).

Medición de F.E.M. de pilas (1).

Densidad (2) (3).

Superficie específica (3).

Dilatometría (7).

La importancia de la oxidación del UO_2 deriva del hecho de que durante la misma se dan óxidos no estequiométricos, bertóolidos con oxígeno en exceso, de sumo interés desde el punto de vista tecnológico por el siguiente motivo: permiten obtener por sinterización del óxido en polvo, a más baja temperatura que el óxido estequiométrico, los productos de alta densidad que se emplean en reactores nucleares.

Desarrollo

El estudio del UO₂ llevó a diversos investigadores a las siguientes conclusiones: El UO₂ es de red cúbica concentrada en las caras, densidad teórica 10,96 gr/cm³, punto de fusión aproximadamente 2.800 grados centígrados, y apreciable tensión de vapor a alta temperatura.

En el curso de la oxidación se han reconocido las siguientes fases:

UO ₂	U ₄ O ₉	U ₃ O ₇	U ₃ O ₈
Cúbica	Cúbica	Tetragonal	Ortorómbica

El UO₂ en polvo absorbe oxígeno a temperatura ambiente hasta UO₂,15 (4). La oxidación en condiciones ambientales sigue curvas del tipo parabólico siendo la oxidación por oxígeno seco menor que con atmosférico (5).

Según Runnalls (12), partículas del orden de 0,1 micron se oxidan aproximadamente hasta UO₂,25, mientras que las de 1 micrón sólo hasta UO₂,02, al cabo de un mes; si bien el UO₂ muy fino puede al reaccionar rápidamente al aire pasar espontáneamente a U₃O₈ dado lo exotérmico de la reacción (4). En cambio el UO₂ sinterizado prácticamente no se oxida al aire, ni en agua desoxigenada a alta temperatura. La oxidación a temperatura ambiente progresa hasta una capa de unos 50 amstrongs, absorbiéndose 0,8 cm³ de oxígeno por m² de superficie. Williams (7) llega a la conclusión de que hay dos variables interdependientes en este tipo de oxidación, a saber: tamaño de partícula y superficie específica.

Así, para superficies específicas menores de 1 m²/gr el óxido llega a UO₂,04 y se obtienen por oxidación al ambiente:

Composición	Sup. específ. en m ² /gr.
UO ₂ ,08	2
UO ₂ ,18	6
UO ₂ ,24	6
UO ₂ ,40	8

Se ha estudiado la posibilidad de inhibir esta oxidación ambiental, de importancia en el almacenamiento de polvos finos. Se encontró (9) como el mejor inhibidor el FH, atribuyéndose su acción a la formación de UF_4 con moléculas activas de polvo, y en el caso de inhibir con sustancias orgánicas (etanol), a la adsorción de las mismas.

Aumentando la temperatura la oxidación prosigue en dos pasos: el primero hasta $UO_{2,33}$ y el segundo hasta $UO_{2,67}$. La oxidación de UO_2 a $UO_{2,25}$ ocurre según Gronvald (2) de la siguiente manera: formación de $UO_{2,x}$ fase donde el valor de x aumenta con la temperatura hasta $UO_{2,17}$ a $900^\circ C$ y que coexiste con U_4O_9 cúbica de escaso rango de homogeneidad. Entre $UO_{2,25}$ y $UO_{2,30}$ comienza a aparecer U_3O_8 -x.

Determinaciones de densidad concuerdan con las anteriores de Rayos X dando los resultados de la Fig. 1.

Runnalls (12) cita una estructura tetragonal de U_3O_7 por debajo de los $300^\circ C$, si bien no la incluye en su diagrama por ser ésta inestable, pues muestras entre $UO_{2,00}$ y $UO_{2,25}$ compuestas por mezcla de cúbico y tetragonal pasan a cúbico de UO_2 y U_4O_9 luego de cuatro meses a $180^\circ C$. La constante de la red decrece con el contenido de oxígeno lo que indica solución intersticial del mismo.

Para Blackburn (3) en cambio, la solubilidad del oxígeno es menor que un átomo por ciento por mol de UO_2 , y este se oxidaría por formación de una capa tetragonal de U_3O_7 , proceso controlado por difusión de oxígeno a través de la misma. La reacción estudiada con termobalanza no muestra discontinuidad que indiquen cambio de mecanismo. Sería análogo a la oxidación de metales, en que la velocidad es inversamente proporcional al espesor de la capa de oxígeno. Además encuentra en el espectro líneas de U_3O_7 para $UO_{2,06}$.

Weissbart (10) llega a análogas conclusiones sobre la fase U_3O_7 atribuyendo su ausencia en el espectro por debajo de $UO_{2,06}$ a que hay poca cantidad para darlo.

Evidencias de la fase U307:

- 1) Aparición en Rayos X.
- 2) Solubilidad de oxígeno menor que un átomo por ciento, como indica la constancia de la red cristalina.
- 3) El aumento lineal de la densidad con la concentración de oxígeno corresponde al calculado para U307.

El metaestable U307 pasa por calentamiento a U409 y U02, ó U308, según el valor de O/U. Así a 400 °C:

U02 -- U307 -- U409

para composición global U02,25; a 300 °C:

U307 -- U409 -- U02

para composición global menor que U02,25.

El U02 actúa como centro de nucleación del U409 en esta última transformación. El U409 es cúbico pero con parámetro menor debido a la contracción por cambio de carga del ión U y la introducción de oxígeno en la red.

Por encima de U02,25 deben formarse U409 y U308 si bien a U02,33 sólo hay U307 es necesario un período de inducción largo antes de que se forme el U308.

Vaughan (5) hace una diferencia entre óxido activo (de reducción de UO3 con H2) e inactivo (óxido de la Mallinckrodt con oxígeno mayor que U02,01). Para composiciones superiores a U02,25 el activo retiene la geometría cúbica en vez de formar tetragonal U307 como el inactivo.

En análisis térmico diferencial la oxidación U02--U02,33 se manifiesta por un pico cuya extensión y altura dependen marcadamente de la velocidad de calentamiento. Esta primera parte estaría controlada por un proceso de difusión (13) con el pico a unos 280 °C; formación de fase tetragonal U307. Se identifica un segundo pico, menor, en el cual se pasaría a U02 - U308 a 380 °C, continuando luego con un tercero correspondiente a la oxidación principal a U308 a 430 °C; estos dos últimos controlados por un proceso de nucleación. El tercer pico es grande

porque la disminución de la densidad ($UO_2=10,96$; $U_3O_8=8,3$) provoca la ruptura de las partículas aumentando la velocidad de reacción.

Johnson (14) encuentra sólo dos picos, el primero y el tercero. En su análisis termogravimétrico no hay evidencia del intermedio y fija al rango de estabilidad del U_3O_7 entre 200 y 400 °C como tetragonal centrado en las caras que acomoda oxígeno como el UO_2 . Así mientras el $UO_{2,02}$ se oxida a $UO_{2,33}$, el $UO_{2,13}$ lo hace hasta $UO_{2,38}$ (4).

Haciendo el ciclo de oxidación a U_3O_8 -reducción a UO_2 se encontró (3) que la velocidad de oxidación a una temperatura dada aumenta de una prueba a otra y luego es constante. La variación depende del aumento de superficie específica:

Area inicial	Area final
cm ² /gr.	cm ² /gr.
5700	17000

De Hollander (15) encuentra haciendo ensayos similares con termobalanza que recién luego de 15 ciclos se obtienen resultados reproducibles pero, reduciendo a 625 °C y luego oxidando a 500 °C se obtiene con un ciclo óxido con cinética reproducible. A su vez llega a la conclusión de que el área aumenta con el porcentaje de reducción:

% reducción	área
0	0.68
15-25	1.84
40-60	3.60
100	5.48

lo que indicaría una apertura de los granos del polvo.

El oxígeno en exceso de $UO_{2,00}$ actúa mejorando la sinterabilidad (menos al vacío donde sinteriza mejor UO_2 estequiométrico); aumenta la plasticidad (7) del mismo orden que la dependencia entre densidad y oxígeno en exceso; aumenta la tensión de vapor. Óxidos de composición superior a $UO_{2,04}$ no tendrían hidrógeno absorbido del proceso de fabricación (por reducción de UO_3 con H_2). En lo que se refiere a propiedades eléctricas son conductores del tipo p, aumentando un poco la

conductibilidad con el contenido de oxígeno: hasta $UO_{2,13}$ tipo p y de $UO_{2,13}$ — $UO_{2,32}$ tipo n.

Experiencias tendientes a obtener UO_2 subestequiométrico (17) por calentamiento de UO_2 —U, dieron resultados no definitivos: el parámetro de la red aumenta a veces y otras no. Se llega a la conclusión de que calentando U— UO_2 de $500^{\circ}C$ a $2700^{\circ}C$ no se obtiene UO_{2-x} .

En el presente trabajo se estudia la transformación UO_2 — U_3O_8 con el aumento lineal de la temperatura, al ambiente, mediante el análisis térmico diferencial (ATD). Se persigue una sistemática cuidadosa para el ATD con el objeto de obtener reproducibilidad adecuada y se tratan la influencia del contenido inicial de oxígeno, el tratamiento térmico, humedad y activación por oxidación-reducción en la forma de los picos del ATD.

Se ensaya una calibración en calorías de los mismos.

Se sigue la oxidación en oxígeno seco de polvos de diversas granulometrías.

Se construye un aparato para determinación de superficie específica de polvos por el método de adsorción de Brunauer-Emmett y Teller para fijar las características superficiales del polvo nacional y se prueba su reproducibilidad con Al_2O_3 precipitada. Se diseña una balanza para análisis termogravimétrico del UO_2 con registro automático al 0,1 mgr. y se estudian sus posibilidades.—

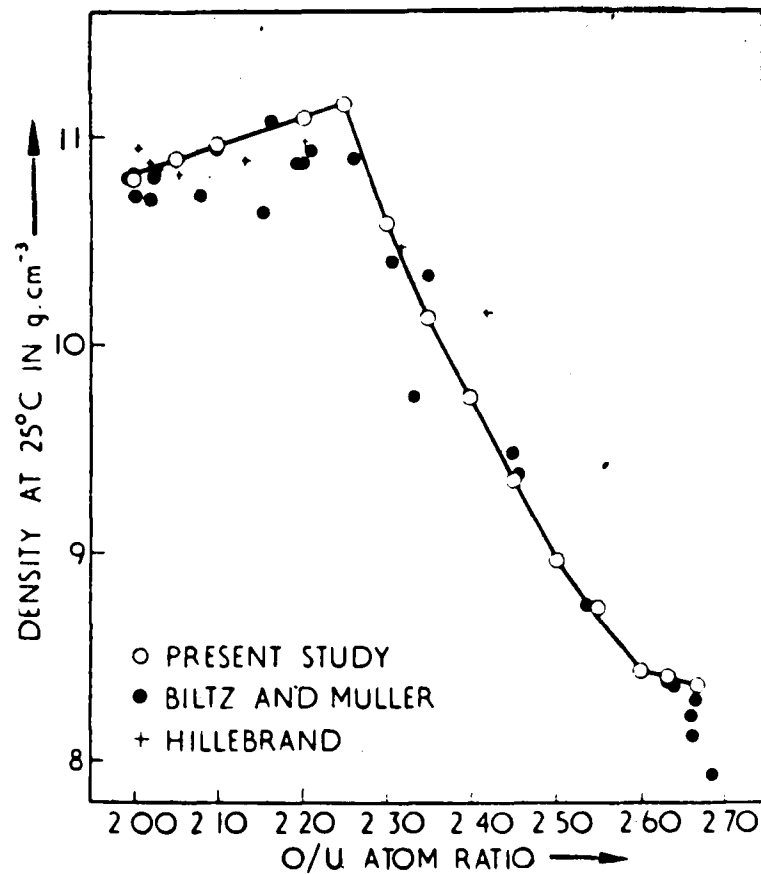


FIG. 2.—Density of uranium oxides as a function of composition.

Fig. 1

PORTE EXPERIMENTAL

Preparación del polvo a usar en las experiencias

Se parte de polvo de UO_2 obtenido de mineral nacional en la fábrica de la Comisión Nacional de Energía Atómica, en Ezeiza, por reducción de UO_3 , partida R-70. El análisis espectrográfico del mismo, para determinar impurezas dió (Div. Química Analítica, CNEA):

Boro	(ppm)	2
Cobre	"	100
Hierro	"	10-20
Plomo	"	10
Magnesio	"	10-20
Vanadio	"	5
Zinc	"	100-200
Estaño	"	20-50
Plata	"	0,5-1
Manganeso	"	2

Como contiene algo de humedad y hay que proceder a su molienda y fraccionamiento en mallas adecuadas, se seca al vacío, con bomba mecánica durante seis horas. Para la molienda se pasa a molino a bolas, todo en porcelana, de 1 kg. de polvo y se muele durante 24 horas. Luego se tamiza 5 horas de a medio kg. por vez por mallas de 70, 100, 250 y 325. La fracción 70 se desecha pues contiene polvo aglomerado y algo de suciedad del manipuleo (papel de filtro, algodón, etc.) Las demás fracciones se guardan en frascos con tapa esmerilada.

Determinación de humedad:

Se deseca el polvo por dos métodos: con vacío y con P205.

Se hace vacío con bomba mecánica en un desecador para vacío en aproximadamente 3 gr. de muestra hasta constancia de peso (1 hora). En polvo malla -250-325 se encuentra por este método un 0,13% de humedad. Un vacío de dos horas no dió diferencia apreciable (0,0002gr). Se deja el polvo al ambiente y se registran los aumentos de peso vs.

tiempo (fig. 2) en UO₂ y en U₃O₈ proveniente de oxidar ese UO₂.

Con P205, se determina humedad teniendo durante cuatro días en desecador, encontrando que a los seis días la diferencia es del orden de 0,0004 gr. en 16,5 gr. de polvo. Por este método el polvo malla -250-325 da 0,127% H₂O. Los datos de humedad se usarán en la determinación de la relación O/U del polvo.

Para preparar polvos con valores de O/U dado hay que poner a punto las técnicas de reducción y de oxidación del mismo.

Reducción

Luego de reducir en tubo de ensayo de vidrio vicor, en atmósfera de H₂, a 900±20 se cambia el sistema por uno con circulación de H₂, (fig. 3), por ser el más rápido el enfriamiento y evitar la condensación del agua sobre el crisol. En el caso del sistema usado la llama se apaga sin introducirse en el tubo de reducción, donde se encuentra suspendido de un alambre de nicron el crisol con el UO₂ a reducir. Los tiempos de reducción se fijaron por constancia de peso a un tiempo dado.

Se llega a la conclusión de que hacen falta tres horas para tener la seguridad de la reducción de unos 5 gr. de sustancia. Se encuentra diferencia de menos de 0,0004 gr. sobre una muestra de 5,5191 gr. reducida cuatro horas luego de haber sido reducida durante tres horas y dejada al aire un día. Entre dos reducciones sucesivas de 4 y 3 horas cada una, hechas con intervalos de 10 minutos, se observó una variación de peso de sólo 0,0003 gr. para igual cantidad de muestra que el caso anterior.

En la figura 4 se ve el efecto de la toma de humedad sobre una muestra desecada al vacío y de la toma de humedad y oxidación de la misma muestra previamente reducida en H₂ a 900°C, dejada enfriar en H₂ y expuesta al ambiente. La diferencia entre ambas nos da el aumento de peso por oxidación.

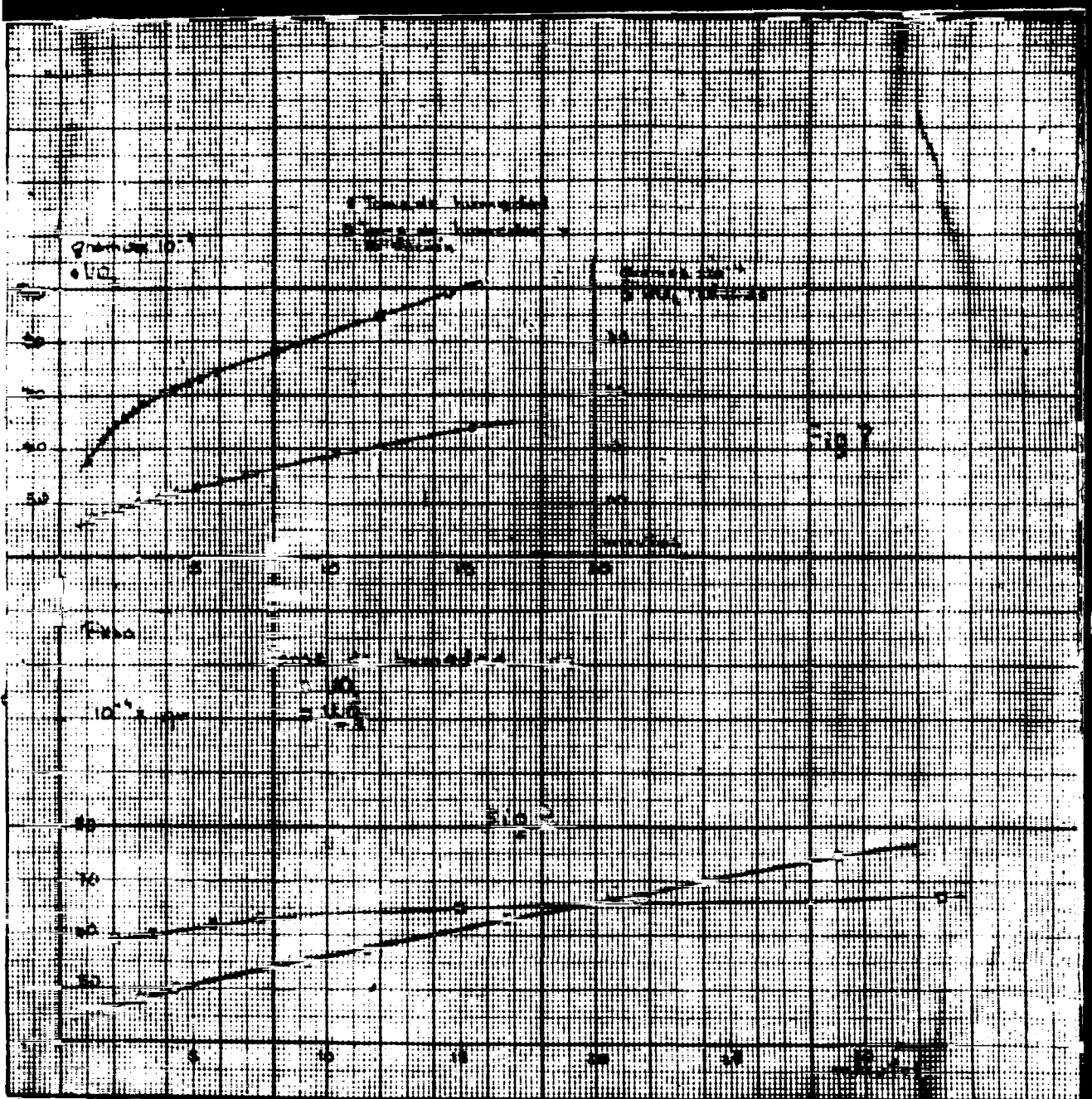


Fig 2-7

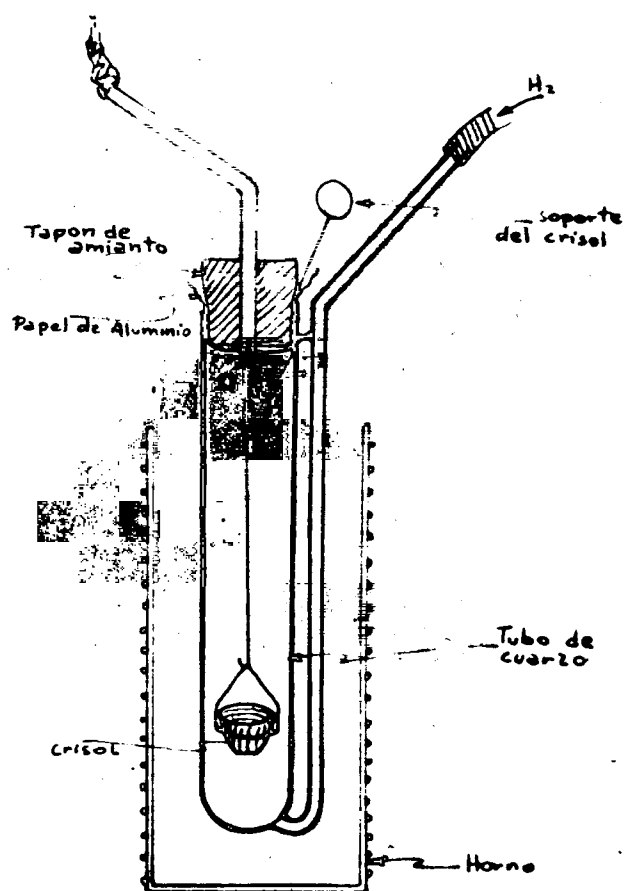


Fig. 3

Oxidación

La oxidación se lleva a cabo en horno eléctrico al aire.

Se observa el cambio de color desde el naranja del UO_2 reducido hasta el negro del $UO_2,20-UO_2,30$ y el oliva del U_3O_8 pasando por el marrón del $UO_2,05-UO_2,15$.

Se ensayó primero oxidación en tubo de pyrex estrangulado (para luego sellarlo), pudiéndose notar como progresaba la misma a lo largo de la columna de óxido por la variación de color (21). Se comprueba que por este método el oxígeno va difundiendo a través del espesor de la capa de óxido lentamente con el resultado de que la porción de polvo más cercana a la base es la más oxidada (más oscura).

Como hay que obtener muestras lo más homogéneas posibles se procede a oxidar en crisol, previamente calcinado, y calculando el progreso de la toma de oxígeno por aumento de peso del óxido y aplicación de la fórmula:

$$\frac{Px}{Pi} \cdot \frac{Pm}{16} - 14,879 = O/U$$

donde:

Px = peso del UO_2 oxidado a UO_{2x} .

Pi = peso del UO_2 del cual se parte.

Pm = peso molecular del UO_2 de partida.

Al sacar del horno los crisoles con el óxido se dejan enfriar en desecador durante 40 minutos y luego se pesan en atmósfera seca que se describe más adelante para evitar la toma de humedad. Al Pi se le descuenta la humedad correspondiente al 0,13% calculado anteriormente.

Durante el proceso de oxidación el polvo se saca del horno y se remueve en caliente con una espátulita de acero inoxidable para evitar una mayor oxidación en la zona central del crisol dado que allí la temperatura es más alta, pues la reacción es exotérmica. Esto se comprueba colocando una termocupla desnuda en el centro de la masa de óxido, observándose el aumento de temperatura que, si se introduce el crisol en el horno ya caliente a unos $200^{\circ}C$ llega a ser lo suficiente

temente alto como para pasar el centro a U308, que se distingue por el color oliva oscuro.

Con horno a 140°C el centro del óxido llega a 175°C. Se procede por lo tanto, luego de varios tanteos, a aumentar la temperatura del horno de a 20-40°C cada 15 minutos a partir de 90°C pues esta forma no hay sobrecalentamiento apreciable en el interior de masa y el producto será más homogéneo.

Se realizaron varias pruebas para obtención de U308 estequiométrico con los siguientes resultados:

A 800°C basta con 15 minutos para tener el peso máximo pero se observa una disminución del mismo teniéndolo una hora a esa temperatura.

Esto está de acuerdo con el análisis termogravimétrico que indica entre 500 y 600°C el rango de temperatura a la que se obtiene el mayor peso (3) (4). En consecuencia se procederá a oxidar el polvo al aire, a 600°C durante 1 hora para obtener U308.

Obtención de polvos con valor de O/U dado

Para polvos con oxígeno entre U02,00 y U02,13 (polvo de fábrica) se procede a reducir en H₂ y dejar luego oxidar al aire hasta el peso que corresponde al O/U deseado.

Para los polvos con contenido de oxígeno mayor se procede a oxidarlos como se explicó anteriormente. Para aumentar la homogeneidad de la muestra oxidada se probaron tratamientos térmicos en tubo cerrado a la llama a presión ambiente. Como se comprobó que las ampollas sufrían inchamiento y algunas explotaron se cerraron al vacío de bomba mecánica (0,5mm Hg). Hubo igualmente explosión e inchamiento para muestras llevadas a 400°C cuando la cantidad de muestra era superior a los 5 gr.

Esto hace suponer que el aumento de presión se debe a los gases desorbidos por el polvo durante el calentamiento, cosa bien visible cuando se desgasa el óxido en el aparato de adsorción de gases que se tratará más adelante.

Usando ampollas reforzadas para 200°C y de vidrio vycor para 400--600°C se pudieron obtener muestras recocidas. Para probar homogeneidad se carga una ampolla con polvo reducido, color naranja y con oxidado, color marrón oscuro. Recocido a 400°C no se encuentra al cabo de 48 hs. que los polvos se hayan homogeneizado.

Se mezcla un poco por agitación y se vuelve a colocar en horno otras 48 hs. No se nota homogeneización visible, ya que se siguen diferenciando perfectamente los dos colores de óxido contrariamente a lo que indica Perio (21), de que son suficientes 48 hs. para la homogeneización. Por lo tanto se deja de usar el recocido en ampolla cerrada como proceso de homogeneización.

Determinado el valor de O/U luego del recocido por oxidación de 2 gr. del polvo a U308 no se observó variación en el contenido de oxígeno.

Oxidación ambiental

Como se ha citado anteriormente el UO₂ estequiométrico no es estable ante la oxidación al aire a temperatura ambiente. La oxidación es mayor cuanto mayor es la actividad superficial del polvo y menor la granulometría.

Tomamos para los ensayos con polvo nacional las mallas -100 -200, -250 - 325 y -325.

Como ya se ha visto por los ensayos de toma de humedad que el óxido toma agua rápidamente, las pesadas se harán en atmósfera seca, luego de sacar cada crisol del desecador con P2O₅ donde se guardan constantemente. Se logra una balanza con tales condiciones (cada la imposibilidad de colocarla en un Dry Box) encerrando una balanza Sartorius Selecta, de pesada rápida, a la décima de mgr, en una bolsa de polietileno con Cl₂Ca en todo el fondo y recipientes con SO₄H₂ en el recinto de pesada. En este ambiente se comprueba una toma de humedad despreciable (0,0001 gr.) durante el tiempo que duran las pesadas.

Los polvos UO₂,00 fueron obtenidos por reducción en horno a 900°C como se indicó anteriormente.

De las fig. 4, 5 y 6 se deduce lo siguiente:

Mientras el -325 conserva un contenido de oxígeno superior a tiempos iguales que el -250-325 se observa que no sucede lo mismo entre el -100-200 y -250-325.

Las curvas muestran la influencia de la granulometría en la velocidad de oxidación: Mientras que al cabo de unos 25 días el polvo malla -100-200 conserva una velocidad de oxidación más o menos constante, el malla -325 la ha disminuido muchísimo. Estos resultados se usarán para obtener polvos con contenido de oxígeno comprendido entre 2,00 y 2,13 (polvo de fábrica). El oxígeno penetra por difusión en la red de óxido (12) (3) (10) y es de esperar esta diferencia entre el tamaño de polvo y velocidad de oxidación dado que debe atravesar espesores mayores para mayor tamaño de partícula. Por otra parte, el efecto de quimiadsorción debe ser mayor para polvos más finos con mayor área específica, lo que da un rápido aumento inicial de peso ya que el polvo al ser sacado de la atmósfera de H₂ donde fué reducido probablemente sólo tenga H₂ en su superficie.

Vaughan (5) ha señalado que la oxidación por oxígeno seco es menor que con atmosférico. Las experiencias de oxidación al ambiente no muestran un aumento en contenido de oxígeno mayor que sin presencia de agua en los primeros tiempos si se tiene la precaución de descontar el aumento de peso por toma de humedad. De los gráficos de la fig. 7 se deduce que si restamos los valores de toma de humedad de los de toma de humedad y oxidación, quedará sólo oxidación (siempre que el UO₂,00 tome humedad lo mismo que el no estequiométrico); calculando el O/U en base a este último aumento de peso, varía de 2,020 a 2,025 en los primeros 15 minutos siendo del mismo orden para la oxidación en aire seco. Sin embargo, las curvas de análisis térmico muestran la influencia de la humedad, como se verá después. El U₃O₈ aparece con una higroscopicidad mucho menor que el UO₂ como lo muestra la fig. 2.

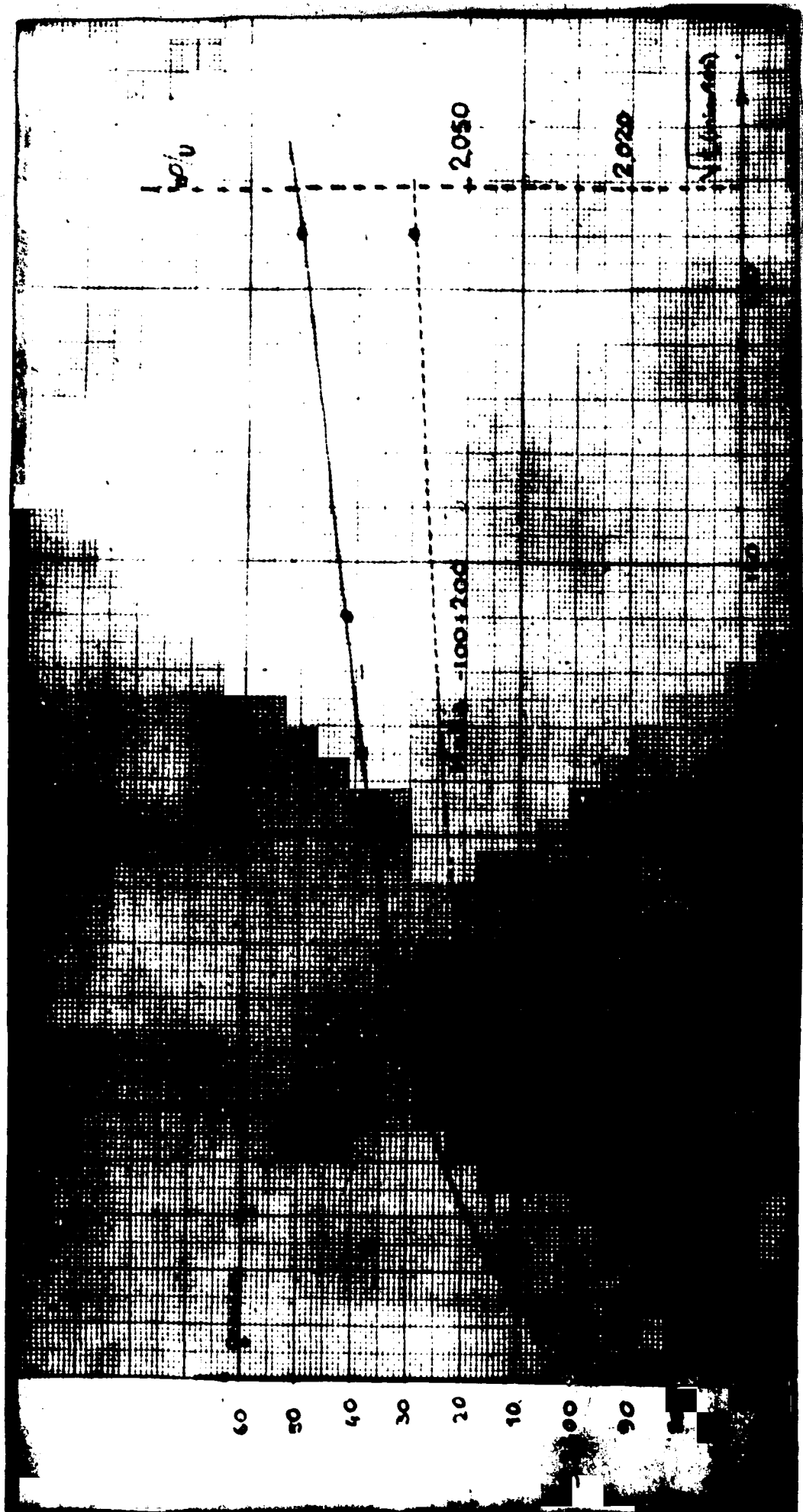


Fig 4

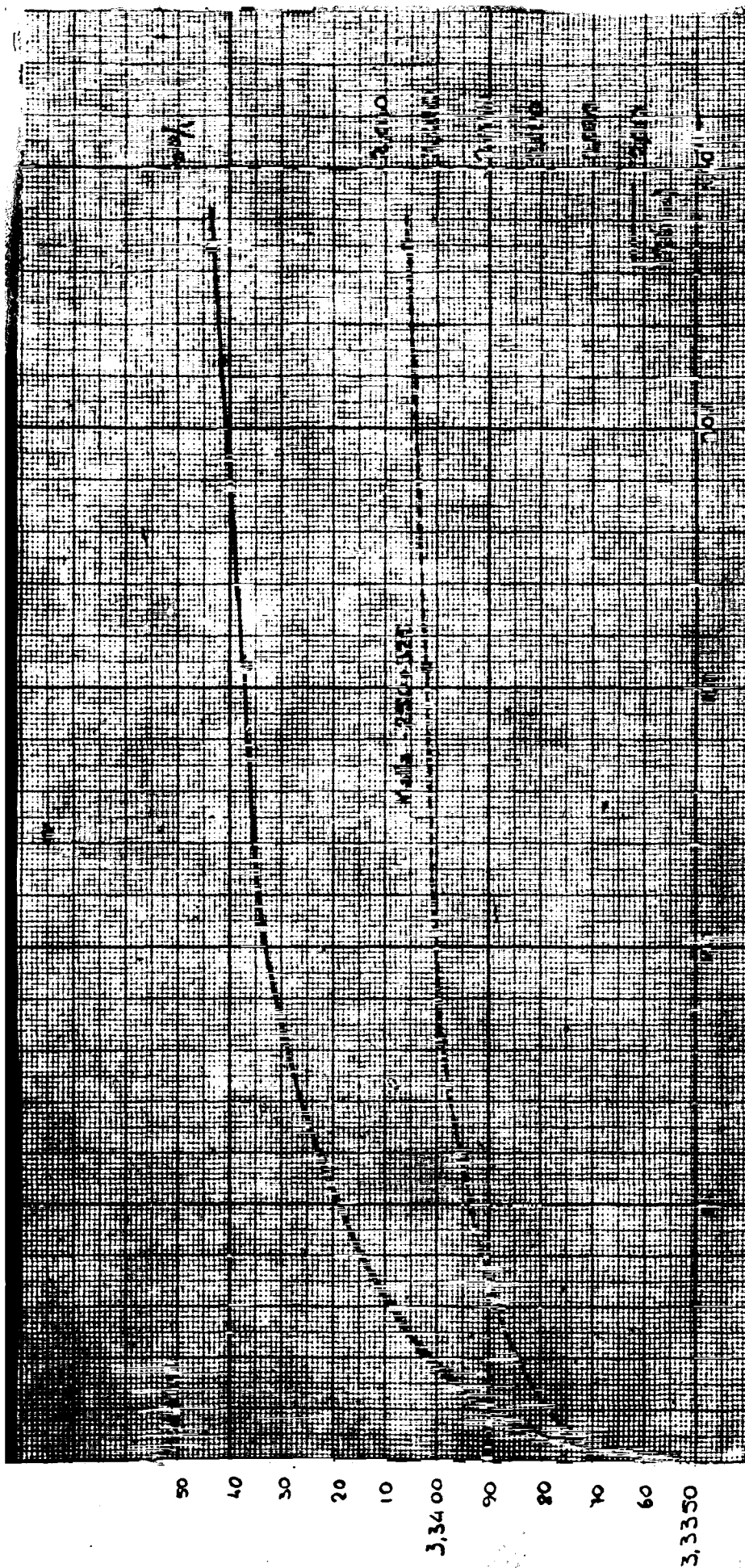


Fig 5

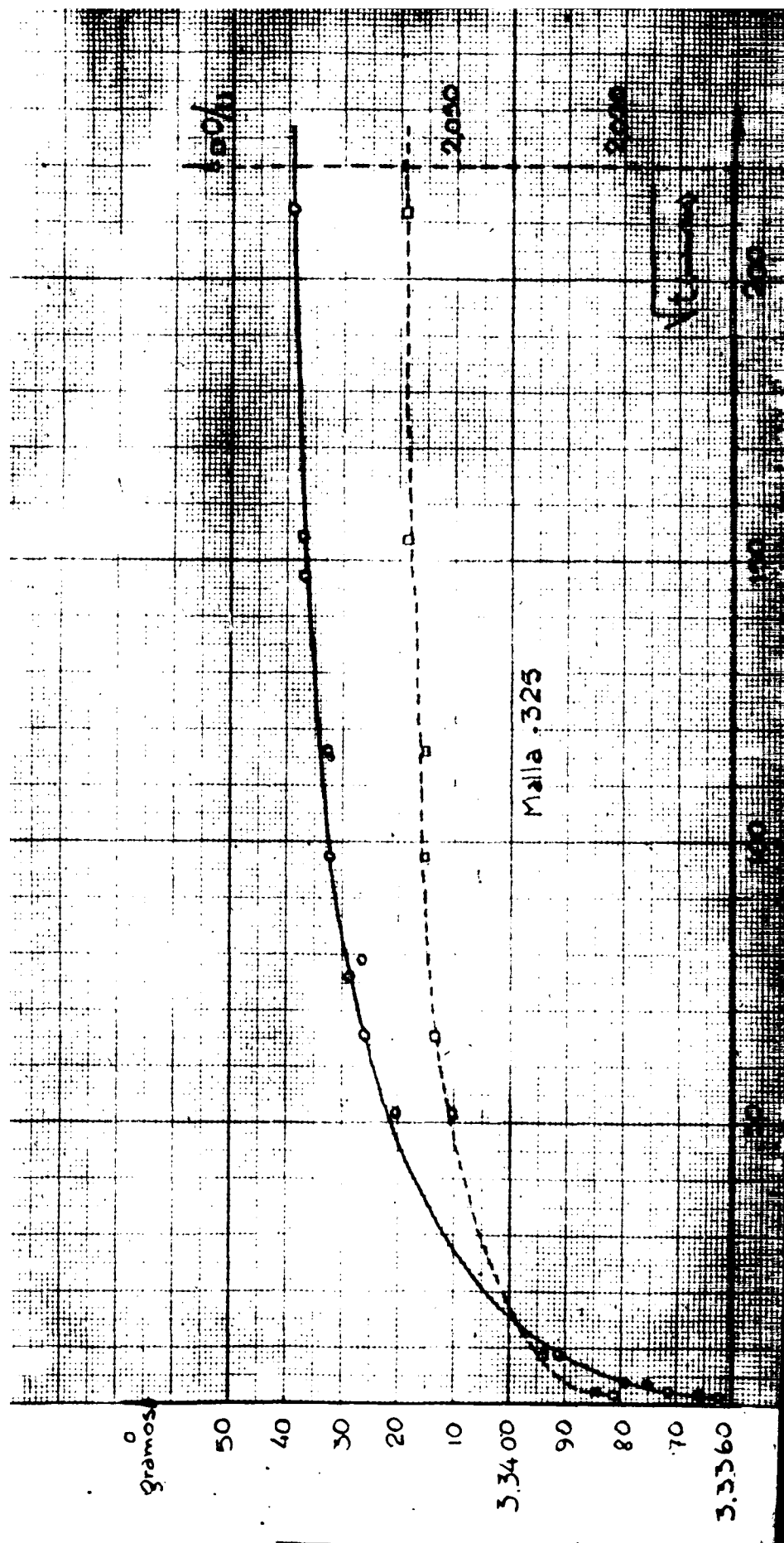


Fig 6

Análisis térmico diferencial

Se ha construido un equipo para análisis térmico diferencial (ATD) con registro automático de temperatura. Luego de algunos ensayos con cuerpo de comparación metálico, se eligió un refractario y doble juego de termocuplas de Ni-NiCr en serie para aumentar la sensibilidad fig. 8-9.

La termocupla para medición de la temperatura de reacción se eligió Pt-PtRh (Degussa) para que las indicaciones entren dentro de la escala del registrador, un Speedomax de 10mV, X-Y. Los puntos fríos de las termocuplas a 0°C en hielo.

Los ATD se realizaron por comparación con Al₂O₃ previamente calcinada. Se hizo primeramente un ensayo en blanco, alúmina vs. alúmina, para probar la homogeneidad térmica del cuerpo comparador a velocidad de calentamiento superior a la que se usara en las experiencias (fig.11). Se probaron con UO₂ vs. Al₂O₃ velocidades de 4-8-11 °C/min. A velocidades mayores del orden de 25°C/min., se obtienen resultados difíciles de interpretar si no se supone una falta de homogeneidad térmica en la masa reaccionante (fig.13): como el cuerpo comparador es un cilindro de Al₂O₃ refractario y los orificios para la muestra y Al₂O₃ son también cilíndricos, hay diferentes caminos a recorrer por el calor para llegar a calentar el óxido. Esto podría dar diferencias de temperaturas dentro de la masa del mismo lo que provocaría los picos dobles de la fig. 13.

Para eliminar este efecto se trabaja a menos velocidad (8°C/min. máxima velocidad del aparato programador usado) y se le da al cuerpo comparador forma de ocho, tendiendo a una simetría radial, con iguales espesores de refractario alrededor de la muestra.

Se coloca además una tapa refractaria del mismo material que el cuerpo para evitar el contacto directo del polvo con el aire sobrecalentado del horno. Este sobrecalentamiento del horno es de 90°C con respecto a la temperatura del cuerpo para 8°C/min. y se en-

contró que hay que mantenerlo desde el comienzo de la experiencia para que el calentamiento del cuerpo tenga linealidades como la de la fig. 10. De lo contrario se obtiene curva de calentamiento como la de fig. 11.

Se logra este sobrecalentamiento alimentando un horno rápido con un exceso de potencia y a tal efecto se construye uno vertical de bana inercia térmica con arrollamiento de Kanthal y zona de temperatura homogénea de unos 10cm de longitud, capaz de llegar en 15 minutos a unos 800°C.

El cuerpo comparador se sitúa en la zona de temperatura homogénea sobre un taco refractario donde apoya en tres puntos.

Para control del calentamiento se usó un programador marca Rustrat que proporciona con las precauciones antedichas, una linealidad apreciable en la fig. 10. El conjunto usado a saber: programador, horno, Registrador y termocuplas, se puede apreciar en la fig. 12.

Las experiencias que llevaron al sistema comparador definitivo pueden verse en las fig. 14, 15 y 16.

En la fig. 14 se disminuyó la velocidad a 5,5°C/min. y se colocó una tapa de amianto sobre el cuerpo cilíndrico. El primer pico presenta sólo un máximo y el segundo dos pero mucho más atenuado (en las flechas se invierte la polaridad de las termocuplas pues cambia el sentido del AT).

Basándose en la suposición de que el doble pico que subsiste se debe a falta de homogeneidad térmica se da al mismo cuerpo forma de ocho y se coloca una rejilla metálica inoxidable como tapa para evitar el efecto de la convección del Horno de que se habló antes. El resultado es que el doble pico tiende a desaparecer (fig. 15). Colocando sobre dicho cuerpo primero una tapa de Al₂O₃ del mismo material y luego la rejilla se obtiene el resultado de la fig. 16: el doble pico tiende a desaparecer.

Llevando a casi al doble la velocidad de calentamiento no

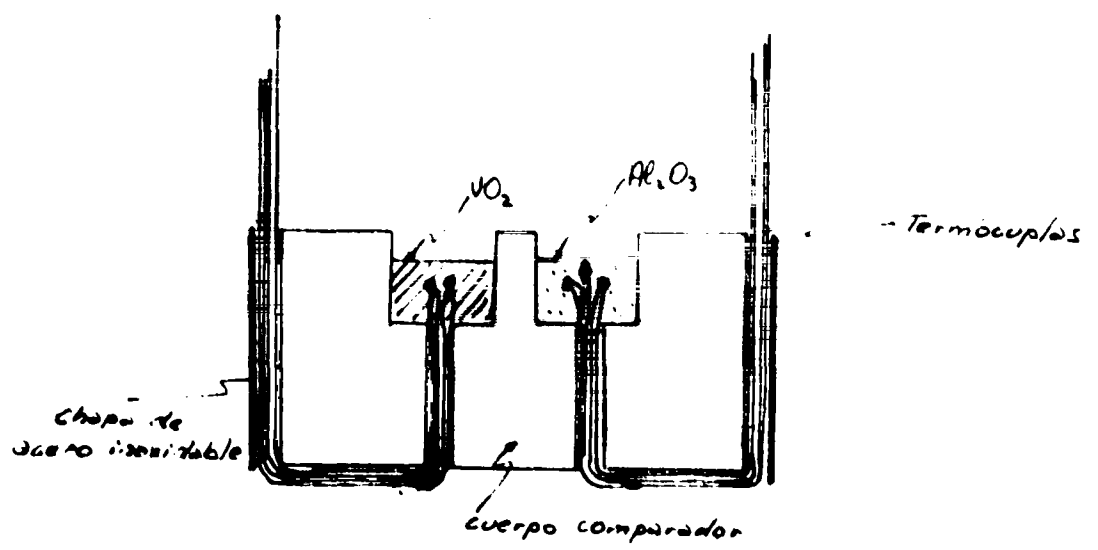


Fig. 8

Fig 8

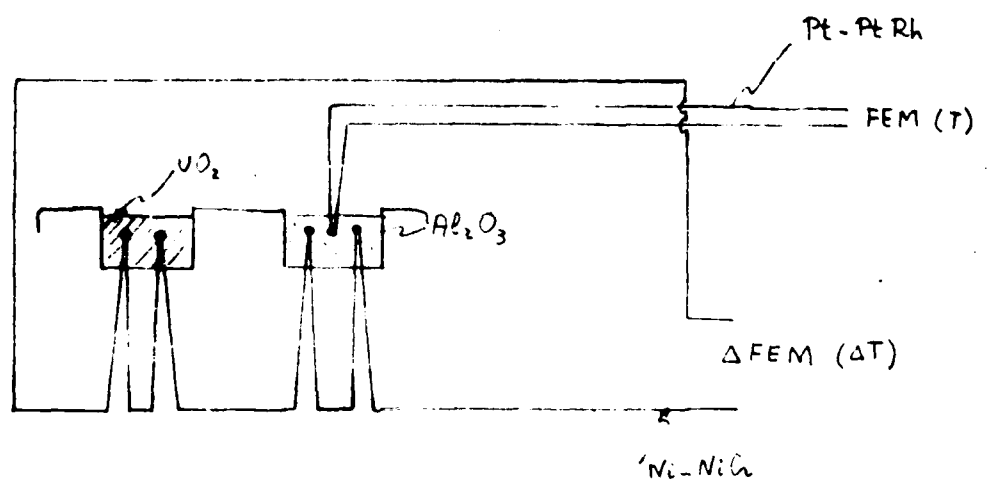


Fig. 9

Fig. 9

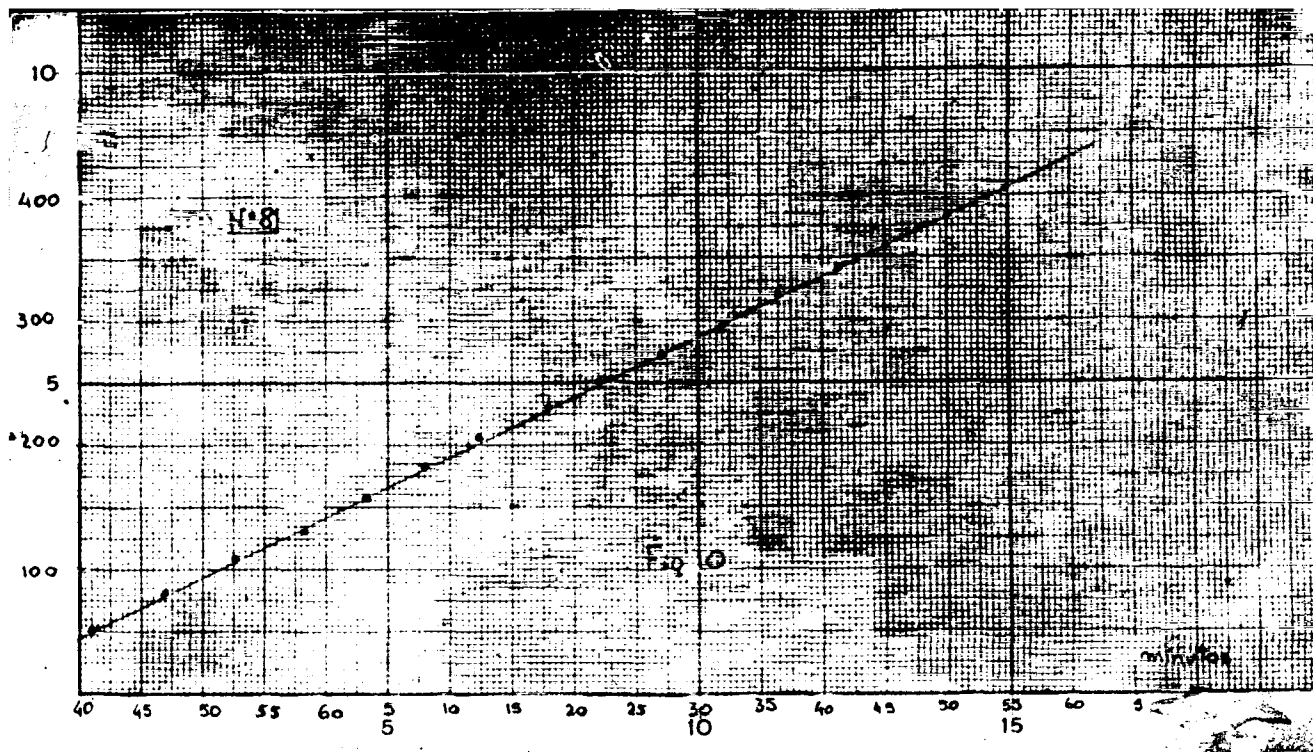


Fig. 10

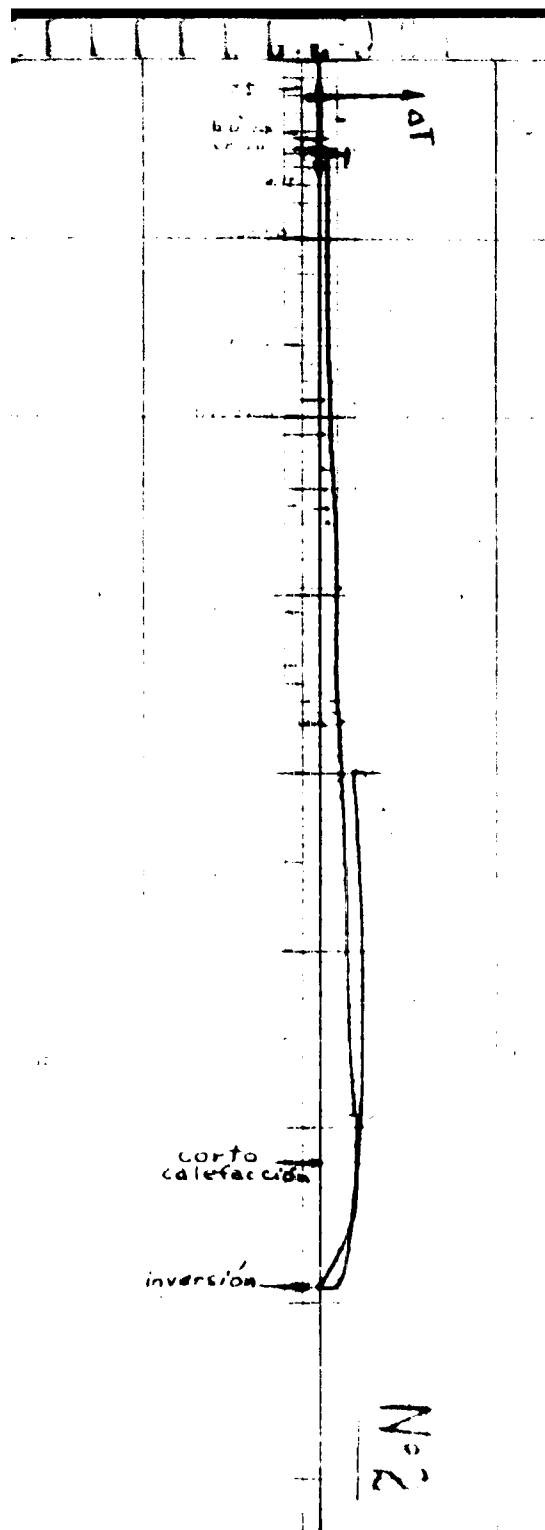


Fig 11

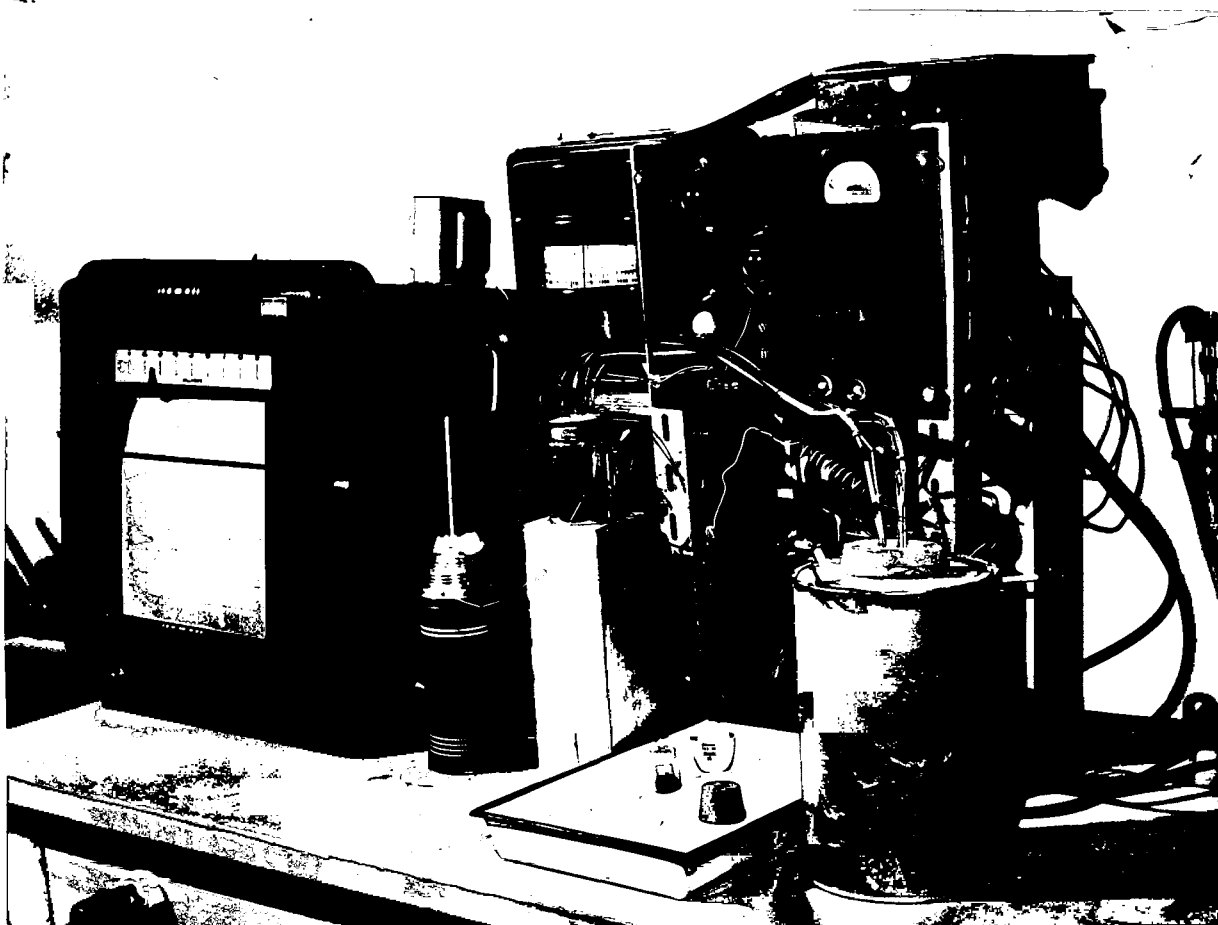


Fig. 12



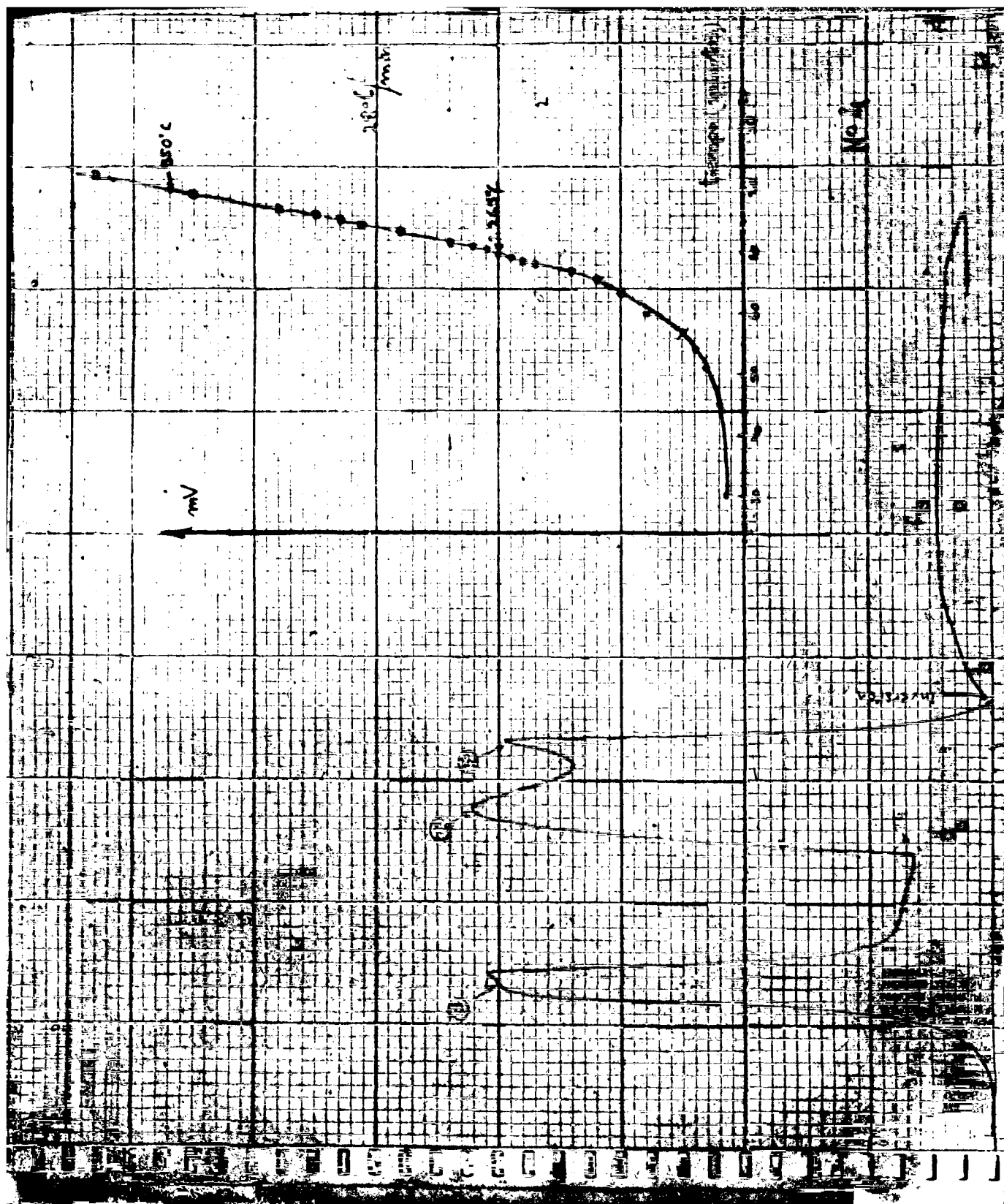


Fig. 13

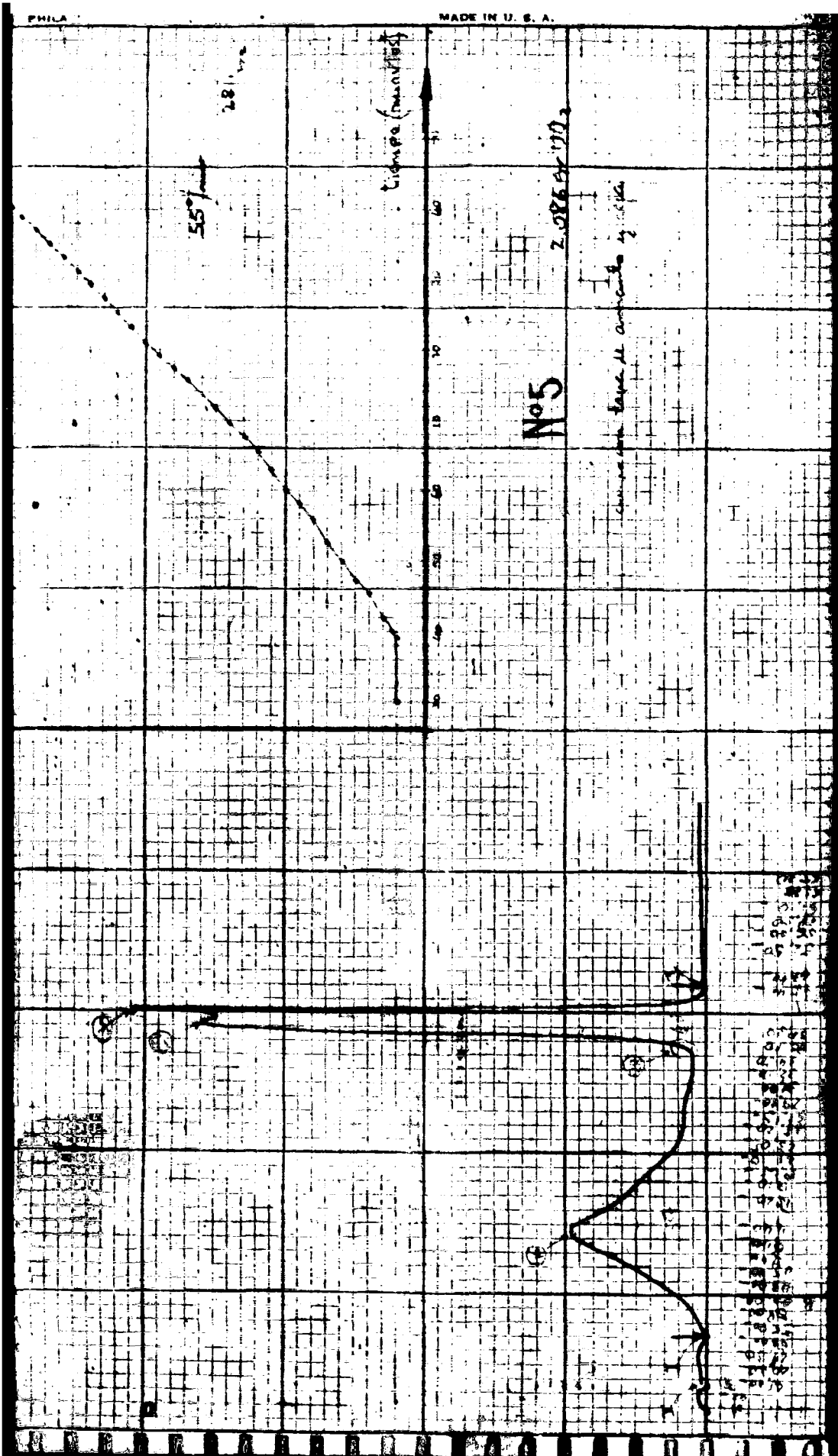
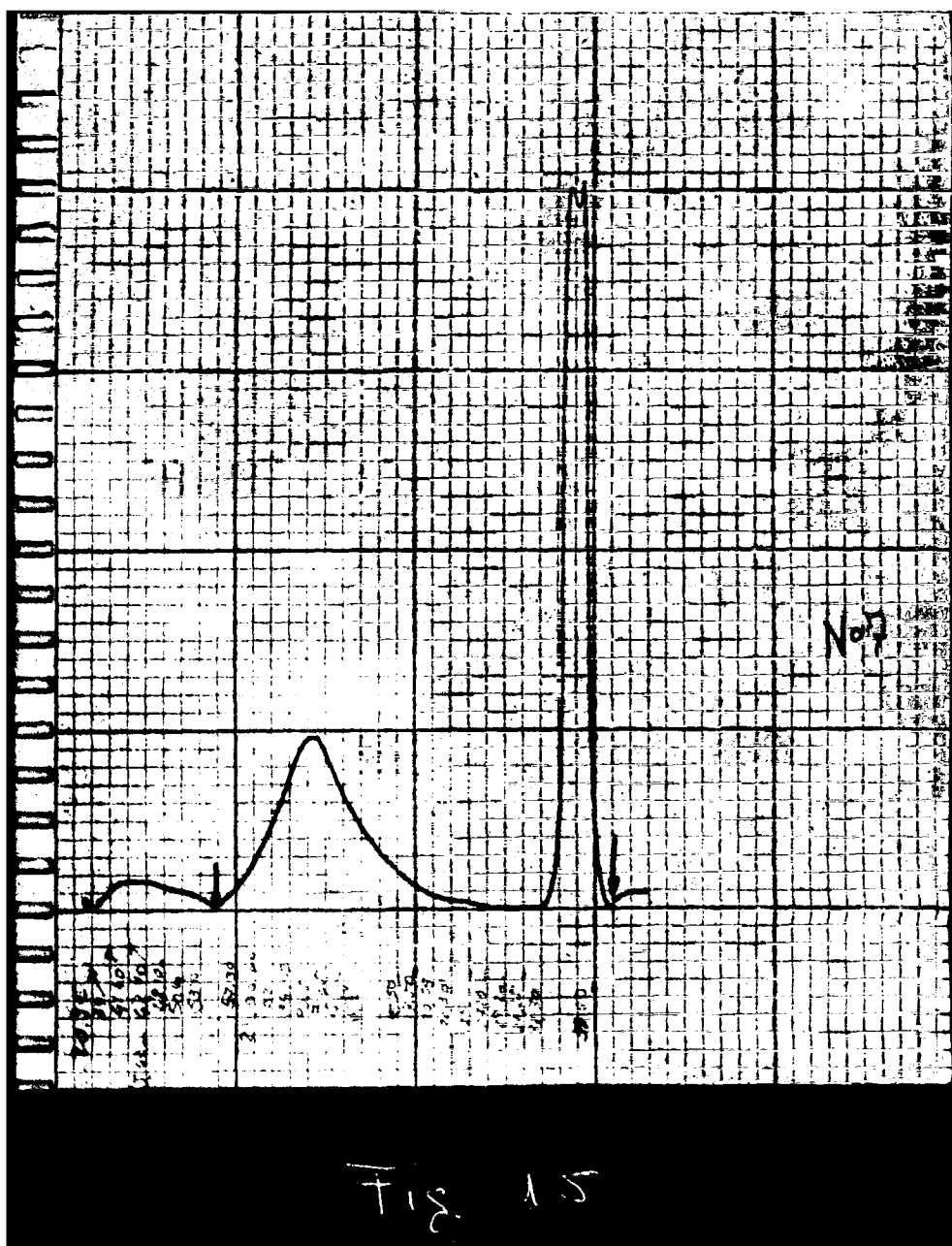
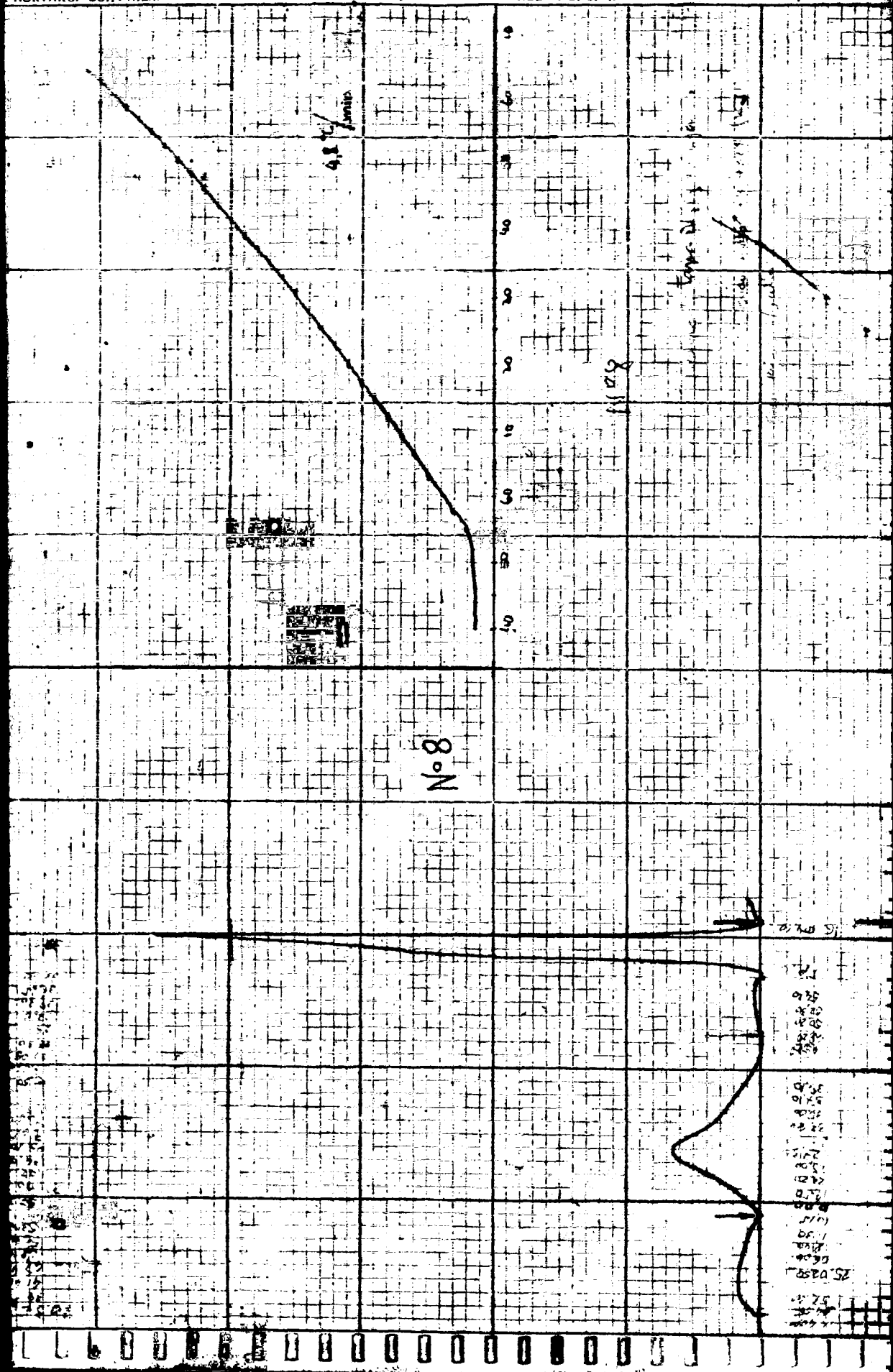


Fig. 14





se obtiene otra variación que la esperada es decir mayor tamaño en los picos lo que indica que el cuerpo está en condiciones para trabajo a esas velocidades.

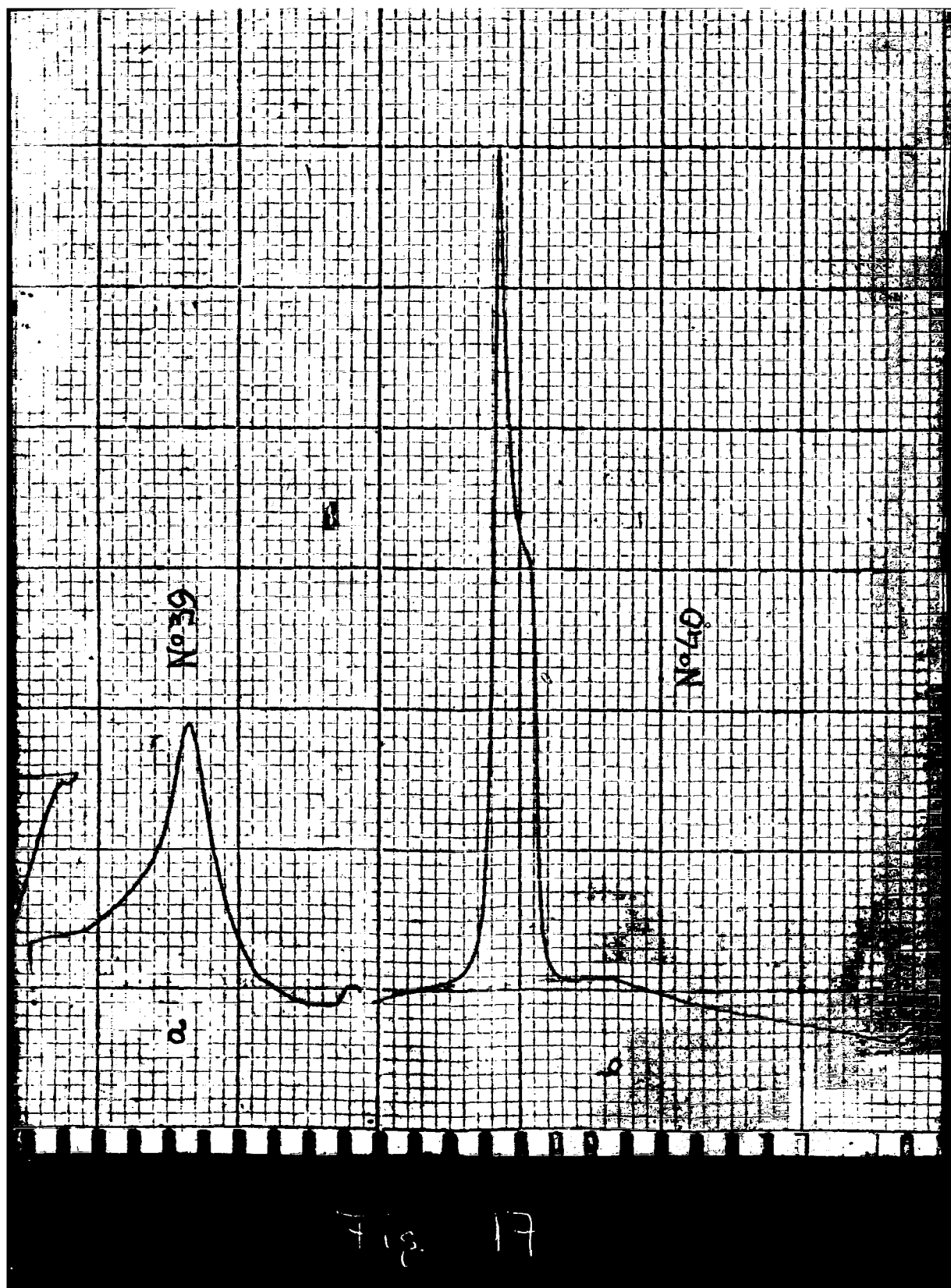
Para no invertir las termocuplas cuando varía de signo la señal se coloca en serie una señal positiva de algunas décimas de milivolt que se obtiene con otra termocupla de Ni-NiCr con punto frío en hielo y caliente en un termo con agua a temperatura ambiente. Para las experiencias definitivas se fija la temperatura del termo en $17,5^{\circ}\text{C}$ correspondientes a $0,7\text{mV}$.

Para obtener reproducibilidad es importante el grado de compactación del UO_2 dentro del orificio del cuerpo comparador. Para ello, luego de cargarlo en el cuerpo se lleva a un mismo nivel y se dan con cuerpo seis golpeitos sobre un tapón de goma.

La cantidad de substancia se fija arbitrariamente en $2,040\text{ gr.}$ pero teniendo en cuenta que queden las cabezas de las termocuplas aproximadamente a $2/3$ de la altura del UO_2 y que cuando el UO_2 pasa a U_3O_8 no sobrepase los límites del orificio donde se aloja.

El efecto de la velocidad de calentamiento puede verse en las figuras 19 y 27 para malla $-250+325$: disminuyen la altura y área de los dos picos a menor velocidad (4°C/min.) el primer pico casi a la mitad.

Para comprobar si las reacciones que suceden son totales e irreversibles y la posibilidad de determinar la composición al final de cada reacción se realiza la siguiente experiencia (Fig.17): Se hace ATD de UO_2 y se interrumpe luego del primer pico, se reanuda después desde el comienzo y se constata: a) el segundo pico no parece afectado; b) el primer pico ha sido eliminado; c) comparando la curva del ensayo suspendido (a) con la del ensayo (b) se ve que tienen a la temperatura a la que se suspendió la operación la misma altura, lo que mostraría que la oxidación no continuó más allá. Se realiza una experiencia similar con la reacción completa, es decir luego de pasar los dos picos (U_3O_8), con alálogos resultados (fig.4): no aparece ningún pico.



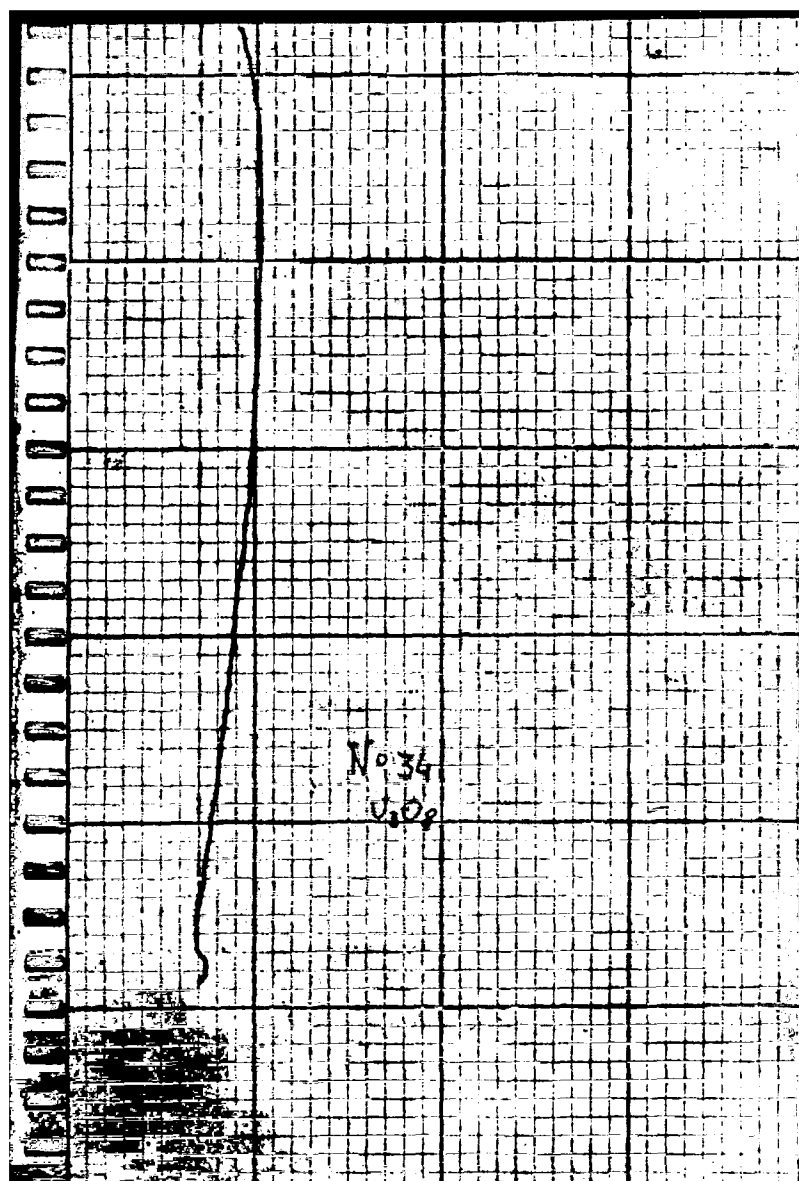


Fig. 18

Ensayo de reproducibilidad

Se repiten exactamente los parámetros que afectan a los picos a saber: velocidad de calentamiento, cantidad de substancia, contenido inicial de oxígeno del óxido, procedimiento de carga. Se obtiene el resultado de las fig. 21 y 22.

Probando con un horno similar al usado en todas las experiencias y repitiendo las demás condiciones se obtienen las fig. 23 y 24 es decir que conviene usar el mismo horno en todas las experiencias.

Se aprecia al comienzo de las curvas una zona de reacción endotérmica que corresponde a deshidratación. El polvo seco (fig. 25) no la da, como tampoco el U308 recién obtenido, fig. 18. En casi todos los casos la zona de deshidratación termina luego de los 115°C.

El primer pico corresponde a la reacción $UO_{2,x} \rightarrow UO_{2,3}$ controlada por un proceso de difusión de oxígeno en la red del UO_2 y el segundo al pasaje $UO_{2,3} \rightarrow U_3O_8$. La reproducibilidad está dentro del 2%.

Análisis de los picos

Como ya indica la bibliografía (13) (14) (18) los picos corresponden al primero a la reacción $UO_2 \rightarrow UO_{2,3}$ (cúbico a tetragonal) de difusión y el segundo a $UO_{2,3} \rightarrow U_3O_8$ de nucleación. La composición de los picos se ha intentado determinar procediendo a extraer una muestra de polvo lo más rápido posible y llevando a U_3O_8 para calcular el valor de O/U. Se encontró así para las experiencias de fig. 56 valores entre 2,38 y 2,40 para el óxido luego de pasado el primer pico.

Estos valores son concordantes con las experiencias de fig. 45 para ATD con $UO_{2,375}$ y fig. 17 con $UO_{2,40}$ en que el primer pico aparece y no el segundo.

Un pico intermedio detectado por Murray (13) pero no por Johnson (14) corresponde según el primero a la reacción: fase tetragonal $\rightarrow UO_2 + U_3O_8$. En nuestro caso estaría representado por el umbral del segundo pico. Si bien no hay seguridad de ello dado que las expe-

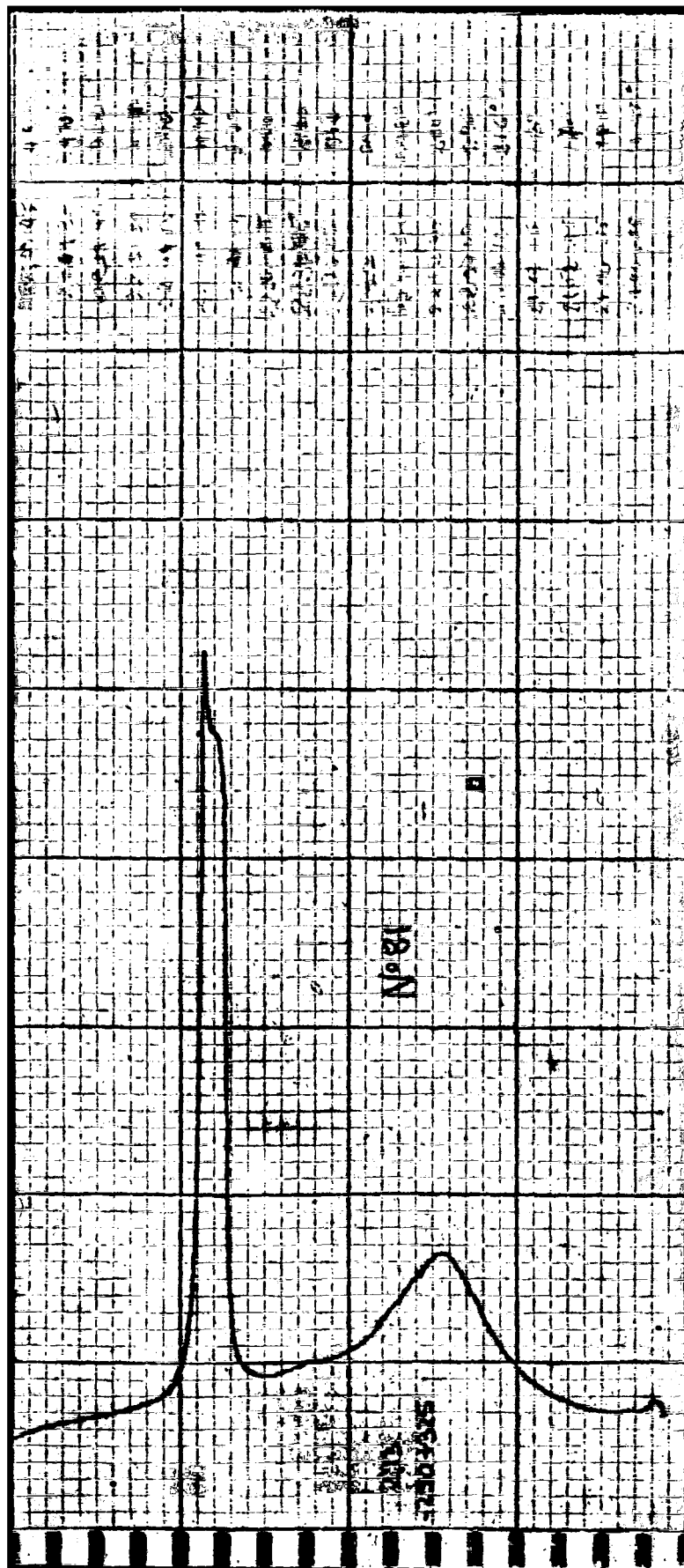


Fig 19

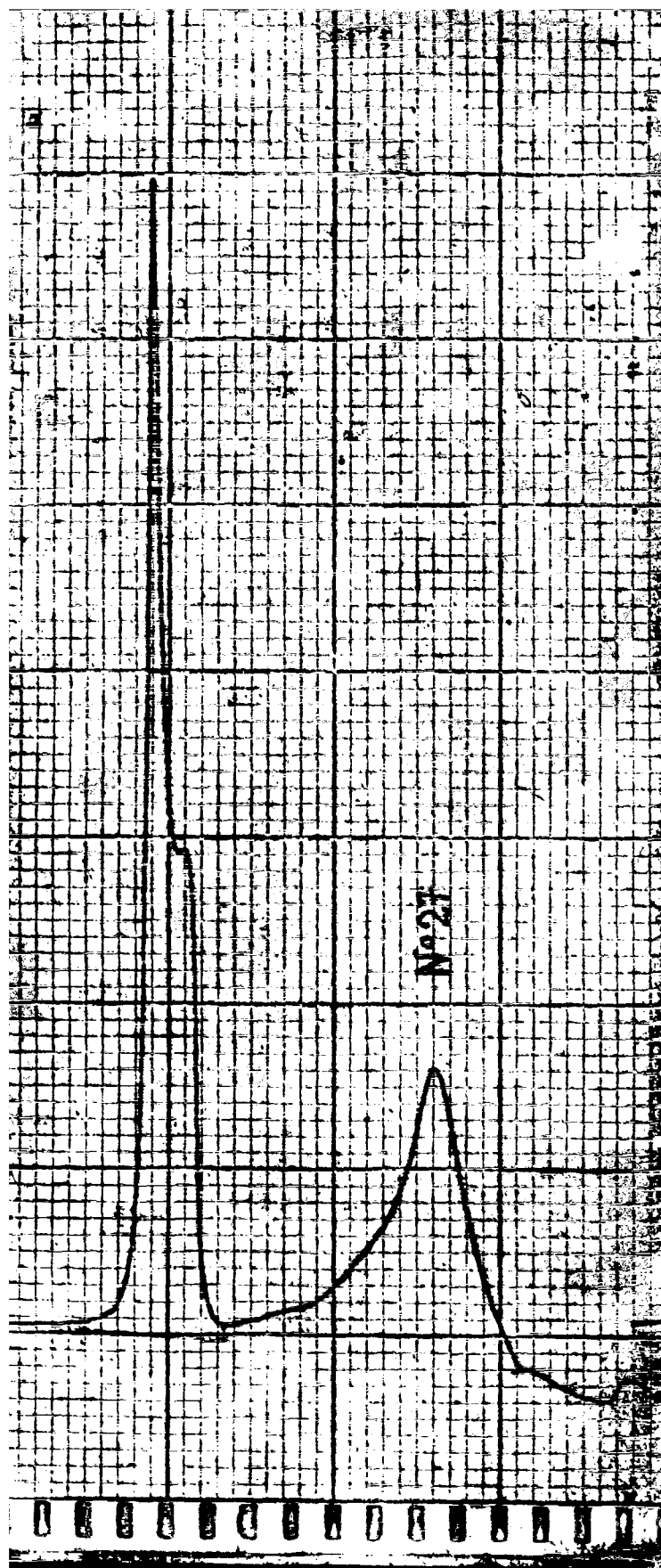
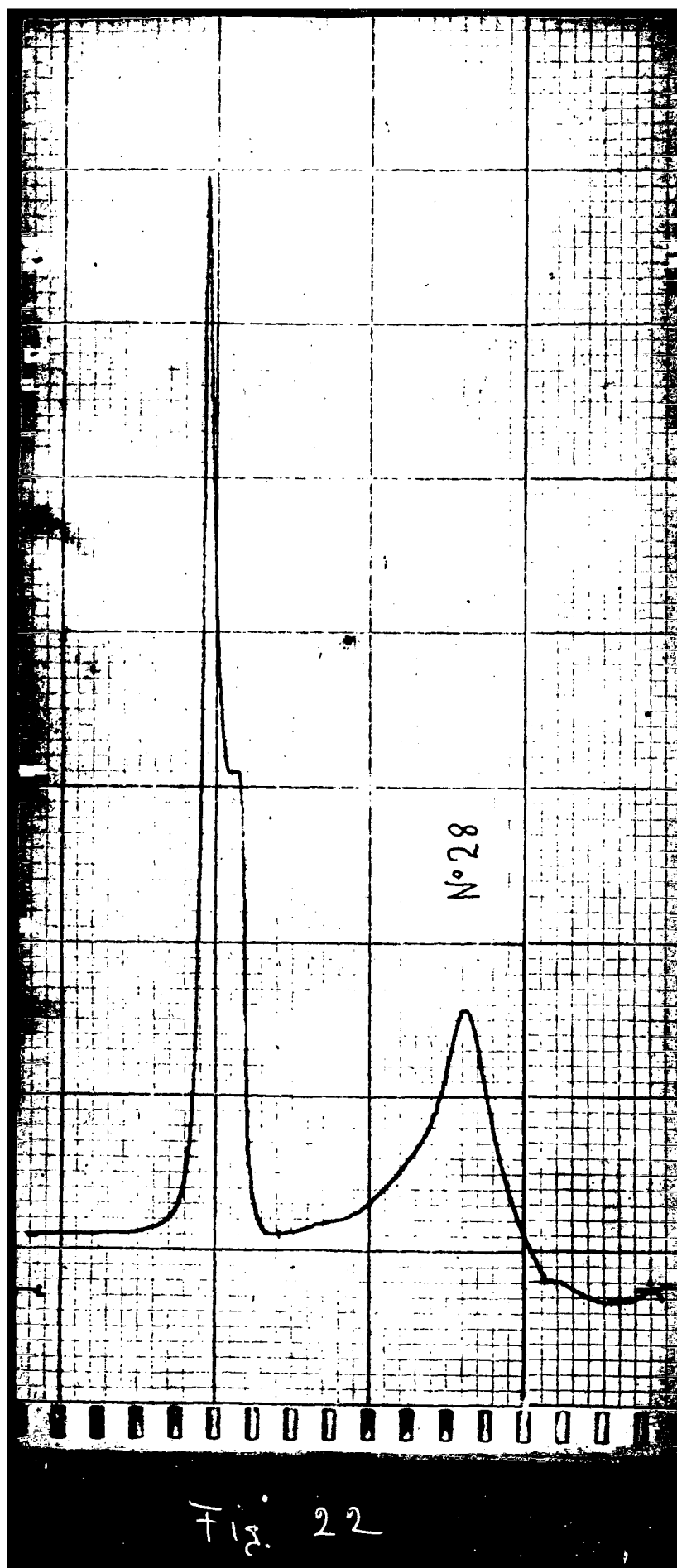


FIG 21



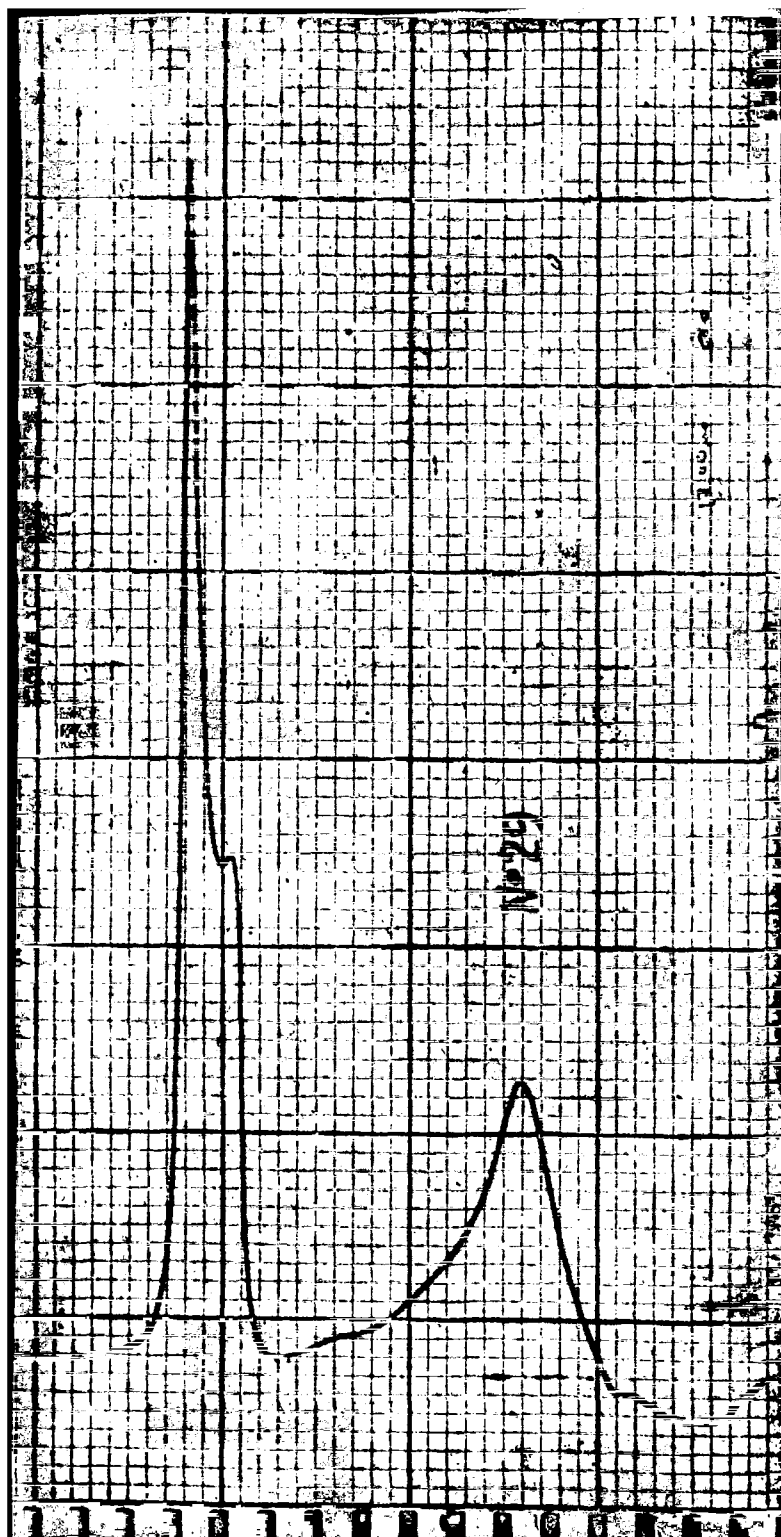


Fig 23

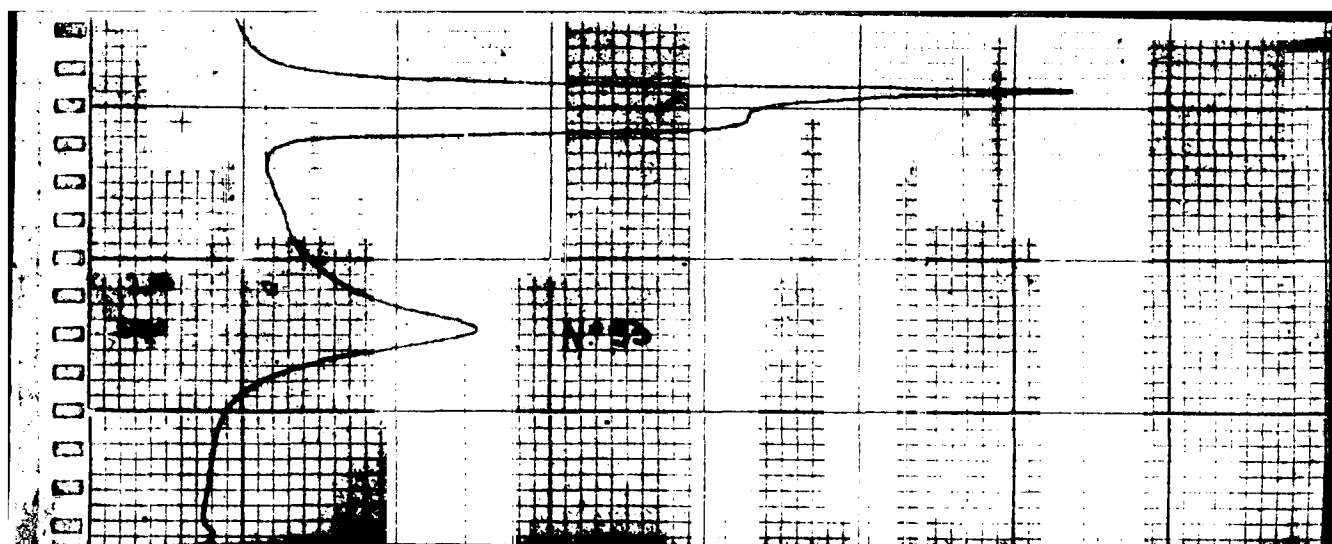


Fig. 25

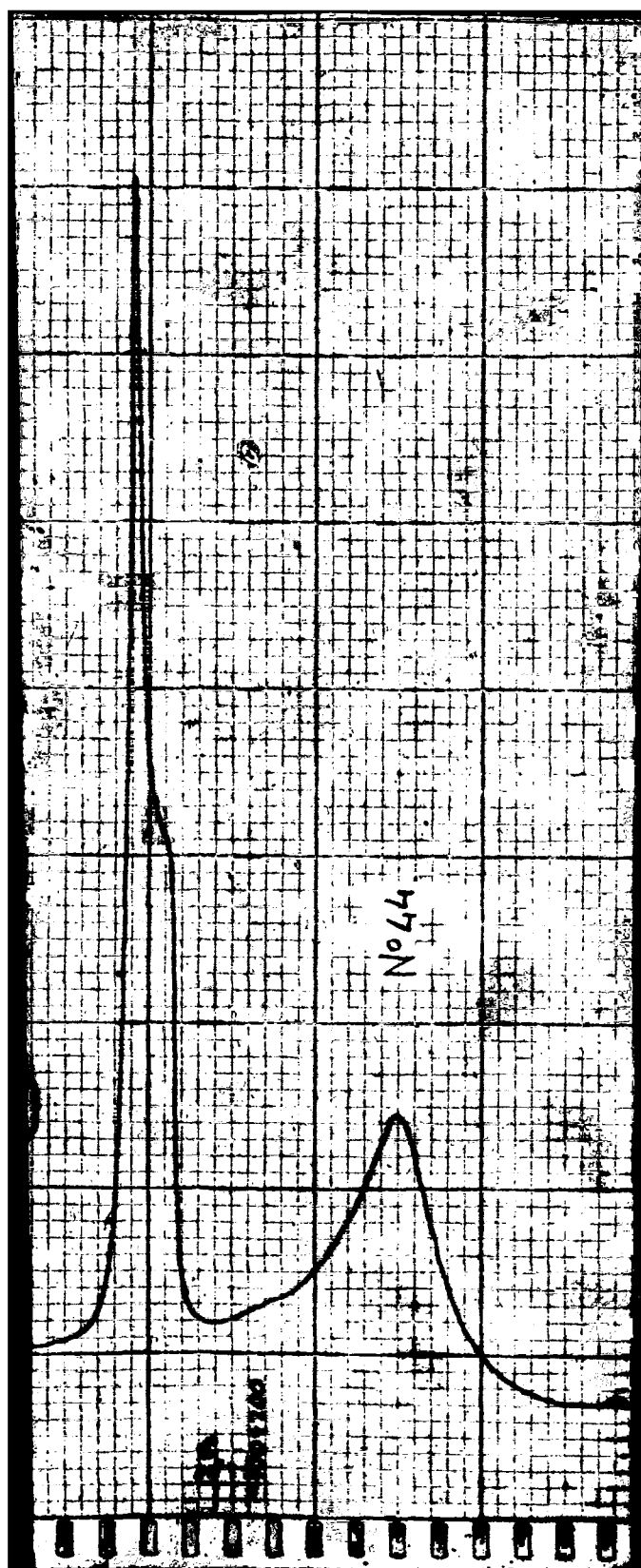


Fig 26

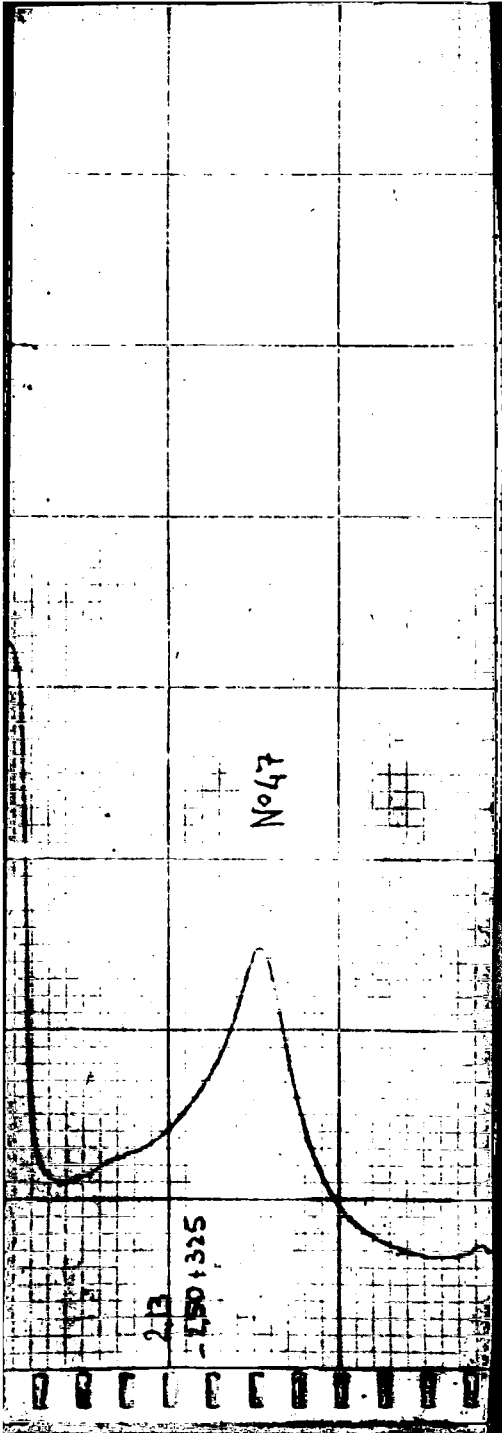
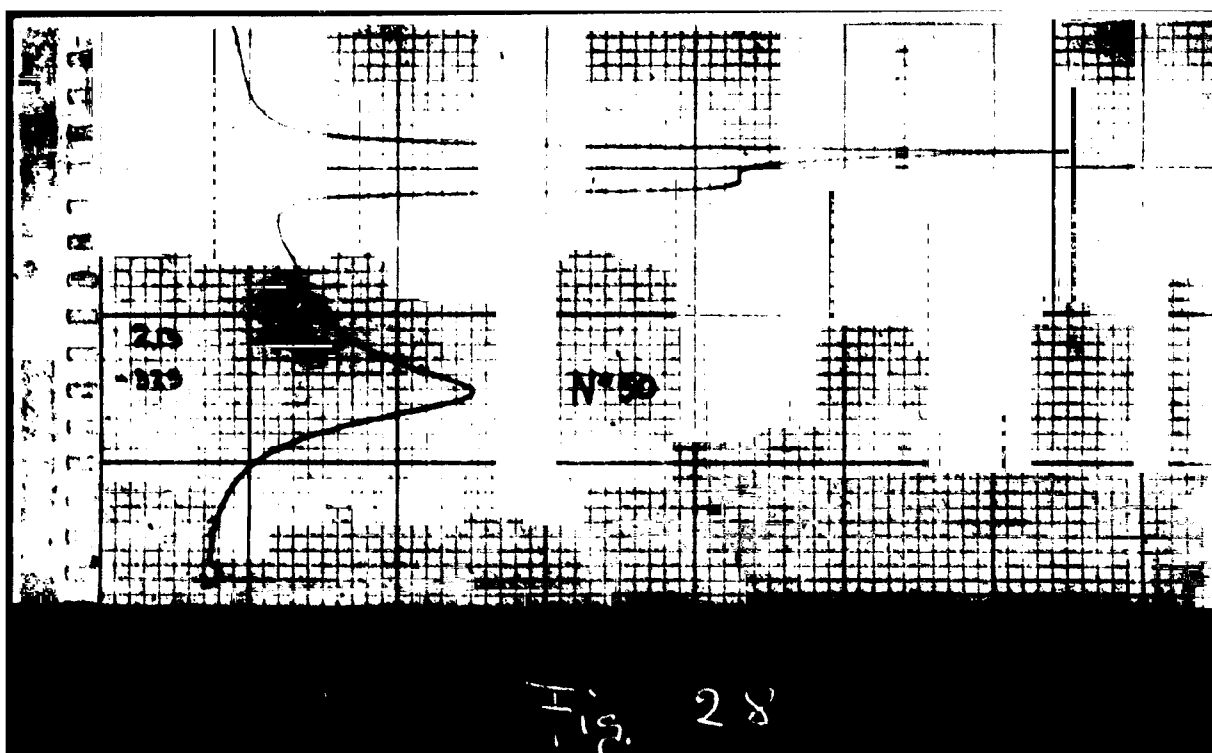


Fig 27



riencias comentadas anteriormente tendientes a homogeneizar la temperatura en la masa de óxido, hacen desaparecer, si bien no del todo, ese umbral; además, en los polvos que han sufrido algún tratamiento térmico ya sea por recocido (fig.29, 30, 31, 32) o por proceso de reducción en H₂ (fig.33, 34, 35, 36) el umbral se suaviza. Como estos tratamientos se realizan en el caso de las reducciones, en óxidos donde no existe la fase tetragonal (UO₂,00) no hay posibilidad de que ocurra la reacción tetragonal $\text{---UO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$ ya que son UO₂,00 y por lo tanto la variación debería ser a un cambio (quizá por variación de las condiciones de superficie) de la forma de oxidarse a U₃O₈ del UO₂,00.

Esto está de acuerdo con el hecho de que los polvos recocidos con cualquier contenido inicial de oxígeno dan el mismo tipo de inflexión en el segundo pico, como asimismo el sometido a proceso de oxidación reducción que se lleva a cabo a 600°C y 900°C respectivamente (fig. 38).

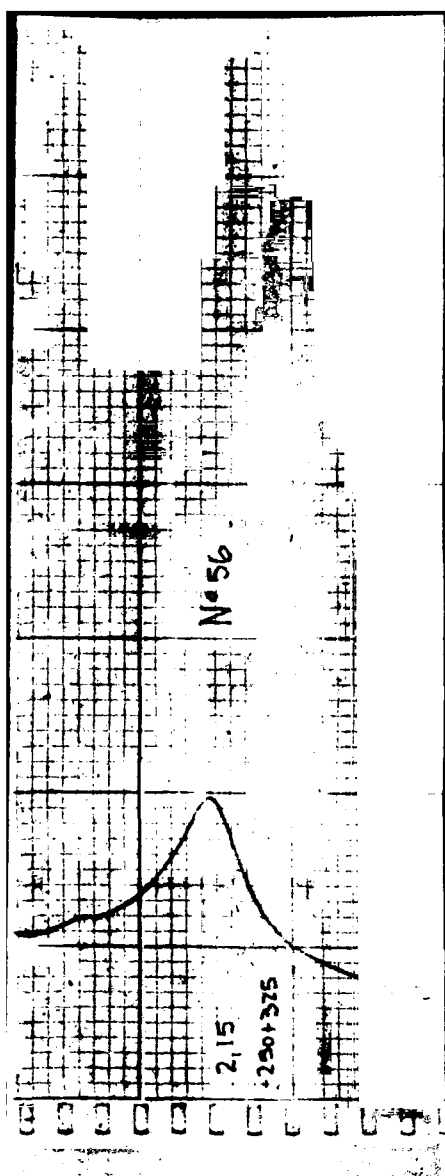
Se observa en cambio un umbral al finalizar el primer pico en polvos de todas las granulometrías, que subsiste a pesar de los tratamientos térmicos (fig.29, 30, 31, 32) y que cambia en los polvos reducidos en H₂, (fig.33, 34, 35, 36). Efecto similar ha sido detectado por Johnson (4) y su análisis termogravimétrico correspondiente no muestra variación, por lo tanto sería atribuible a una reacción exotérmica de cambio de las fases.

En todos los casos de polvo reducido se observa además marcada reacción exotérmica desde el comienzo del ATD, como corresponde a su gran avidez por el oxígeno ya mostrada en las curvas de oxidación ambiental. Polvos UO₂,06 fig.33, presentan ese efecto ya muy atenuado.

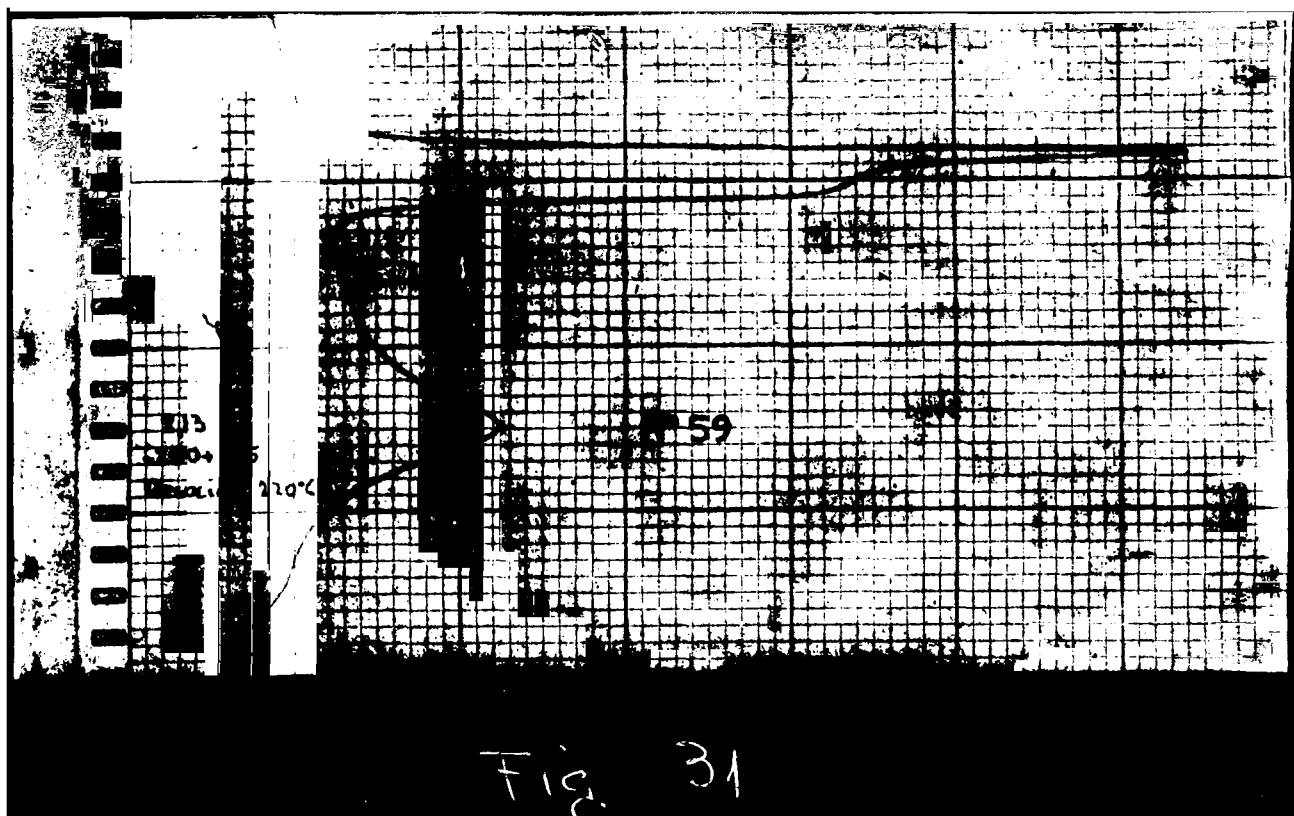
Granulometría

Tiene influencia en altura y forma de los picos. Se ensayan mallas -100+200 (fig.26), -250+325 (fig.27) y -325 (fig.28).

Mientras al pasar de malla -100+200 a -250+325 el segundo pico baja de 7,3mV a 5,8mV y el primero se mantiene casi sin modificar.



0.5 0.5



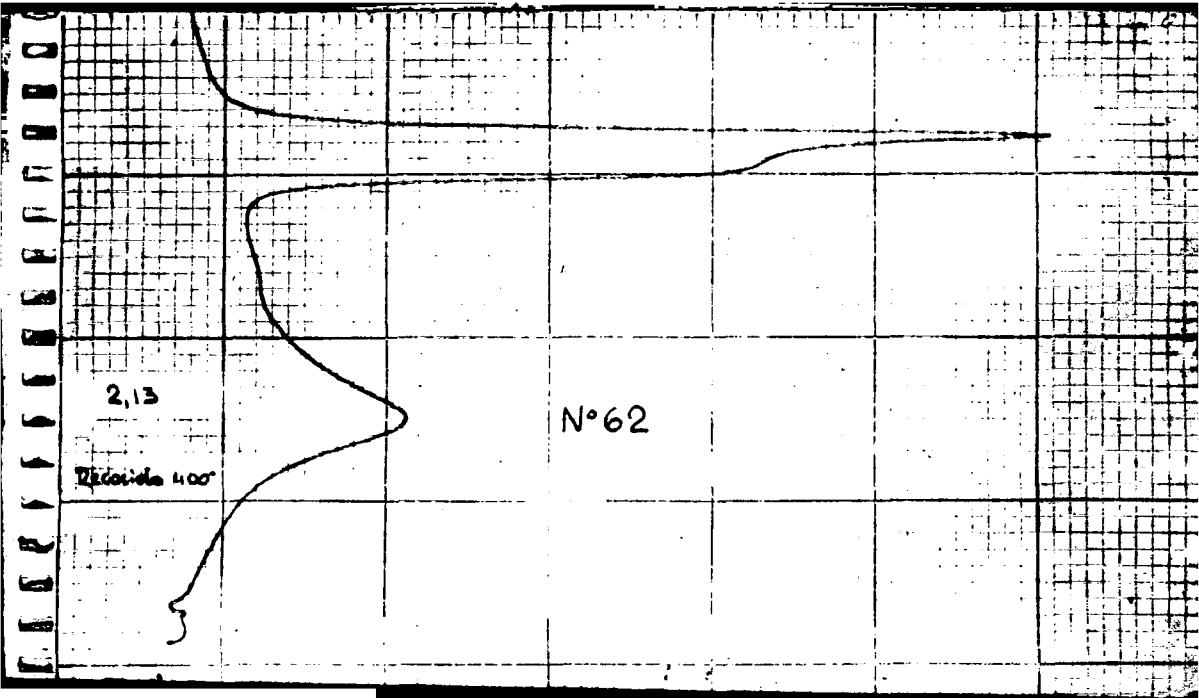


Fig 32

ción, al pasar de -250+325 a -325 no hay gran variación salvo en que la primera reacción parece comenzar antes, a unos 80°C contra 100°C del -250+325. Esto último estaría de acuerdo con el hecho de que el polvo más fino es más activo.

Se probó también malla -325. pero de un polvo molido durante el doble del tiempo, es decir que contiene más finos. El primer pico dió más fino y alto y el segundo un poco más bajo que en las mallas anteriores. El efecto de la granulometría sería entonces: A grano más fino, el primer pico se hace más alto, lo que indica una reacción más rápida como es lógico pues el polvo es más activo; el segundo pico da más bajo.

Humedad

El contenido de agua del óxido valorado en 0,13% en las determinaciones de humedad, se pone en evidencia dando una reacción endotérmica al comienzo, que cesa hacia los 115°C (fig.23, 21).

Con U02,13 malla -250+325 secado con P205 se hizo el ATD de fig.38. No presenta la primera zona endotérmica. Dejado al aire el cuerpo comparador de un día para otro, la alúmina calcinada usada como comparación también toma humedad del ambiente y cuando ésta es del orden del 93 a 96% la cantidad de agua tomada debe ser similar a la del óxido pues el ATD casi no presenta deshidratación, fig.27, o no presenta ninguna, fig. 39.

Se observa ausencia de humedad en los polvos oxidados por calentamiento al aire que se citan a continuación pues se han dejado a enfriar en desecador. Realizado ATD con polvo seco con P205 no se observó variación en la forma ni altura de los picos.

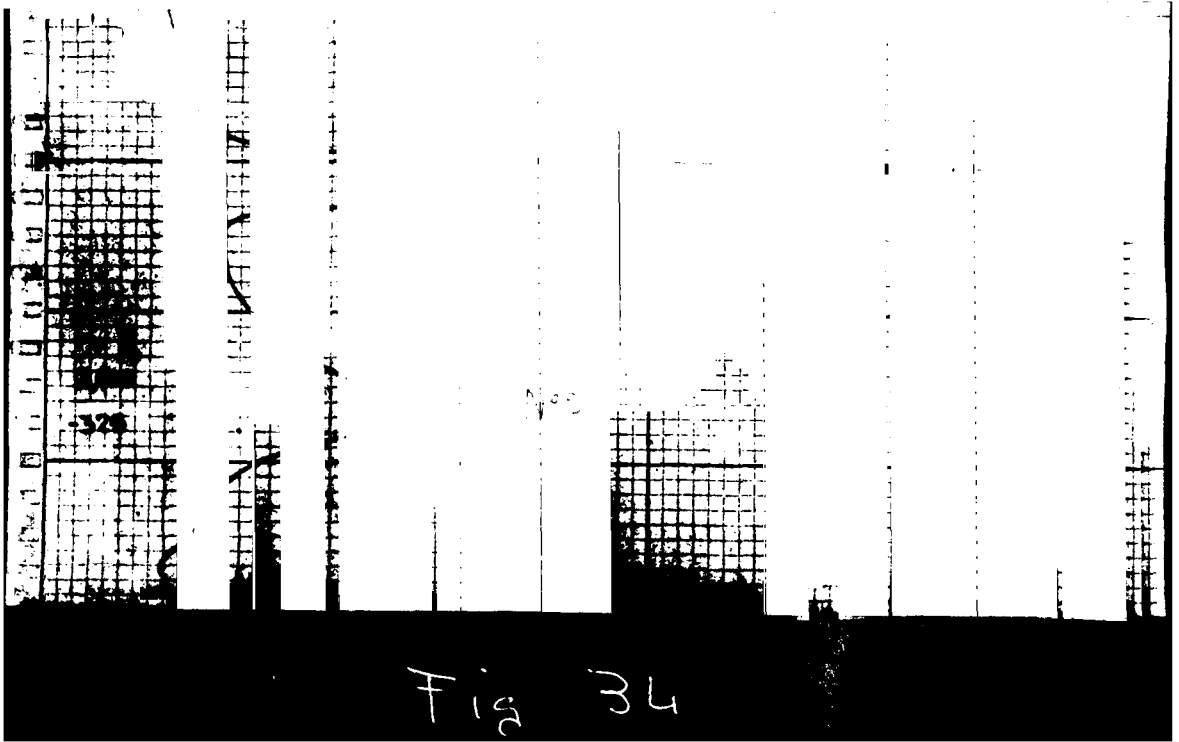
Influencia del contenido inicial de oxígeno

Se ensayan polvos con contenido variable de oxígeno, desde U02,00 (recién reducido) hasta U02,37.

El efecto en polvos malla -250+325 puede observarse en las figuras: fig.33-0/U 2,06; fig.35-0/U 2,02; fig.31-0/U 2,13 recogido



Fig. 33



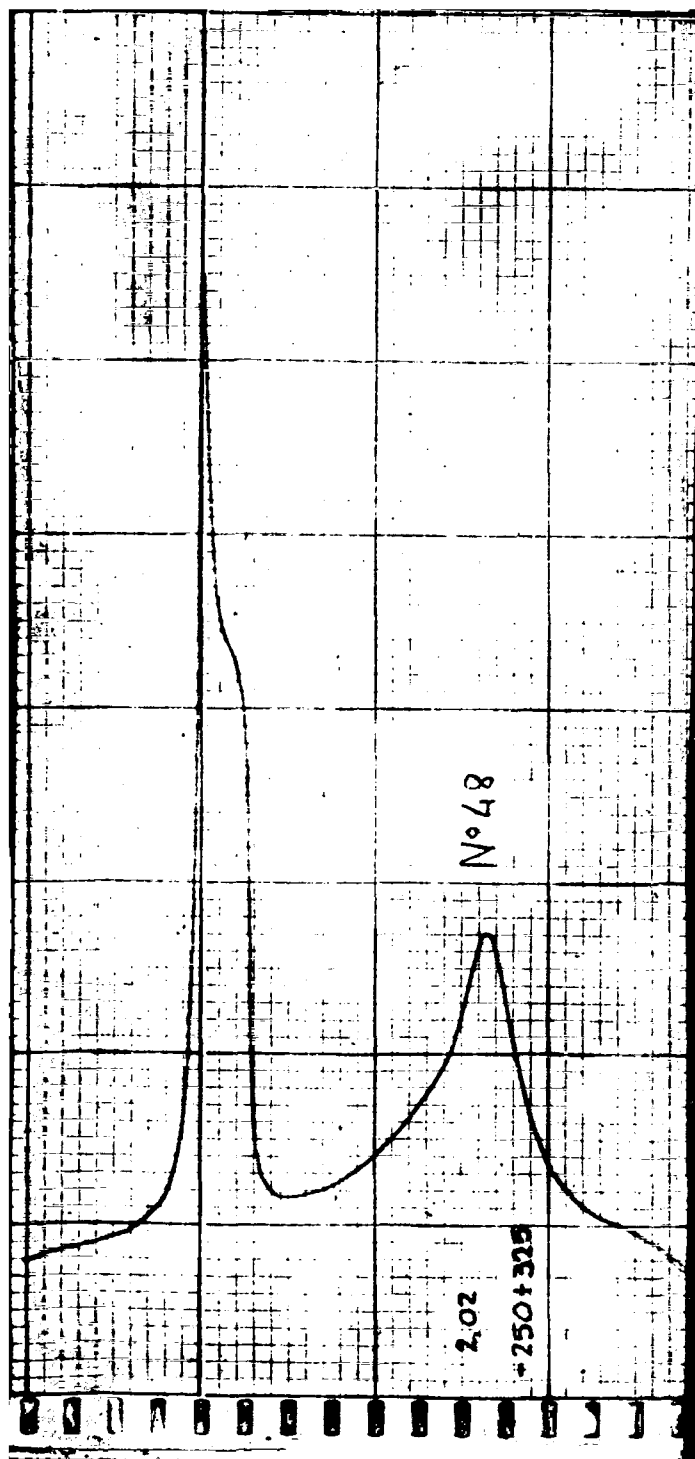
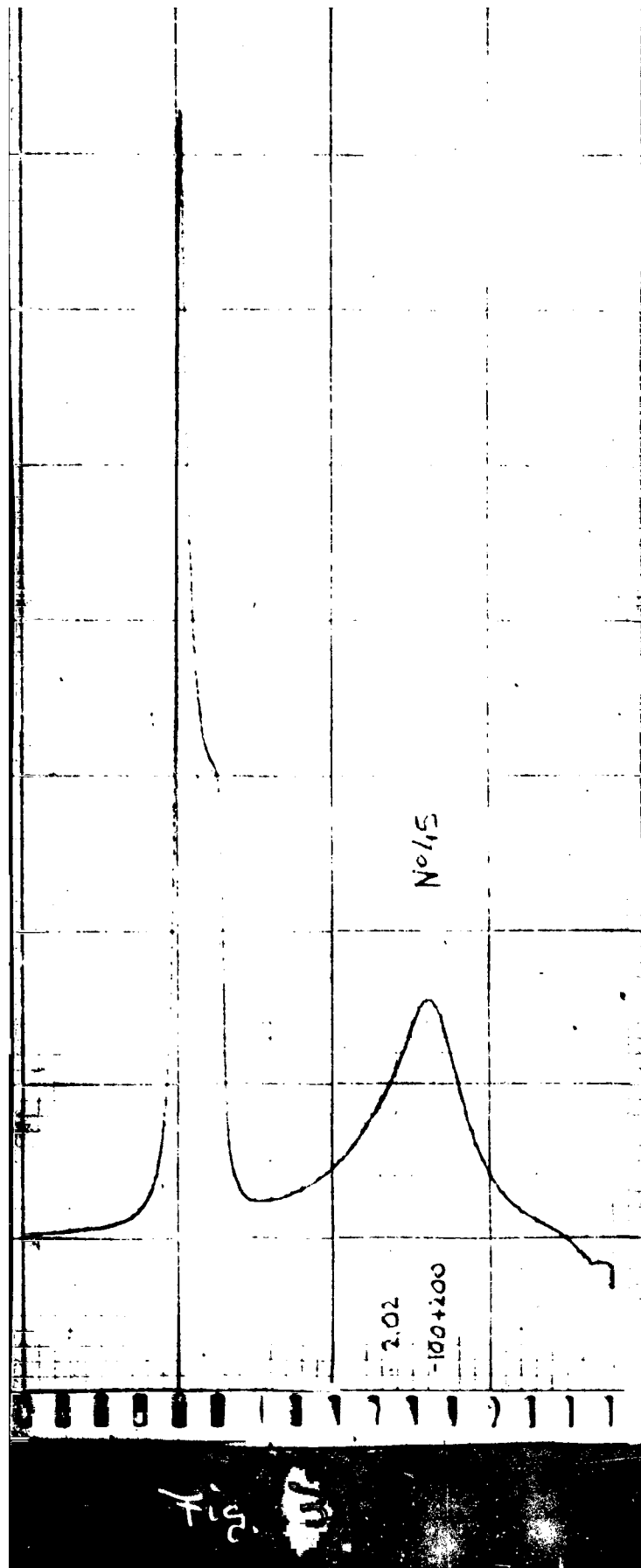
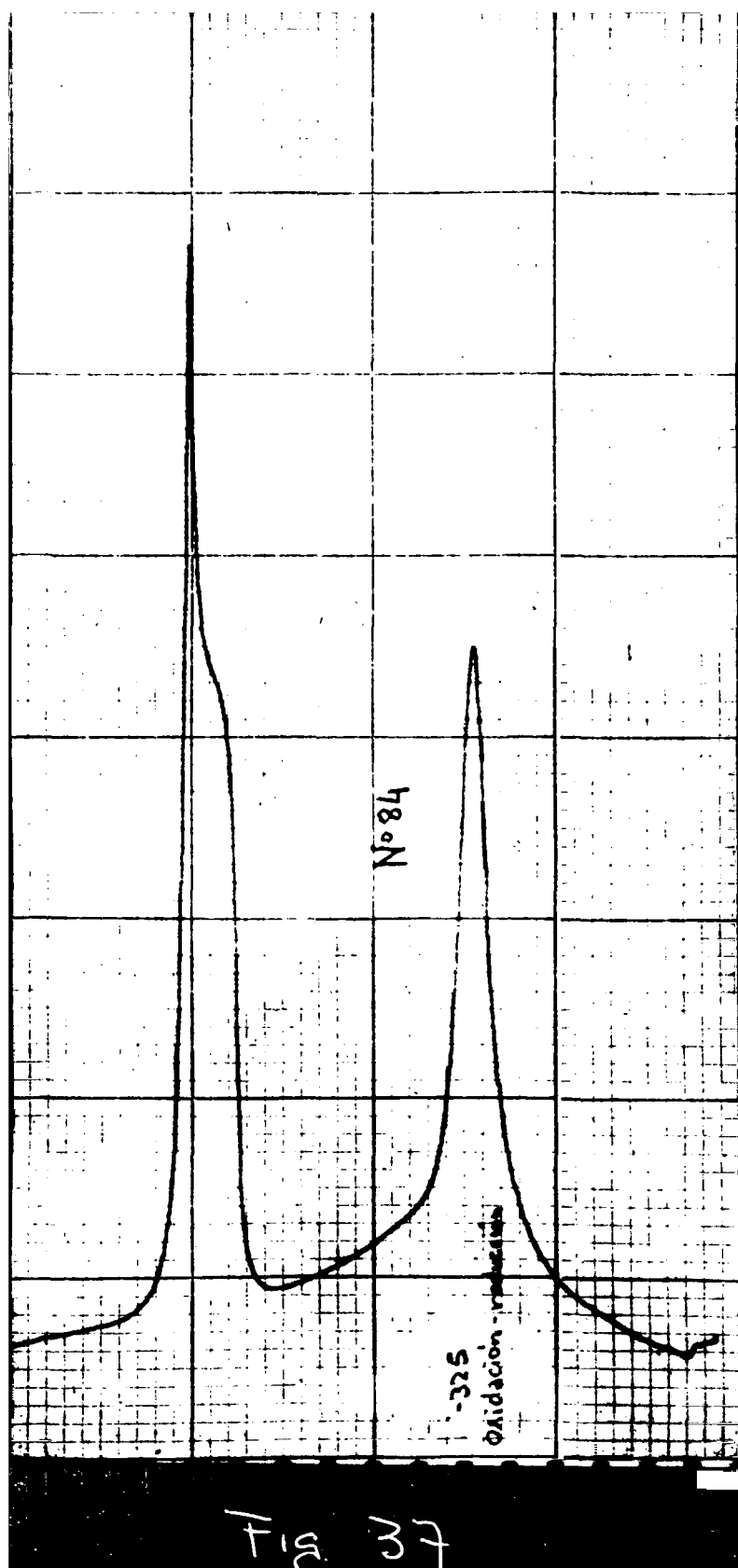
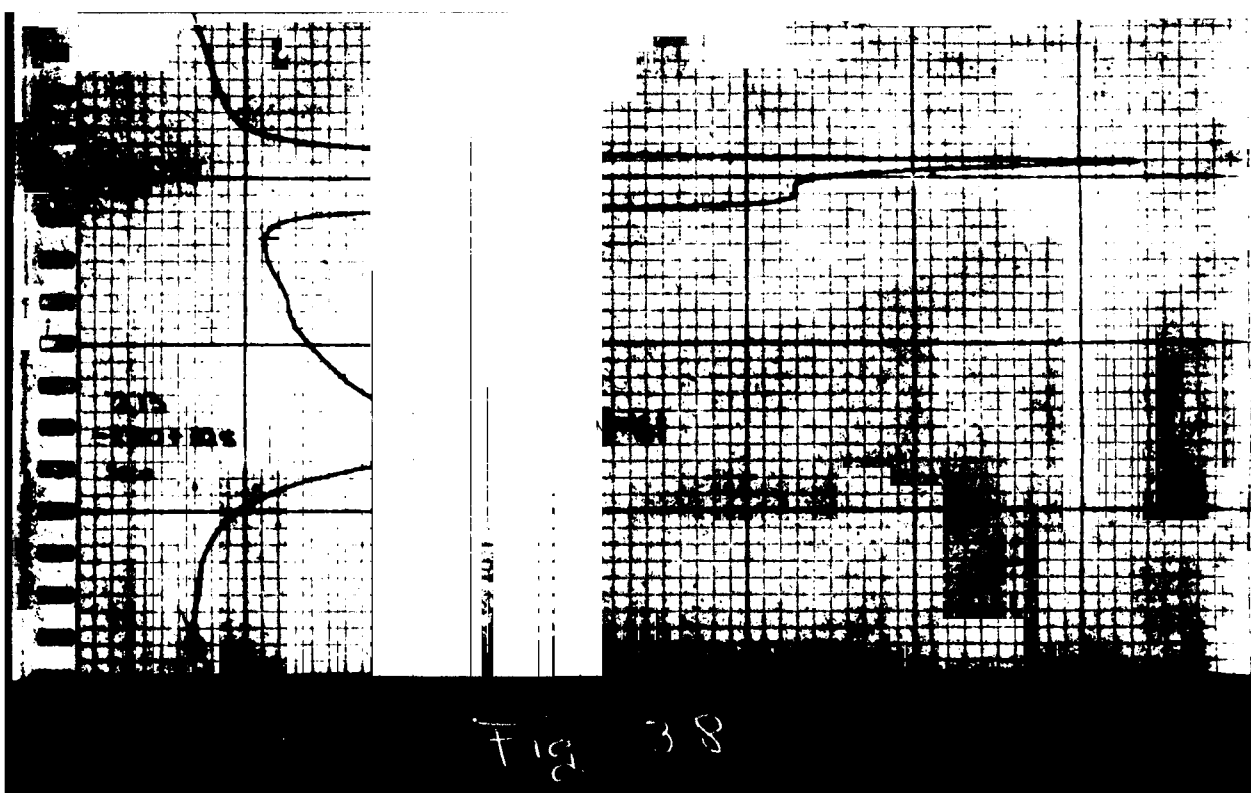


Fig. 35







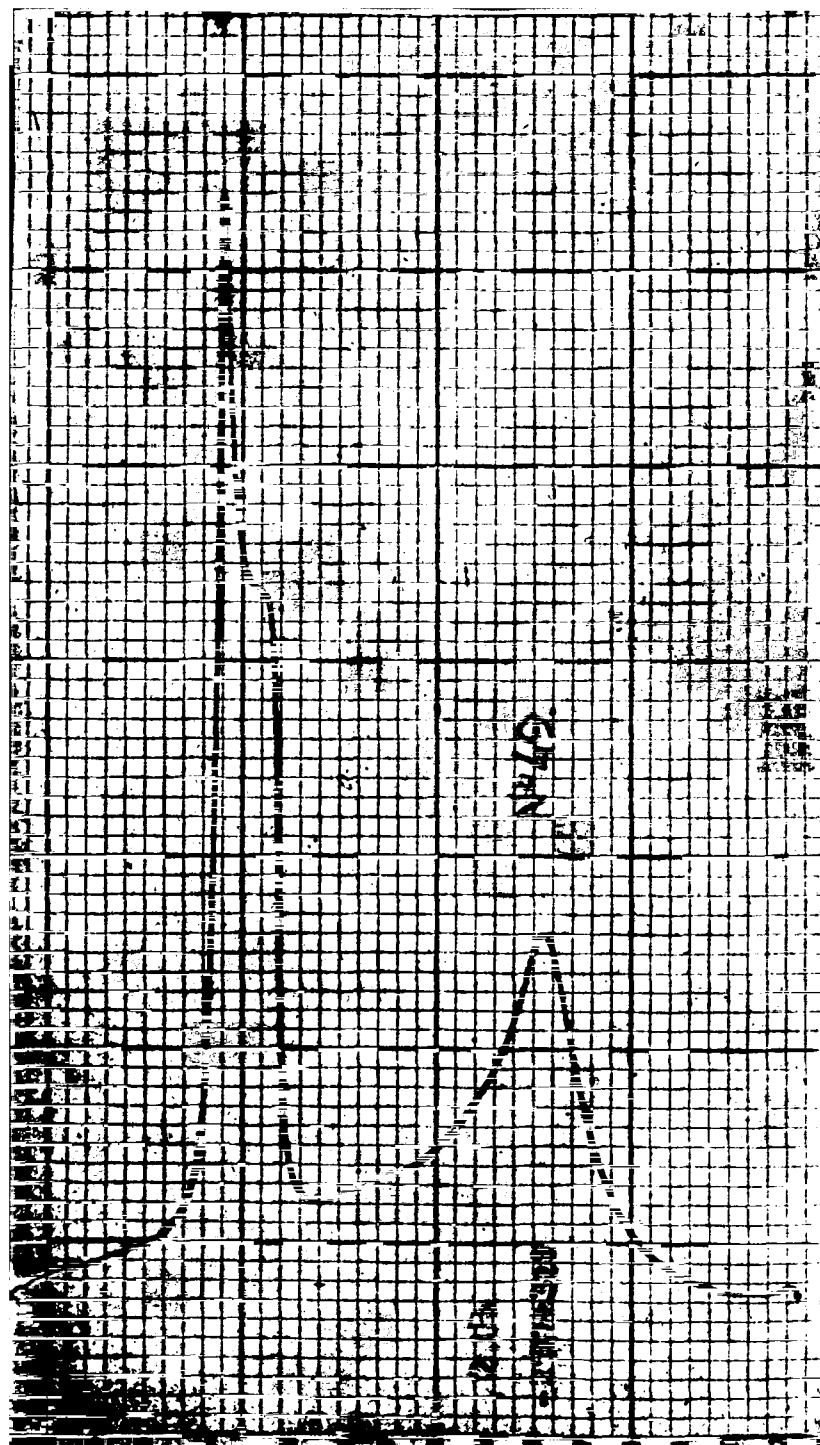


Fig. 39

220°C y fig.39 sin recocer; fig.40-0/U 2,20; fig.41-0/U- 2,24; fig.42-0/U 2,32; fig.43-0/U 2,35; fig.44-0/U 2,349; fig.45 y fig.46-0/U 2,375.

El efecto en polvos malla -325 en las figuras: fig.34-0/U 2,02; fig.28-0/U 2,13; fig.47-0/U 2,156; fig.48-0/U 2,209; fig.49-0/U 2,30; fig.50-0/U 2,345.

Se ve claramente que la altura del primer pico disminuye a medida que aumenta el valor de 0/U inicial. Es lógico que así sea, y que el calor desarrollado en la reacción $UO_{2,x} \rightarrow UO_{2,3}$ se debe a la incorporación de oxígeno en el óxido desde un valor 2,x hasta uno fijo 2,3 y por lo tanto habrán menos calorías a desarrollarse cuanto mayor sea x.

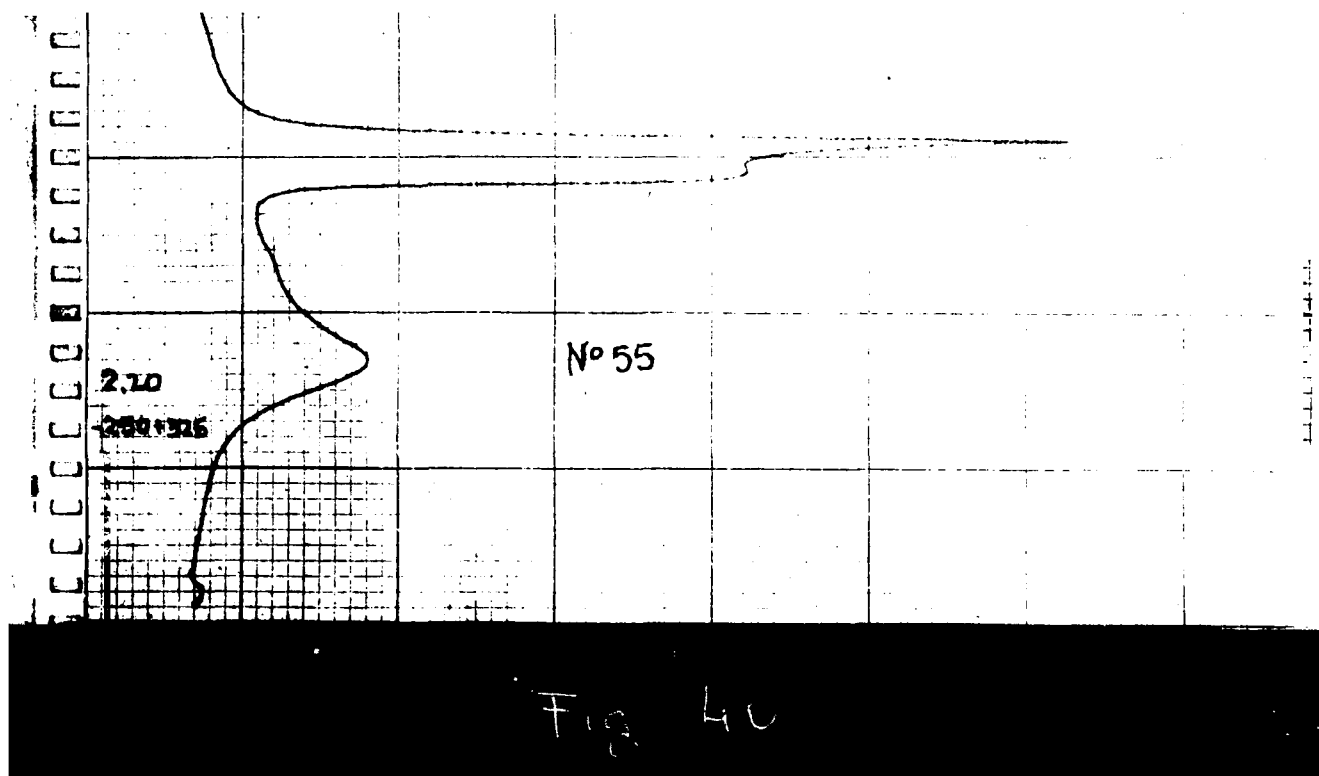
Representando gráficamente la altura de los primeros picos vs. el contenido inicial de oxígeno se obtiene el gráfico de la fig.5

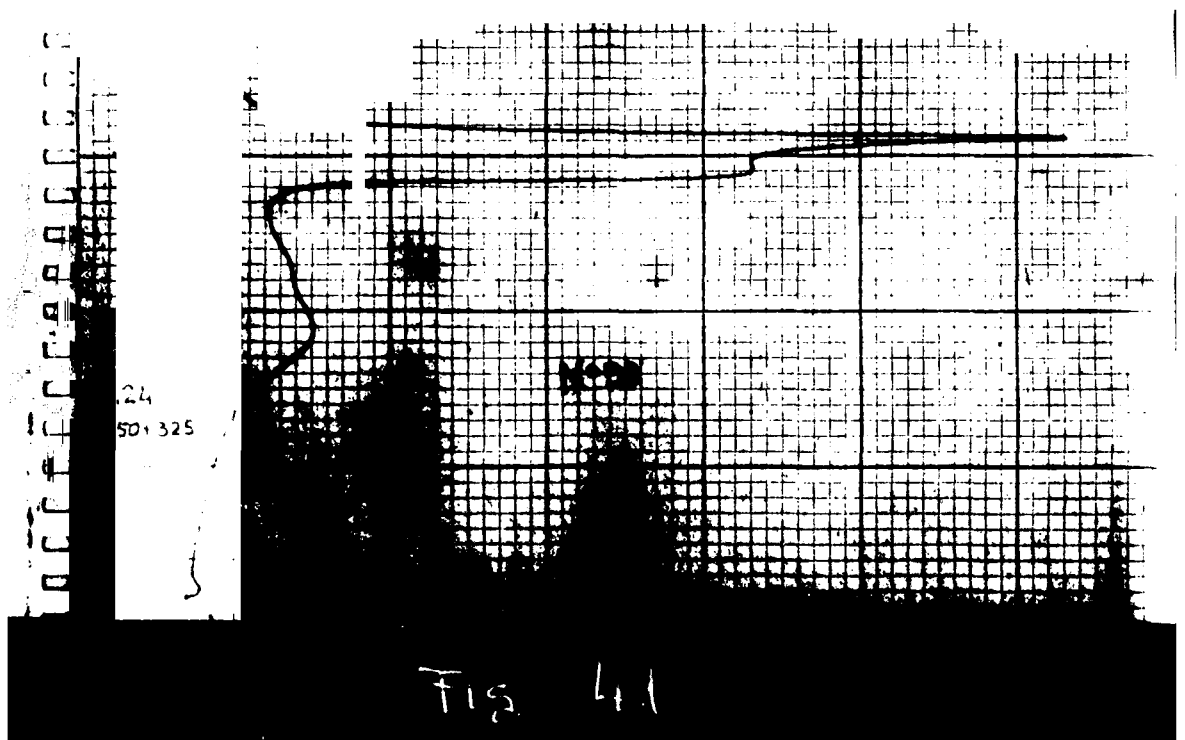
La altura del primer pico la consideramos a partir de la que tiene cuando comienza la reacción del primer pico ya que eso puede suceder más arriba o más abajo de acuerdo a si había humedad o no.

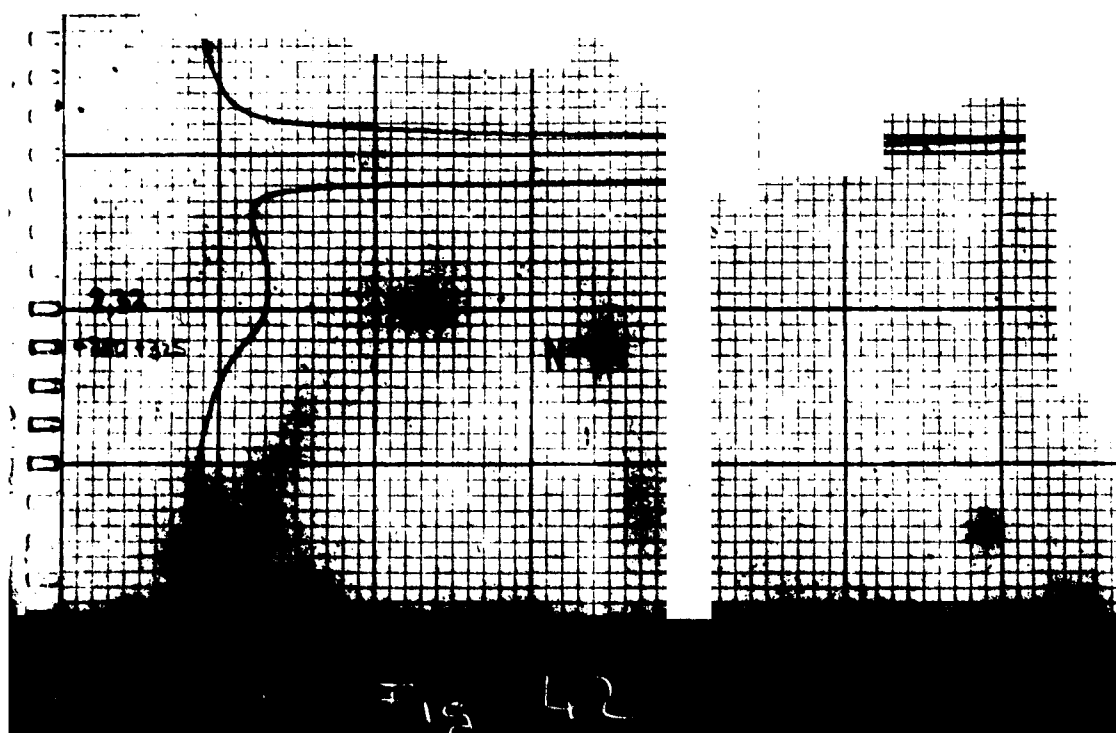
Como base del segundo pico se toma la recta que une el mínimo entre el primero y segundo y al final de la reacción a U_{308} , es decir donde se retoma la pendiente propia del U_{308} . El motivo de ello es que la altura del mínimo depende de como haya quedado el óxido térmicamente luego de parada la primera reacción. Además si superponemos el ATD de U_{308} con el de UO_2 (fig.52) vemos que esa es la altura que hay que considerar para el calor desarrollado en la segunda reacción.

En la fig 51 se ha considerado para el óxido de fábrica, $UO_{2,13}$, la altura correspondiente al óxido recocido, a 220°C en ampolla cerrada al vacío. Hay bastante diferencia con el óxido sin recocer, entre 0,2 y 0,3mV, pero es lógico comparar con éste ya que los otros óxidos obtenidos por reducción u oxidación, también han sufrido un calentamiento.

Se aprecia en el gráfico una marcada variación de pendiente







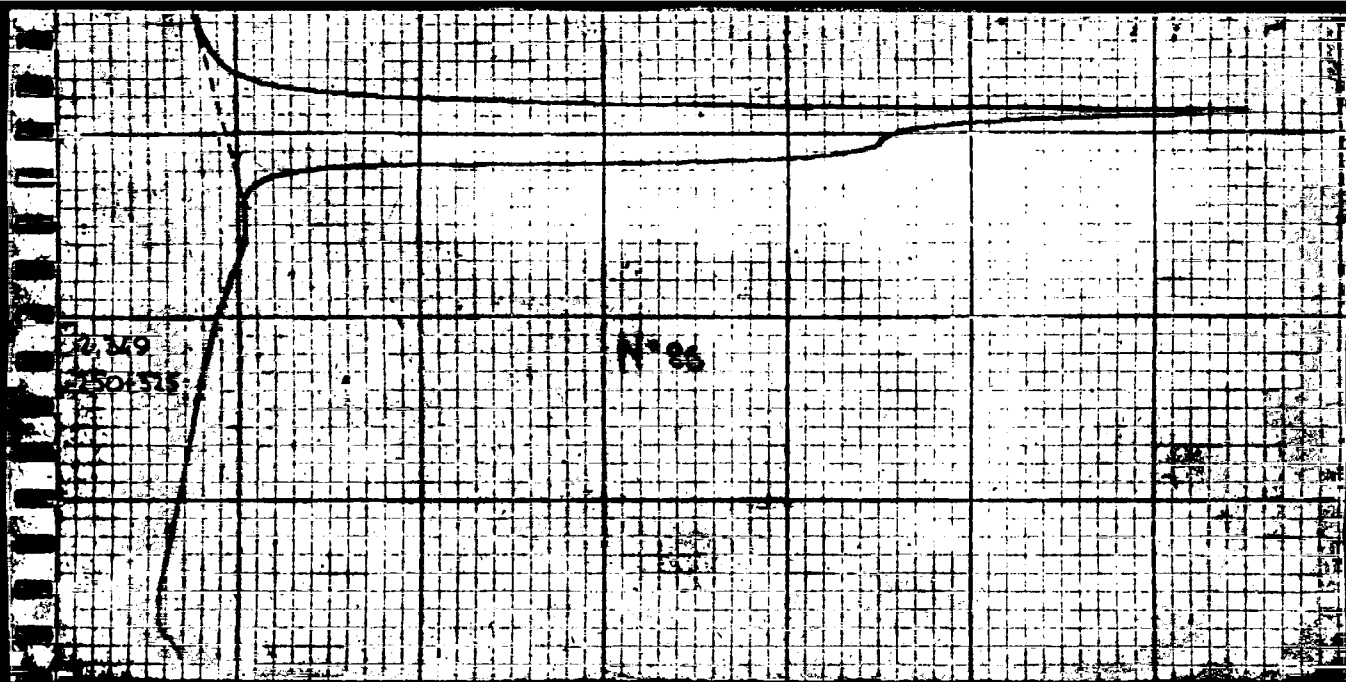
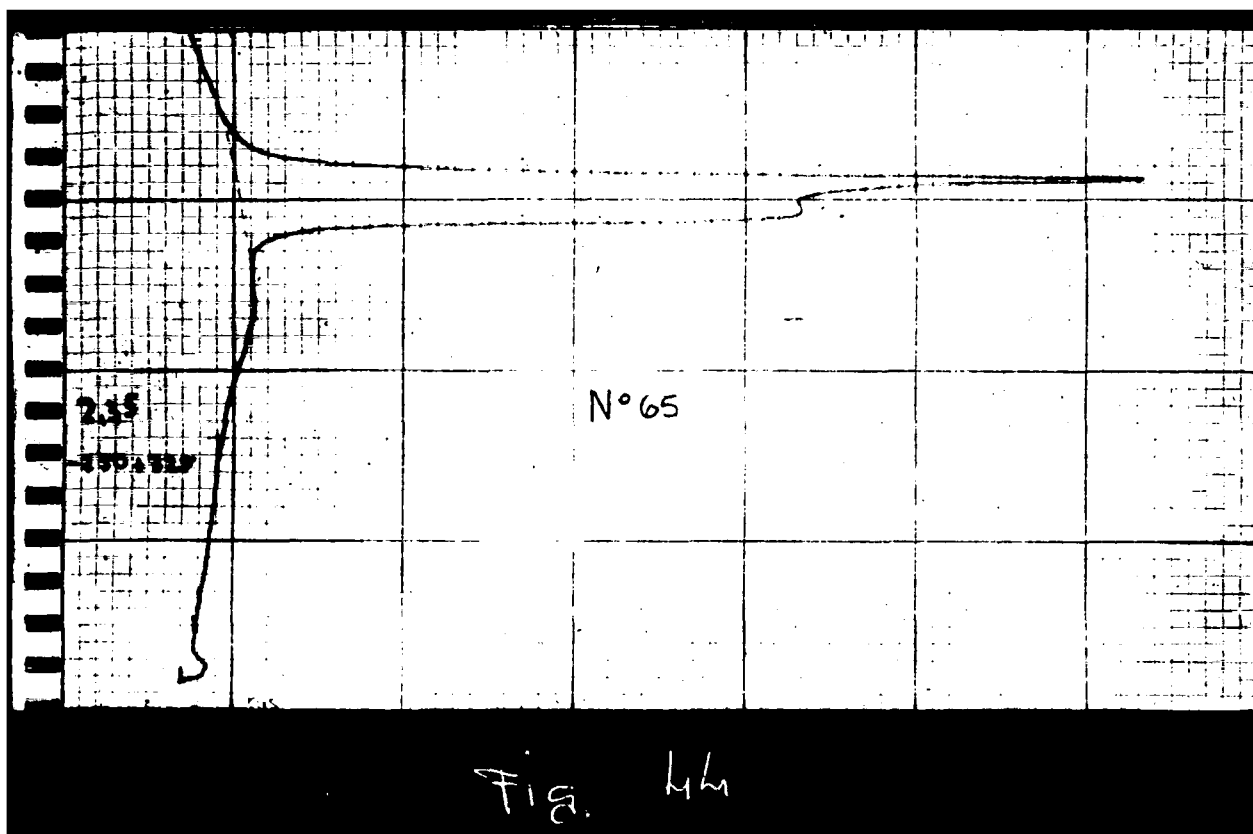


Fig 43



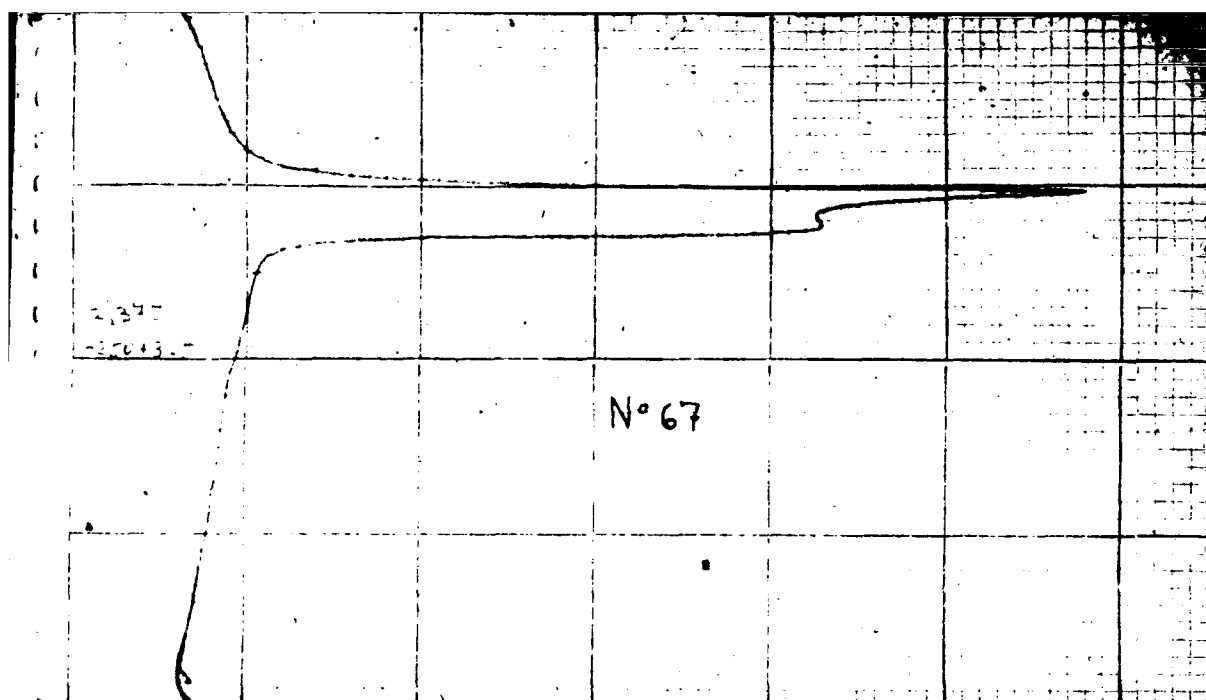


Fig 45

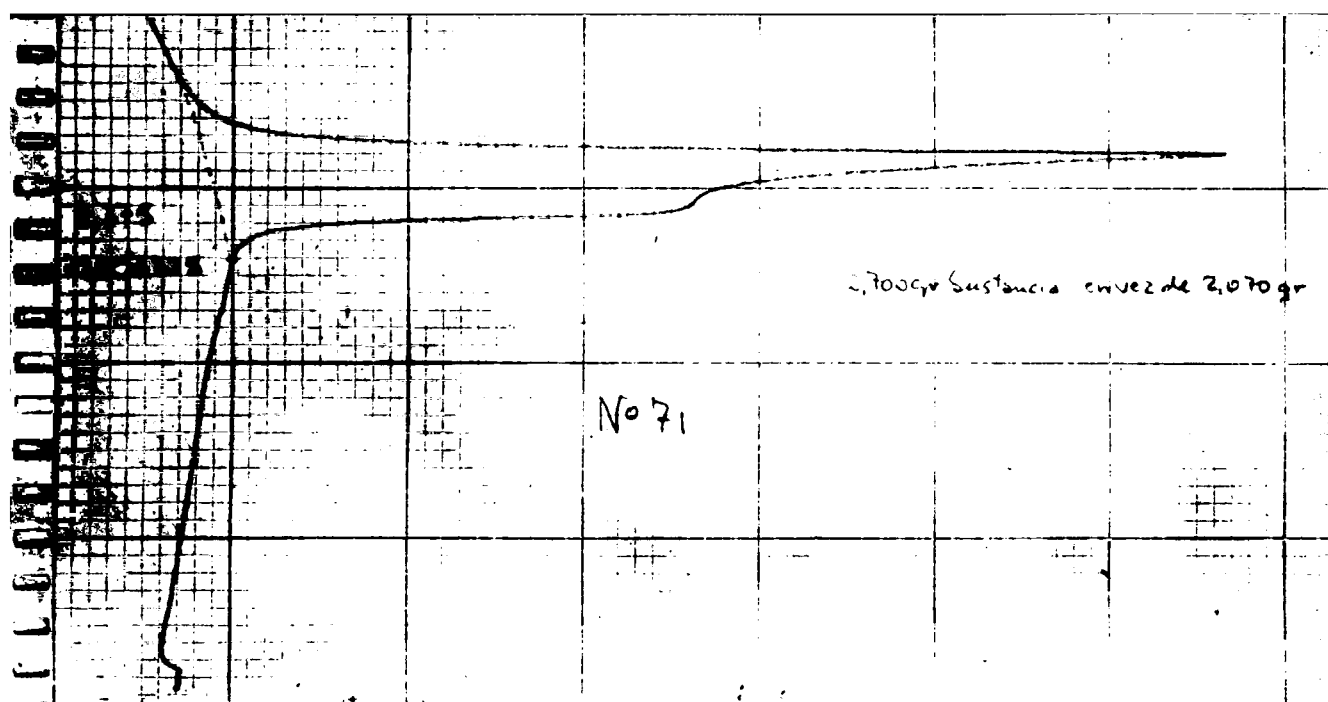


Fig 46

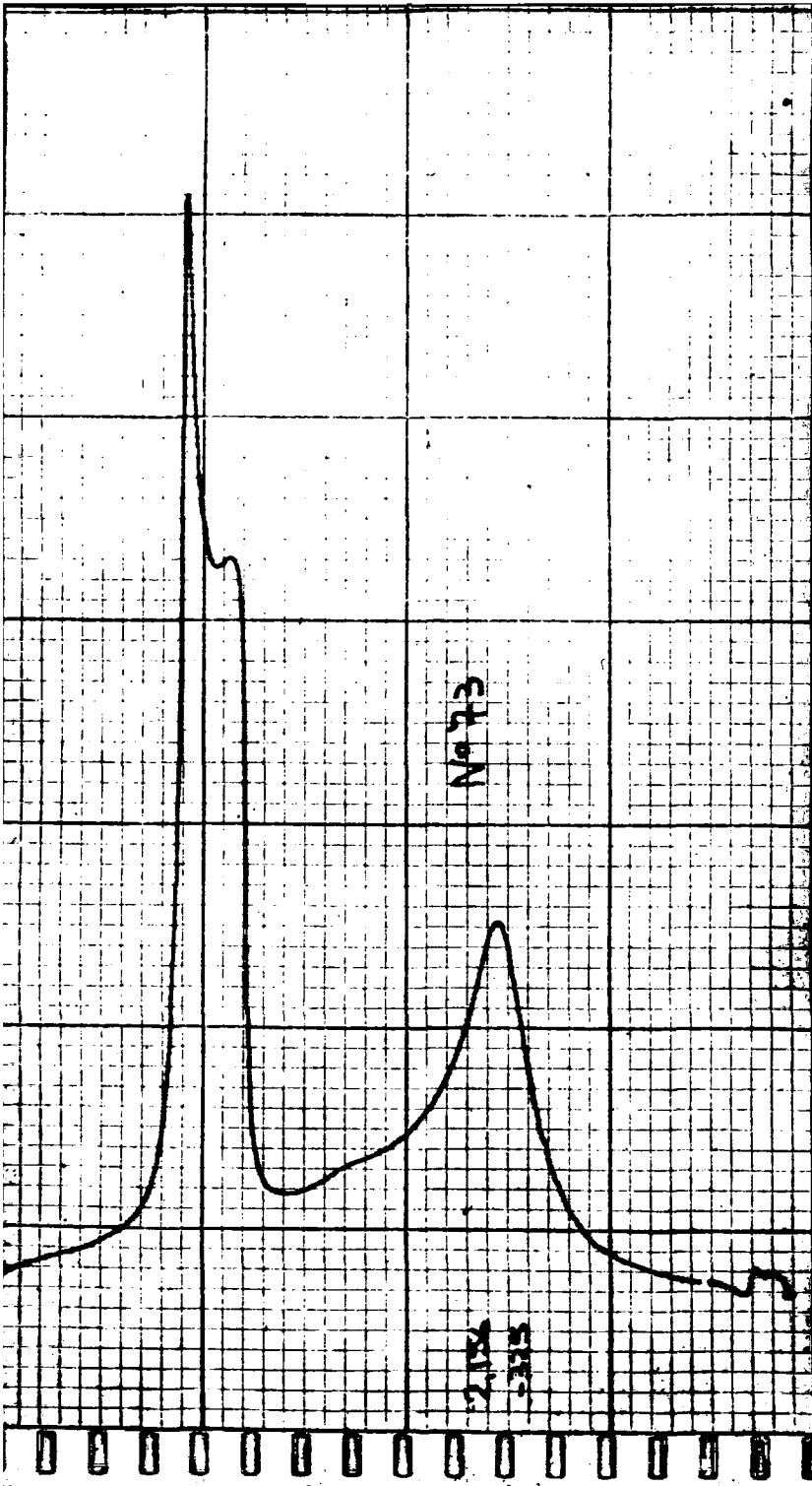
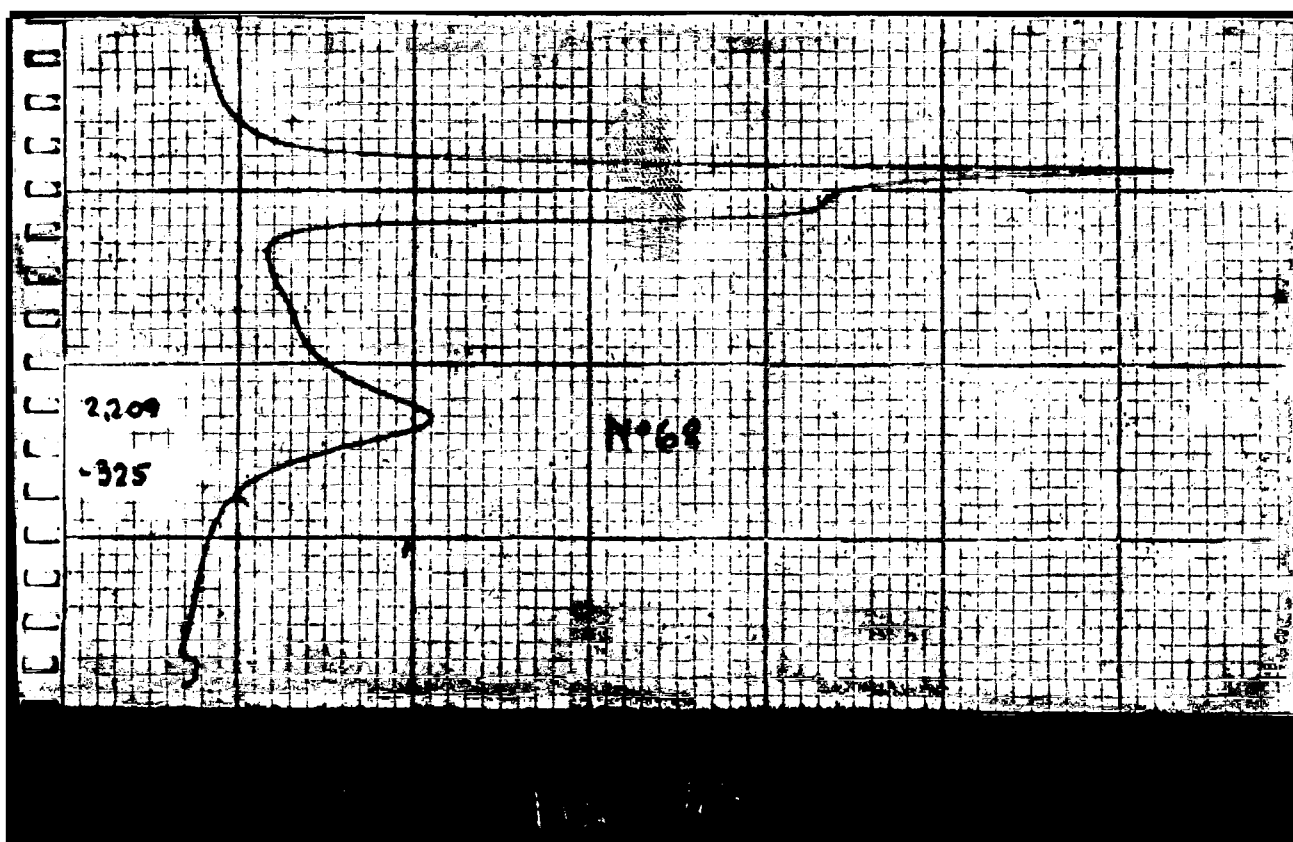
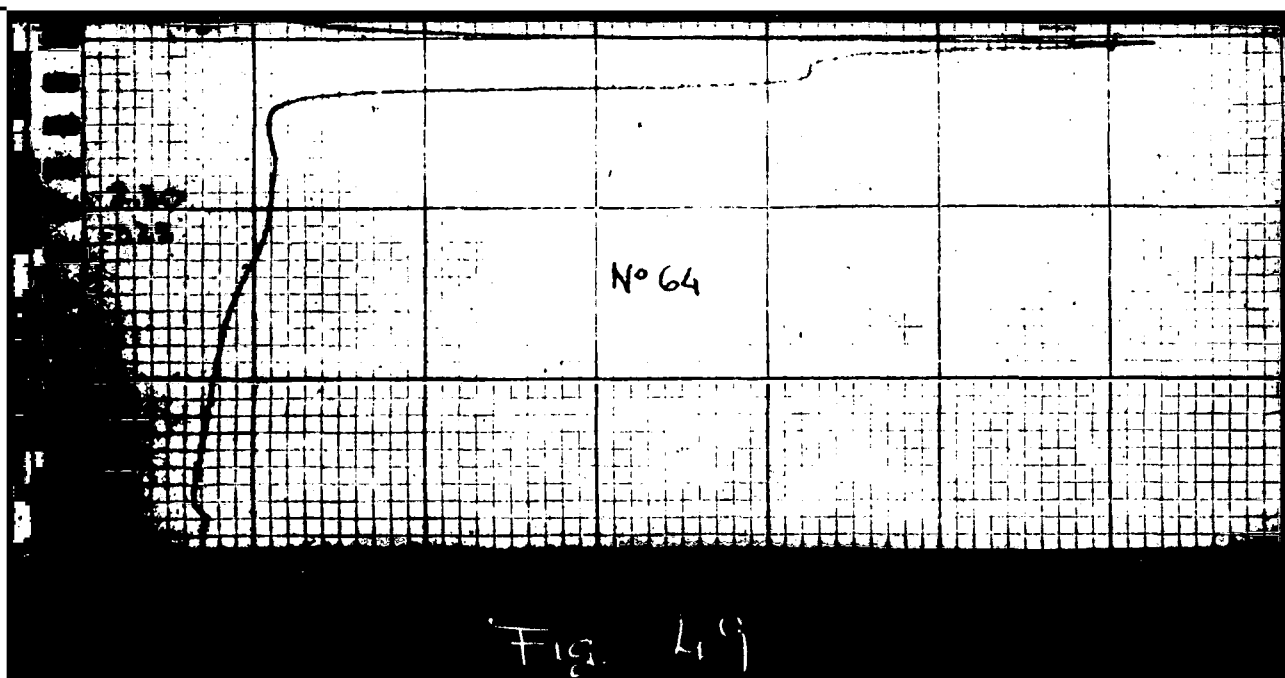
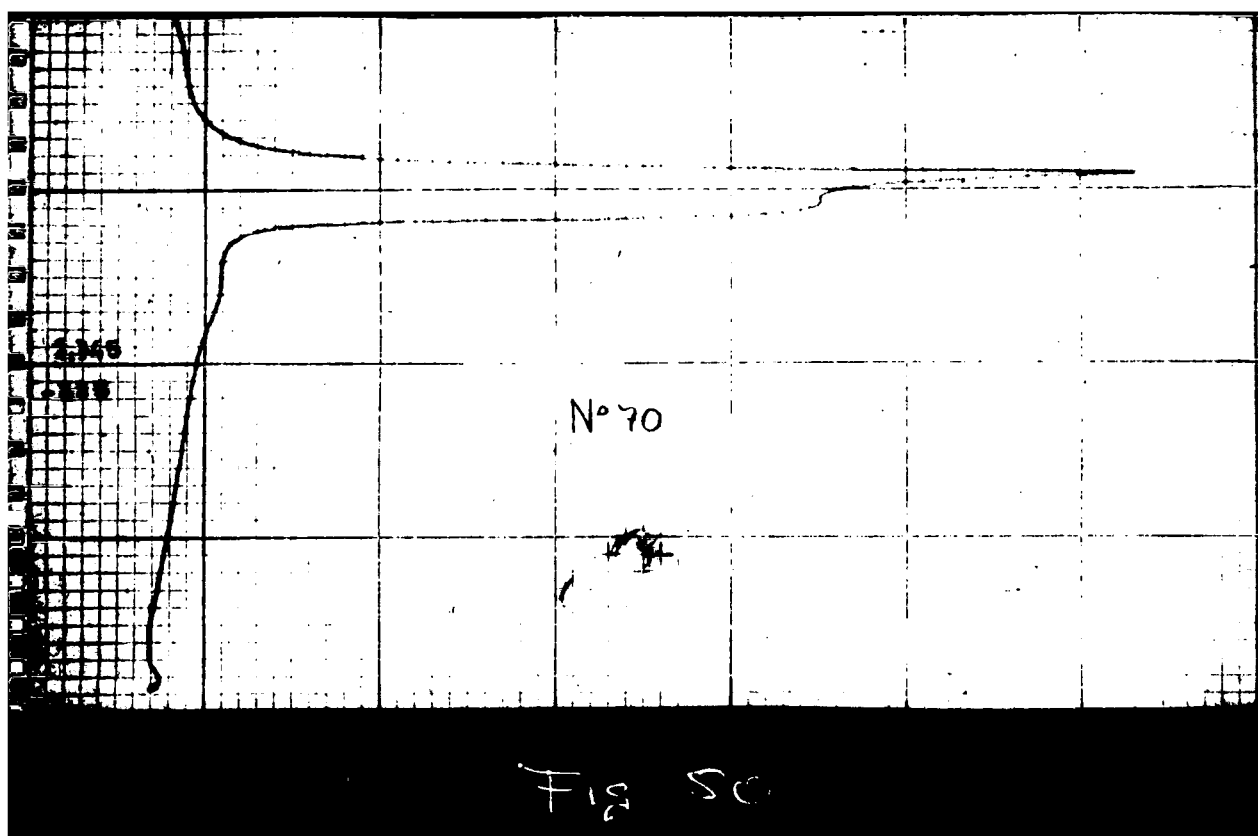


Fig. 47







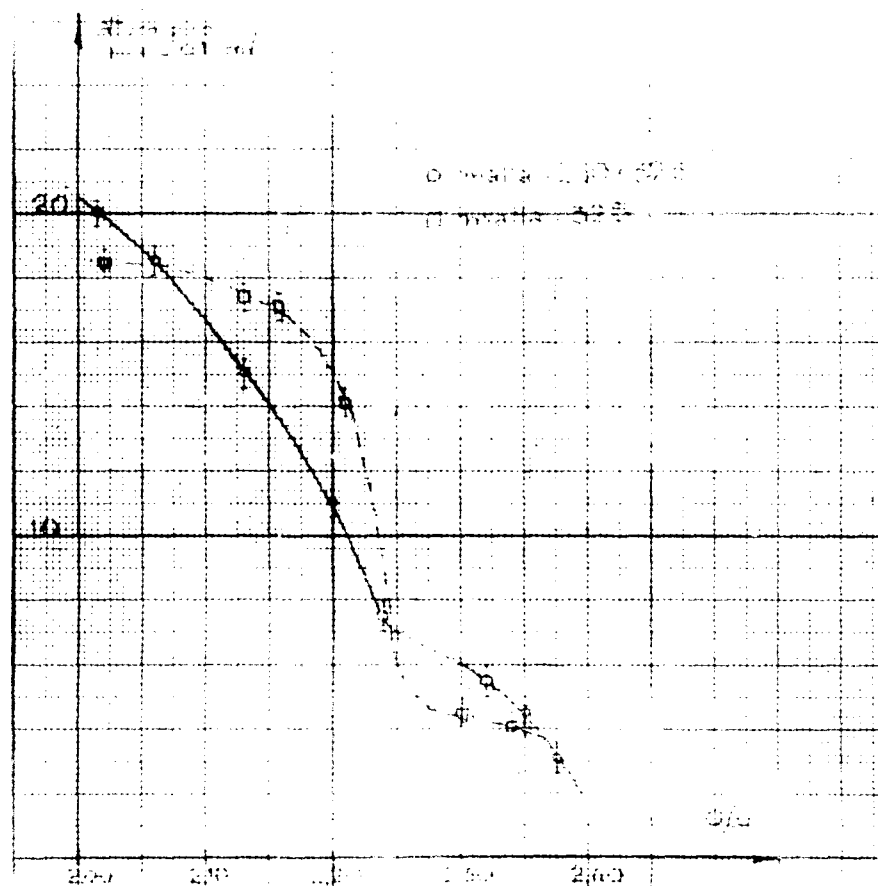


Fig. 51

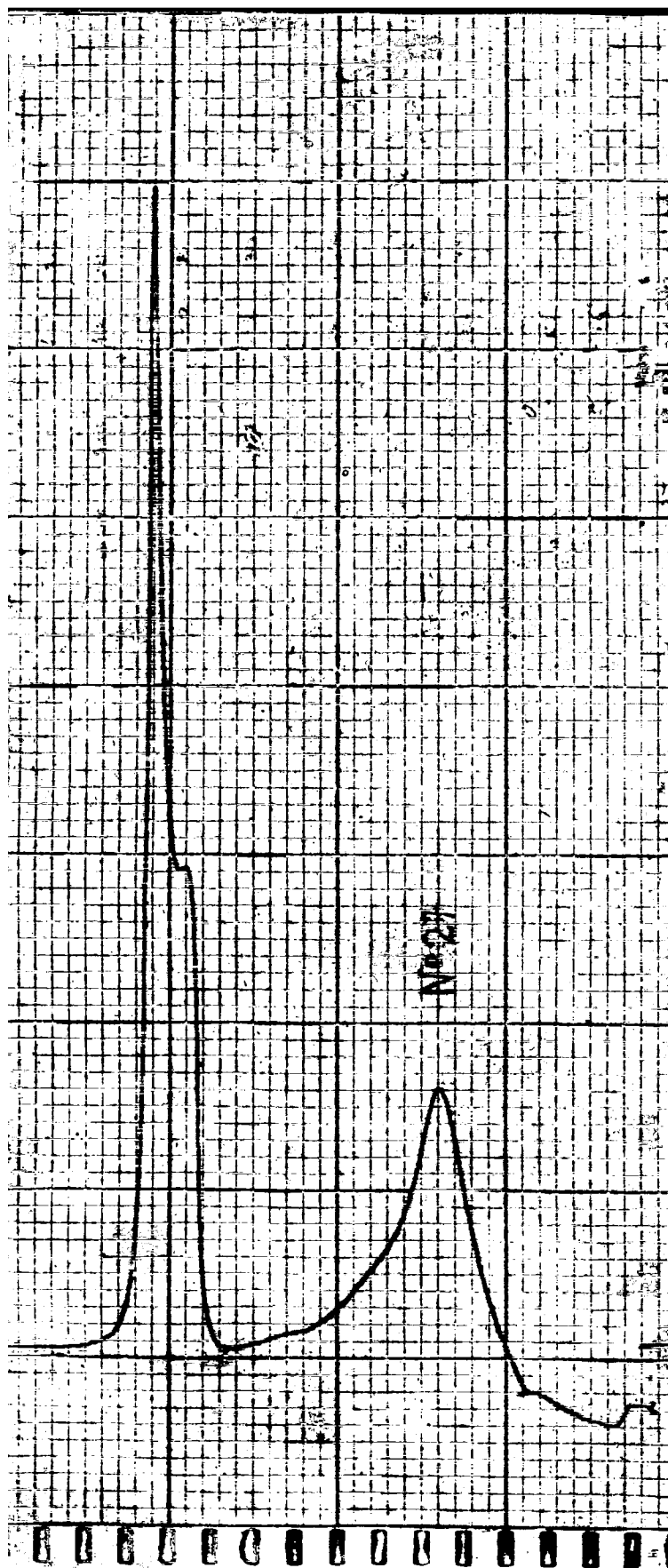


Fig. 52

más allá del valor UO₂,24. Este hecho resulta muy interesante de destacar por lo siguiente: Aproximadamente a esa composición (UO₂,25) también corresponde un cambio de sentido en la variación de densidad vs. O/U (fig.1). El análisis termogravimétrico (3) (4) no registra variación de mecanismo en la oxidación de esta zona pero el cambio de sentido en la densidad indicaría la aparición de alguna nueva fase de menor densidad.

La existencia por arriba de 200°C de la fase tetragonal U₃O₈ (UO₂,33) (14) y su transformación posterior en U₄O₉ y U₃O₈ (10) podría explicar estas variaciones.

Calibración en calorías de las curvas del ATD

Para lograr la calibración en calorías de las áreas encerradas por las curvas del ATD conviene en este caso hacer tener lugar en el orificio para UO₂ del cuerpo comparador, una reacción con intercambio de calor bien conocido. Es importante que las condiciones de conductividad térmica no varíen al realizar la calibración para que ésta tenga sentido. A tal efecto se desarrolla el siguiente método:

Se agrega al polvo una cierta cantidad de agua y luego se hace el ATD. Se obtendrá además de los picos ya conocidos, una curva de deshidratación en el sentido negativo del delta T ya que la reacción de evaporación es endotérmica (fig.53, 54, 55). Conocida la cantidad de agua agregada se conocen las calorías del proceso y por lo tanto, midiendo el área cuántas calorías corresponden por unidad de área.

Como interesa que el agua no moje el cuerpo comparador ni lo aglomere para no variar su conductividad térmica se procede de la siguiente forma: Se moja el polvo con un exceso de agua y luego se quita el exceso con vacío dejando actuar la presión atmosférica de tanto en tanto para lograr la total penetración del agua en el polvo. Cuando queda solamente húmedo se lo saca y se extiende al ambiente y se espera que se evapore el agua hasta que el polvo no moje ni se adhiera al recipiente. Logrado esto (lleva de una a tres horas) se pesa. Por diferencia entre este peso y el inicial, seco, se tiene el

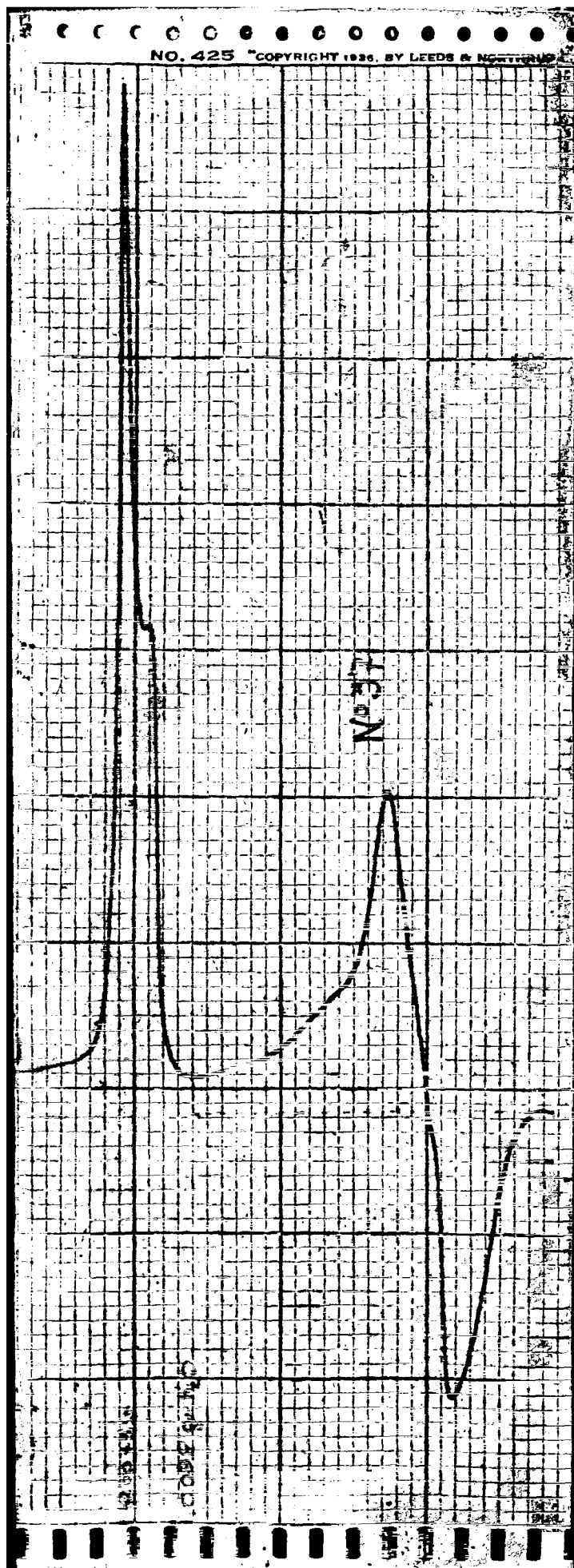


Fig. 53

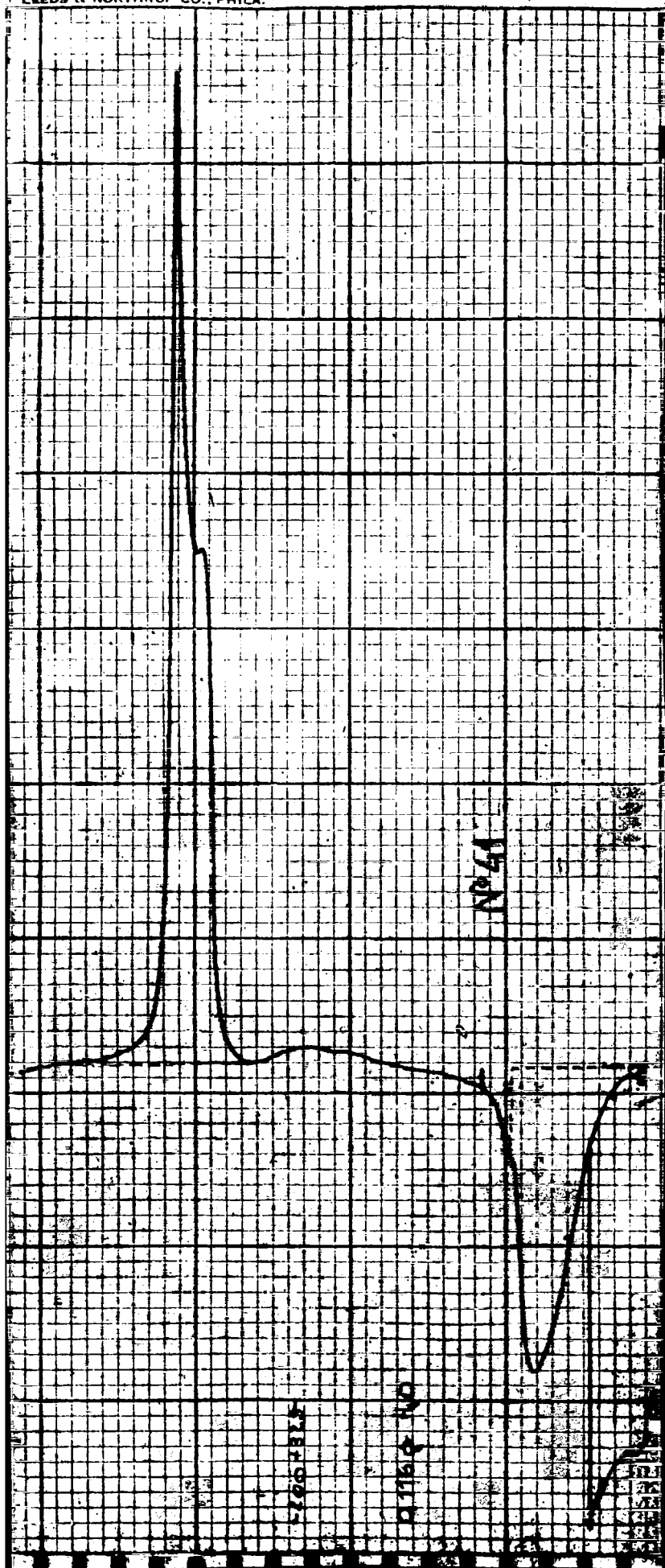


Fig. 54

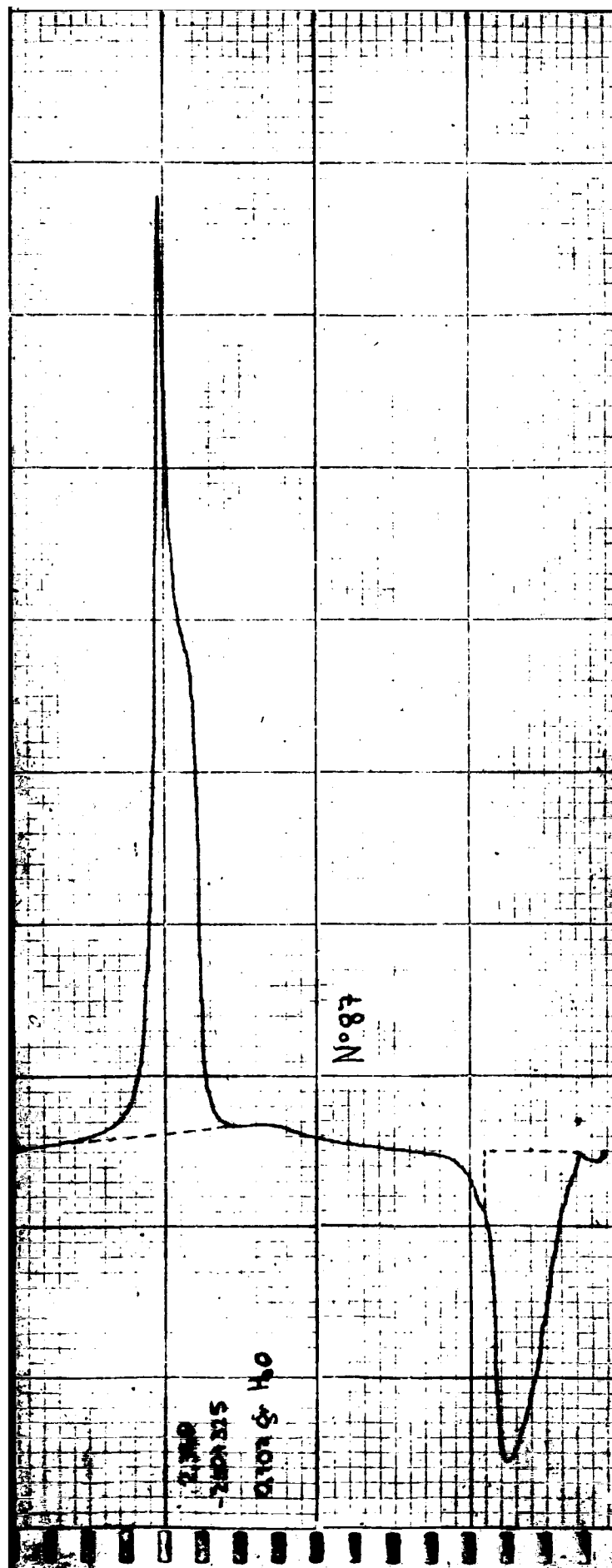


Fig 55

agua que contiene el óxido.

Se obtuvieron los siguientes resultados, tomando 555 calorías por gramo de agua evaporado:

mallas	gr. H ₂ O	calorías	área cm ² .	cal/cm ³
-200+325	0,098	54,4	4,5	12,1
-200+325	0,116	64,4	3,0	12,8
-325	0,102	56,6	4,6	12,3

Aplicado este cálculo a la parte de deshidratación de la curva de ATD da los 0,13 gr. de humedad que contiene el polvo. Para la reacción UO₂,02---UO₂,3 (primer pico) 146 y 143 calorías para mallas -250+325 y -325 respectivamente.

Para la reacción total se obtiene 277 y 275 cal. para ambas mallas.

Tratamiento de oxidación reducción

El tratamiento de oxidación reducción consiste en llevar el óxido a U₃O₈ y luego reducirlo nuevamente a UO₂. El UO₂ al oxidarse aumenta primero su densidad de 10,97 gr/cm³ para UO₂,0 hasta 11,2 gr/cm³ para UO₂,29 y luego baja hasta 8,3 gr/cm³ lo que provoca la ruptura de los granos del polvo y el aumento del área específica (del orden de 3 veces).

Realizando un ATD con este polvo, recién sacado del H₂, se obtiene el resultado de la fig.37: el primer pico casi duplica su altura y persiste la inflexión que se hallaba antes de terminar éste; el segundo pico no es tan notablemente afectado.

La disminución del tamaño de grano y el aumento del área específica trae aparejada en el UO₂ una mayor habilidad para sinterizar (como suele suceder en polvos no plásticos en los que es necesario un grano muy fino para obtener altas densidades); se deduce de las experiencias realizadas que el pico que sigue mejor esas variaciones es el primero y ello está de acuerdo con las densidades obtenidas en pastillas sinterizadas con polvo correspondientes a fig.39, 28 y 20: digeron densidades de 9,80 - 10,20 y 10,35 gr/cm³ respectivamente.

Conclusiones

Se logra un método para ATD con reproducibilidad dentro del 2% y capaz de detectar variaciones calóricas del orden de 1,5 pequeñas calorías.

Se registran los 2 picos principales que indica la literatura y se pone en evidencia que el pico intermedio que aparece sobre el de la reacción a U308 podría no deberse a una reacción, sino a una inhomogeneidad térmica del cuerpo comparador.

Polvos de grano más fino dan primer pico más alto y segundo más bajo.

Se pone en evidencia un umbral al finalizar el primer pico, atribuible a la del U307.

El pico más sensible a las diferencias de estado de superficie resulta ser el primero, cuya altura aumenta con la finura y/o área del polvo.

Se ensayó una calibración en calorías de las reacciones involucradas con una reproducibilidad dentro del 6%.

La disminución de altura del primer pico con el aumento de contenido inicial de oxígeno sigue una curva que presenta una variación bastante brusca de pendiente en $O/U=2,25$; surge la posibilidad de interpretarla análogamente a la variación de densidad vs. O/U que también presenta inflexión en 2,25 vale decir aparición de la fase U308.

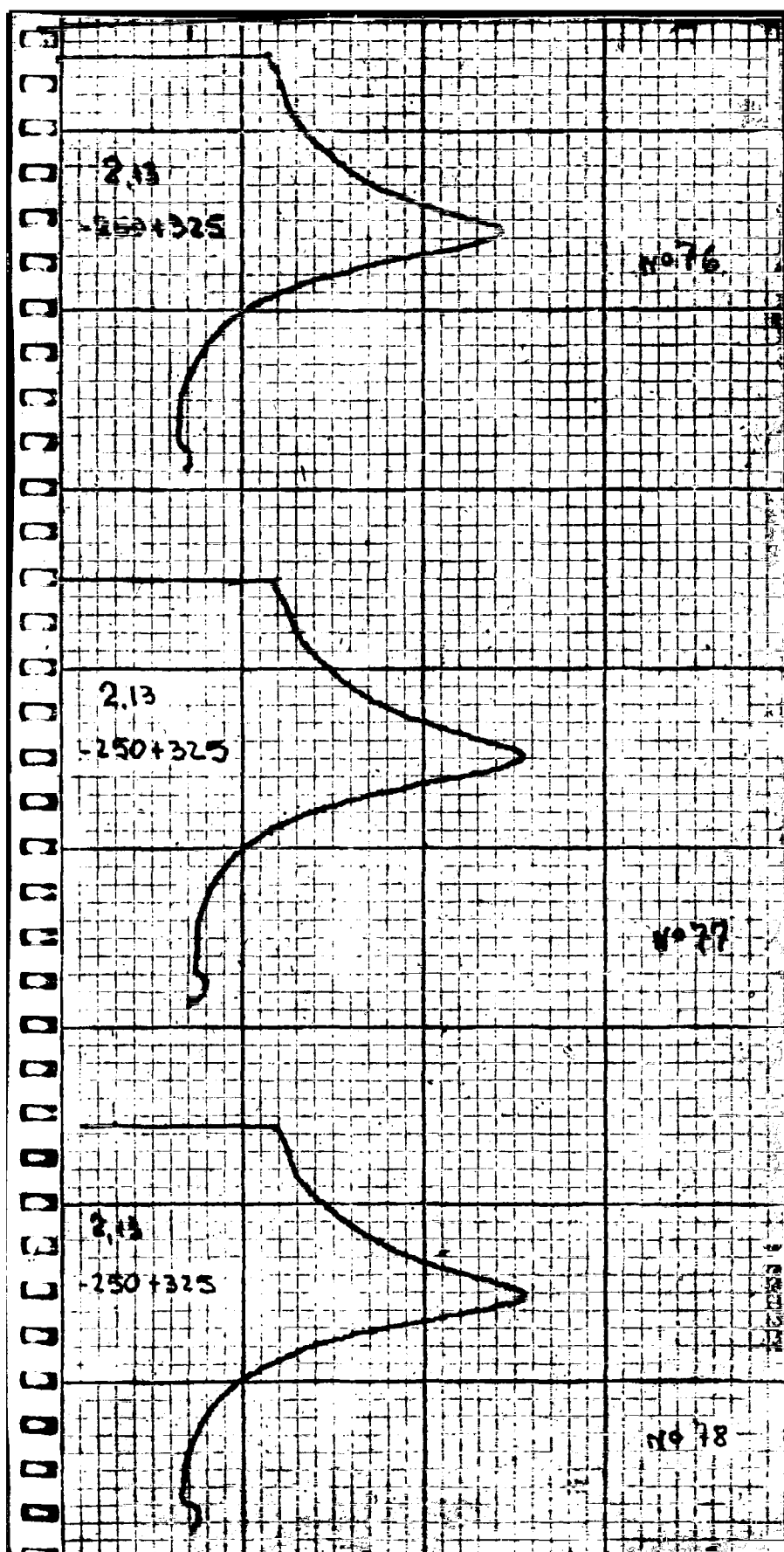


Fig. 56

MEDICION DEL AREA ESPECIFICA

La importancia del área específica en la sinterización es grande dado que la soldadura de los granos de polvo en contacto se debe, entre otros, a un proceso de difusión de átomos e imperfecciones y quizás también a uno de evaporación-condensación, ambas funciones del área involucrada en las interfases.

El área de un polvo dado depende del método de preparación (23) y en el caso del UO_2 obtenido por reducción con H_2 de UO_3 hay una relación casi lineal entre el área y la temperatura de reducción yendo desde $24\text{m}^2/\text{cm}^3$ para 400°C hasta $5\text{m}^2/\text{cm}^3$ para 1400°C . El área puede incrementarse por molienda en molino a bolas principalmente por ruptura de aglomerados del orden de 7 u 8 veces. En el proceso de oxidación a U_3O_8 el área se incrementa como ya se citó antes, encontrándose que un $UO_2,08$ con $2\text{m}^2/\text{gr}$ pasó a U_3O_8 con $15\text{m}^2/\text{gr}$.

La medición de superficie específica podría usarse además como método para seguir la sinterización ya que durante ella tienen que desaparecer superficies libres por soldadura entre las mismas. Así se encontró (24) que $UO_2,015$ mantenido en H_2 a 800°C durante 20 horas no varía apreciablemente su área específica mientras que U_3O_8 obtenido por oxidación del anterior reduce su área a casi la mitad del valor para $UO_2,015$, por calentamiento en aire a 800°C durante 6 horas, interpretándose esto último como una sinterización.

La disminución de área no implica solamente sinterización (18). Se halló, por ejemplo, que una muestra de polvo tenida a 1000°C y 10^{-6} mmHg durante 24 horas disminuyó su área a $1/3$ de la inicial pero como la densidad real no varió apreciablemente se interpretó que en ese sinterizado la superficie exterior se volvió más regular pero los poros cerrados no se alteran apreciablemente.

Ries (25) cita un procedimiento para seguir el proceso de sinterización haciendo las curvas de área específica vs. temperatura para polvos mantenidos a esas temperaturas durante períodos de tiempo

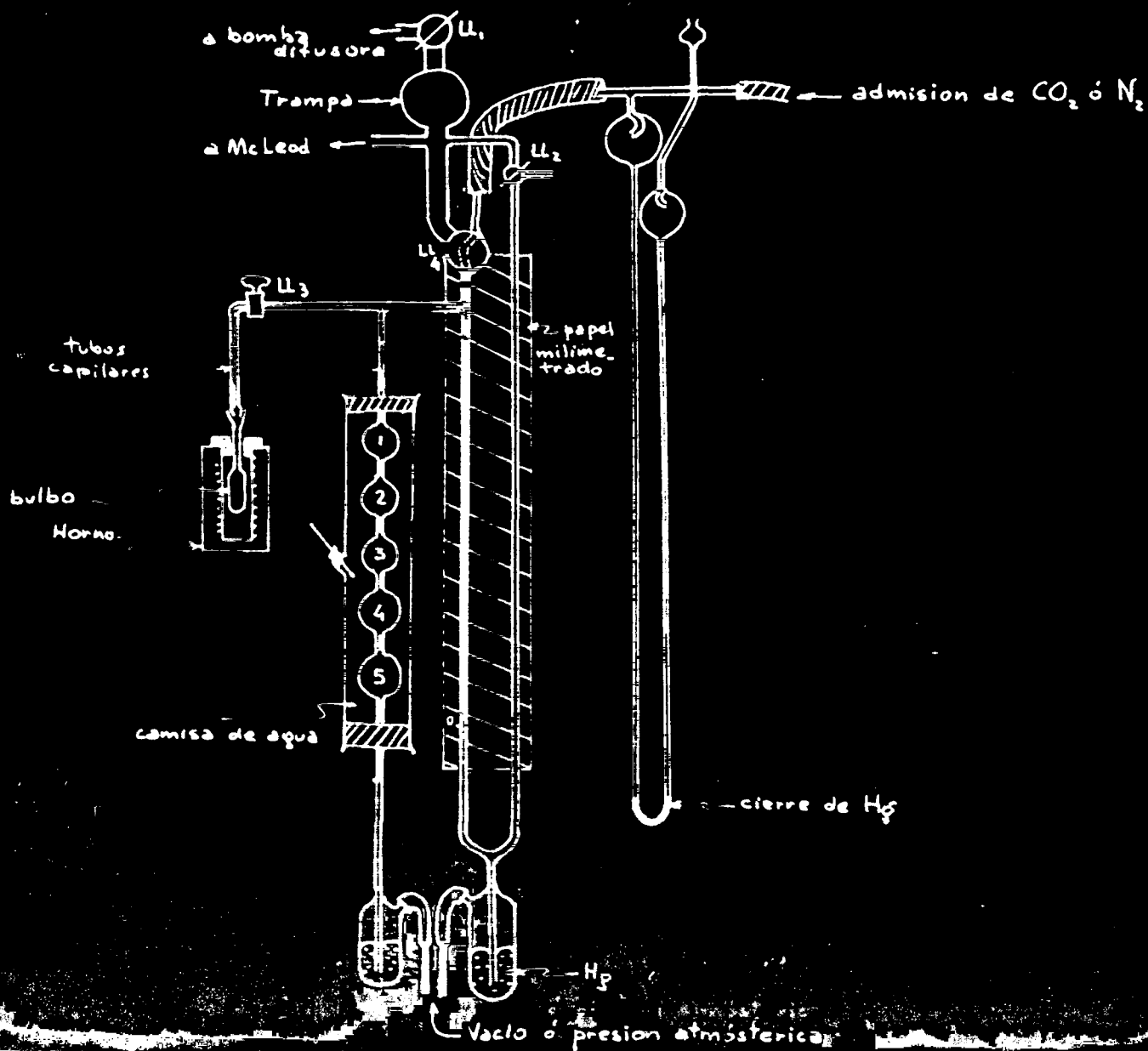


Fig 57

Fig.
58

PUNTE
POTENIOMETRICO

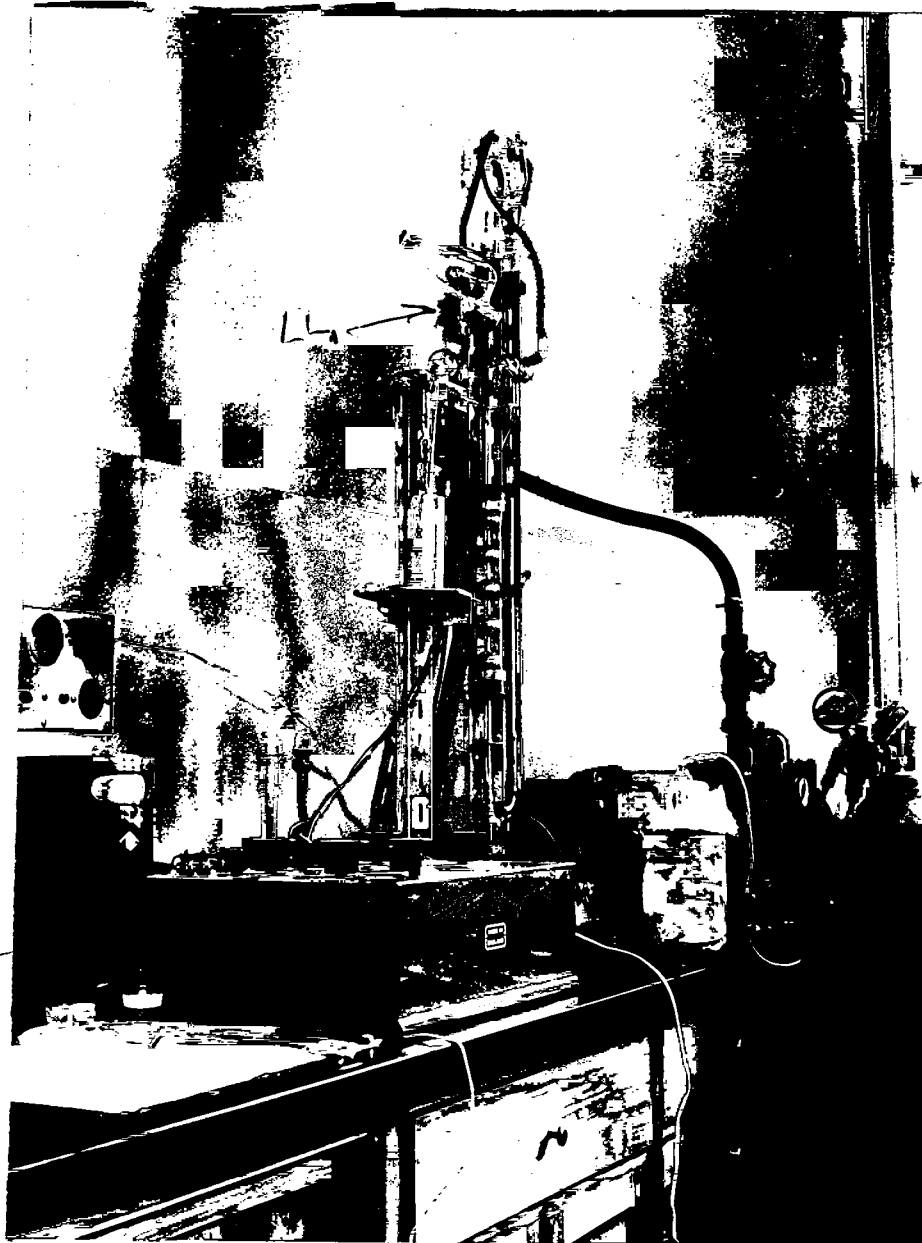
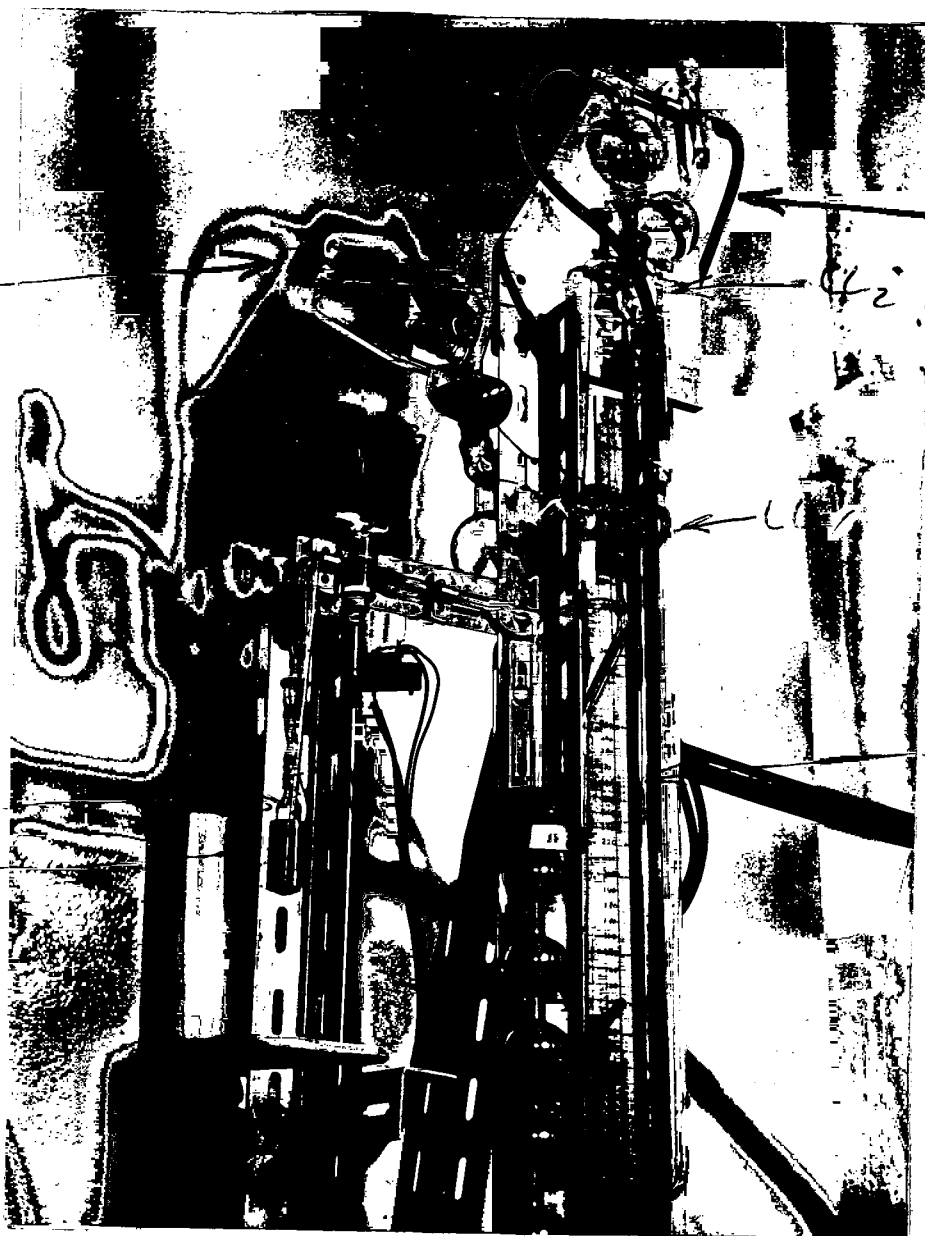


Fig.
69
 H_2O CO_2

McLEOD

BULBO
CINTA
DE CO



MANOMETRO
EN U

iguales en el mismo aparato de adsorción. Se observa que para un polvo dado presentan una brusca disminución de área a una dada temperatura. A esa temperatura comenzaría la sinterización con velocidad apreciable.

La medición del área específica se hará por el método de adsorción, por ser éste el más indicado para la medición de polvos amorfos. Se realiza desgasando el polvo por calentamiento y alto vacío y baja temperatura, poniéndolo en contacto con una masa dada de gas a una presión dada. Este se adsorbe sobre el polvo a presión constante y se calcula de la diferencia de masas inicial y final la cantidad de moléculas adsorbidas. Conociendo el área que ocupa cada una al adsorberse y el número de ellas para una capa monomolecular se puede calcular el área de polvo.

La ecuación que se aplica en el método BET ha sido deducida para explicar la adsorción de multicapas de adsorbato y es la única que explica todas las porciones de la isoterma de adsorción sigmoide. Tiene como hipótesis fundamental que las fuerzas que producen la condensación son también las de la adsorción de Van der Waals.

Considerando el equilibrio dinámico que se establece en cada capa adsorbida y llevando a un número infinito de capas se obtiene:

$$\frac{P}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

donde:

p = presión de equilibrio.

v = volumen adsorbido.

p_0 = presión de vapor del adsorbato a la temperatura de la adsorción.

V_m = volumen correspondiente a una capa monomolecular adsorbida.

C = una constante que vale aproximadamente $e^{(E_1 - E_L)/RT}$ donde E_1 es calor de adsorción en la primer capa y E_L calor de liquefacción.

Para llegar a la ecuación de adsorción se ha admitido que los calores de adsorción en capas sucesivas más allá de la primera son iguales entre sí e iguales al calor de liquefacción E_L .

Se supone para el cálculo del área que las moléculas adsorbidas tienen áreas equivalentes al líquido o sólido y además se distribuyen en empaquetamiento compacto. La fórmula es válida hasta valores de p/p_0 de alrededor de 0,3. Si hay condensación capilar, como el número de capas a depositarse en capilares depende del diámetro de los mismos y por lo tanto ya no es infinito, la ecuación se transforma a

$$v = \frac{V_m C x \{1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}\}}{(1-x) \{1 + (C-1)x - C x^{n+1}\}}$$

donde n es el número de capas.

Experiencias

Se construyó un aparato para adsorción (25) (26) (27) (28) en vidrio pyrex de acuerdo al esquema clásico, fig.57.

El sistema fué probado para un vacío final de 1×10^{-5} mmHg. medido en vapores totales con un manómetro de ionización Leybolt. Luego se cambió éste por un manómetro McLeod tipo Vacustat, que se diseñó para una lectura de 1×10^{-5} en el último milímetro de la escala, ya que no se puede continuar midiendo con el de ionización por la presencia de mercurio en el sistema durante las experiencias de adsorción.

La parte de capilares se hizo con tubos de 3mm de diámetro interno. El sistema de pelotitas enrasadas va colocado en una camisa de agua y se calibró a 20°C con mercurio promediándose dos lecturas para cada una.

Las mediciones de la presión de adsorción se realizan en un manómetro diferencial en V, enrasando el cero en la porción capilar de las ramas y usando siempre el mismo. Se descuentan de las lecturas la depresión capilar, 2,5 mm. en este caso. Se lee sobre una hoja de papel milimetrado fija detrás. Las ramas en U llevan adosada una plomada para asegurar su perpendicularidad.

Para el desgasado se construye un pequeño horno provisto de un aparato regulador de temperatura para mantenerla a 380°C, temperatura que se usó para todos los desgasados.

Todas las llaves del sistema lubricadas con grasa Apiezon N menos el esmeril del bulbo donde se coloca grasa de silicona por su

mayor resistencia a la temperatura.

El gas se admite al aparato en forma casi continua a través de un sistema de purga en el que se conserva con un cierre de mercurio una sobre presión de unos 60mmHg. Para obtener CO₂ se coloca nieve carbónica en un tubo de ensayo dentro de un termo y de allí se manda directamente al aparato. Para N₂ se usa directamente N₂ de tubo que se hace pasar previamente por una trampa con N₂ líquido para condensar oxígeno. Se observa al final de las experiencias que se condensa del orden de 2-3 cm³.

La baja temperatura del baño refrigerante del bulbo durante la adsorción se toma con un termómetro de resistencia de platino, marca Degussa de 100 micrones calibrado al 0,1°C al que se le mide la resistencia con un puente Tinsley con lecturas de hasta 10⁻⁵ volt, midiendo la caída de potencial de una batería de 1,5 volt en el termómetro y en una resistencia de 100 micrones al 0,05%. El termómetro se sujeta junto al bulbo mediante una cinta de cobre que lo rodea con tres vueltas y ajusta elásticamente sobre él. Esta cinta sirve al mismo tiempo para homogeneizar la temperatura alrededor del bulbo ya que en el baño de aproximadamente -75°C con nieve carbónica y alcohol se encontró diferencias de hasta casi 1°C entre la parte superior y la inferior.

Puesta a punto

Teniendo las pelotitas calibradas y el manómetro con su escala en posición definitiva se calibra el volumen muerto, v_m o sea el comprendido en los capilares entre enrrase en cere del manómetro, llaves LL₄ y LL₃, y enrrase superior de la pelotita nº 1 admitiendo por LL₄ aire que luego se comprime con el sistema de pelotitas.

Si aplicamos la ecuación de Boyle-Mariotte a este caso y la escribimos

$$v = \frac{cte}{p} (v_m + v_b)$$

donde v = volumen de las pelotitas enrasadas; v_m = volumen muerto y v_b = volumen bulbo

$$v_m + v_b + v = \text{volumen total de la presión } p.$$

Podemos calcular $v_m + v_b$ de la ordenada al origen del gráfi

co de v en función de $1/p$ que es una recta. Se obtienen así los gráficos de fig. 60 y 61. Tomamos 19 cm^3 para $v_m + v_b$.--

Realizando la misma experiencia que la recién citada, pero con LL_3 cerrada, la ordenada al origen es ahora v_m .--

El volumen de la proción capilar que sostiene al bulbo se considera incluida dentro del volumen del bulbo.-- Se obtienen los gráficos de fig. 62, de donde se deduce que $v_m = 4,7 \text{ cm}^3$. Por diferencia, se saca $v_b = 14,3 \text{ cm}^3$.--

Con el sistema calibrado se realizan las primeras experiencias y ensayos de reproductibilidad con Al_2O_3 precipitada de $Al(OH)_3$ y luego calcinada una hora a 900° c.

Isotermas de Adsorción:

Se colocan $3,18 \text{ gr.}$ del Al_2O_3 en el bulbo y se desgasan primero con bomba mecánica a 300° c. y luego con difusora hasta obtener en el sistema vacío de 1×10^{-5} y luego en el bulbo, dejado desconectado de las bombas, cerrando LL_4 durante 10 minutos en vacío del orden de 7×10^{-4} . Esto último lleva 6 horas de degasado a 380° c. Se cierra la LL_3 . Se retira el horno y se coloca en su lugar el baño refrigerante. Como en este caso el adsorbato es CO_2 el baño lleva nieve carbónica y alcohol.-- Se espera una hora para que se equilibre la temperatura en toda la masa de polvo y luego se admite gas al sistema mediante LL_4 proveniente del sistema depurga. Cerrar LL_4 . Se mide un volumen y una presión dada y luego, abriendo LL_3 se admite gas al bulbo. Se mantiene mediante el sistema de las cubetas de Hg el volumen en un valor dado y la rama capilar del manómetro en cero. Se lee la presión cuando se llega al equilibrio. Los datos se toman en gráficos del siguiente tipo:

Hora	po ₂ correc. cap. =2,5 mm. mmHg.	V ₂ Volt.	V ₁ Volt.	Volumen cm ³	Rpt=Rp $\frac{V_1}{V_2}$ Ohm
17.20	305.5	0,9024	0,6293	v _m +v ₁ +v ₂ +v ₃ +v ₄ +v ₅	69,73
17.33	28				
17.45	15				
17.52	15.5	0.9018	0.6297		69,82
18.02	15.0				
18.08	15.0	0.9024	0.6291		69.71
18.10	16.5	0.9022	0.6290	v _m +v _b	69.71
18.19	16.5			"	
18.20	115.0			v _m +v ₁ +v ₂ +v ₃ +v ₄ +v ₅	
18.24	33.5			v _m +v _b	
18.45	31	0.9019	0.6288	"	69.71
18.55	31	0.9040	0.6304		69.72
19.20	301.5	0.9016	0.6290	v _m +v ₁ +v ₂ +v ₃ +v ₄ +v ₅	69.76
19.21	127			"	
19.40	108				
19.48	108	0.9014	0.6285		69.72
19.49	153			v _b +v _m +v ₁	
20.00	148				
20.06	148				
20.10	235			v _m +v ₁ +v ₂ +v ₃ +v ₄ +v ₅	
20.11	197	0.9011	0.6285	v _b +v _m +v ₁ +v ₂ +v ₃ +v ₄ +v ₅	69.75
20.26	192.5				
20.34	192.5	0.909	0.6276		69.77

Tomamos como promedio de las Rpt, 69.72 Ohm. Como para el termómetro de 100 Ohm. 0.1° c equivale a 0.04 Ohm, el baño de alcohol más nieve carbónica mantiene bastante bien el $\pm 0,1^{\circ}\text{c}$. La temperatura se saca de las fig. 63 y 64 para CO₂ y N₂, respectivamente, sacadas de la tabla de calibración del termómetro.

Cálculo de las isotermas.

Temperatura (fig.63) = $-76,7^{\circ}\text{C} = 196,4^{\circ}\text{K}$

de la figura 65 se saca $P_{\text{CO}_2}^{-76,7^{\circ}} = 882 \text{ mm Hg.}$

como representaremos

$$\frac{P}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1) P}{v_m C P_0}$$

donde

v = volumen adsorbido = $v_t - v_R - v_r$ (en condiciones normales.)

v_t = Volumen de CO_2 entregado al sistema antes de conectar el bulbo.

v_R = Volumen que resta en el sistema sin contar el bulbo.

v_r = Volumen de CO_2 en el espacio remanente del bulbo, corregido por la baja temperatura.

$v_r = v_b - v_{\text{polvo.}}$

La valoración de v_{polvo} o sea el volumen real que ocupa el polvo dentro del bulbo, se debe valorar análogamente a la determinación del volumen muerto, ya vista, pero ante la imposibilidad de conseguir He, se estima en base a la densidad del mismo. Para el caso de la alúmina usada con densidad de $d = 3.50 \text{ gr/cm}^3$ es:

$$v_{\text{polvo}} = \frac{m}{d} = \frac{3.18}{3.50} = 0.90 \text{ cm}^3.$$

Hemos supuesto aquí que no hay pesos interiores, lo que no es cierto.

Tomamos $v_{\text{polvo}} = 1 \text{ cm}^3$.

Resulta $v_r = v_b - v_{\text{polvo}} = 14,3 - 1,3 = 13,3$, a 20°C .

Con estos datos sólo resta reemplazar en $v = v_t - v_R - v_r$ con

$$v_t = \frac{P \cdot v \cdot 273^{\circ}}{T \cdot 760} \quad \text{donde } p \text{ es la presión a la que}$$

se admite el gas, v el volumen y T la temperatura del baño de agua de las pelotitas (v es el volumen del espacio muerto más pelotitas con gas)

$$v_r = \frac{13,3 P \cdot 273}{T \cdot 760} \quad (\text{Suponiendo idealidad, lo que no existe})$$

donde P es la presión de equilibrio y T_b temperatura del bulbo.

$$v_r = \frac{v P_1 \cdot 273}{T \cdot 760}$$

de esta forma se calcula el cuadro

P equilibrio	v absorb.	p/p ₀	10 ³ .P / v(p ₀ -p)
12,5	24,05	0.0147	0,54
4	24,93	0.0158	0,64
28,5	31,27	0.0323	1,06
34,5	36,6	0.0391	1,12
105,5	50,23	0,1196	2,70
145,5	52,61	0,165	3,73

Representando gráficamente se obtiene la fig.66. Análogamente se obtienen las rectas de las experiencias Nos.2,3,4,5 (Fig.67,68 y 69).

Para obtener el volumen adsorbido por una capa monomolecular, deducimos de la ecuación Bet que:

$$v_m = \frac{1}{a/b} \text{ donde } a = \frac{C-1}{v_m C} \text{ ordenada al origen.}$$

Ponemos como ejemplo el cálculo de la experiencia Nº 5 (Fig.69):

$$a = 0,02692$$

$$b = 0,00045$$

$$v_m = \frac{1}{0,02737} = 36,5$$

$$\begin{aligned} \text{Nº molecular} &= \text{Nº moles} \times 6,02 \times 10^{23} = \frac{v_m}{22,41 \times 10^3} \times 6,022 \times 10^{23} \\ &= 10,16 \times 10^{20} \end{aligned}$$

Si una molécula de CO₂ ocupa (28) un área de 14,1 amstrong cuadrado,

$$\text{área} = 10,16 \times 10^{20} \times 14,1 = 143,2 \times 10^{20} \text{ Å}^2 = 143,2 \text{ m}^2$$

si habían 2,708 gr. de Al₂O₃ en esta experiencia, resulta

$$\text{área específica} = \frac{143,2}{2,708} = 52,9 \text{ m}^2/\text{gr.}$$

Comparando los resultados de estas experiencias dieron:

Fig.66	-----	56,5 gr.
" 67	-----	53,0 "
" 68	-----	52,1 "
" 69	-----	52,9 "

Es decir, una excelente reproductibilidad.

Para el Bet del CO₂ hacemos la corrección por no idealidad del gas en el bulbo. Aplicamos la ecuación de Berthelot aproximada:

$$pv = RT + (b - a/RT^2)p$$

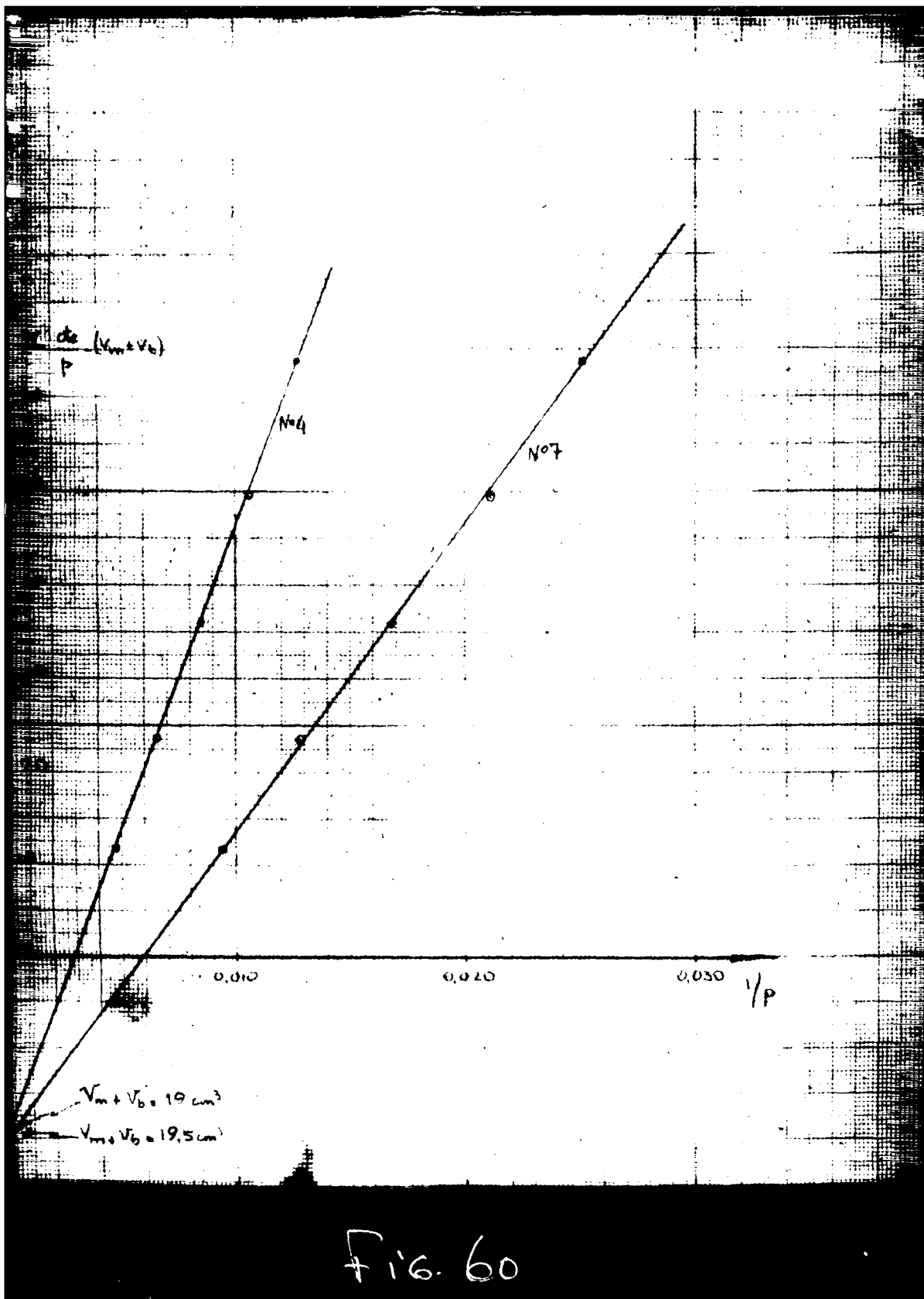


Fig. 60

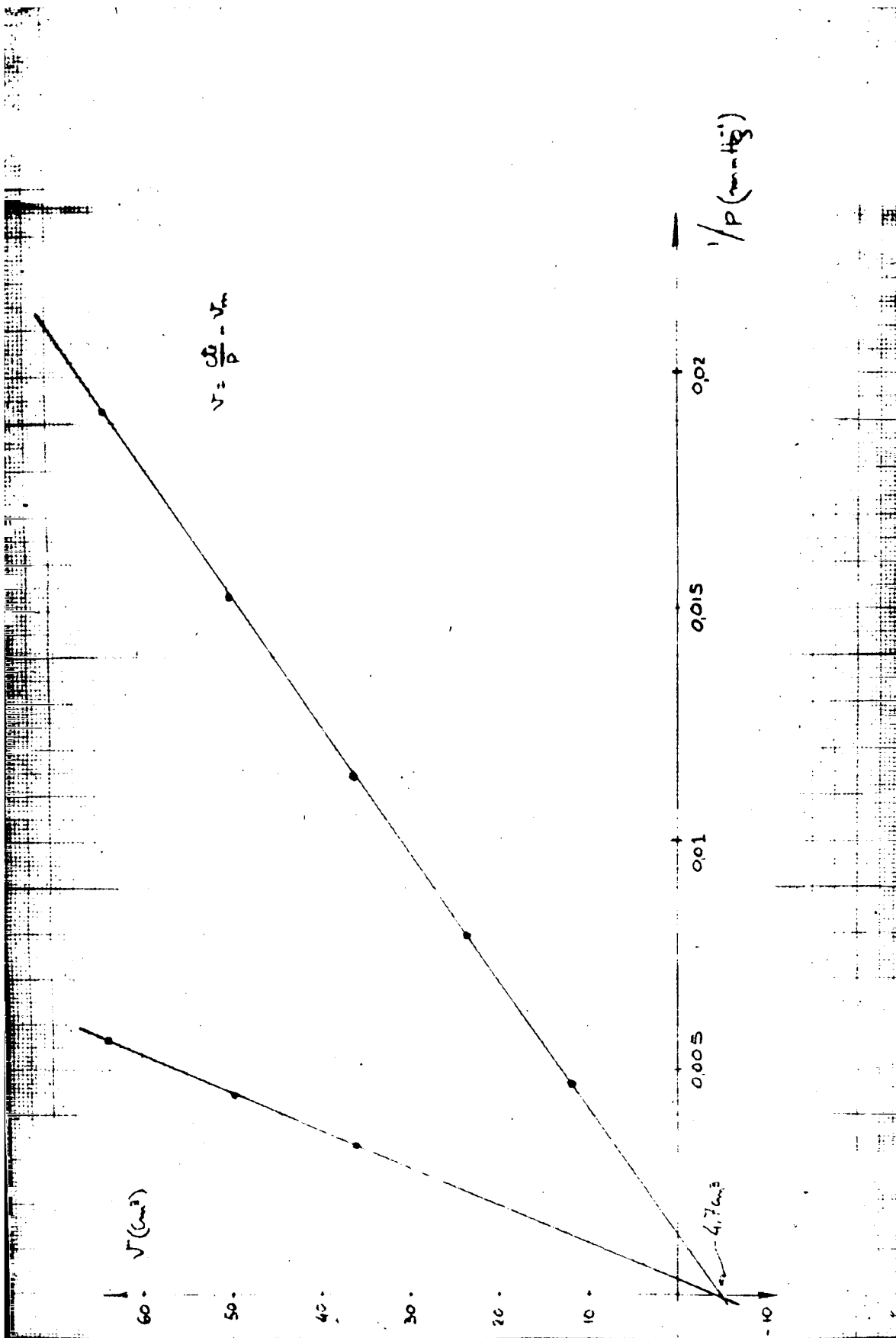


Fig. 62

Termometro de Pt 100 Ω

5°C $\rightarrow$ 25 Ω

0.1°C $\rightarrow \frac{2 \times 91}{5} = 90.4 \Omega$

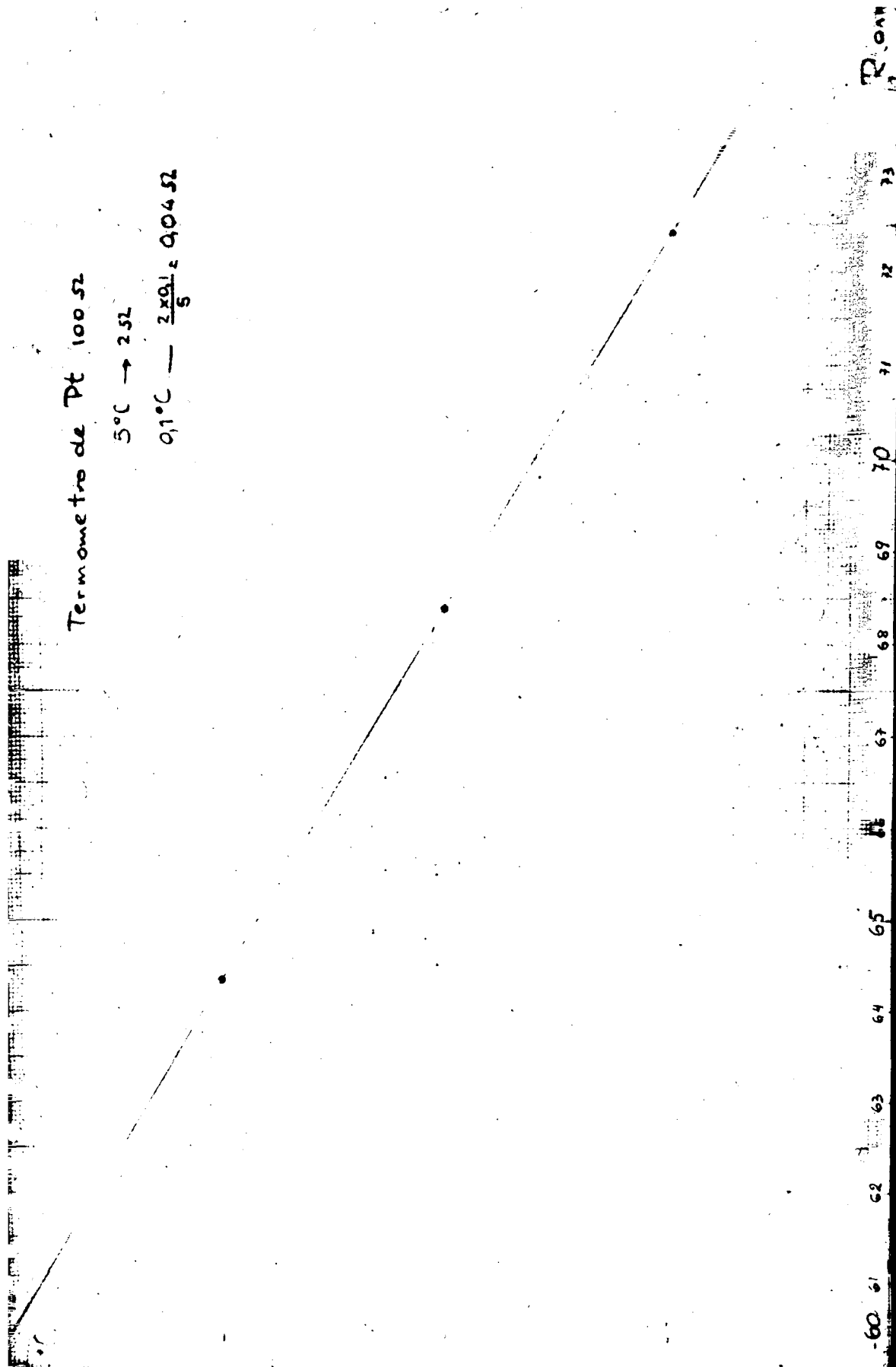


Fig. 63

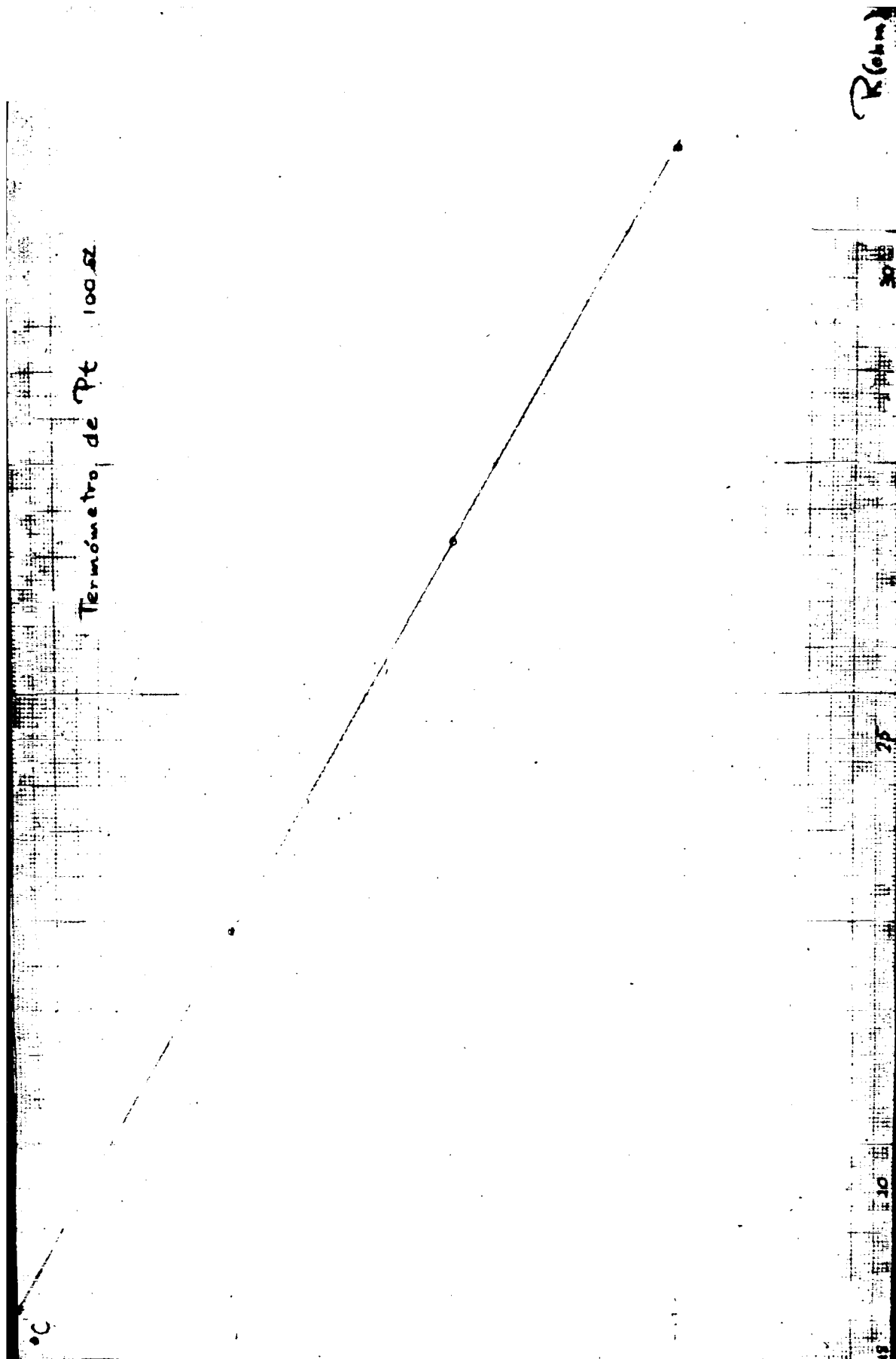
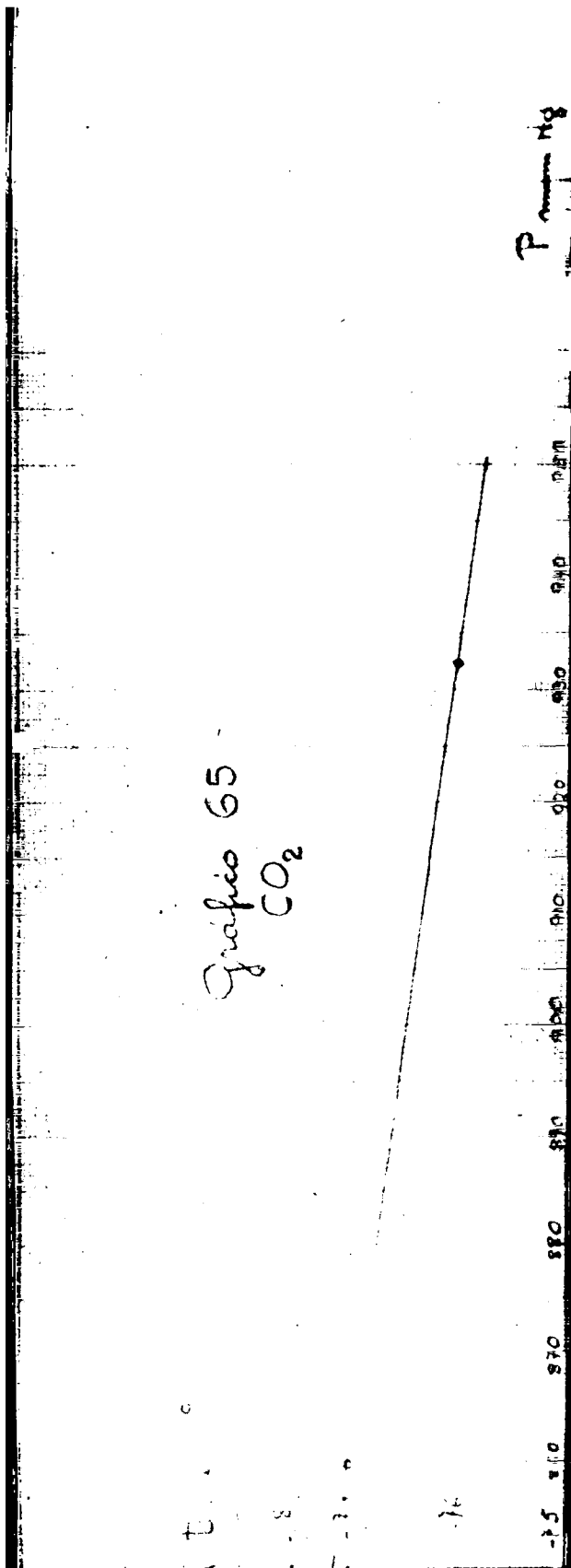
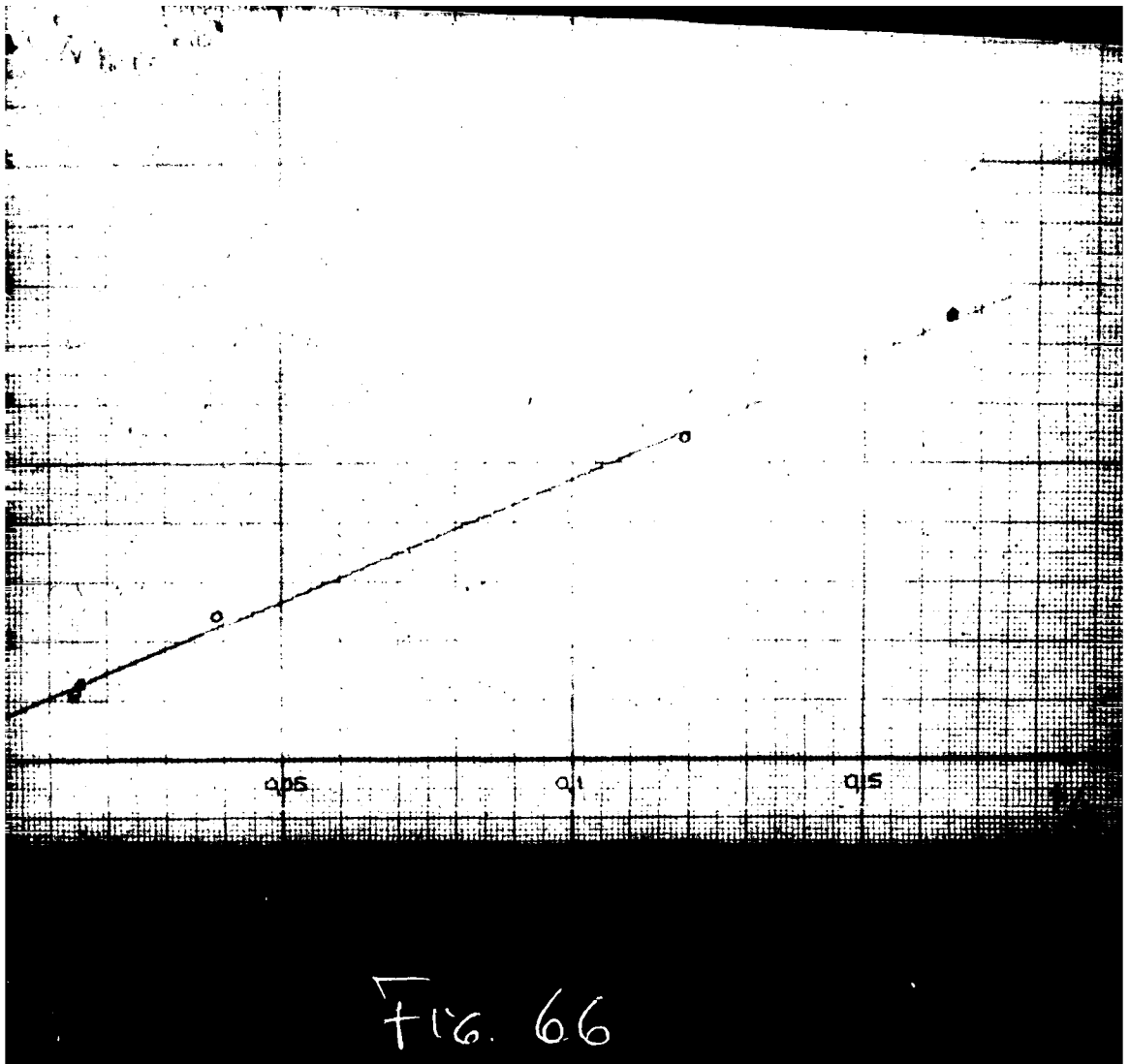


Fig 64

Fig. 65





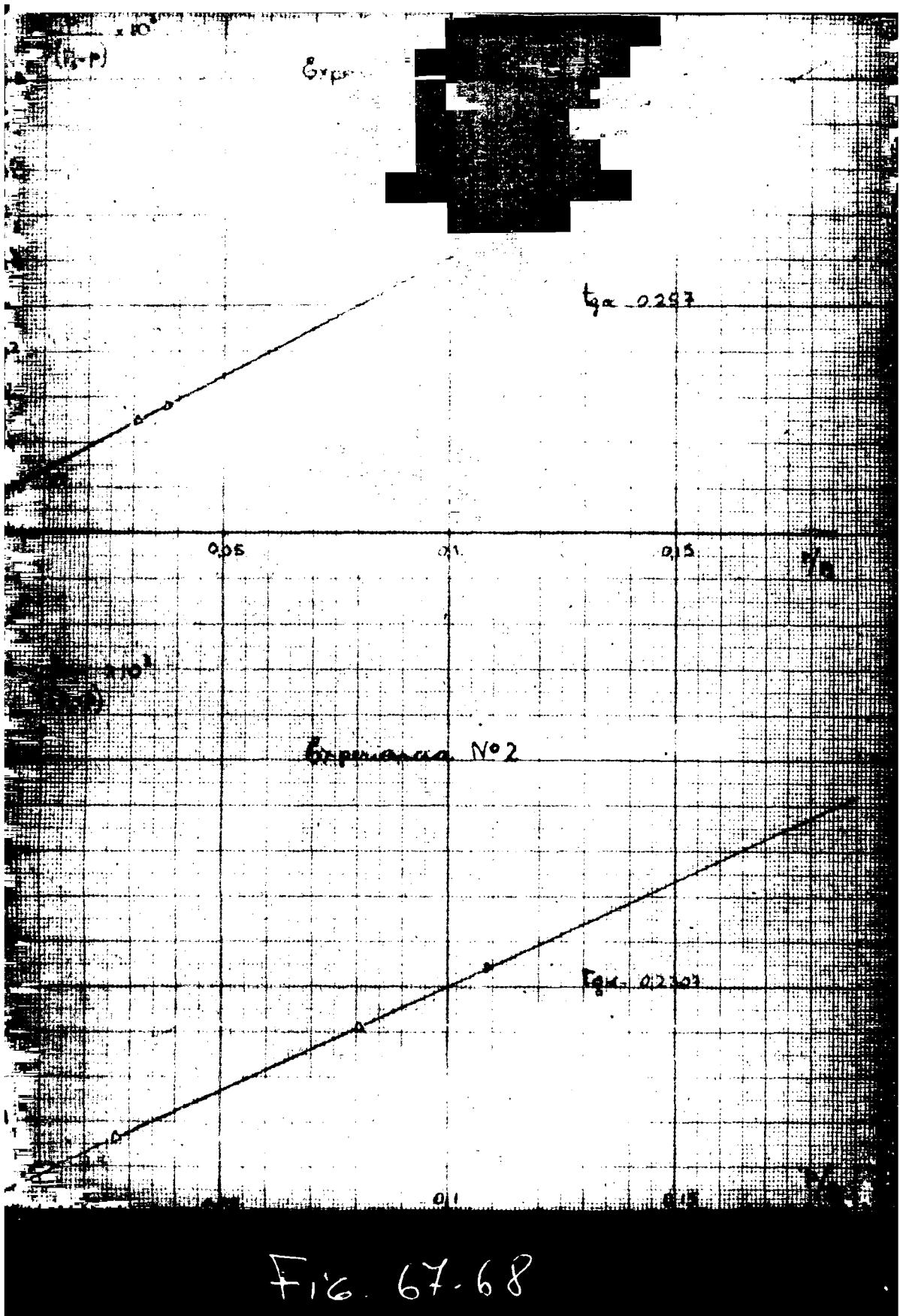


Fig. 67-68

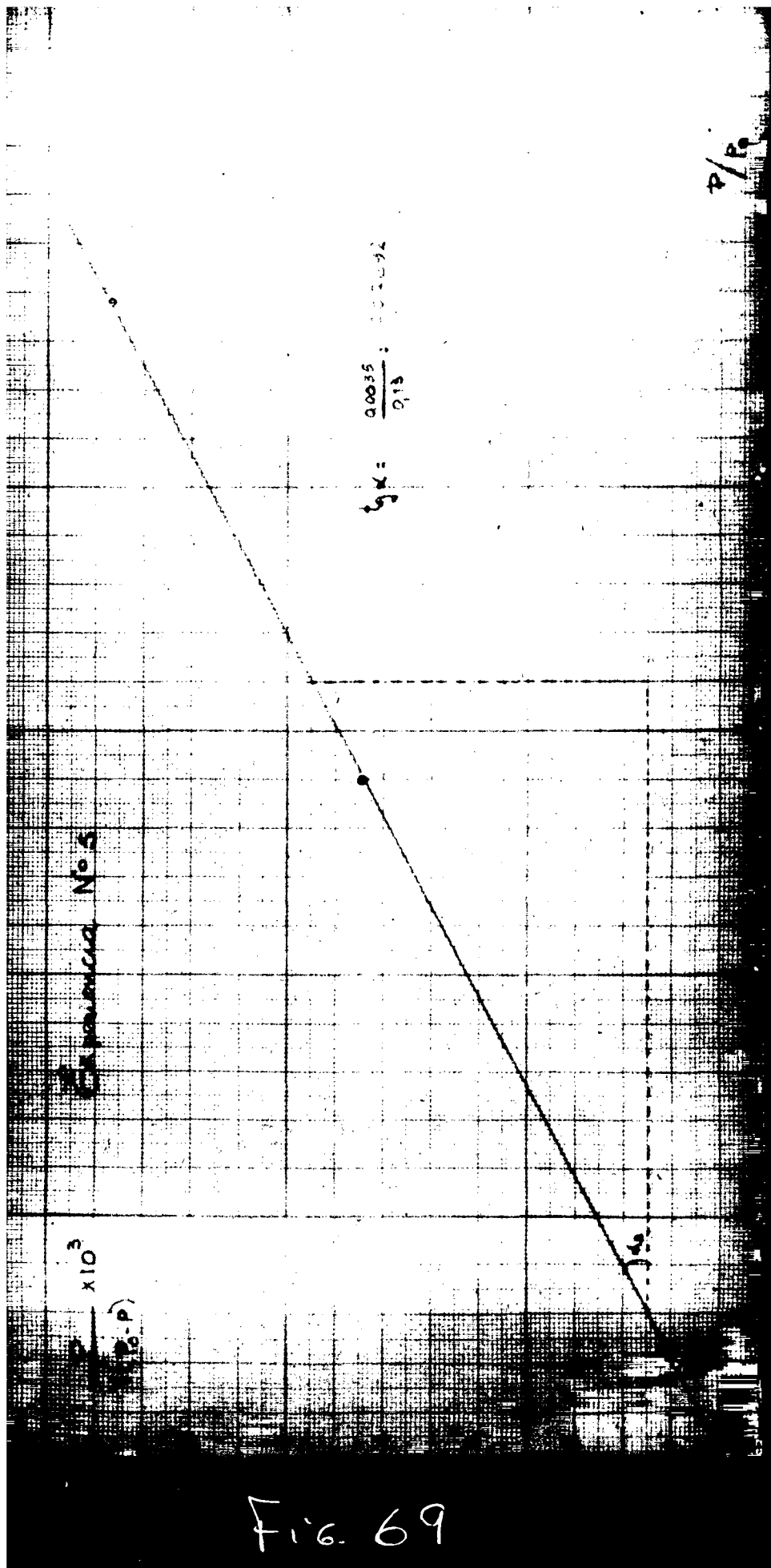


Fig. 69

$$a = 3 p_c v_c^2 T_c ; b = v_c/3; R = 8 p_c v_c / 3 T_c$$

donde p_c ; v_c y T_c , son los valores críticos del gas.

El Bet aplicado a UO_2 malla - 250 $\pm$ 325, no dió adsorción apreciable por este método, es decir menor de 1 m²/gr. El polvo malla -325 dió 6 m²/gr. El proceso de oxidación - reducción llevó el área a 15 m²/gr.

CONCLUSIONES:

Se ha constituido un equipo para medición de área específica por el método de adsorción. Se ha obtenido una reproductibilidad del 2% en las experiencias. Se estandariza el método en lo que se refiere al desgasado de la muestra usando como criterio que en 10 minutos cedan gases desde una presión de 1×10^{-5} hasta 7×10^{-4} , ya que un desgasado del doble del tiempo a 400° c. no produjo variación apreciable. El UO_2 malla -325 dió con CO_2 , 6 m²/gr. de superficie.

El tratamiento de oxidación-reducción provoca un gran aumento del área.

Análisis termogravimétrico:

A fin de poder seguir la cinética de la oxidación del UO_2 al aire y el proceso de reducción en H_2 a 900° c. se diseña una termobalanza con registro automático.

El análisis termogravimétrico es importante como complemento del ATD pues permite diferenciar las reacciones de cambio de gases o de estado de agregación de las reacciones químicas con variación de masa. El ATD registra ambas, ya que siempre suelen ir acompañadas de un intercambio calórico mientras que el primero sólo acusa variaciones de masa.

Se pensó para solucionar el problema del registro el uso de una balanza de torsión, acoplada a un registrador de microamperios General Electric, que amplifica las señales luminosas provenientes de un galvanómetro de 5 microamper toda escala, mediante un doble juego de células fotoeléctricas. El acoplamiento se hace sobre el galvanómetro de acuerdo al esquema de la Fig. 70. Se usó para el mismo una delga-

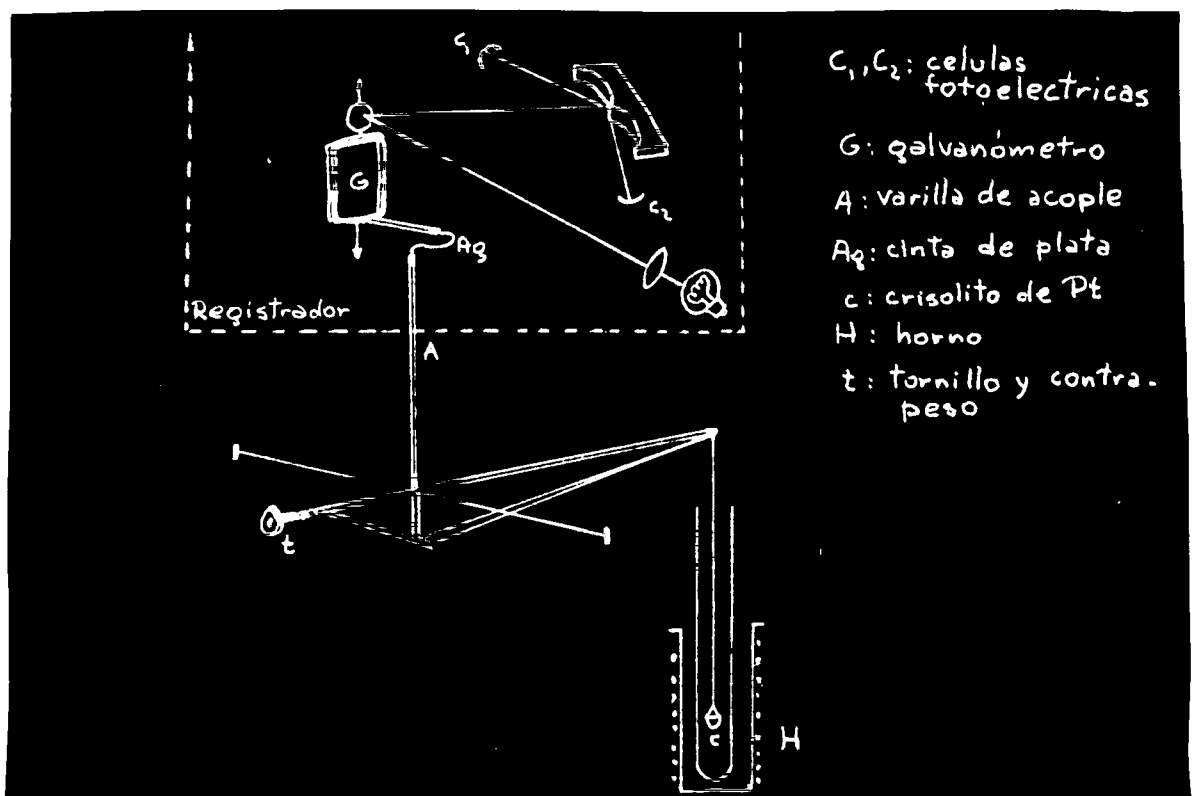


Fig. 70

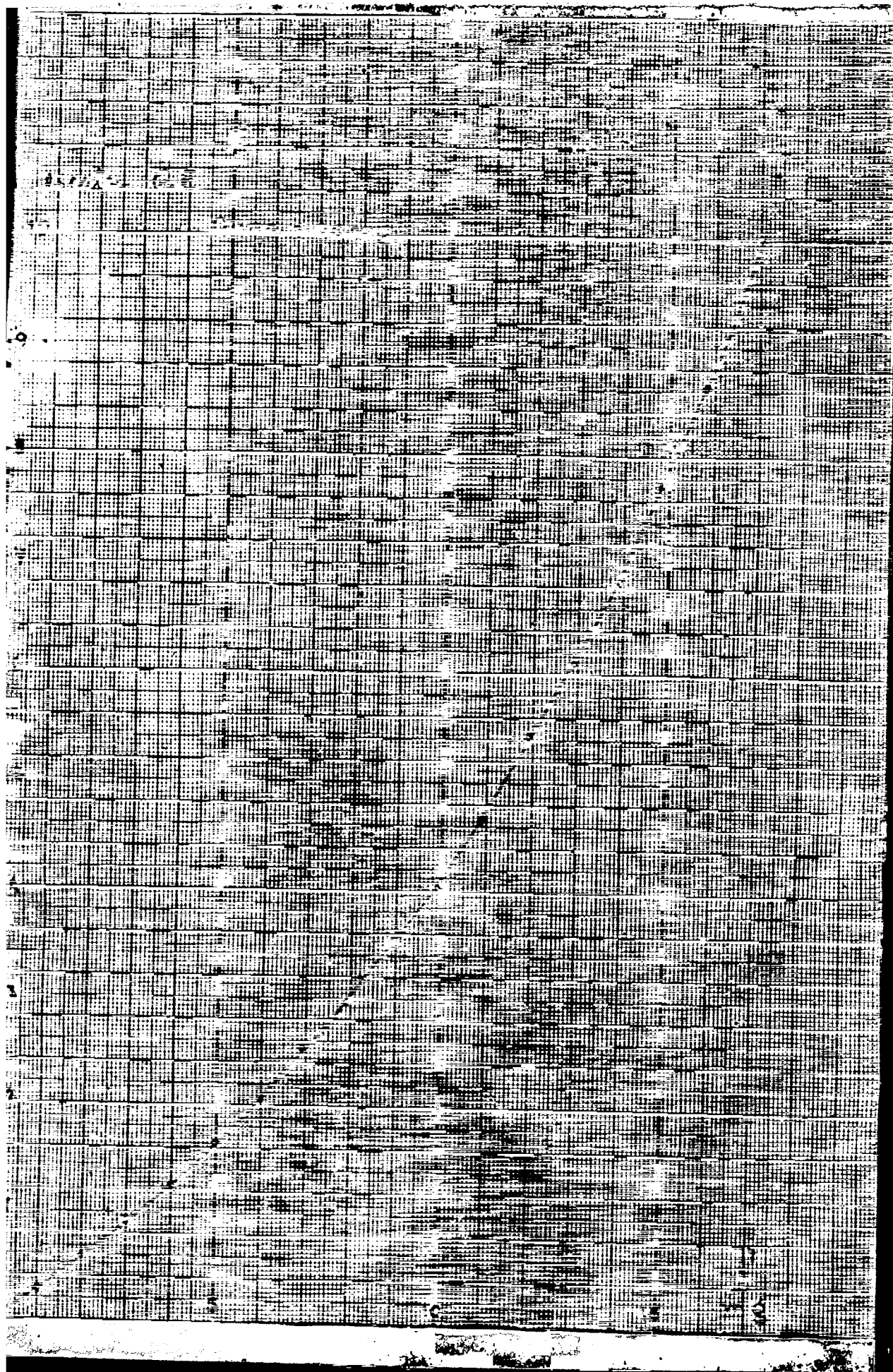


Fig. 71

da cinta de Ag de 0,01 mm. de espesor torsionada en los dos sentidos del movimiento que debe realizar. La cruz se construyó en cuarzo como así también la varilla del acople. El alambre de torsión es de acero de 0,2 mm de diámetro. La balanza de torsión se fija debajo del registrador mediante un soporte metálico y la varilla de acople se introduce en el mismo a través de una ranura de 6 x 20 mm practicada en el piso de la caja del mismo. Las oscilaciones se amortiguan con un freno de aire.

Se realizaron ensayos de constancia de peso con una carga dada, no obteniéndose variación apreciable en 8 horas de registro. La calibración se hizo colgando en lugar del crisolito pesos fijos pesados en balanza Sartorius Selecta al 0,1 gr. obteniéndose la curva de la fig. 71 con 17 mgr. a toda escala. Esta está dividida en 50 divisiones pudiéndose apreciar con toda facilidad la media división.

Se realiza un ensayo con yeso para registrar la pérdida de agua. Con UO_2 el registro muestra los dos peldaños; el primero muy lento y el segundo en aumento brusco de tipo sigmoide.

Conclusiones: Se ha conseguido una balanza termogravimétrica de sencilla construcción, con registro automático y capaz de registrar 17 mgr. de variación de peso a toda escala, Carga máxima 10 gr. Se ha ensayado su estabilidad y reproductibilidad, siendo esta ampliamente satisfactoria.

En el futuro convendrá estudiar el proceso de oxidación-reducción como método de disminución de tamaño de partícula para ver su costo frente al de molienda en molino a bolas y la capacidad de sintetizar de los polvos obtenidos.-

El tiempo de reducción disminuye mucho ya que según los ensayos de sinterización no es necesario sinterizar polvos con UO_2I_3 o menores ya que polvos UO_2I_2 y UO_2I_3 dieron densidades del orden del 95% de la teórica.

CONCLUSIONES DEL PRESENTE TRABAJO.

Se ha realizado un estudio de la oxidación del dióxido

de uranio mediante el análisis térmico diferencial y se ha medido su área por el método de adsorción de Brunauer- Emmett y Teller.

Las técnicas de oxidación de U_3O_8 y reducción de UO_2 han sido puestas a punto con UO_2 nacional, llegando a la conclusión de que basta oxidar una hora a 600°C para obtener U_3O_8 al ambiente, mientras que hay que reducir durante 3 horas en corriente de H_2 a 900°C para obtener $UO_{2.00}$.

La influencia de la granulometría en la oxidación al aire seco del polvo reducido en H_2 , fué la esperada, es decir, los polvos de grano más grueso (malla -100 + 200) conservan una velocidad de oxidación al cabo de un tiempo largo - 25 días -mientras que los de malla más fina, - 325 llegan más rápido a un peso invariable. Al cabo de 25 días el valor de O/U subió a 2,05 y 2,06 respectivamente.

No se encontró para el primer período de oxidación diferencia entre oxidación al aire húmedo y seco.

Se persiguió una técnica cuidadosa para el análisis térmico diferencial, con el objeto de obtener una reproductibilidad adecuada para las experiencias a realizar (del orden del 2%).- Se prepararon polvos con contenido de oxígeno variable, desde el O/U 2,00 hasta O/U 2,375 y se ensayaron al ATD con el objeto de ver la variación de los picos.

Se registraron dos picos principales correspondientes a las reacciones $UO_2 \rightarrow UO_2.3$ el primero y $UO_2.3 \rightarrow U_3O_8$ el segundo, tal como indica la literatura. Se realizaron una serie de experiencias tendientes a dilucidar si un umbral que aparece sobre el segundo pico corresponde a una reacción o a un error del método. (También citado en la literatura.)

Se llega a la conclusión de que puede deberse a esto último. Hay sin embargo un umbral al finalizar el primer pico atribuible al desdoblamiento de la fase U_3O_7 .

El pico más sensible a las variaciones de superficie y/o granulometría resulta ser el primero, que llega casi a duplicarse con

un tratamiento previo de oxidación - reducción.- El segundo pico da más alto para grano más grueso.

Se ha ensayado una calibración en calorías, revelando esta que el sistema detecta variaciones calóricas del orden de 1,5 pequeñas calorías.

La variación de altura del primer pico con el valor de O/U inicial sigue una curva que varía bruscamente en O/U 2,25. Esta variación también la sufre la densidad con el contenido de oxígeno y surge la posibilidad de interpretarlas análogamente: aparición de la fase U_3O_8 .

El área específica del polvo nacional usado en la sinterización se midió por el método de adsorción Brunauer - Emmett y Heller. A tal efecto se construyó un aparato para adsorción de gases y se puso a punto el método con Al_2O_3 . La reproducibilidad resultó del 2%. Por oxidación-reducción el área del polvo aumentó a $15m^2/gr$. El polvo malla -250 + 325 no dió área apreciable por este método.

Se ha diseñado, construido y ensayado una balanza para análisis térmogravimétrico de sensibilidad 0,1 mgr. y carga máxima de 10 gr. con el objeto de seguir el proceso de oxidación del UO_2 . El estudio del proceso oxidación-reducción por este método, se presenta como de interés dada la posibilidad de obtener polvos sinterizables mediante el mismo en vez de molienda.-

Los ensayos de sinterización durante dos horas a $1.400^\circ C$ en Argón de los polvos malla -250 + 325 y -325 con valores crecientes de O/U usados en los ATD dieron el interesantísimo resultado de obtener pastillas en malla -250 + 325 con densidades entre 10,56 y 10,64 gr/cm^3 tomadas en CCl_4 .-

Una pastilla malla -325, O/U 2,34 llegó a 10,71. Esto indicaría el exceso de oxígeno más allá de los límites usados normalmente como favorecedor del proceso de sinterización.-

Resumiendo, se ha iniciado el estudio del dióxido de uranio nacional, necesario por la divergencia de opiniones que presenta la bibliografía extranjera y por la variación de propiedades según el origen del óxido.

Este trabajo ha sido posible gracias a que se ha dispuesto de los laboratorios, material y equipos de la División Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Se agradece al Profesor Dn. Jorge Sábato, Jefe de la misma, y al Lic. Dn. Antonio Carrea, Jefe de la Sección Cerámicas, en la cual se realizaron las experiencias, por el constante apoyo hasta la finalización de las mismas. Asimismo, a este último y al Lic. Dn. Pilo Boschi, su contribución a la solución de los problemas planteados. A la Sta. Beatriz del Valle, por su colaboración en la realización de las experiencias y tareas de compaginación.

Finalmente, se destaca que el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, ha prestado su apoyo financiero para la realización del trabajo.

Es deseo del autor que el mismo sea útil a los fines que lo motivaron y de aplicación en los problemas de cerámica de óxidos nucleares.

A P P E N D I C E

SINTERIZACION DE UO₂

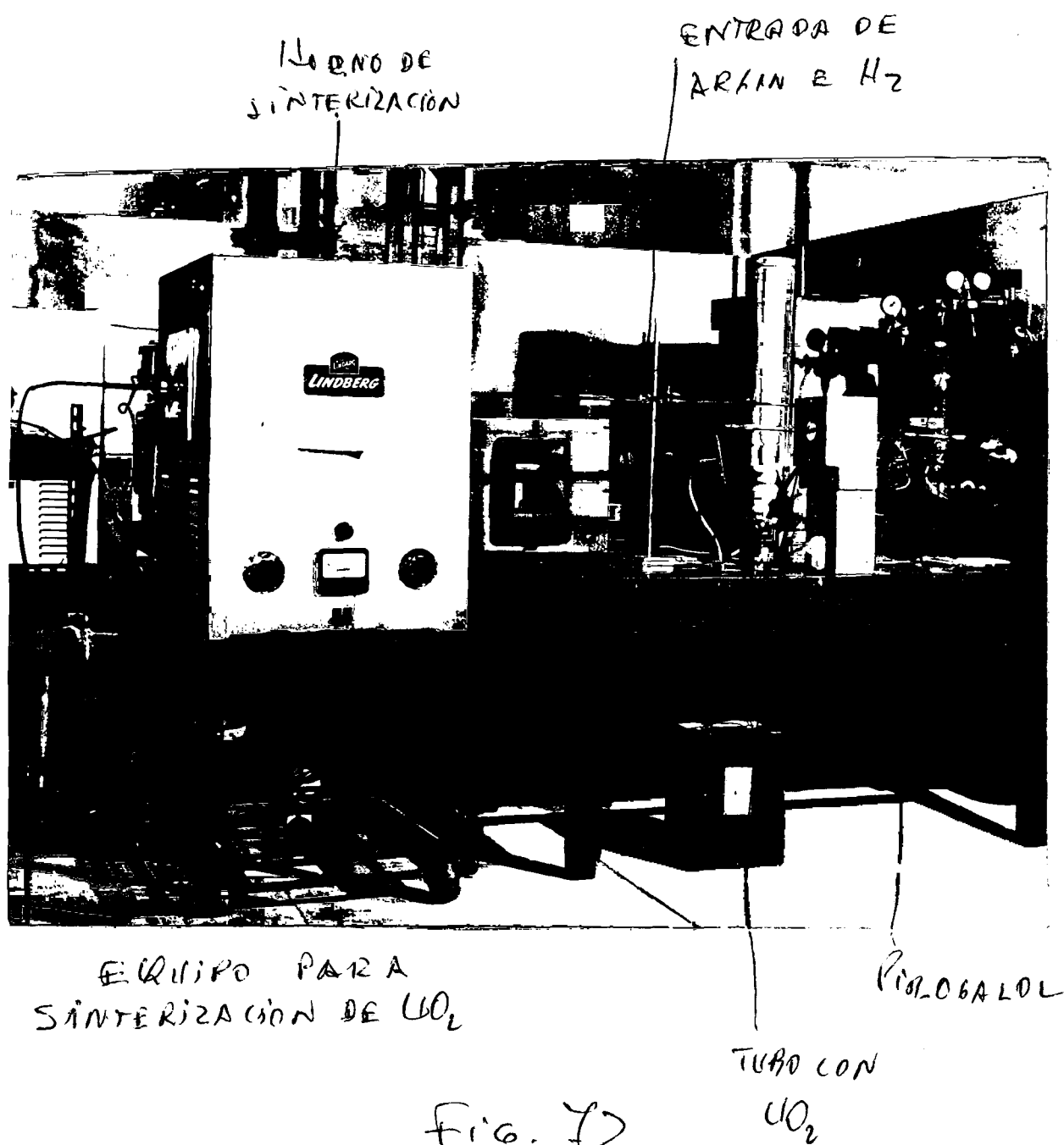
Se han sinterizado pastillas de UO₂ con polvo del cual se tienen los datos de análisis térmico y BET. El objeto es ver como se pueden relacionar éstos con la densidad de los sinterizados y la influencia del contenido de oxígeno para valores de O/U superiores a 2,13, O/U del polvo de fábrica. A ese fin se preparan compactados de las pastillas en matriz cilíndrica con prensado de doble efecto mediante matriz deslizante, aplicando una presión de 3 Tm/cm². El diámetro de las pastillas resultantes crudas es de 10,91 cm, con un peso aproximado de 5gr. y de 8-8,3 mm. de altura. Se usó como lubricante para la matriz estearato disuelto en C Cl₄, sin agregar al polvo ninguna clase de aglomerante.

La cochura se realizó en horno de Globar en atmósfera de Argón previamente pasado por UO₂. Se aumenta gradualmente la temperatura hasta 600°C donde se mantiene 2 horas para facilitar eliminación de materia orgánica y luego se sube en 4 horas hasta 1350°C. Se mantiene luego 2 horas a 1400°C y se baja entonces rápidamente a 1200°C donde se cambia el Argón por H₂ manteniendo allí 1 hora para obtener el óxido estequiométrico y enfriar entonces en H₂ hasta temperatura ambiente, donde se sacan del tubo del horno.

El hecho de haber usado para las pastillas de este trabajo un tubo de Argón que debería de tener elevado contenido de oxígeno, provocó la ruptura de algunas y la oxidación de casi todas a óxidos intermedios. No obstante este hecho se sinterizaron luego en Argón previamente purificado de oxígeno con pirogalol alcalino, SO₄H₂ concentrado y polvo de UO₂, obteniéndose las siguientes densidades:

Nº de Pastilla	Malla	O/U	Densidad gr/cm ³
3.1	-325 molienda fina	2.13	10.59
4.2	-325	2.30	10.59
4.3	-325	2.201	10.67
4.5	-325	2.156	10.52
4.6	-325	2.345	10.48
4.7	-250+325	2.20	10.68
4.9	-250+325	2.245	10.64
4.10	-250+325	2.30	10.56
4.11	-250+325	2.375	10.44
4.12	-325	2.13	10.49
4.14	-325	2.13	10.46
4.15	-250+325	2.13	10.67
4.17	-325	2.34	10.71

Del cuadro anterior se deduce que si bien no se puede tener en cuenta los valores de O/U de las pastillas antes de sinterizar, dado que en el proceso de eliminación de materia orgánica todas sufrieron oxidación por el oxígeno del Argón, es indudable que los valores de O/U podrán ser mayores pero no menores que los anotados. Las pastillas con valores iniciales de O/U entre 2.13 y 2.25 dieron en general densidades altas. Interesa entonces el estudio cuidadoso alrededor de esta zona de valores de O/U y su relación con la sinterización y porosidad.



REFERENCIAS

1. Aronson, S.-Belle, J.: Nonstoichiometry of UO_2 . J. Chem. Phys. 29, No 1, 1958.
2. Gronvold F.: High temperature X ray study of U oxides in the UO_2 — U_3O_8 region. J. Inorg. Chem. 1, No 6, 357 (1955).
3. Blackburn, P.E.: Oxidation of UO_2 . AECU-3674.
4. Shapiro, Z.M.: Resume of UO_2 Data II. WAPD PMM 167.
5. Vaughan, D.A. et al: Comparison of active and inactive UO_2 -O systems. BMI-1241.
6. Ackerman R.J.: The high temperature high vacuum vaporisation of UO_2 and thermodynamic properties. ANL-5482.
7. Williams, J et al. Sintering of U oxides of compositions UO_2 to U_3O_8 in various atmospheres. J. Nuclear Materials, I, (1959) No 1.
8. Belle, J.-Jones, J.: Resume of UO_2 data VII. WAPD-PWR-PMM-491.
9. Kuhlman, C.W.: Inhibition of the oxidation of low temperatures UO_2 . MCW-213.
10. Weissbart, J et al: Further studies on the mechanism of oxidation of UO_2 . AECU 3729.
11. Hoekstra, H.R. et al: The U-O system from $UO_{2.5}$ to U_3O_8 . J. Phys. Chem. 59, pag. 136-8 (1955).
12. Runnalls, O.J.C.: UO_2 fuel elements. ASL-754.
13. Murray, P Livey, D.T.: The technology of Urania and Thoria. Progress in Nuclear Energy-Metallurgy and Fuels.
14. Johnson, J.R. et al: The technology of UO_2 . ORNL 20LL.
15. De Hollander, W.R.: A kinetic study of the reduction of uranium oxides with H_2 . HW-46685 (1956).
16. Belle, J. Lutsman, B.: Properties of uranium dioxide. TID-7546, II (1957).
17. Vaughan, D.A. et al: Experiments on the preparation of $UO_{2,x}$ and UO . BMI-1175 (1957).
18. Shapiro, Z.M.: Resume of UO_2 data. WAPD-PMM-197.
19. Brunauer, Emmet, Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, (1938), 309.
20. Dushman, S.: Scientific foundation of vacuum technique.
21. Perio, F.-Hering, H.: The equilibrium between U oxides between UO_2 and U_3O_8 .

- 22 - P.H. Emmett : Surface area measurements - Advances in catalysis. Vol.I, 1948. 65
- 23 - A/ conf.15/p/2404. 435
- 24 - Schapiro, T.M.: Resume of UO_2 data. W A P D 167 12
- 25 - Ries H.E.: Structure and sintering properties of cracking catalysts. - Advances in catalysis II 88.
- 26 - A S N : Powder Metallurgy 221
- 27 - Brunauer - Emmett - Teller: Adsorción of gases in multimolecular layers. J.Am.Chem.Soc.Vol.60, 1938, 309.
- 28 - Taylor - Glasstone; Treatise on physical chemistry. 597.

