

SINTERABILIDAD DE MEZCLAS DE UO_2 DE DISTINTAS CARACTERÍSTICAS MORFOLOGICAS.

M. Villegas, J. Celora, A. Marajofsky y A.G. Leiva.

Departamento de Combustibles Nucleares.

El ensayo de polvos de UO_2 de distintas características físicas y/o morfología reviste importancia desde varios puntos de vista:

- a) La posibilidad de reprocesamiento de scrap.
- b) La influencia de dichas mezclas sobre la estabilidad dimensional de pastillas.
- c) El ajuste de densidad en partidas de polvo con distintas características.

Por otra parte, dado un polvo tipo base, con un proceso tecnológico de producción aplicado al mismo que comprenda etapas de compactación, sinterización y rectificado o precompactación, granulado, compactación, sinterizado, rectificado, les corresponde un porcentaje de scrap dado.

Es deseable encontrar aquellos tipos de polvos que permitan incorporar porcentajes compatibles con las cantidades de scrap correspondientes a esa tecnología y que a su vez cumplan con la condición de hacer dichas pastillas estables. En general la cantidad de scrap que aparece a lo largo de la línea de fabricación representa el 10% menos del material de alimentación. El procesamiento de scrap puede realizarse por vía seca (1) o vía húmeda (2).

La adopción de la vía de recuperación estará condicionada por la economicidad de la misma. Para este trabajo hemos seleccionado la segunda, pues si bien el proceso es más costoso presenta la alternativa de ser un método que permite la formación de solución sólida en combustibles de óxidos mixtos, lo cual facilita el reprocesamiento de combustible ya irradiado. Se realizarán pruebas preliminares para calificar en que medida las mezclas de distintos polvos pueden dar pastillas requeridas por la especificación. Para ello se utilizó el valor de 10% de dilución, que sería el límite superior a utilizar y por lo tanto el de mayor exigencia. En trabajos posteriores se estudiará, sobre las mezclas favorecidas, el comportamiento frente a la estabilidad dimensional.

Los procesos de recuperación por vía húmeda abarcan distintas etapas; generalmente consisten en disolución de los residuos en HNO_3 a ebullición, precipitación de ADU, AUC, AUTC etc. y conversión a UO_2 . Los polvos de ADU utilizados fueron obtenidos por precipitación con urea. La variación de condiciones de precipitación permitió llegar a tres materiales de distinta morfología rotulados A, B y C. Simultáneamente al estudio de las características de sinterización de los polvos puros se mezclaron en relación 1:10 con polvo NUKEM, que es el utilizado en FEC, repitiéndose estas pruebas.

Experimental

El UO_2 utilizado se obtuvo como producto de una precipitación en batch de ADU_2 con urea, calcinación a $250^\circ C$ en aire, reducción a $600^\circ C$

con Ar-8% H₂. El tratamiento térmico se realizó con fluidificación del material en el horno. La caracterización se hizo por análisis físicos químicos y microscopía electrónica de barrido, comprobando que la morfología del UO₂ correspondía a la del ADU.

Simultáneamente, se prepararon mezclas de estos polvos con NUKEM en relación 1:10 en mezcladores tipo tumbling a 80 rpm durante 3 hs. Estas muestras fueron prensadas en frío con presión entre 3 y 7, 5 Tn/cm². Se determinaron medidas dimensionales y densidad en verde de las pastillas obtenidas y éstas fueron sinterizadas conjuntamente en atmósfera de H₂ a 1700°C durante 1 hr, repitiendo este tratamiento al NUKEM de referencia. Finalizada la sinterización se les determinó la densidad por el método de inmersión. Se estudiaron también las características de porosidad de las pastillas sinterizadas con técnicas metalográficas.

Resultados y discusión

Se observa en la Figura 1 que al comportamiento de los tres polvos frente al prensado es disímil y su performance menor que la del NUKEM. Esto puede interpretarse cualitativamente con la ayuda de la Tabla 1 y tomando en cuenta que la calidad de la compactación antes de la ruptura de la estructura secundaria es el resultado de la distribución y la densidad del macrograno. Por lo tanto, el polvo C, de distribución compacta, semejante a la del NUKEM, da valores cercanos a los obtenidos por éste, pero por su menor densidad de grano son valores más bajos. De los dos polvos restantes, el A, de distribución uniforme y mayor densidad de grano, aparece sobre el B, de distribución menos uniforme y no compacta.

En la Figura 2 se aprecia que las curvas de los polvos A y B se invierten con respecto a la del C, situándose todavía todas por debajo del NUKEM. Puede verse que la tendencia de sinterabilidad del polvo A es buena y que alcanza los valores más altos entre los tres tipos considerados, en tanto que el C, de buena compactidad, da densidades de sinterizado extremadamente bajas.

Al analizar este resultado, debe tenerse en cuenta que son dos los factores que intervienen para generar la densificación de un compactado:

a) Geométrico, constituido por el resultado de la forma de granos y la distribución de los mismos, que es el utilizado en la discusión previa. En términos de la teoría de Kuczynski (3) sobre sinterabilidad de esferas, la densificación se realizará por engrosamiento de los cuellos entre partículas y, por lo tanto, la velocidad de sinterización (en las primeras etapas) va a depender del número de contactos entre partículas.

b) Tamaño de cristalito (4), determinado por las condiciones de nucleación y crecimiento de ADU durante la precipitación y por las condiciones de calcinación y reducción a UO₂, ya que en esta etapa se produce desprendimiento de gases y la nucleación y crecimiento de los gérmenes de UO₂ o sea el micrograno. Estos pueden ser apreciados en algunos casos por el microscopio de barrido o por Rayos X (4).

Estos factores nos permiten ahora analizar el comportamiento del polvo A, Fig. 3, 4 y 5 justificando su alta densificación, a pesar

de la baja compacidad, por su pequeño tamaño del cristalito. La fundamentación es aplicable a los polvos B y C, donde el menor tamaño de cristalito del polvo B se refleja en los valores más altos de sinterabilidad obtenidos por el mismo.

Por último, en las metalografías de las pastillas sinterizadas de estos polvos se distingue claramente:

- 1) La mala compacidad del polvo A con poros intergranulares triangulares y pequeña porosidad interna (Fig.6).
- 2) Mala compacidad del polvo B, pero con porosidad fundamentalmente de terminada por la porosidad intergranular interconectada (Fig.7). Se hace difícil distinguir entre los dos tipos de poros.
- 3) A pesar de la buena compacidad y distribución en el polvo C, hay un gran porcentaje de porosidad gruesa en la pastilla generada por los espacios intergranos en el aglomerado (Fig.8). La baja área específica de este polvo indicaría además un mayor tamaño de micrograno, lo cual resulta en la pobre sinterabilidad de los granos.

En la Figura 9 se observa que el comportamiento de las mezclas es muy semejante y está comandado por el polvo mayoritario. La inclusión de los polvos A, B y C desmejora en todos los casos al polvo NUKEM, en distinto grado, como se evidencia en la Figura 10. Se extrae de estos resultados que, por lo menos, la mezcla del polvo A permitiría la utilización del mismo hasta un 10% dentro del polvo NUKEM en la fabricación de pastillas para reactores tipo PHWR donde las densidades de pastillas oscilan entre 10,40 y 10,70 gr/cm³ sobre todo teniendo en cuenta que los tiempos de sinterización en producción son mayores que los del test realizado. En la Figura 10 se observa la performance de los polvos mezcla, obteniéndose la misma tendencia que en los polvos puros: la reactividad del polvo domina sobre el factor geométrico pero este último es el que disminuye la eficiencia del polvo NUKEM en su sinterabilidad.

El análisis metalográfico de las pastillas permitió observar que el polvo puro A se puede prácticamente identificar la individualidad de los granos, debido a su distribución uniforme y a la falta de "llenado" de los espacios intergranulares. En la mezcla, Figura 11, esta diferencia con el polvo de NUKEM, Figura 12, es anulada esencialmente por el porcentaje de "finos" de este último, pudiéndose todavía distinguir zonas triangulares debidas a la falta de "llenado". En los polvos puros B y C, si bien se alcanzan densidades en verde comparables, es evidente que el polvo B es más reactivo. Tomando en cuenta la diferencia de porosidad entre ambos polvos y sabiendo que la velocidad en las últimas etapas de sinterización está controlada por el radio de curvatura de los poros, los valores de densificación obtenidos resultan consistentes ya que el polvo B ha disminuído la totalidad de sus poros intergranulares, que eran más pequeños; en tanto que los de C, más grandes, son más difíciles de eliminar. Se aprecia tanto en el polvo mezcla con B o C, Figuras 13 y 14 la aparición de "islas" con la microestructura de los polvos puros. Esto no debe atribuírse a un mezclado imperfecto, ya que en los dos casos estas "islas" concuerdan con el tamaño del aglomerado original del polvo puro y su frecuencia de aparición en las pastillas responde al porcentaje preparado.

En conclusión, de las tres mezclas con polvos de distintas ca-

racterísticas, la mezcla con el tipo A es la de mejor performance. Se estima que la misma daría en producción pastillas dentro de especificaciones. Se evidencia que su reactividad es satisfactoria y que aumentando el porcentaje de "finos" incrementaría la sinterabilidad de las mezclas. Resta estudiar la estabilidad de las mismas.

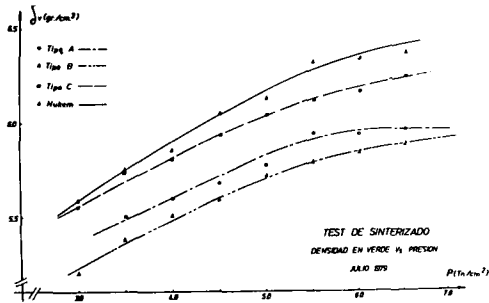


Fig. 1 δ_v vs P en polvos puros

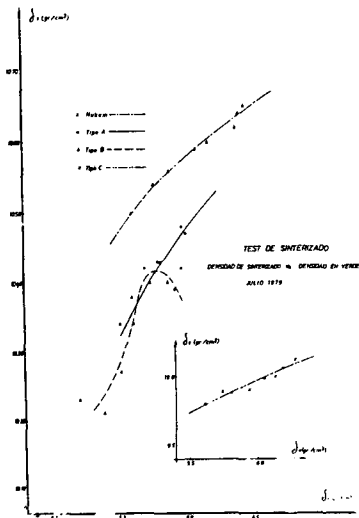


Fig. 2 δ_s vs δ_v polvos puros

TABLA 1

UO ₂	Estructura primaria	Estructura secundaria	Distribución
A	Esfemas 0.1u	Esfemas globulares compactas	Uniforme
B	Hojuelas alargadas 5x0.5x0.2u	esfemas no compactas 40u	Menos uniforme poco compacta
C	Paralelepípedo	Paralelepípedos compuesto no compacto	No uniforme compacta
NUKEM	Esfemas	Paralelepípedos singulares redondeados	No uniforme compacta

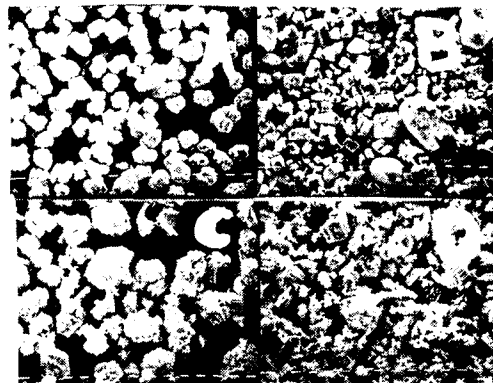


Fig. 3 Morfología de polvos. 400x
(a) Tipo A (b) Nukem
(c) Tipo B (d) Tipo C

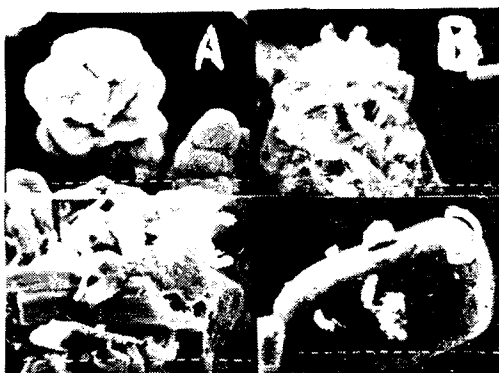


Fig. 4 Morfología de polvos. 3200x
(a) Tipo A (b) Tipo B
(c) Tipo C (d) Nukem

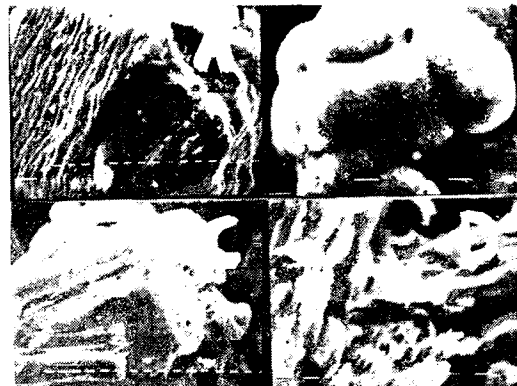


Fig. 5 Morfología de polvos
(a) Nukem 3200x (b) Tipo A 12500x
(c) Tipo C 3200x (d) Tipo B 6400x

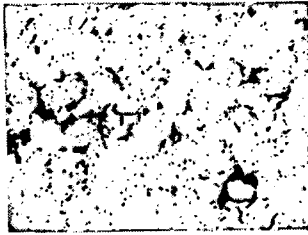


Fig. 6 Metalografía pastilla Tipo A

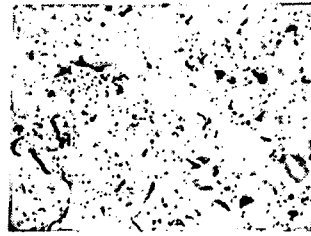


Fig. 7 Metalografía pastilla Tipo B

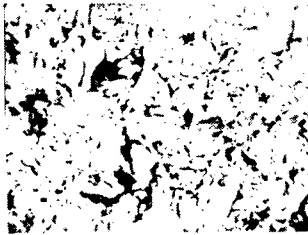


Fig. 8 Metalografía pastilla Tipo C

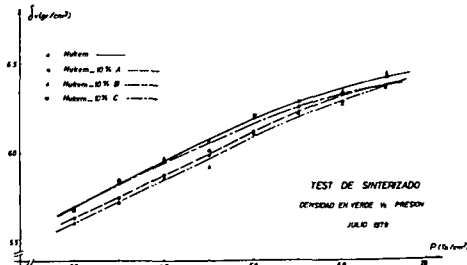


Fig. 9 δ_v vs P polvos mezcla

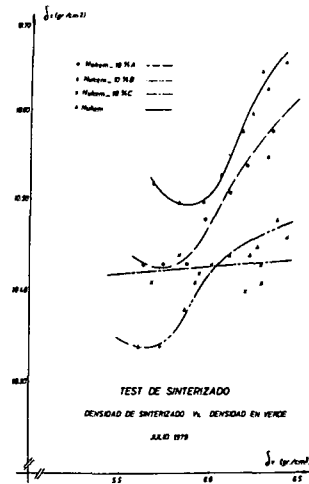


Fig. 10 δ_s vs δ_v polvos mezcla

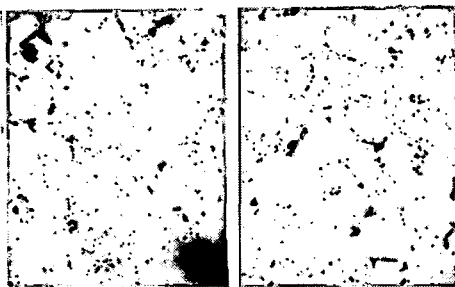


Fig. 11 Metalografía pastilla Nukem-10% A

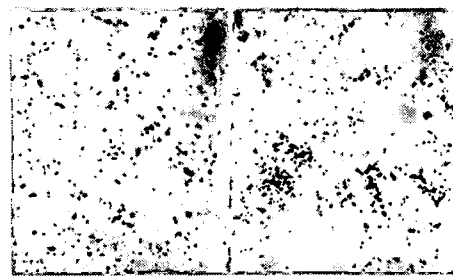


Fig. 12 Metalografía pastilla Nukem

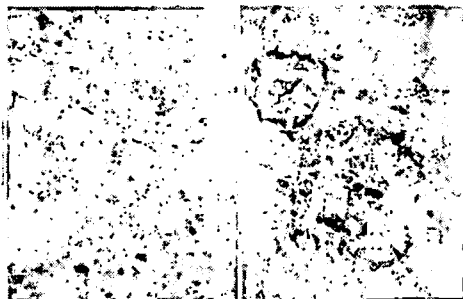


Fig. 13 Metalografía pastilla Nukem 10% B



Fig. 14 Metalografía pastilla Nukem 10% C

Referencias

- 1.- Schwartz, I., Mintz, M.H., y Hadari, Z., Journal of Nuclear Materials, 82, (1979).
- 2.- Cibrian, R., El ciclo del combustible nuclear, ENUSA, 3º Reunión Soc. Nuc. Esp. (1977)
- 3.- Kuczynsky, G.C., Theorie du frittage, C.E.A. (1960)
- 4.- Mohan, A., Ram Prasad, Soni N.C., Moorthy, V.K., J. Nuc. Mat., 79 (1979) 435.
- 5.- Moorthy, V.K., O-Eswara Prasad, Kulkarni, A.K., Trans. Ind. Cer. Soc. 24 (1965) 103.

Los autores desean agradecer la valiosa colaboración brindada por el personal de la División Metalografía y Servicios Especiales, en particular el asesoramiento y la asistencia técnica prestados por el Dr. M. Ipohorsky, del Departamento Materiales.