

## Tesis de Posgrado

# Sinterización de dióxido de uranio de producción nacional

Carrea, Antonio José

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Carrea, Antonio José. (1961). Sinterización de dióxido de uranio de producción nacional. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1105\\_Carrea.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1105_Carrea.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Carrea, Antonio José. "Sinterización de dióxido de uranio de producción nacional". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1105\\_Carrea.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1105_Carrea.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

1.105 F. C. E. N. A.

7.20.3

R.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Sinterización de dióxido de Uranio  
de Producción Nacional

Antonio José Garrea

Resumen presentado para optar al  
Título de Doctor en Química

R. de Bessi 1105

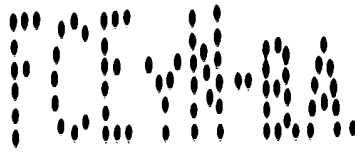
Desde el punto de vista económico pueden ser consideradas tres líneas principales de desarrollo de energía nuclear: a) U natural/grafito; b) U/nat/D<sub>2</sub>O; c) U enriquecido. Ofrece mayores alternativas tecnológicas, pero el costo está severamente penalizado por el alto costo del enriquecimiento. Las alternativas A y B ofrecen perspectivas similares, favorecida la B por permitir un "quemado" (energía extendida de combustible) más alto.

Los avances realizados en tecnología de reactores permiten considerar el uso como refrigerante de agua a alta temperatura. Las aleaciones de circonio desarrolladas para tal fin ofrecen tiempos de ataque e irradiación compatibles con potencias de 10.000 MWd/ton. Es entonces altamente deseable desarrollar combustible también de alto rendimiento, y que además ofrezca la posibilidad de que aún fallando la vaina no sobrevenga una reacción química con el refrigerante.

# Dióxido

Sus mayores inconvenientes residen en su relativamente baja conductividad -apenas 55% de la del metal- y su baja conductividad térmica. Sus mayores ventajas es su larga vida útil y las elevadas temperaturas de trabajo permisibles. Es importante tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas del dióxido son muy apreciablemente al variar el contenido de oxígeno no estequiométrico, interesando en particular los coeficientes de expansión térmica que aumentan, y la conductividad térmica, que disminuye al aumentar el contenido de oxígeno estequiométrico.

Tres son los métodos corrientemente en uso para la producción de dióxido de uranio: a) por reducción del nitrato de uranio, b) por descomposición del diuranato de amonio, proceso caro, que requiere pasar por la etapa hexafluoruro, pero que goza de gran importancia para quienes deben sinterizar dióxido y c) precipitación de dióxido a partir del nitrato. El último ha caído en desuso, aunque los resultados obtenidos en sinterización con óxidos así producidos han sido buenos.



El diagrama de estado U-O es conocido hasta los 1100°C en el intervalo  $0/U^{2,00}$  a 2,67 ( $U_3O_8$ ), siendo  $U_3O_8$  la forma metaestable en aire en ese rango. Considerando que el dióxido nunca tiene composición estequiométrica en condiciones ambientales, la conclusión lógica era que para sinterizar  $U_3O_8$  y obtener composición cuasiestoquiométrica, la atmósfera debía ser fuertemente reductora. Así se desarrolló el proceso de sinterización en atmósfera de  $H_2$ , adoptado en casi todos los países en un comienzo.

La diferencia de comportamiento de óxidos de distintos oxígenos llevó a estudiar la influencia del contenido de  $O_2$  no estequiométrico en la sinterización, que resultó ser de suma importancia. Aún cuando las razones no se hallan definitivamente aclaradas, por ser mal conocidos los coeficientes de autodifusión y las energías de activación para óxidos no estequiométricos, se ha comprobado que adiciones, aún pequeñas de  $O_2$  no estequiométrico mejora sensiblemente la sinterabilidad de un polvo. A consecuencia de estos resultados se ensayó la sinterización en atmósferas neutras del óxido no estequiométrico, y luego la sinterización en vapor de agua de óxidos previamente reducidos, obteniendo densidades de sinterizado más altas a temperaturas menores que las usadas en atmósfera de  $H_2$ .

El óxido hasta ahora producido en el país es producido por el método de precipitación del peróxido a partir del nitrato de uranilo. Aún cuando el proceso ha sido desarrollado hace ya varios años y actualmente es reemplazado por otros, el óxido producido es de buena calidad para sinterización, cuidada la velocidad de ca-

# CONDA

lentamiento durante la reducción.

Con este óxido se analizaron las variables de cada una de las etapas del proceso ortodemo, buscando las condiciones óptimas para los recursos y máquinas existentes. El polvo molido, para aumentar la proporción de finos, es molido en matrices lubricadas, sin adición de aglomerantes o aglutinantes al mismo. El primer proceso de sinterización diseñado se basó en el uso de atmósfera inerte durante la cocción a baja temperatura para eliminar humedad y lubricantes, y sinterización también en atmósfera inerte, a 1400°C. La velocidad de calentamiento debe ser baja, de 150 a 300°C/hr, en particular en la 1ra. parte, previa a la cocción, para purgar totalmente los vapores de lubricante del horno. Velocidades mayores provocan la explosión de las piezas. Luego de 1 a 4 horas de sinterización, según el volumen de carga, se inicia el enfriamiento a igual velocidad. A 1200°C se reemplaza la atmósfera del horno por H<sub>2</sub>, para reducir el óxido a estequiométrico, y luego de una hora a esa temperatura se continúa enfriando rápidamente en H<sub>2</sub> e lentamente en Argón. Con este proceso se han obtenido piezas con densidad 95% de la cristalográfica y porosidad abierta menor del 1%.

La mayor desventaja de este método reside en que el uso de dos atmósferas distintas para sinterización y enfriamiento lo hace poco apto para procesos continuos de fabricación. Al analizar el proceso de sinterización en vapor de agua, se comprobó que a la temperatura de sinterización la presión parcial de O<sub>2</sub> en el vapor equivale a la presión de equilibrio de un óxido O/U 2,15. Calculando la presión parcial de H<sub>2</sub> en el sistema resulta que equiva-

# FOYBAA

le a un contenido en volumen del 3% aproximadamente.

Se ensayó entonces el mismo ciclo lento con una atmósfera de Argón más 3% de  $H_2$  en volumen, en lugar de la de argón puro, y durante el enfriamiento se continuó con la misma atmósfera de bajo contenido de  $H_2$  sin pasar a  $H_2$  puro. Se obtuvieron densidades del 97,5% de la cristalográfica.

El análisis de las curvas de densidad en función de los parámetros de compactación y sinterización permitió comprobar que los solos datos de densidad, medida por el método de desplazamiento de líquido, pueden conducir a conclusiones falsas, si no son comparadas con los datos de porosidad abierta, contracción volumétrica y densidad geométrica. Este análisis permitió determinar que una temperatura de sinterización de 1200°C puede producir un producto de calidad adecuada para determinados usos como combustible nuclear.

Se diseñó entonces un proceso continuo rápido, aprovechando alta difusibilidad del  $H_2$  y su relativamente alta conductividad térmica, comparada con  $UO_2$ , a la temperatura de sinterización. La atmósfera durante todo el proceso es argón con 3% de  $H_2$ ; se calienta a 400°C/hr hasta los 800°C, donde conviene introducir una etapa de presinterización para asegurar una purga eficaz de los vapores orgánicos.

Luego se continúa hasta 1200°C donde se sinteriza durante 2 hs, y por último se enfría a 600°C/hr. El proceso, que dura una 8 horas es apto para ser desarrollado en hornos continuos, con todas las ventajas que dichos procesos tienen para manejar grandes cantidades de material. Por último, toda la operación se hace

en una atmósfera casi neutra, con el ahorro que en normas de seguridad ello significa.

El análisis de los valores aceptados para las distintas etapas que transcurren desde la extracción del mineral hasta la puesta en marcha de un reactor, por la Organización Europea de Cooperación Económica al estudiar la economía de la energía nuclear-eléctrica indica que el valor del material combustible sinterizado, por sí mismo, alcanza a una 20% del valor del KW generado, subiendo hasta un 35% si se toma en cuenta el material de envainado y el proceso de elaboración del elemento combustible.

Suponiendo que el déficit energético del Gran Buenos Aires para el período 1965-75, estimado en 200.000 KW instalados, fuera enjuagado por una usina nuclear-eléctrica, el combustible sinterizado consumido por dicha usina valdría unos 3.000 millones de pesos por año; aceptando los valores actuales del KW y el peso, serían unos U\$S 35.000.000 por año.

También se halla en desarrollo un prototipo de reactor subcrítico con carga parcial de  $UO_2$  sinterizado. Cada una de estas unidades, de las que hay una buena demanda para enseñanza y entrenamiento carga entre 1,5 y 2,5 toneladas de óxido, con un valor nominal de U\$S 40.000.-/tonelada.

**Tesis presentada para optar al  
Título de Doctor en química**

*Tesis: 1105*

# **INDICE**

|   |  |
|---|--|
| <b>A.- Utilización de combustibles nucleares en la<br/>generación de energía eléctrica. . . . .</b>   |  |
| <b>B.- Combustibles nucleares de tipo cerámico.<br/>Aplicación del dióxido de Uranio. . . . .</b>   |  |
| <b>C.- Propiedades del dióxido de Uranio. Su sinterabi-<br/>lidad. . . . .<br/>Sinterización de dióxido de Uranio . . . . .</b>             |  |
| <b>D.- Sinterabilidad de óxidos no estequiométricos . .</b>   |  |
| <b>E.- Proceso de sinterización de dióxido de Uranio de<br/>fabricación nacional . . . . .<br/>Nuevo proceso de sinterización . . . . .</b> |  |
| <b>F.- Valor económico del proceso. . . . .</b>   |  |
| <b>Bibliografía . . . . .</b>   |  |

## **A.- UTILIZACION DE COMBUSTIBLES NUCLEARES EN LA GENERACION DE ENERGIA ELECTRICA.-**

Las reservas conocidas de combustibles fósiles equivalen a 80 a  $90 \times 10^{18}$  BTU (1) que pueden ser agotadas en un plazo de 100 años, si se tiene en cuenta el actual consumo y se mantiene el ritmo de incremento de consumo de energía eléctrica de los últimos 30 años, que ha sido del 7,2% anual. Las posibilidades de complementar los combustibles fósiles con nucleares depende de las reservas de los mismos que se puedan explotar en forma económica y del aprovechamiento que de ellos se haga en los diversos tipos de reactores posibles.

Las reservas conocidas de mineral de Uranio, expresadas como metal, que se pueden extraer con un costo de 75 US\$/Kg son de 1 a  $2 \times 10^6$  tons. El costo debe subir hasta 200 US\$/Kg para que las reservas aumenten a  $25 \times 10^6$  tons. Su costo actual es de unos 40 US\$/Kg y en estas condiciones solo Canadá estima que puede alcanzar un costo de 6 mills/Kwh (2), competitivo con plantas del mismo tamaño (200 Mw) alimentadas a carbón. Usinas como Shippingport en EEUU e Calder Hall en Inglaterra tienen costos 20-40% mayores, aún cuando en el caso de Calder Hall la producción de energía eléctrica es solo un subproducto de la producción de Plutonio.

Si bien es cierto que las tendencias en costos de las plantas nucleares y las convencionales operan en sentidos opuestos en los próximos años, el hecho de que los cos-

---

1 mill = 0,001 US\$

tos actuales sean tan altos, sumado a que las existencias conocidas de mineral de uranio extraíble a un precio comparable con el actual equivalen a solo  $0,6 \times 10^{18}$  MWh, suponiendo un quemado de 10.000 MWh/Ton, indica la necesidad de que los reactores que se proveen aprovechan al máximo el combustible que se les suministra, y que dicho combustible debe soportar un quemado muy alto.

Teniendo en cuenta el nivel de conocimiento metalúrgico existente o en desarrollo, todo diseño de reactor competitivo debe considerar los siguientes factores (3):

- a) Existe mayor experiencia con sistemas que funcionan a baja temperatura, en particular refrigerados con agua.
- b) La tecnología del Zirconio ha avanzado lo suficiente como para que su aplicación en sistemas refrigerados con agua a presión o agua hirviendo sea factible.
- c) Para sistemas que trabajan a alta temperatura la alternativa para elemento de envoltura y estructural es entre acero inoxidable y Berilio. Hasta el momento acero inoxidable parece el más factible.
- d) Por razones que veremos con mayor detalle, para sistemas que trabajan a baja o alta temperatura, la tendencia es usar como combustible óxido de uranio.

Las consideraciones económicas y técnicas expuestas fijan en el momento actual tres posibles alternativas para aprovechar el combustible nuclear en la generación de energía eléctrica.

- A) Combustible de Uranio natural, moderado con grafito, refrigerado con dióxido de carbono. Elemento de envainado, aleaciones de Magnesio. Son los tipo Calder Hall (Inglaterra) y Marcoule (Francia).
- B) Combustible de dióxido de uranio natural, moderado con D<sub>2</sub>O y refrigerado con D<sub>2</sub>O, como el reactor CANDU (Canadá). Como elemento de envainado deben usarse aleaciones de Zirconio.
- C) Reactores a Uranio enriquecido (aleación, óxido, dispersión en matriz no fisiónable) refrigerados con agua común, utilizando como elemento de envainado acero inoxidable. El ejemplo más conocido de este tipo de solución es el reactor de Shippingport (EEUU).

Para estimar cuál de estas alternativas es la que tiene mayores posibilidades económicas, y entonces inferir cuál es el tipo de combustible más adecuado podemos suponer las siguientes condiciones técnicas (4), para el período 1965 al 70.

#### **TABLA I**

Para las tres alternativas

|   |                     |
|---|---------------------|
| <b>Pérdida de Uranio en la producción</b> | <b>5 %</b>          |
| <b>Potencia de la planta eléctrica</b>    | <b>200 Mw</b>       |
| <b>Utilización</b>                        | <b>6.500 hr/año</b> |
| <b>Eficiencia térmica</b>                 | <b>25 %</b>         |
| <b>Combustible defectuoso</b>             | <b>10 %</b>         |

Estas condiciones han sido fijadas para las estimaciones sobre energía nuclear hechas por la O.E.C.E. (Organización Europea de Cooperación Económica). Canadá, en cambio, basa sus cálculos en una eficiencia térmica del 29% (2).

Las condiciones específicas de cada alternativa son:

**TABLA IX**

|  |                          |                  |
|--|--------------------------|------------------|
| <b>A) Uranio-grafito</b>                 |                          |                  |
| Consumo de uranio                        |                          | 1,3 ton/ton      |
| Irradiación mínima                       |                          | 3.000 Mwt/ton    |
| <b>B) UO<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O</b>  |                          |                  |
| Consumo de uranio                        |                          | 0,6 ton/ton      |
| Consumo de D <sub>2</sub> O              |                          | 1,0 ton/ton      |
| Pérdida de D <sub>2</sub> O              |                          | 5 % anual        |
| Irradiación posible                      |                          | 8-10.000 Mwt/ton |
| <b>C) U<sup>235</sup>-H<sub>2</sub>O</b> |                          |                  |
| Consumo de uranio                        |                          | 0,17 ton/ton     |
| Irradiación posible (x)                  |                          |                  |
| a) quemado parcial                       |                          |                  |
| U <sup>235</sup> 2,60%                   | - U <sup>235</sup> 1,80% | 8.000 Mwt/ton    |
| b) quemado total                         |                          |                  |
| U <sup>235</sup> 1,5%                    | - agotamiento            | 21.000 Mwt/ton   |

(x) Considerando que el Uranio descartado de las plantas de enriquecimiento aún contiene 0,35 % de U<sup>235</sup>, esto significa una eficiencia real, por tonelada de Uranio consumido en

el enriquecimiento, de 3.000 Mw/ton en el primer caso y 7.000 Mw/ton en el segundo.

Con las condiciones fijadas se puede estimar el costo de las diversas etapas (4), suponiendo que todos los costos de instalación se amortizan en 15 años.

**TABLA XII**

| Operación                             | Costo por unidad<br>en US\$/kg |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| Obtención de UO <sub>2</sub>          | 30                             |
| Transformación UO <sub>2</sub> -metal | 5                              |
| Sinterización de UO <sub>2</sub>      | 9                              |
| Enriquecimiento                       | 35 (por gr adicional)          |
| Envasado a) con Mg                    | 19 (por kg de U)               |
| b) con acero inoxidable               | 24 ( " " " " )                 |
| c) con Zircaloy                       | 63 ( " " " " )                 |
| Producción de D <sub>2</sub> O        | 60                             |

El costo de instalación para una usina nuclear de 200 Mw o más, es de 350 US\$/Kw para la alternativa A e de 300 US\$/Kw para las B y C.

De estos valores se desprende que el costo del Kw en cada sistema es (en milia/Kwh)

**TABLA IV**

| <b>Sistema</b>                     | <b>Planta</b> | <b>Rea</b> | <b>Combustible</b> | <b>Total</b> |
|------------------------------------|---------------|------------|--------------------|--------------|
| U-grafite                          | 7,5           | -          | 4,0                | 11,5         |
| U-D <sub>2</sub> O                 | 6,0           | 1,1        | 2,8                | 9,9          |
| U <sup>235</sup> -H <sub>2</sub> O | 6,0           | -          | 7,6                | 13,6         |

Estos valores, aceptados por el OEEC, son altos comparados con los calculados para Calder Hall, 7 mill/kwh (5), o para CANDU, 6 mills/kwh (2). En el caso de Calder Hall se asigna un valor al Pu recuperado, equivalente al 10 % del valor del combustible, que no se tiene en cuenta en los demás casos.

No se conocen mejores estimaciones del valor del kWh producido a partir de U<sup>235</sup>-H<sub>2</sub>O pero es dificultoso que pueda alcanzar valores competitivos considerando que una planta de enriquecimiento para procesar 1.000 ton/año de Uranio natural cuesta unos 2.500x10<sup>6</sup> US\$ y consume 200 Mw/año.

La información acumulada muestra la importancia de un combustible de alto quemado, del tipo utilizado en los reactores UO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Los cálculos de costos para el reactor CANDU reducen la incidencia del valor del combustible en el precio del kWh de un 38% a un 17% (6), suponiendo que es quemado totalmente sin someterlo a reprocesamiento.

## **B.- COMBUSTIBLES NUCLEARES DE TIPO CERAMICO. APLICACION DEL DIOXIDO DE URANIO.-**

De las diversas formas en que Uranio natural puede ser utilizado como combustible, la elección queda en el momento actual entre uranio metálico y dióxido de uranio (7). Otros compuestos de uranio de alta densidad, tal como el monocarburo, se hallan aún en la etapa de estudio.

La fabricación de uranio metálico y sus aleaciones ha sido totalmente desarrollada y no ofrece dificultades técnicas insolubles. El principal inconveniente que presenta es su comportamiento bajo irradiación. Según la temperatura a que se lo irradia muestra un crecimiento anisotrópico observable a macroescala, o un hinchamiento por segregación de los productos de fisión gaseosos.

### **a) Crecimiento anisotrópico:**

Irradiando por debajo de 270°C monocristales de alfa uranio (estructura ortorrómbica estable hasta 660°C) éstos se alargan en la dirección (010), contraen en la (100) y no sufren cambio dimensional en la (001), debido a diferencias en los coeficientes de dilatación.

En una pieza policristalina, este crecimiento es mínimo en una estructura de colada, sin orientación preferencial, y máximo en piezas trabajadas en fase alfa, con fuerte textura. Un tratamiento térmico en fase beta (cúbica estable entre 660°C y 775°C) seguida de templeado, destruye

parcialmente estas texturas y reduce el tamaño de grano, mejorando el comportamiento de la pieza sin curarla totalmente.

El crecimiento en la dirección (010) puede llegar hasta 1.000%/at% de quemado a 250°C.

b) Hinchamiento:

Si una pieza de uranio metálico se irradia a 450°C sufre un nuevo fenómeno, consistente en un decremento de su densidad aparente, que puede variar entre 10 y 400%/at% de quemado, debido esencialmente a la segregación de los productos de fisión gaseosos, formando burbujas nucleadas en los límites de grano u otras imperfecciones discretas de la matriz.

Las condiciones bajo las cuales este hinchamiento ocurre no están bien definidas (3). Se incrementa poco con el aumento de temperatura, aumenta rápidamente con el quemado, pero es menor para velocidades de quemado mayores. Hay cierta asociación entre la formación de burbujas y el tipo de inclusiones en la matriz, y no hay relación evidente con el tamaño de grano, aún cuando se puede prever que el hinchamiento será menor para mayor tamaño de grano. Usando uranio no enriquecido no se ha hallado cura para este fenómeno.

Por otra parte, uranio metálico no puede ser usado en reactores refrigerados a agua pues es rápidamente atacado por agua caliente a presión o vapor.

El dióxido de uranio es una estructura isotrópica, resistente al agua caliente a presión o el vapor, que no presenta fenómeno de hinchamiento bajo irradiación, hasta

25.000 Mw/ton, desprendiendo solo el 1% de los productos de fisión gaseosos formados por cada 1.000 Mw/ton de quemado.

De sus propiedades físicas (ver Tabla V) se desprenden algunos de los inconvenientes que presenta como combustible. Su densidad cristalográfica es casi la mitad de la del uranio metálico, su conductividad térmica es baja y su sensibilidad al choque térmico alta. Para alcanzar el comportamiento mencionado bajo irradiación es preciso que la densidad de sinterizado sea por lo menos 93% de la cristalográfica.

Sometido a irradiación, los gradientes térmicos impuestos al combustible producen rápidamente la fractura de las piezas, pero ello parece no disminuir su capacidad de retención de los gases de fisión (3), ni la eficiencia térmica del elemento combustible armado (11), cuando el material de relleno de la vaina es Helio.

**TABLA V**

**Propiedades físicas de  $UO_2$  (9) (1b)**

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Densidad cristalográfica          | 10,97  |
| Punto de fusión                   | 2.600-2.800°C  |
| Estructura cristalográfica        | F.C.C. (tipo $F_2Ca$ )   |
| Parámetro de red                  | $5,4704 \text{ \AA}$ (10)  |
| Conductividad térmica (0/2000,00) | 0,035 cal/sag.°C.cm (200°C)<br>0,010 cal/sag.°C.cm (1000°C)                    |
| Coefficiente de dilatación        | $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (0-1.000°C)                             |
| Módulo de elasticidad (dens. 93%) | $27 \times 10^6 \text{ psi}$ (200°C)<br>$23,5 \times 10^6 \text{ psi}$ (800°C) |

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| <b>Módulo de ruptura (dens. 95%)</b> | <b>12-15x10<sup>3</sup> (25-1,000°C) psi</b> |
| <b>Índice de refracción</b>          | <b>2,35</b>                                  |
| <b>Calor específico</b>              | <b>0,056 cal/g.°C (0-200°C)</b>              |

Monocarburo de uranio es, entre todas las compuestas y aleaciones de uranio, una de las más interesantes por sus propiedades físicas y mecánicas. Es un material cerámico, tipo U2C, con un  $MP$  2400°C y una densidad cristalográfica de 13,63. Puede ser fácilmente fabricado por las técnicas comunes y por extrusión en caliente, aún cuando las densidades de sinterizado obtenidas hasta el momento no pasan del 85% (27). Las propiedades mecánicas del UC son siempre mejores que las del UO2 y su conductividad térmica a temperatura ambiente es el doble, disminuyendo con la temperatura menos que en el caso del UO2. Esto permitiría usar secciones mayores sin riesgo de ruptura por difusión del núcleo.

Las principales objeciones que hasta el momento tiene son su baja retención de los gases de fisión y su alta reactividad con agua caliente. Una muestra quemada 3.000 Mw/ton liberó más del 10% de los gases de fisión producidos. Apparentemente será preciso esperar hasta poder fabricar sinterizados de densidad 95% o mayor, para remediar este problema. Su reactividad con agua podría ser disminuida protegiéndolo con capas inertes, como las de CSi, pero estas capas tienen poca adherencia, debido a la gran diferencia en los coeficientes de dilatación.

## C.- PROPIEDADES DEL DIOXIDO DE URANIO. EN SINTERABILIDAD.-

### a) Propiedades físicas del UO<sub>2</sub>:

El punto de fusión de UO<sub>2</sub> ha sido determinado por numerosos autores, variando desde 2176°C, informado por Raff y Coecke, hasta las más recientes determinaciones de Wisnyi y Rijanovski (2760±30°C) y de Ehlers (2680<sup>±</sup> 50°C) realizadas sobre cinta de Tungsteno. Cuidadosas determinaciones hechas con polvo Mallinckrodt (O/U=2,004-2,01) midiendo constancia del parámetro de red antes y después de la medida, dieron como punto de fusión 2560<sup>±</sup>20°C.

La conductividad térmica ha sido medida por diversos autores sobre muestras de distinto origen, coincidiendo en general los resultados en 20,002 cal/seg.°C.cm. Los valores son todos corregidos al 0% de porosidad para permitir su comparación. Ensayos realizados con óxidos no estequiométricos han dado valores sensiblemente más bajos. Una muestra de composición O/U=2,18 dio un valor de 0,008 cal/seg.°C.cm entre 25 y 100°C.

El módulo de ruptura parece incrementar ligeramente hasta los 1000°C, como ocurre normalmente en los materiales frágiles. A temperatura ambiente su valor es mayor para tiempos de sinterización más cortos a una dada temperatura. También se observa que dicho módulo aumenta a temperatura ambiente en función de la densidad de sinterizado hasta el 96-97% y luego disminuye. Ambos fenómenos se aclaran si se tiene en cuenta que hasta 96-97% de densidad teórica el aumento de densidad se produce por desaparición de poros abiertos, y por lo tanto mejora las

propiedades mecánicas. Por encima de ese valor la porosidad es esencialmente cerrada y de forma esferoidal, con poca influencia sobre la resistencia a la rotura. Al aumentar la densidad el tamaño de grano comienza a crecer y también la probabilidad de fractura en límite de grano, una de las causas de fractura observadas en  $UO_2$  a temperatura ambiente.

**El dióxido de uranio no estequiométrico**

( $UO_{2-x}$ ) actúa como semiconductor por déficit catiónico (tipo p) (15), en tanto que  $U_3O_8$  y  $U_4O_9$  actúan como semiconductores catiónicos (tipo n). No se ha encontrado evidencia de una estructura  $UO_{2-x}$  por medidas de conductividad, aún cuando hay informes previos de que el  $UO_2$  puede ser semiconductor anfotérico.

**b) El equilibrio Uranio-Oxígeno.**

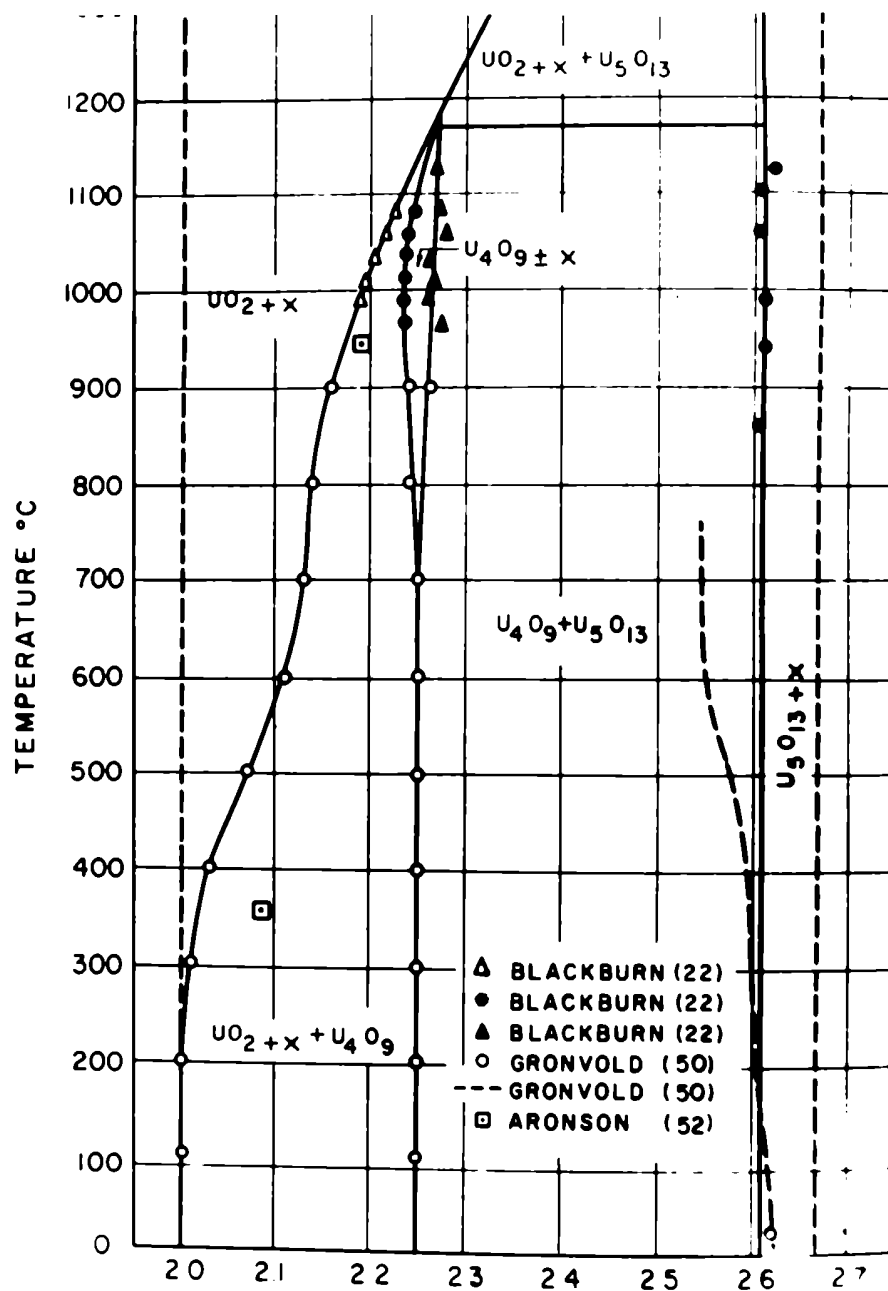
Los primeros trabajos sobre el diagrama de equilibrio uranio-oxígeno han sido revisados en forma completa por Katz y Rabinovitch (16) y puestos al día por Göttsveld (10) y por Ferie (17).

A alta temperatura se reconocen tres fases:

- 1)  $UO_2$ , cúbica, estable entre  $O/U=2,00$  y  $2,20$ ;
- 2)  $U_4O_9$ , cúbica, estable entre  $O/U= 2,24$  y  $2,26$ ;
- 3)  $U_3O_8$ , ortorómbica, estable más allá de  $2,60$ .

Por encima de  $1150^{\circ}C$  la fase  $U_4O_9$  sufre una transformación peritectoidea en  $UO_2$  de composición próxima a  $2,25$  y  $U_3O_{8-x}$ . Esta última fase ha sido designada  $U_5O_{13}$  en los diagramas publicados (15), basándose en ciertas determinaciones

FIG.1.- Diagrama de equilibrio Uranio-Oxígeno  
 J.Belle y B.LUSTMAN (15)



crystalográficas que aparentemente no han sido confirmadas.

El equilibrio uranio-oxígeno ha sido estudiado por el método de efusión de Knudsen entre 950 y 1150°C en el rango de composición  $UO_{2,15}$  a  $U_3O_8$  (15). Los límites de fase coinciden con los determinados por rayos X por Grünwald, excepto en la región  $U_3O_8-x$  en que se estima que la composición del óxido no estuvo bien determinada. Por este método la temperatura de la transformación  $U_4O_9-UO_{2+x}$ ,  $U_3O_8-x$  fue estimada en 1167°C. De los resultados obtenidos, se determinaron las siguientes ecuaciones para los valores de energía libre, entalpía y entropía parcial molar de disolución de un mol de  $O_2$  en una matriz  $UO_{2+x}$ :

$$H = -93.700 - 57.000 x + 1.410.000 x^2$$

$$S = -32,5 - 57 x + 800 x^2$$

donde  $x$  son los átomos de  $O$  en exceso del estequiométrico.

Estas ecuaciones se consideran válidas entre 1.200 y 1.400°K para composiciones superiores a  $O/U^{VI}, 15$ .

Los valores para la disolución de un átomo gramo de uranio son:

$$H = \frac{x}{1-x} (-46.800 - 14.000 x + 240.000 x^2)$$

$$S = \frac{x}{1-x} (16,2 - 14 x + 130 x^2)$$

De acuerdo con estos valores la energía de formación de  $U_4O_9$  a partir de  $UO_{2+x}$  es, por átomo gramo de uranio:

$$F = (0,125 - x/2) (-123.400 + 69,9 T)$$

La región entre 2,01 y 2,20 fue estudiada midiendo la f.e.m. de la pila  $\text{Fe,FeO} / (\text{ZrO}_2\text{CaO}) / \text{UO}_{2+x},\text{Pt}$  (9). Se encontró que ella varía linealmente con la temperatura hasta  $0/\text{U} = 2,20$ . A la temperatura de  $940^\circ\text{C}$  y dicha composición se produce una inflexión, indicando una transformación de fase. Por debajo de esa temperatura son estables  $\text{UO}_{2+x}$  y  $\text{U}_4\text{O}_{11}$ .

Las presiones de equilibrio obtenidas por diversos autores están resumidas en las figuras 2 y 3.

La concordancia entre los diversos valores es buena en general, excepto en la tensión de descomposición del  $\text{U}_4\text{O}_{11}$ . Los datos de ebullición para  $\text{U}_4\text{O}_{11}$  producen una línea  $\Sigma$  que intersecta los correspondientes al equilibrio  $\text{UO}_{2+x} - \text{U}_4\text{O}_{11}$  y se prolonga más allá, lo cual no es factible pues debería estar por al punto triple  $1167^\circ\text{C}$  donde las tres fases se hallan en equilibrio a una única presión.

Con los datos de f.e.m. se calcularon las ecuaciones termodinámicas respectivas. La energía libre parcial molar de  $\text{O}_2$  es función lineal de temperatura a composición constante, y la entropía parcial molar se incrementa regularmente al variar composición. Suponiendo que  $\text{UO}_{2+x}$  es una solución intersticial de átomos de oxígeno en una estructura tipo  $\text{F}_2\text{Ca}$  se obtuvo la siguiente ecuación:

$$F_{\text{O}_2} = H_{\text{O}_2} + 2 RT \left( A + \ln \frac{1}{1-x} \right) \quad (1)$$

donde  $\alpha$  es el número de sitios intersticiales disponibles y  $x$  el número de átomos de O en exceso del estequiométrico.

FIG.2.- Presión parcial de oxígeno en función de composición, para distintas temperaturas.

J.Belle (9)

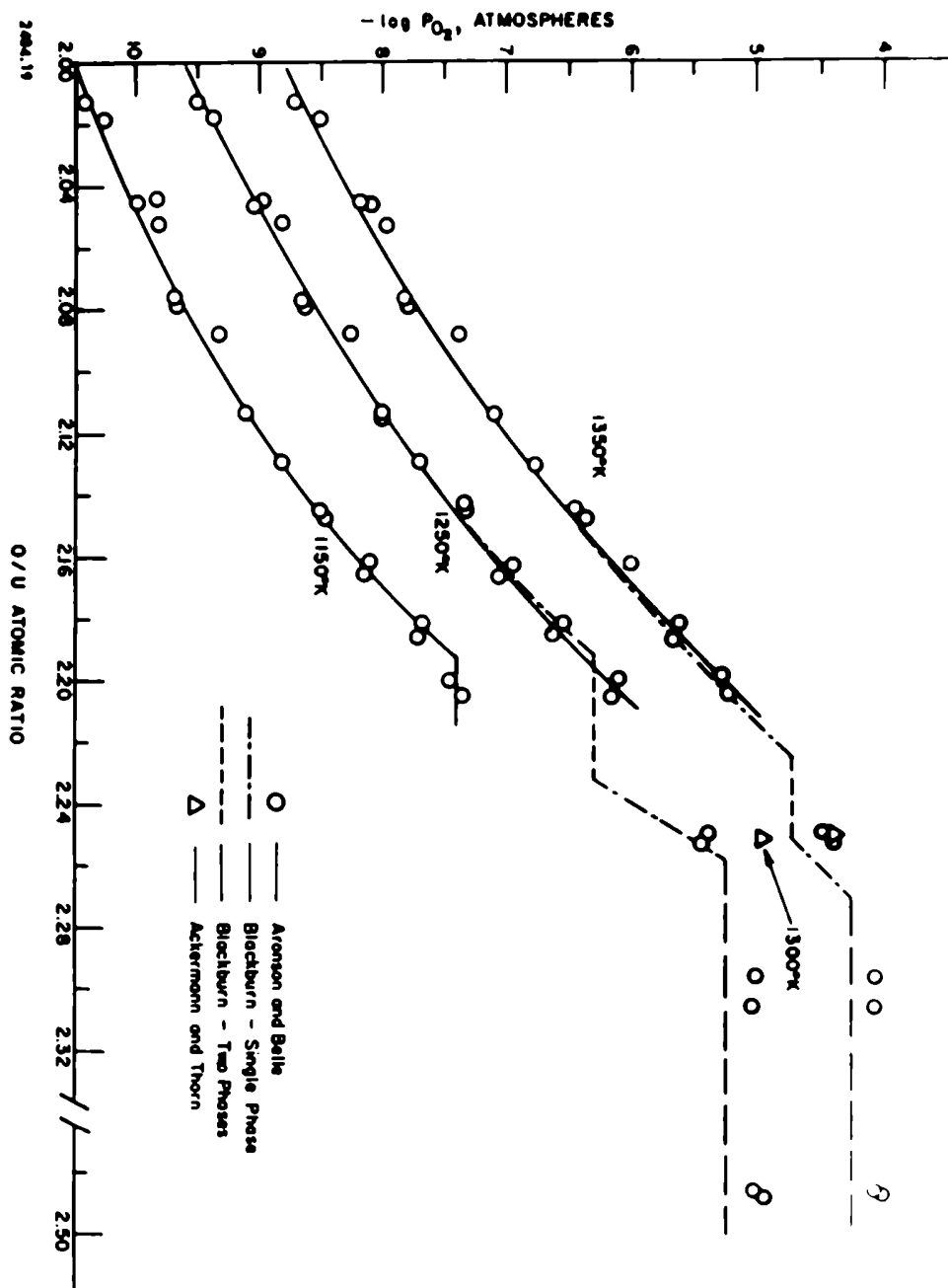
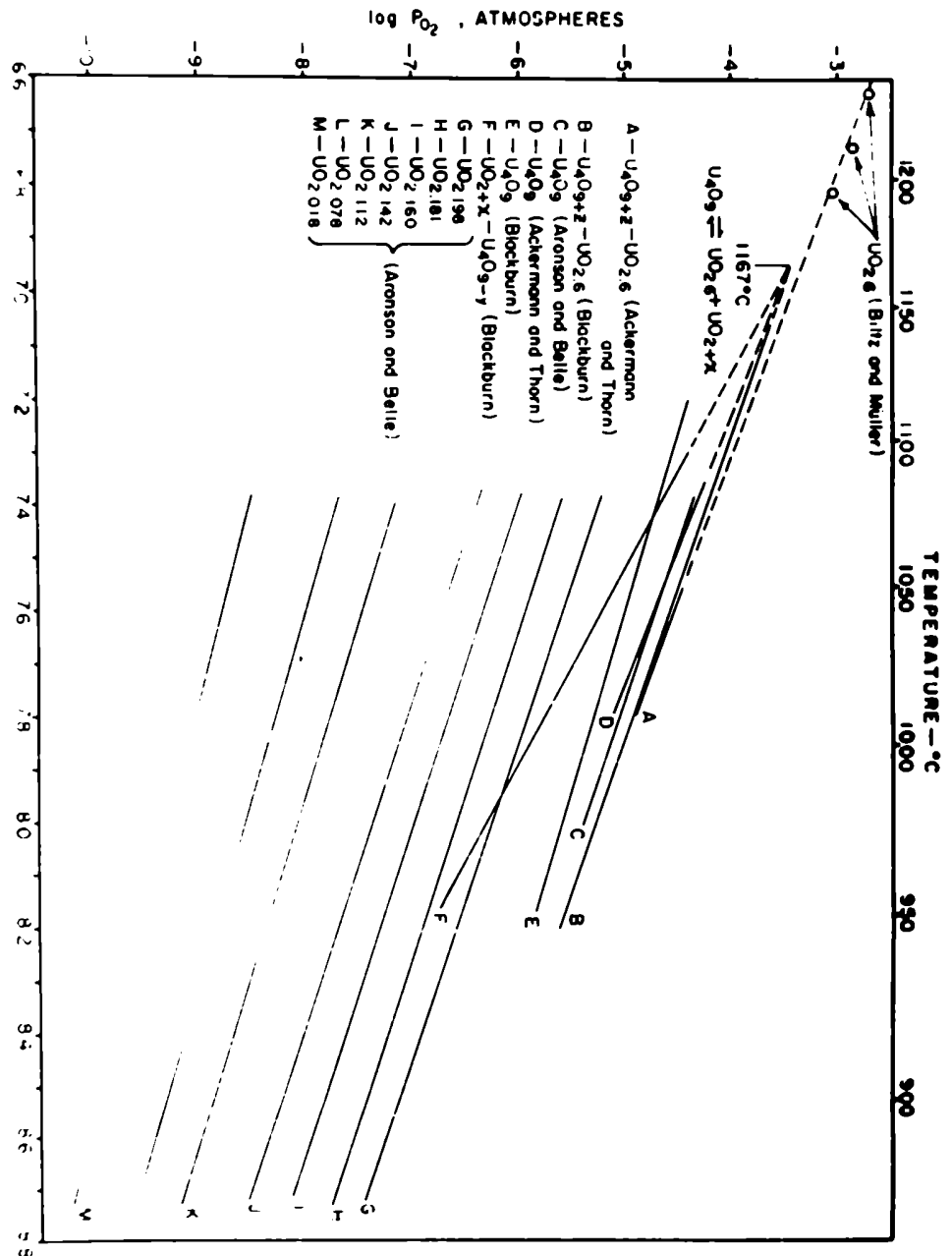


FIG.3.- Presión parcial de oxígeno en función de temperatura, para distintas composiciones.

J.Belle (9)



Esta ecuación es válida si se considera que la variación de energía libre no es afectada por factores electrónicos. Si se supone que la absorción de átomos de O<sub>2</sub> es acompañada de la producción de agujeros positivos en la red, la ecuación se transforma en:

$$\bar{F}_{O_2} = \bar{F}_{O_2} + 2 RT \left( 2 + \ln \frac{p}{p_0} \right) \quad (2)$$

debido a la formación de dos agujeros de electrones con cada átomo de oxígeno.

Para una solución ideal la entalpía parcial molar no varía con la composición. En este caso se han obtenido valores de -66 kcal/mol para O/UO<sub>2</sub>,05 y -69 a -74 kcal/mol para O/UO<sub>2</sub>,11 a 2,20, lo que hace aproximadamente válida la suposición. Para que las ecuaciones (1) y (2) muestren coincidencia es preciso postular que en primer caso los sitios vacíos son 1/4 de los disponibles en el segundo caso.

Analizando con rayos X muestras recolectadas a diversas temperaturas y composiciones, Parise (17) estudió las fases en equilibrio hasta 1.000°C en el rango U metal hasta UO<sub>3</sub>. Las conclusiones a que ha arribado pueden resumirse en:

- 1) Entre U y UO<sub>2</sub> no se ha confirmado la formación de protoxido de uranio, UO, sospechándose que los parámetros atribuidos a esa fase son los del monóxido de uranio, UO (a<sup>2</sup>,80%).
- 2) El parámetro de red del UO<sub>2</sub>,00 no sobrepasa el valor a<sup>3</sup>,458 hasta los 1.000°C. El parámetro a<sup>3</sup>,467 hallado en capas delgadas de óxido adheridas al metal puede deberse a una deformación epitaxial de la red del óxido o a la solubilidad

ción de U metálico en el óxido.

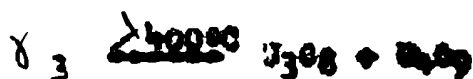
3) Entre  $UO_2$  y  $U_3O_8$  se encuentran:

$U_4O_9$   $a=5,428$  kK También denominada fase beta, es un compuesto intersticial de oxígeno con un rango de solubilidad hasta  $O/U= 2,21$  a  $1.000^\circ C$ .

Tres óxidos tetragonales:

|            |             |             |
|------------|-------------|-------------|
| $\gamma_1$ | $UO_{2,40}$ | $a/a=1,011$ |
| $\gamma_2$ | $UO_{2,33}$ | $a/a=1,016$ |
| $\gamma_3$ | $UO_{2,30}$ | $a/a=1,019$ |

$\gamma_1$  es formado a partir de la fase beta ( $U_4O_9$ ) hiper estequiométrica, por recocido a  $1900^\circ C$ , y se descompone de acuerdo a las siguientes reacciones:



La contracción del parámetro de red en función del contenido de oxígeno (Fig.4) fue estimada por Svårvold en  $0,001$  Å por cada  $0,01$  átomo de O incorporado a la red de  $UO_{2,00}$ .

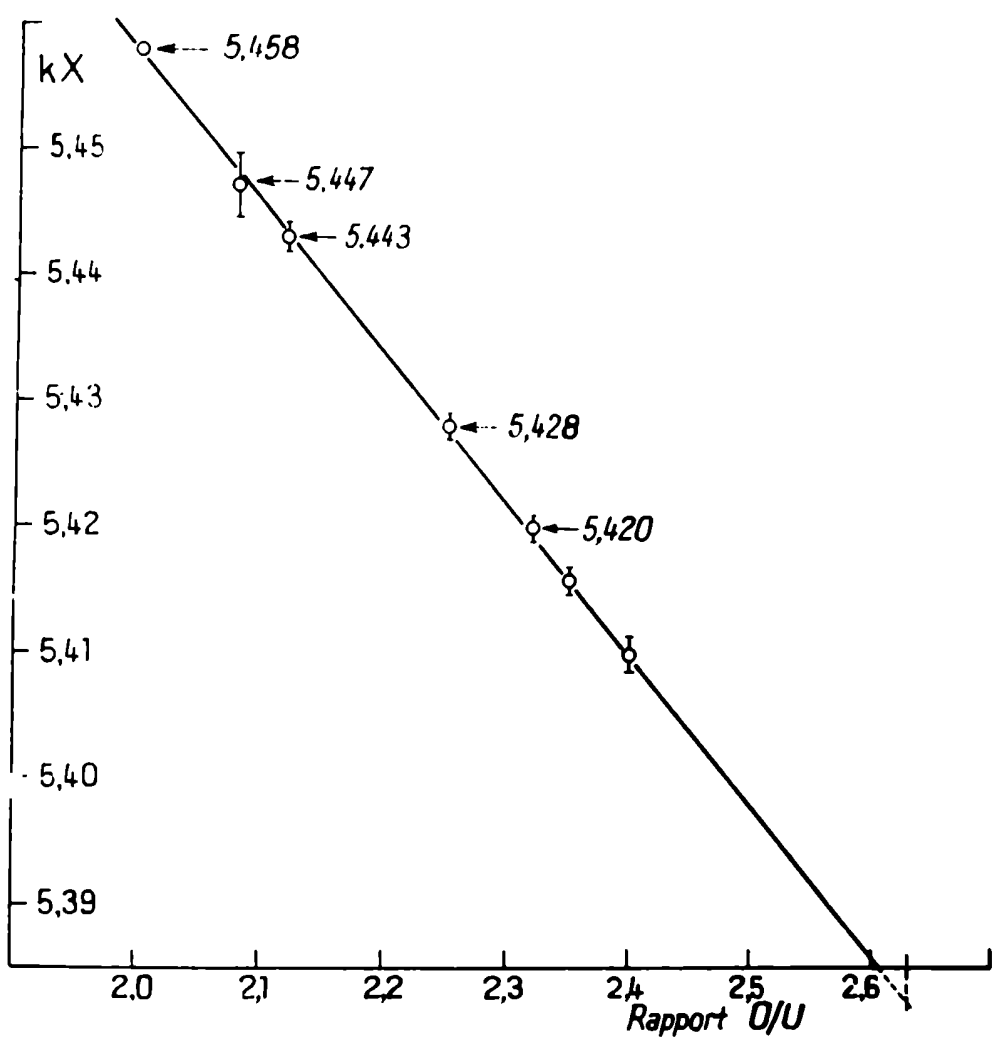
4) El límite inferior del rango de homogeneidad del  $U_3O_8$  es aproximadamente  $2,60$ . Para la composición  $C/U=2,67$  los parámetros son:

$$a=6,708 \quad b=3,960 \quad c=4,241 \text{ kK} \quad a \propto \sqrt{3}$$

También hay un óxido obtenido por descomposición de  $UO_3$  anafórico de fórmula  $U_6O_{17}$  ( $UO_{2,83}$ ) estructura hexagonal, con parámetros:

FIG.4.- Medida del parámetro de red en función de composición.

P.Perio (17)



$a=6,85$        $b=3,945$        $c=4,199$     KI       $a > b\sqrt{3}$   
 y las soluciones sólidas  $U_2O_7$  y  $U_3O_8$

$a=6,90$        $b=3,92$        $c=4,16$     KI       $a > b\sqrt{3}$

5) El  $UO_3$  hexagonal mencionado por algunos autores posiblemente sea  $U_6O_{17}$ . La estructura ortorrómbica del  $UO_3$ , bien cristalizado, tiene densidad 7,15 y su calor de formación a partir de  $U_3O_8$  es -13 kcal/mol. Los parámetros de red son:

$a=12,98$        $b=10,70$        $c=7,49$

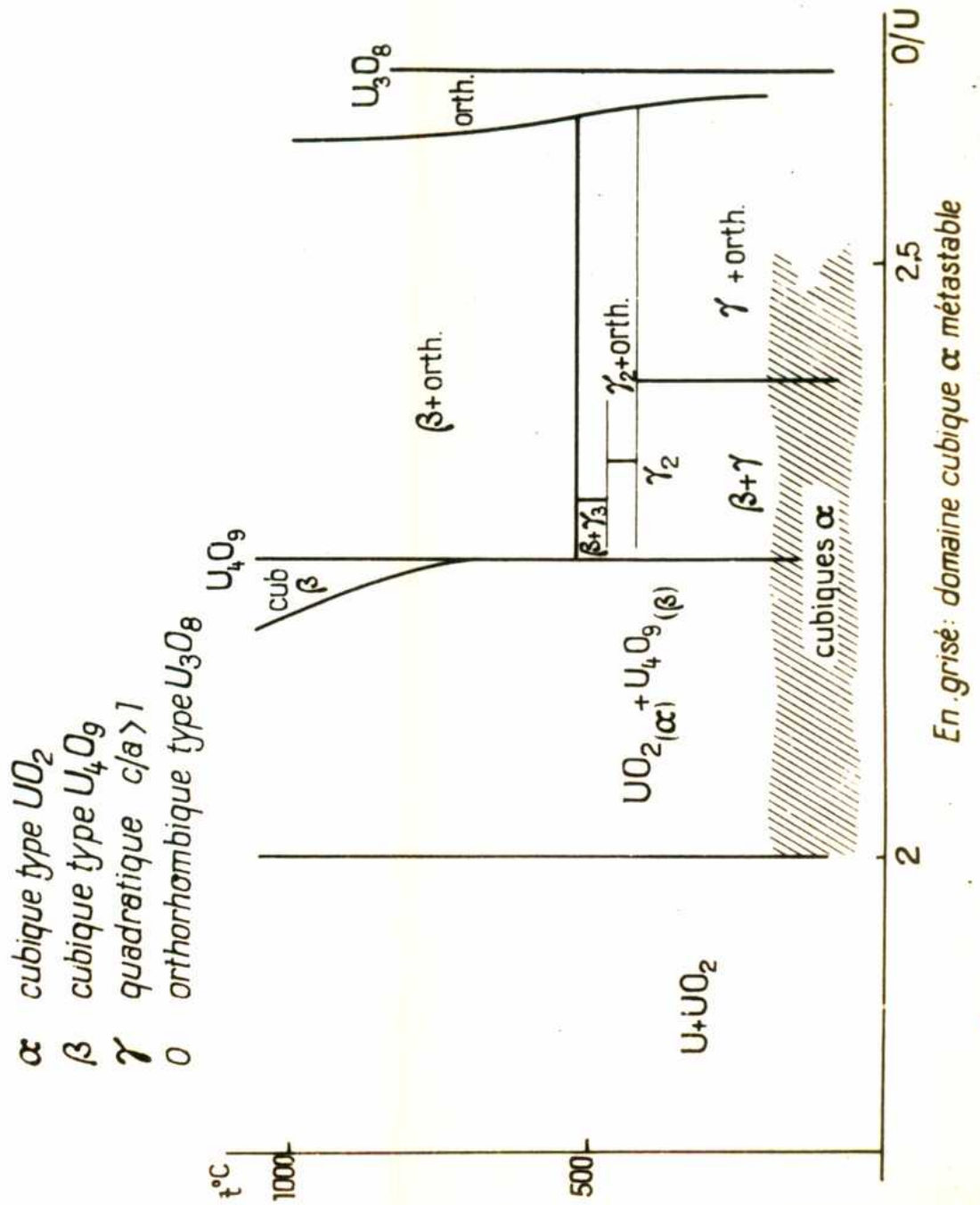
Estas conclusiones están resumidas en el diagrama presentado por Perio (Fig.5).

La información experimental no permite decidir si  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , y  $\gamma_3$ , que corresponden aproximadamente a la fórmula  $U_3O_7$ , son nuevas fases o simplemente estructuras orientadas de una fase anterior. No ha sido posible probar la reversibilidad de las reacciones  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$ . Tampoco se han determinado las temperaturas de equilibrio y la descomposición de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  prueba que la fase  $U_3O_8$  puede ser nucleada entre los 200 y 500°C.

Grünveld (10) estudió por rayos X a alta temperatura la región entre  $UO_2$  y  $U_3O_8$  de 20 a 965°C. El diagrama por él publicado coincide con el generalmente aceptado, excepto en el límite menor de solubilidad de  $U_3O_8$ , como ya hemos indicado. Las muestras utilizadas por Grünveld fueron reaccionadas por 7 días a 1.000°C y enfriadas lentamente durante 2 meses. En las mismas no halló ninguna fase intermedia entre  $U_2O_7$  y  $U_3O_8$ . En su opinión, la única fase estable entre  $UO_{2+x}$  y  $U_3O_{8-x}$  es  $U_2O_7$ .

FIG.5.- Diagrama de equilibrio uranio oxígeno.

P.Perio (17)



c) Cinética de Oxidación de  $UO_2$ .

Numerosas investigaciones se han llevado a cabo sobre la oxidación de  $UO_2$  en aire (15) pero aún no es posible definir un mecanismo para el rango entre 100 y 340°C. En general se supone que el mecanismo es de absorción y difusión hasta una composición  $O/UO_2,3^+$  ó  $2,40$  (16). Algunos autores sostienen que esta difusión se produce a través de una fase metaestable  $U_3O_7$ , similar a la gamma uno definida por Peric, de estructura tetragonal, que se forma en la superficie cuando la composición en volumen llega a  $O/UO_2,06 - 2,11$ . Otros autores en cambio no han detectado ningún cambio de fase hasta que la composición es de  $2,25$  ( $U_4O_9$ ). La posibilidad de detectar con precisión estas fases es incierta (17).

En las curvas de análisis térmico diferencial, que algunos autores sostienen muestra un pico correspondiente a la formación de  $U_3O_7$ , no ha podido ser confirmado tal resultado (18). Por otra parte las energías de activación obtenidas aplicando las ecuaciones de difusión a esta primera etapa de oxidación dan valores de  $26,3 \pm 1,5$  kcal/mol, muy próximos a los valores para autodifusión de  $O_2$  en  $UO_2$  de  $29,7 \pm 2,3$  kcal/mol. Si la reacción fuera controlada por la formación de  $U_3O_7$  la energía de activación sería de  $21,7$  kcal/mol. También se ha comprobado que la velocidad de oxidación varía en forma continua y apreciable con la presión, lo que no ocurriría si la formación de un film superficial fuera el factor limitante de la reacción.

Peric (17) haciendo reacciones isotérmicas en aire a baja temperatura, menos de 180°C, ha detectado la forma-

ción de una estructura  $\gamma_1$  (aprox.  $U_3O_7$ ) en superficie. La cinética de oxidación por él determinada (Fig.6) parece indicar que la velocidad de transporte a través de la interfase  $U_3O_7/UO_2$  es el factor limitante.

Los resultados acumulados hasta el momento indicaría que la posibilidad de detectar esta estructura  $\gamma_1$  es esencialmente producto de la técnica de trabajo. Recorridos las técnicas a baja temperatura permiten detectarla, en tanto que en las técnicas de calentamiento a velocidad constante, termogravimetría, ella no llega a formarse o se descompone con gran rapidez. De cualquier forma, subsiste la duda sobre el verdadero significado de esta estructura  $\gamma_1$ , o  $U_3O_7$ .

La segunda parte de la oxidación de  $UO_{2,4}$  a  $U_3O_8$  es una típica reacción autocatalítica de nucleación y crecimiento (18), con una energía de activación de 35 kcal/mol. Durante esta etapa la superficie específica del polvo aumenta en forma notable.

#### d) Cinética de reducción de las óxidos superiores.-

Se ha estudiado la reducción a partir de  $U_4O_9$  y  $U_3O_8$  en presencia de  $H_2$  a diversas presiones (15). Se comprobó una fuerte dependencia con la presión, indicando que el proceso más importante ocurre en la superficie de contacto gas/metal, siendo los procesos de difusión y cambio de fase de menor importancia. Las energías de activación de ambos procesos oscilan en 25 kcal/mol. De la medición de parámetros de red se deduce que el  $U_3O_8$  se transforma en  $U_4O_9$  y este luego en  $UO_2$ .

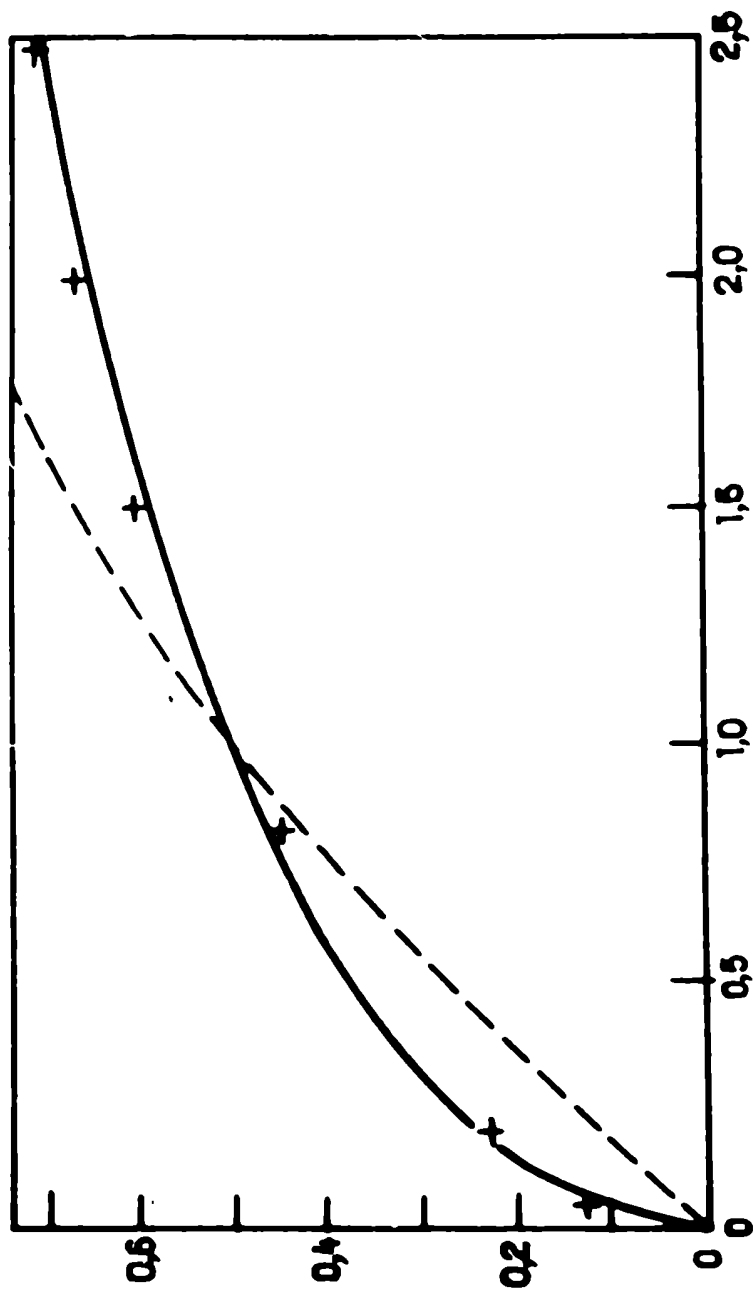


FIG.6.- Cinética de oxidación de UO<sub>2</sub>  
P.Perio (17)

La reducción también puede ser hecha desde  $UO_3$  por calentamiento en  $H_2$ , con una energía de activación de 25,5 kcal/mol (19). Esta reacción es simultánea con la descomposición pirrolítica de  $UO_3$  en  $U_3O_8$ , que a su vez también es reducido a  $UO_2$ . La competencia de ambas reacciones es función de la temperatura, siendo la velocidad de descomposición apreciable por encima de 4000C.

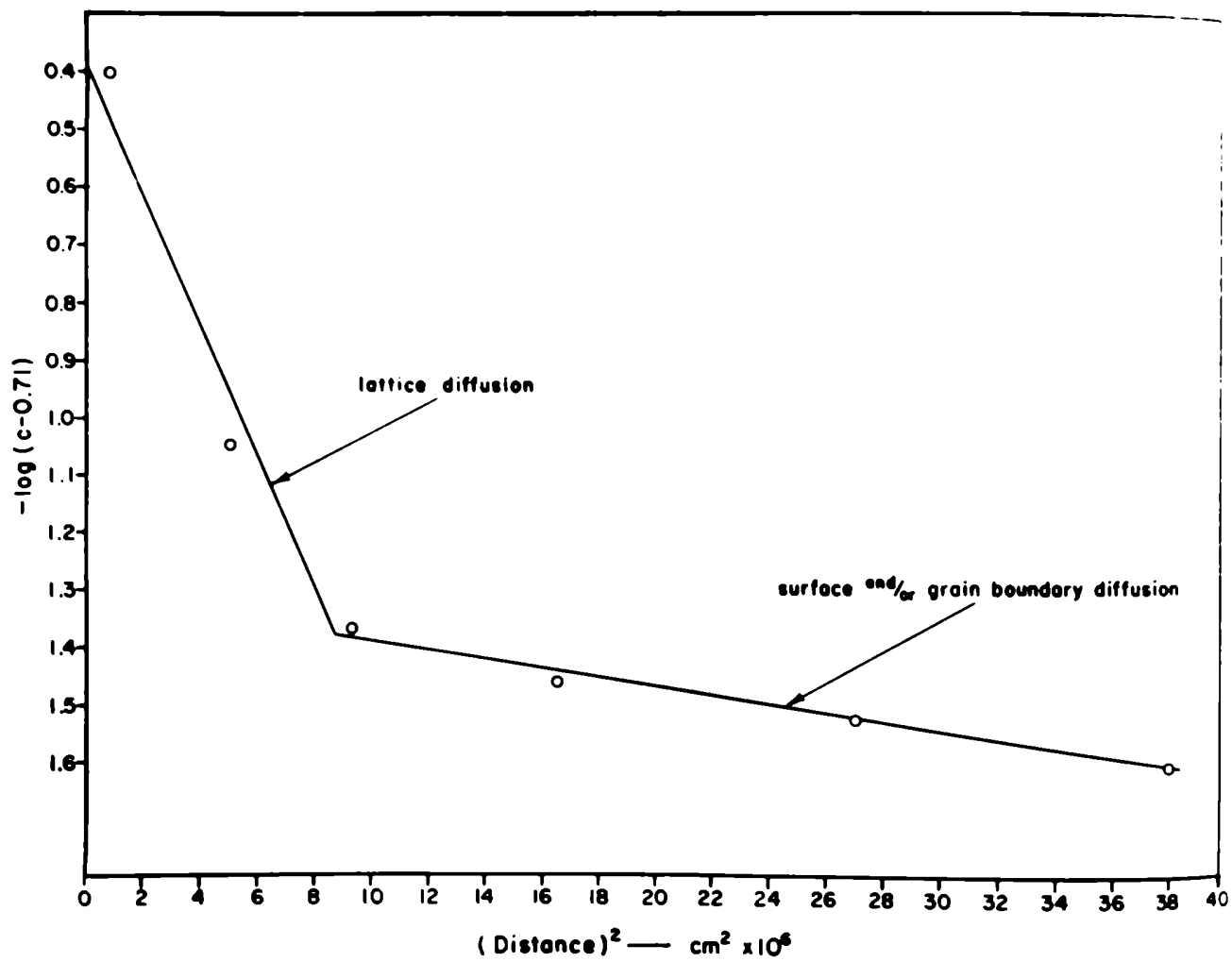
### e) Cinética de autodifusión.

El proceso ha sido estudiado esencialmente por medición de trazadores radiactivos e intercambio isotópico. El primer método se ha aplicado para estudiar la migración de U(IV) en óxido estequiométrico (9). Aplicando para condiciones límites la ecuación:

$$C = C_0 \left( \frac{x}{D\sqrt{t}} \right)^{-1} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

la representación del log C en función de  $x^2$  debería ser una recta. Se observa que el valor absoluto de la pendiente disminuye para valores crecientes de  $x^2$  (Fig.7).

Esta desviación de la linealidad se debe a la contribución de la difusión intergranular y en superficie. Solamente a temperaturas mayores que 0,7 FF la representación se convierte en una línea recta, indicando que la difusión en volumen y en superficie son equivalentes. De la pendiente de la recta próxima al origen de distancias se ha determinado que el coeficiente de difusión en volumen es  $1,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{seg}$  a 1410C y  $4,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{seg}$  a 1750C. La energía de activación



oscila entre 90 y 125 kcal/mol. El coeficiente de difusión superficial fue estimado en  $8 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/seg a 1730°C.

La autodifusión de O<sub>2</sub> debió ser medida por intercambio isotópico entre UO<sub>2</sub>,004 enriquecida en O<sup>18</sup> y CO<sub>2</sub>. La relación  $1-(W/W_0)$  puede ser calculada en cada instante de los valores  $(P-P_x)/(P_2-P_\infty)$ , donde:

- W cantidad de O<sub>2</sub> intercambiado al tiempo  $t$
- W<sub>∞</sub> ídem a tiempo infinito
- P cantidad de O<sup>18</sup> en CO<sub>2</sub> al tiempo  $t$
- P<sub>∞</sub> ídem a tiempo infinito
- P<sub>2</sub> ídem a tiempo 0

Para cada valor así determinado existe un valor  $T^2 = (D \cdot t)/a^2$ , donde  $a$  es el radio medio de las partículas, cuya representación en función de  $t$  nos da el valor de  $D$ . Estos valores son válidos si la reacción limitante es la de difusión y no el intercambio en superficie. Si esta última controlara la velocidad del intercambio, una representación de  $W/W_0$  en función de  $t$  daría una línea recta, lo que no ocurre (Fig.8).

La energía de activación es de 29,722,3 kcal/mol y la variación del coeficiente de difusión con  $t$  puede expresarse:

$$D = 2,6 \times 10^{-5} \cdot e^{-\frac{29,722}{Rt}}$$

Se han hecho algunas determinaciones en óxidos no estequiométricos (O/UO<sub>2</sub>,004) (Fig.9), dando un valor para

$$D = 4,0 \times 10^{-5} \cdot e^{-\frac{29,722}{Rt}}$$

FIG. 8.- Difusión de O<sub>2</sub> en UO<sub>2</sub>

J. Belle y B. Lustman (15)

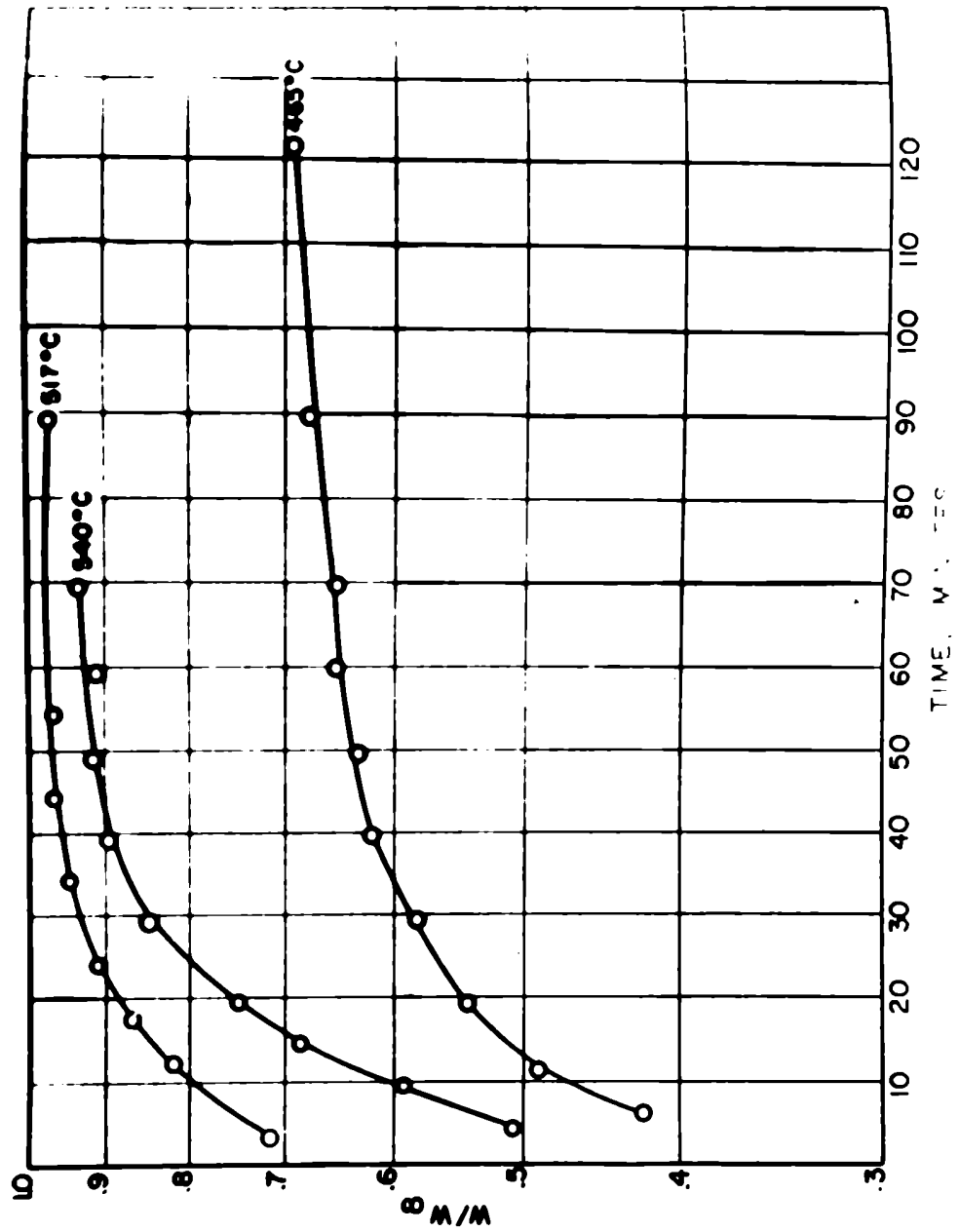
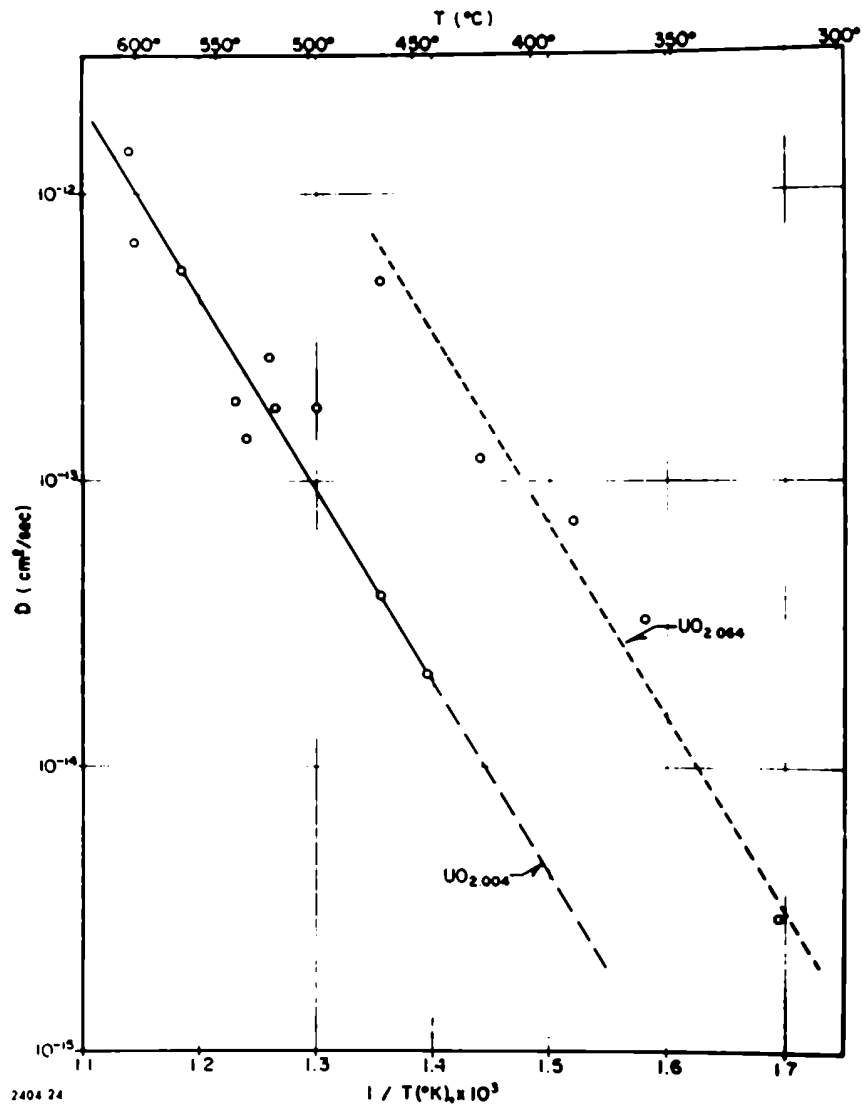


FIG. 9.- Coeficiente de difusión de O<sub>2</sub> en UO<sub>2</sub> en función de temperatura, para diversos O/U

J.Belle y B.Lustman (15)



Como se puede apreciar, la energía de activación parece ser independiente del contenido de oxígeno no estequiométrico.

**f) Métodos de preparación de  $UF_6$**

Hay dos métodos principales por los cuales se prepara la mayor parte del dióxido que se consume:

- I) Por denitración del nitrato de uranio hidratado,  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , a  $UO_3$  seguida de reducción con  $H_2$ . La denitración se hace en forma discontinua o continua en lechos horizontales agitados o en lechos fluidos. La reducción se realiza a 650-800°C, casi siempre en procesos continuos.
- II) El segundo método es mucho más elaborado, pues es necesario preparar el hexafluoruro de uranio a partir de algún compuesto de uranio o el tetrafluoruro, pero el excelente comportamiento en sinterización del dióxido así obtenido inclinan a ciertos autores (12)(13) a aceptar su alto costo de fabricación. Esencialmente el proceso consiste en la hidrólisis del  $UF_6$  con amoníaco diluido para precipitar el diuranato de amonio. El precipitado es secado e hidrolizado en vapor recalentado a 800-850°C, formándose  $U_3O_8$  que es entonces reducido a  $UO_2$  con  $H_2$  o  $NH_3$  crackado.

Otros métodos han sido desarrollados, pero la mayoría de ellos solo son usados en escala piloto:

- 1) Reducción con  $H_2$  de óxidos superiores  $UO_3$ ,  $UO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $UO_3 \cdot H_2O$  y  $U_3O_8$ .
- 2) Oxidación con aire o vapor de agua de uranio metálico o hidruro de uranio.
- 3) Obtención de  $UO_2$  por reducción directa de sales de U(VI); diuranato de amonio, oxalato de uranio, peróxido de uranio.
- 4) Reducción de las mismas sales luego de pirólisis en aire.
- 5) Obtención del diuranato por precipitación con  $NH_3$  gaseoso, urea o carbonato de amonio.

El proceso de obtención de  $UO_2$  a partir de peróxido de uranio hidratado ha sido sometido a un interesante estudio por Bol y Carteret (19). El  $UO_4 \cdot xH_2O$  se obtiene por precipitación con  $H_2O_2$  del nitrato de uranio purificado. Al ser sometido a descomposición térmica se obtienen una serie de óxidos intermedios entre  $UO_3$  y  $U_3O_8$  en el rango de 300 a 400°C. Por encima de 400°C se forma  $U_3O_8$  mal cristalizado, en tanto que a 750°C el  $U_3O_8$  formado está perfectamente cristalizado. La reducción a baja temperatura produce un incremento apreciable de la superficie específica del polvo, en tanto que la recristalización del  $U_3O_8$  a más alta temperatura la disminuye. Polvos bien recristalizados tienen aproximadamente  $1 \text{ m}^2/\text{gr}$  de superficie específica. En consecuencia la superficie específica finalmente obtenida es el resultado de la competencia de dos mecanismos opuestos. Además, el mecanismo de recristalización de  $U_3O_8$  parece ser favorecido por la presencia de vapor de agua; a 500°C el polvo obtenido en aire seco tiene una superficie de  $15 \text{ m}^2/\text{gr}$ ,

en tanto que en aire húmedo es de  $10 \text{ m}^2/\text{gr}$ .

$\text{UO}_3$  y  $\text{U}_3\text{O}_8$  son reducidas a  $\text{UO}_2$  en atmósfera de  $\text{H}_2$  a una velocidad apreciable a  $400^\circ\text{C}$ , y esta velocidad aumenta rápidamente con la temperatura. Los procesos que se desarrollan son:

a) Reducción de  $\text{UO}_3$  a  $\text{UO}_2$  y formación de vapor de agua



b) Descomposición térmica de  $\text{UO}_3$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$ , apreciable por encima de  $400^\circ\text{C}$ .

c) Recristalización del  $\text{U}_3\text{O}_8$  formado, con disminución de la superficie específica, favorecida por el vapor de agua formado.

d) Reducción de  $\text{U}_3\text{O}_8$  a  $\text{UO}_2$ .

e) Reducción de la superficie específica de  $\text{UO}_2$  en la atmósfera de  $\text{H}_2$  húmedo. Se ha comprobado que esto comienza a ocurrir solo por encima de los  $600$  a  $650^\circ\text{C}$ .

Las polvos obtenidos por precipitación química tienen generalmente tamaño de partícula más pequeño que los producidos por trituración mecánica. De acuerdo con lo visto, para poder conservar el tamaño de partícula de  $\text{UO}_2$  es preciso comenzar la reducción en atmósfera de  $\text{H}_2$  a unos  $400^\circ\text{C}$  para evitar la formación de  $\text{U}_3\text{O}_8$  bien cristalizado y sólo al cabo de un tiempo, cuando la composición del polvo está por debajo de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , próxima a  $0/\text{UO}_2,25$ , aumentar la temperatura hasta unos  $600^\circ\text{C}$  para completar la reducción. Con esta técnica es posible conservar

prácticamente sin variación la superficie específica del polvo en todo el proceso (Fig.18). El polvo reducido absorbe, por esta cionamiento en aire, una cantidad de O<sub>2</sub> no estequiométrica que es proporcional a su superficie específica, para tiempos prolongados. Este O<sub>2</sub> no estequiométrico desempeña un papel muy importante en la sinterabilidad del óxido.

**g) Sinterización de Dióxido de Uranio.-**

El dióxido de uranio utilizado en la fabricación de combustible nuclear debe cumplir rígidas especificaciones físicas y químicas. La Tabla VI indica los límites mínimos de impurezas admitidos habitualmente.

Tamaño de partícula, superficie específica del polvo y contenido de oxígeno no estequiométrico son propiedades que deben ser consideradas al valorar la aptitud de un polvo para sinterización. Aquellos cuyo tamaño de partícula es del orden del micrón dan generalmente compactados crudos menos densos, pero pueden ser fácilmente sinterizados a densidades 90% de la cristalográfica. Cuando el tamaño aumenta a 50-100 micrones dan compactados crudos más densos, pero es difícil obtener con ellos densidades de sinterizado mayores del 80% del la cristalográfica.

La superficie específica se mide generalmente por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) de adsorción de N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> a su temperatura de ebullición (18). Varía entre límites amplios, desde menos de 1 m<sup>2</sup>/gr para polvos calcinados

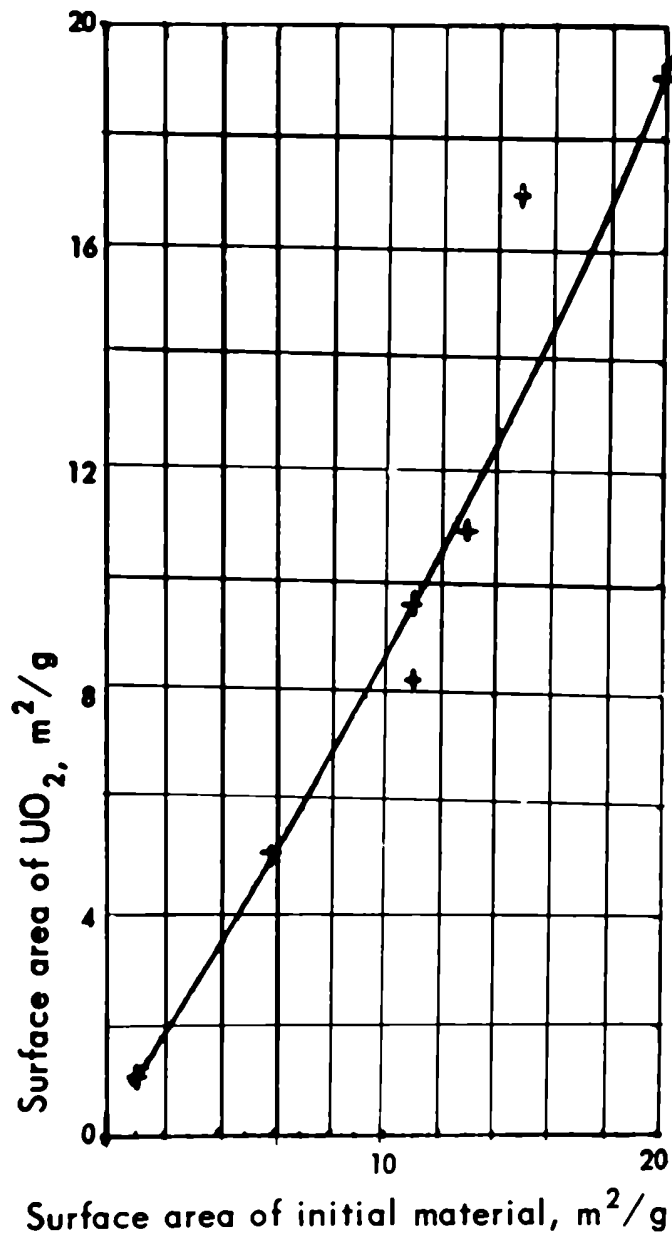
**TABLA VI**

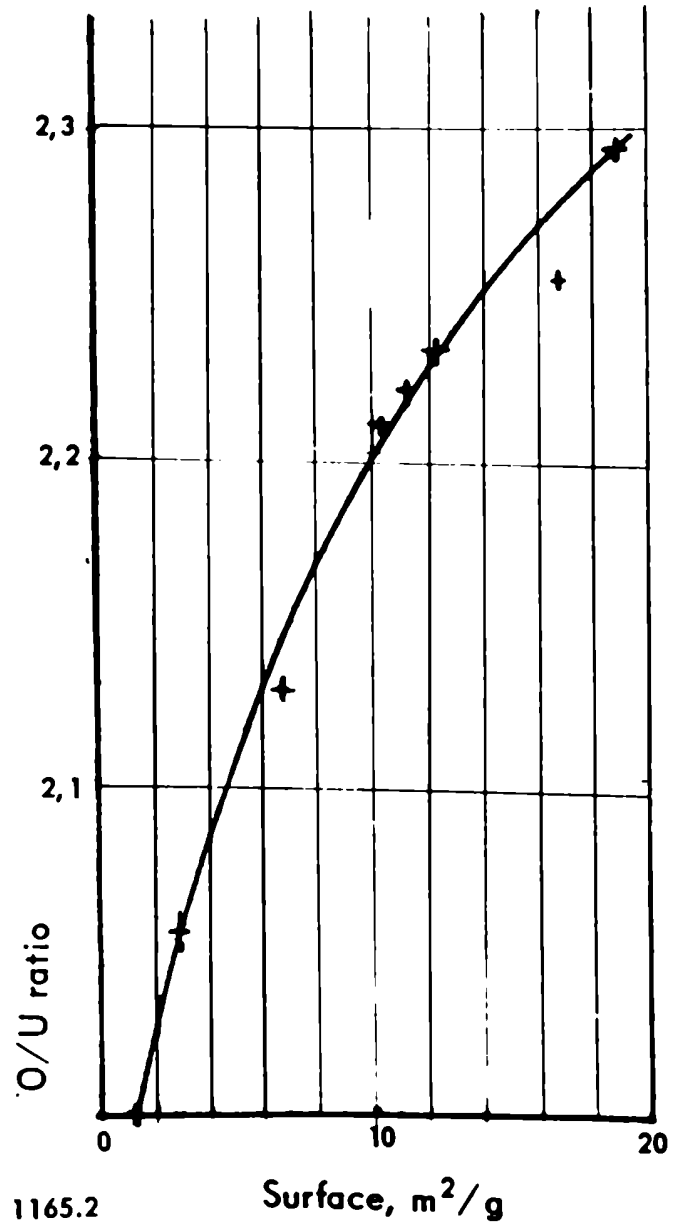
**Especificaciones químicas para Nitrato de Uranio**

| <b>Elemento</b> | <b>Concentración<br/>máxima<br/>ppm</b> | <b>Elemento</b> | <b>Concentración<br/>máxima<br/>ppm</b> |
|-----------------|---|-----------------|---|
| <b>C</b>        | <b>175</b>                              | <b>Si</b>       | <b>45</b>                               |
| <b>F</b>        | <b>150</b>                              | <b>Ag</b>       | <b>0.5</b>                              |
| <b>Cu</b>       | <b>10</b>                               | <b>Mn</b>       | <b>1.0</b>                              |
| <b>Cr</b>       | <b>15</b>                               | <b>Nb</b>       | <b>1.0</b>                              |
| <b>Fe</b>       | <b>130</b>                              | <b>P</b>        | <b>10</b>                               |
| <b>Ni, Co</b>   | <b>115</b>                              | <b>Zn</b>       | <b>10</b>                               |
| <b>B</b>        | <b>0.2</b>                              | <b>Cd</b>       | <b>0.05</b>                             |
| <b>Cd</b>       | <b>0.2</b>                              | <b>Yb</b>       | <b>0.2</b>                              |
|                 |   | <b>By</b>       | <b>0.1</b>                              |

FIG.10.- Relación entre superficie específica inicial y final en el proceso de fabricación de UO<sub>2</sub>.

A.Bel y Y.Carteret (19)





y poco reactivos hasta 15 a 20 m<sup>2</sup>/gr para polvos obtenidos por vía química e micronizados y muy reactivos.

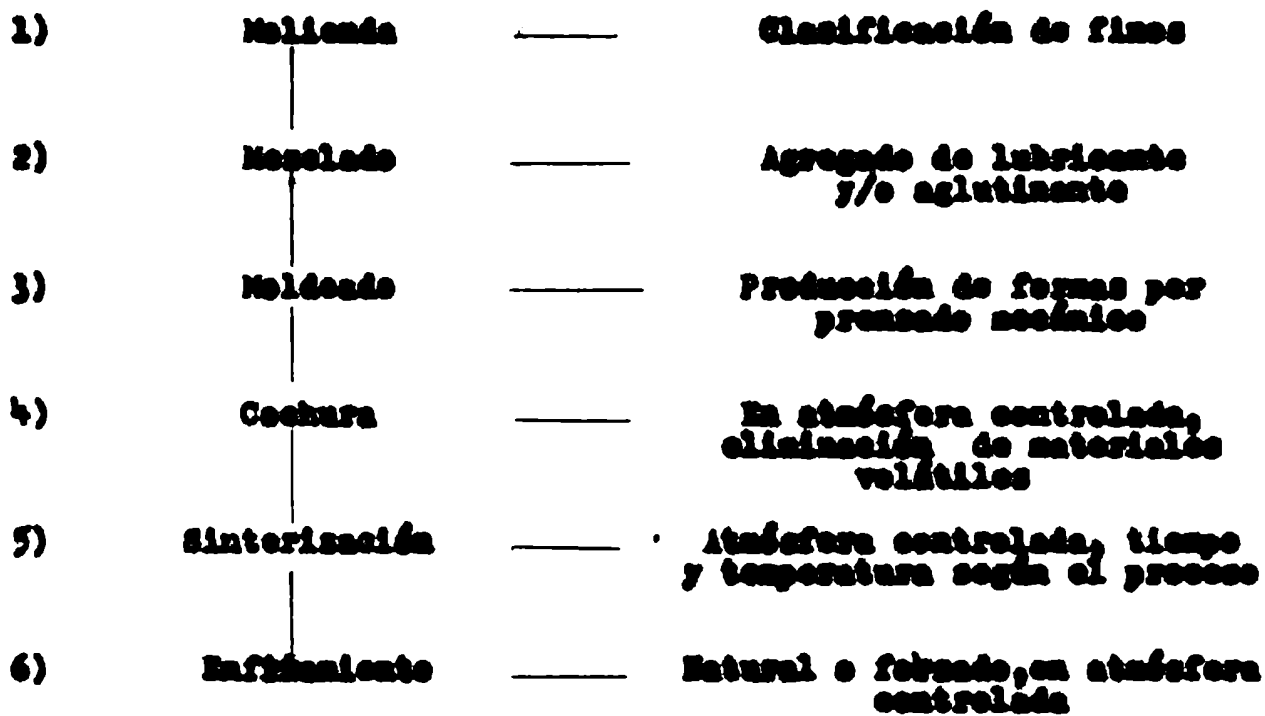
La relación O/U varía con el tiempo en todo polvo expuesto al ambiente, siendo esta variación función del tamaño de partícula (18). Partículas con un diámetro de 50 a 100 micrones alcanzan una relación O/U0.03 a 2.04 en dos semanas, en tanto que con diámetros de un micrón llegan a 2.20 en igual período. Las partículas de 0.1 micrón o menos con piraférricas y se transforman en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> al entrar en contacto con aire.

Calentando polvo de UO<sub>2</sub> en aire se puede lograr una idea de su sinterabilidad midiendo la velocidad de reacción hasta la formación de UO<sub>2.4</sub> y la diferencia entre las temperaturas de formación de UO<sub>2.4</sub> y U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (18).

El esquema general de acondicionamiento y sinterización del polvo de UO<sub>2</sub> está indicado en la Fig.13.

Molienda: Se hace énfasis en usar polvo de malla fina, -325 generalmente con una adecuada distribución de tamaños para compensar la falta de plasticidad del polvo y obtener compactados crudos de densidad homogénea. Se usan molinos de bolas de porcelana, e molinos de acero forrados en caucho sintético, con barras de uranio como elemento triturante. Cuando hay facilidades para el secado en vacío, se prefiere la molienda húmeda para disminuir la contaminación del polvo. Pólvos poco reactivos han sido sometidos a procesos de micronizado para mejorar su calidad.

Molienda: Los requerimientos de un compactado crudo se pueden resumir en:



**FIGURA 13.- Esquema general del proceso de fabricación de piezas de dióxido de uranio sinterizadas.**

- 1) Resistencia adecuada para ser manipulado.
- 2) Densidad uniforme para evitar deformaciones o roturas en la sinterización.
- 3) La máxima densidad posible, para reducir al mínimo la contracción.

Para lograrlos, habitualmente se mezcla el polvo a aglomerar con lubricantes, alrededor de 0,5% en peso, y/o aglutinantes 0,5 a 2,0% en peso. Estos productos deben:

- 1) Ser totalmente volátiles a temperaturas adecuadas, sin residuo.
- 2) Evaporar en condiciones tales que no dañen la pieza compactada.
- 3) <sup>4</sup> Proveer adecuada lubricación entre las partículas y con las paredes de la matriz para disminuir los gradientes de densidad.
- 4) Evitar que el polvo se adhiera a la matriz y facilitar la expulsión de la pieza compactada.
- 5) Dar a dicha pieza la consistencia adecuada para ser manipulada.

Son muchos los productos mencionados en la literatura (20) (ver Tabla VII), con resultados diversos y algunas veces contradictorios. Cantidades de aglutinante superiores al 2% se ha comprobado que tienen efectos perjudiciales (12), y que la eficiencia de un lubricante no es mejorada por el agregado de aglutinantes.

**Prensado:** El polvo así preparado se comprime en matrices de acero indeformable o de carburo de tungsteno, generalmente con prensas hidráulicas continuas de doble efecto, a presiones

TABLA VII.- Eficiencia de los lubricantes y/o aglutinantes en la compactación de polvo de UO<sub>2</sub>.

G.H.Chalder et al.(12)

Comparison of Organic Binders in the Fabrication of Uranium Dioxide Pellets by the Cold-Pressing and Sintering Route

| Trade name  | Binder | Binder addition, wt. % | UO <sub>2</sub> green density, g/cm <sup>3</sup> | UO <sub>2</sub> sintered density, g/cm <sup>3</sup> | UO <sub>2</sub> sintered density, g/cm <sup>3</sup> | Efficiency, % standard UO <sub>2</sub> pellet |
|-------------|--------|------------------------|--|---|---|---|
| No addition |        |                        | 4.97   | 10.12   |   | Slightly c.                                   |
|             |        |                        | 5.06   | 10.13   |   | Very slight                                   |
|             |        |                        | 5.35   | 10.27   |   | Long  |
|             |        |                        | 5.30   | 10.17   |   |   |
|             |        |                        | 5.33   | 10.26   |   | Good  |
|             |        |                        | 5.38   | 10.30   |   | Good  |
|             |        |                        | 5.40   | 10.30   |   | Good  |
|             |        |                        | 5.05   | 10.09   |   | Slightly c.                                   |
|             |        |                        | 5.15   | 10.21   |   | Good  |
|             |        |                        | 5.15   | 10.14   |   | Good  |
|             |        |                        | 5.23   | 10.20   |   | Good  |

Mobilizer N.  
(Mobil Oil Canada Ltd.)  
Cyanamer 370  
(North American Cyanamid Ltd.)  
Polycrylamide  
Evanol  
(E. I. Du Pont de Nemours)  
Acrysol A-3  
(Rohm and Haas Co.)  
Acrax C  
(Canada Colours & Chemicals Ltd.)  
Carbopol  
(B. F. Goodrich Chemical Co.)

Notes - 1. The same batch of UO<sub>2</sub> prepared from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used throughout.  
2. Binder addition was 2 wt. %.  
3. Lubricant addition was Siemens Capital City Products as a 5% addition in UO<sub>2</sub>.  
4. Results are based on duplicate 10-g pellets, cold pressed 2.8 tonnes/cm<sup>2</sup> and sintered 1 hr in hydrogen at 1625°C.

que varían desde 1,5 ton/cm<sup>2</sup> (12)(26), hasta 20 ton/cm<sup>2</sup> (22), resultando densidades de compactado crudo entre 50 y 75% de la densidad cristalográfica. No existe una relación determinada entre la densidad en crudo y la final (12) observándose un máximo para cierta presión de compactado, más allá de la cual la densidad final es baja (Fig.14).

Pre-sinterizado a coque: Para eliminar los materiales orgánicos adicionados y la humedad del polvo se realiza un calentamiento lento a 100-200°C/hr, con una masa de una o más horas entre 500 a 800°C, según el compuesto orgánico adicionado.

Esta coque se hace en la misma atmósfera en que se procederá a sinterizar, excepto cuando se sinteriza en vapor de agua. Entonces el calentamiento se hace en argón, nitrógeno purificado o hidrógeno.

Sinterización: Es en esta etapa en que las opiniones de los diversos autores son más divergentes. En un comienzo (21)(22) se sinterizaba en atmósfera de H<sub>2</sub> a temperaturas entre 1700 y 1800°C, por 5 a 10 horas, obteniendo densidades del 90 a 93% de la cristalográfica. Un cuidadoso análisis de las variables que afectan la sinterabilidad de un polvo permitió a Chalder et al.(12) sinterizar óxidos no estequiométricos de alta superficie específica, obtenidos a partir de dióxido de amonio, a densidades del 95% en atmósfera de H<sub>2</sub> a 1600-1650°C por 1 a 2 hs. Runners et al.(13) analizando las condiciones de trabajo para un polvo obtenido por reducción a 700°C de UO<sub>3</sub>, llegaron a la con-

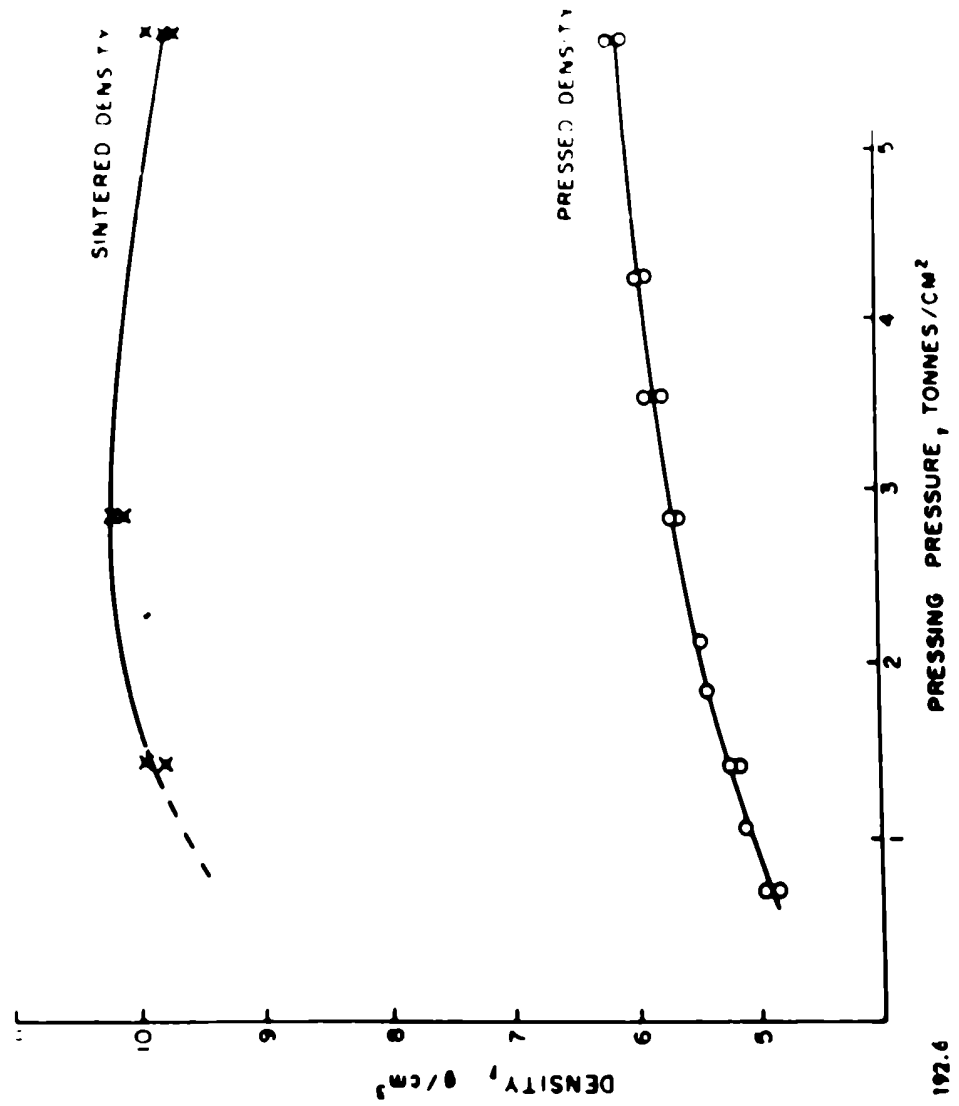


Fig.14.- Densidad de sinterizado en función de la densidad de compactado.

G.H.Chalder et al.(12)

ciencia de que el  $H_2$  saturado un vapor de agua a temperatura ambiente era más eficaz que el  $H_2$  seco (Fig.15). Aún cuando el gráfico muestra que la sinterización en vapor de agua es más efectiva, este hecho no es discutido por los autores y este postulado es estudiado con mayor detalle(23).

Bal y Carteret (19) utilizando polvos obtenidos a partir de peróxido de uranio cuidando mantener la temperatura de reducción por debajo de 650°C para conservar el tamaño de partícula original, lograron sinterizar  $UO_2$  en atmósfera de  $H_2$  a 1400°C a densidades 95% de la cristalográfica. La superficie específica de estos polvos oscilaba entre 10 y 15  $m^2/gr$ , aproximadamente el doble de la de los polvos obtenidos de diuranato de amonio (12) y unas cinco veces mayor que la del polvo obtenido de nitrato de uranio utilizado por Evans et al.(21). Bal et al. han logrado densidades de 10,5 sinterizando en atmósfera de  $H_2$  a 1350°C polvos obtenidos a partir de diuranato de amonio, cuidando durante el proceso de reducción no disminuir el tamaño de partícula original.

Los resultados obtenidos por diversos autores en condiciones de trabajo similares con polvos de distinto origen, confirman que un con un polvo intrínsecamente deficiente no se puede lograr diferencias notables en la densidad final con incrementos exagerados de tiempo o temperatura de sinterización. Las experiencias resumidas en las figuras 16,17 y 18 lo muestran claramente.

Los resultados obtenidos en la sinterización de óxidos no estequiométricos llevó a algunos autores a estudiar la sinterización en

FIG.15.- Densidad de sinterizado en función de temperatura distintas atmósferas.

U.Runfors et al.(13)

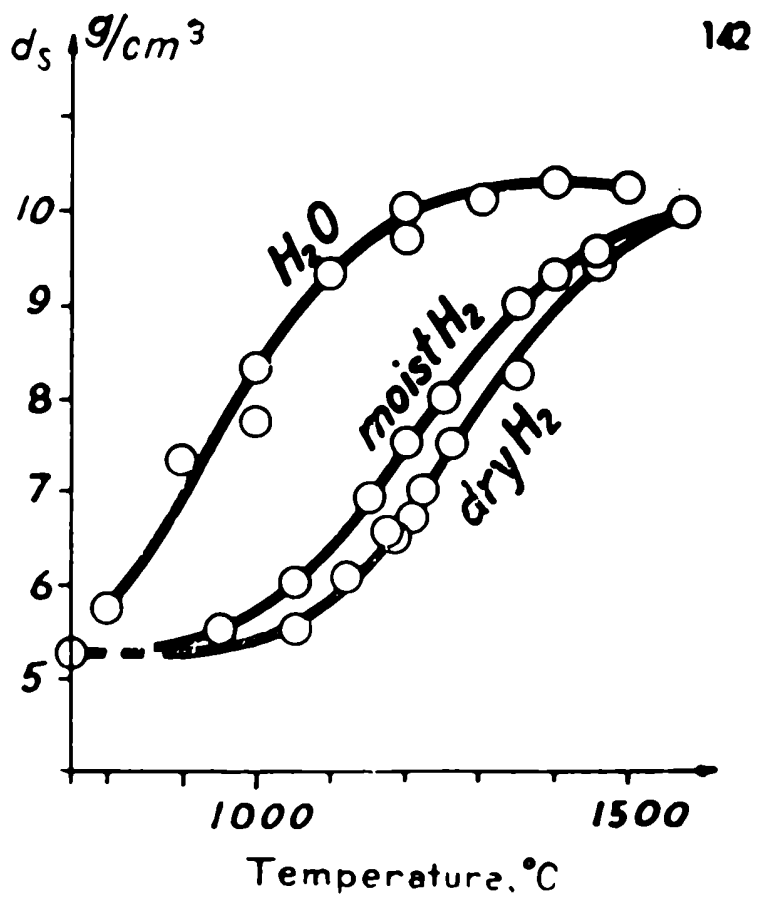
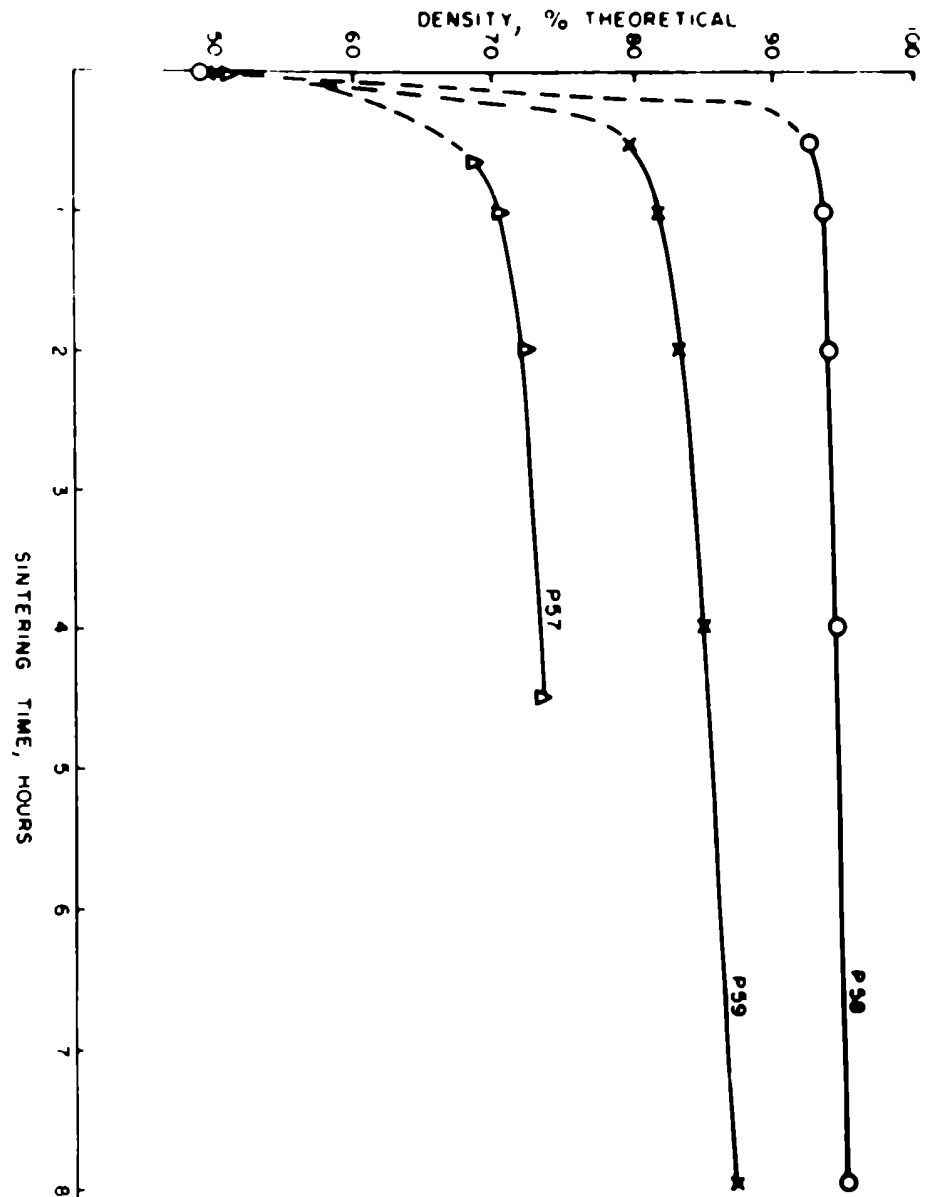
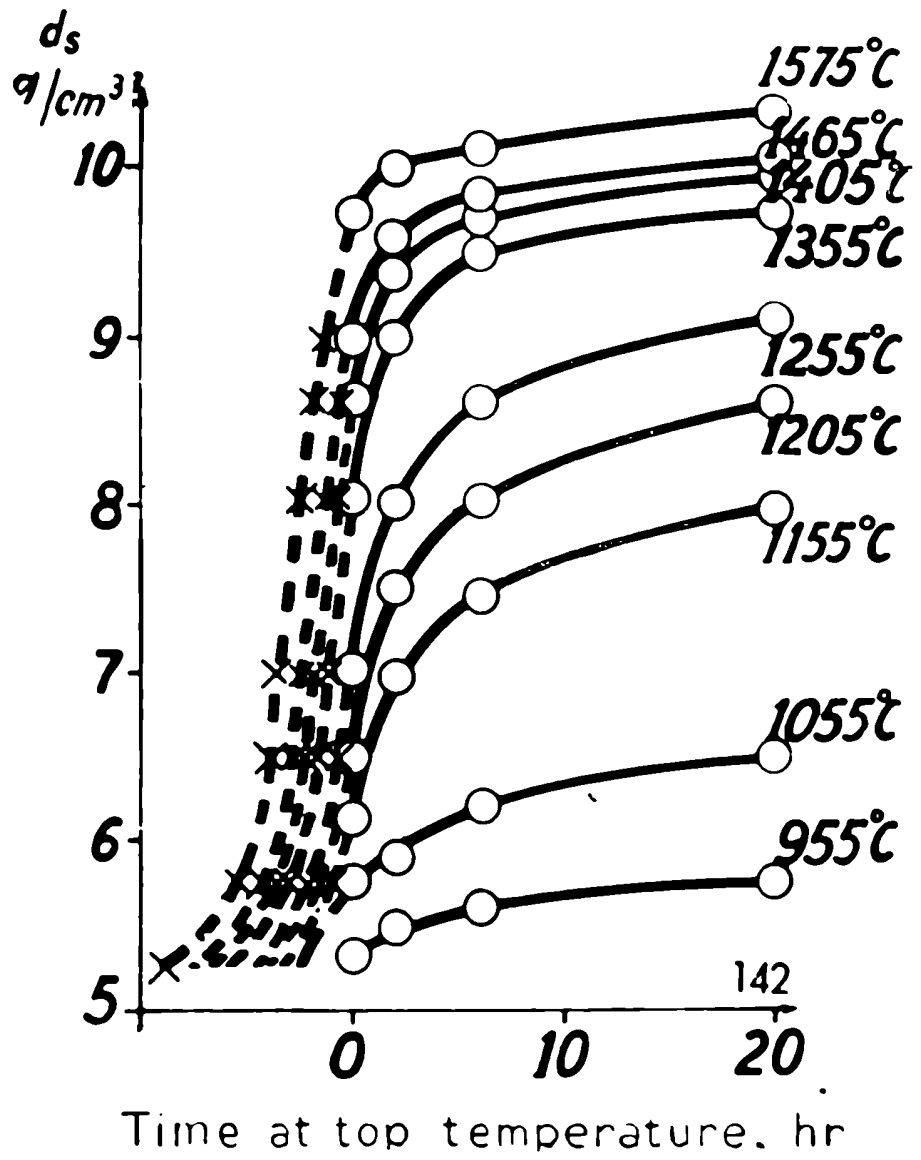


FIG.16.- Densidad de sinterizado en función de tiempo para diferentes muestras.

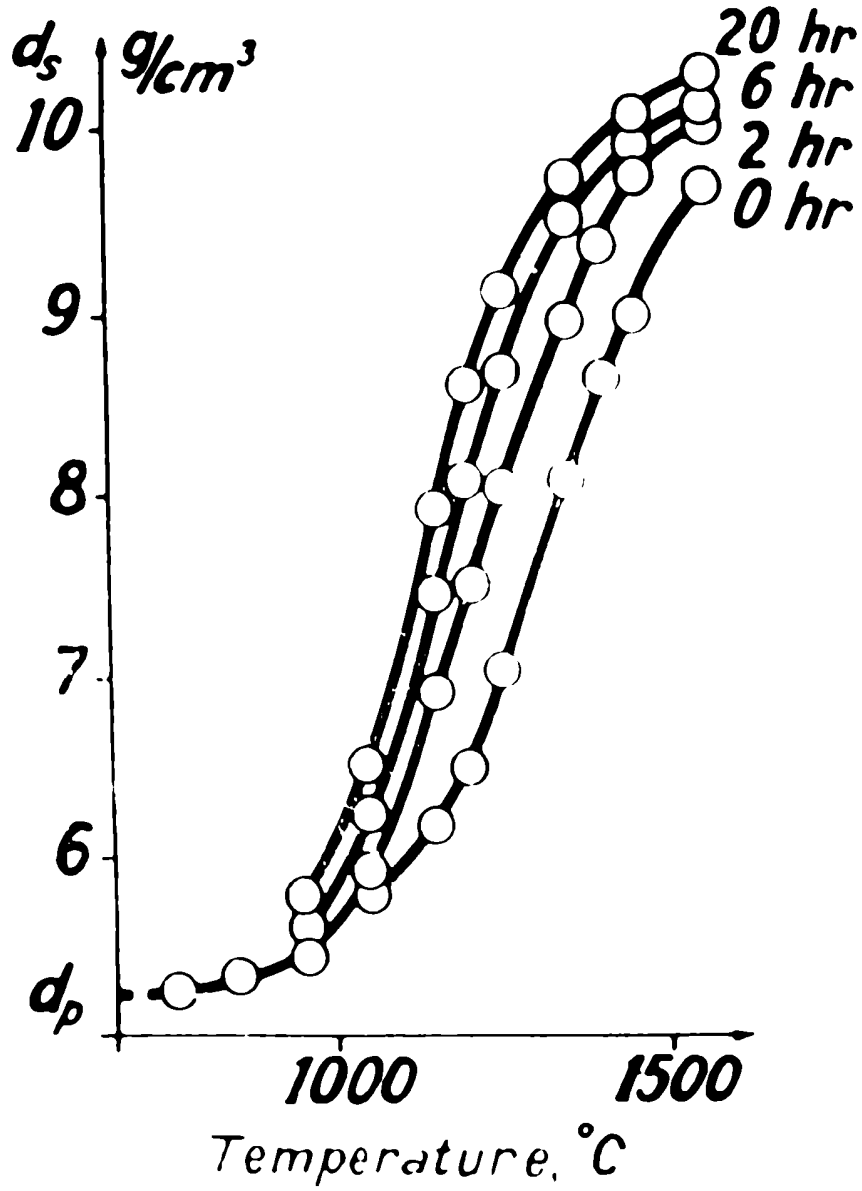
G.H.Chalder et al(12)





142

142



vapor de agua. La presión parcial de  $O_2$  en vapor de agua es de  $1,7 \times 10^{-4}$  a  $1395^\circ K$  y sube hasta  $1,2 \times 10^{-3}$  a  $1823^\circ K$ . Si las presiones parciales de oxígeno en el óxido las expresamos en función de  $1/T$  para esta composición (Fig.19), aún cuando la extrapolación es bastante indeterminada, veremos que esas presiones parciales corresponden a composiciones del orden de  $O/UO_2,20$ . Si bien es cierto que no es probable alcanzar el estado de equilibrio en condiciones de sinterización, contenidos mucho menores de oxígeno no estequiométrico son suficientes para obtener alta densidad (Fig.20) y esos temores a no dudar se alcanzan, por la facilidad con que se obtienen altas densidades sintetizando en vapor de agua.

El ciclo utilizado habitualmente consiste en calentar en atmósfera de  $H_2$  hasta la temperatura de sinterización, inyectar vapor de agua por 1 a 2 hs. y enfriar nuevamente en  $H_2$ . Arensberg y Jahn (25) han obtenido densidades del 97-98% sintetizando a  $1500^\circ C$  por este método. Boriström y Munfors (23) lograron altas densidades a  $1250^\circ C$ . Esta técnica también ha sido aplicada a la fabricación del combustible para los reactores NPD y CANDU en Canadá (26), aún cuando no se dan detalles.

Los primeros trabajos sobre sinterización de óxidos no estequiométricos fueron informados por Murray et al.(27). Comparando el comportamiento del óxido Mallinckrodt,  $UO_{2,96}$  con óxido Springfield,  $UO_{2,13}$ , en atmósfera de argón a  $1400^\circ C$  comprobaron que el primero solo alcanzaba una densidad de sinterizado de 6, en tanto que el segundo llegaba a 10. Aún cuando el

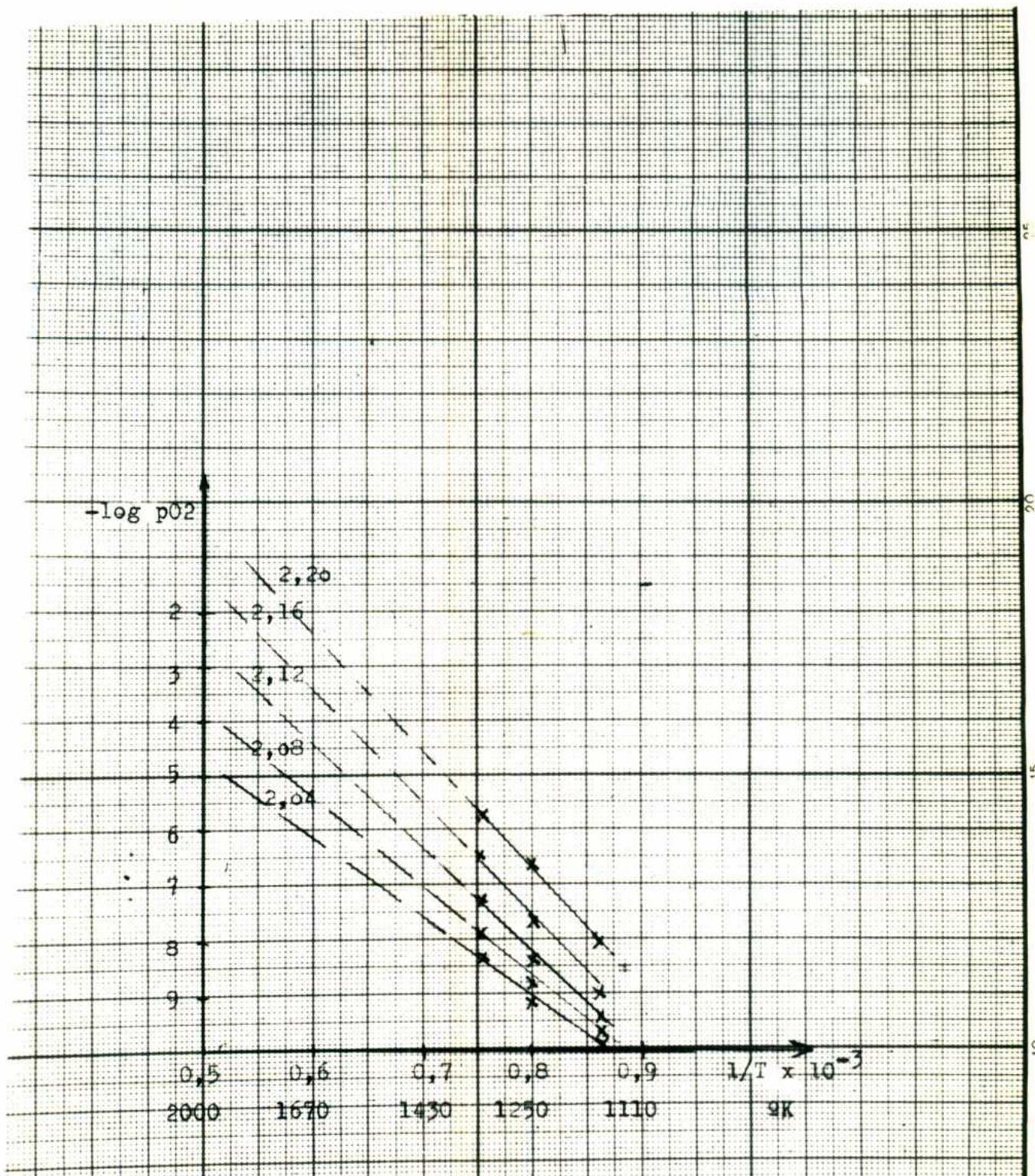
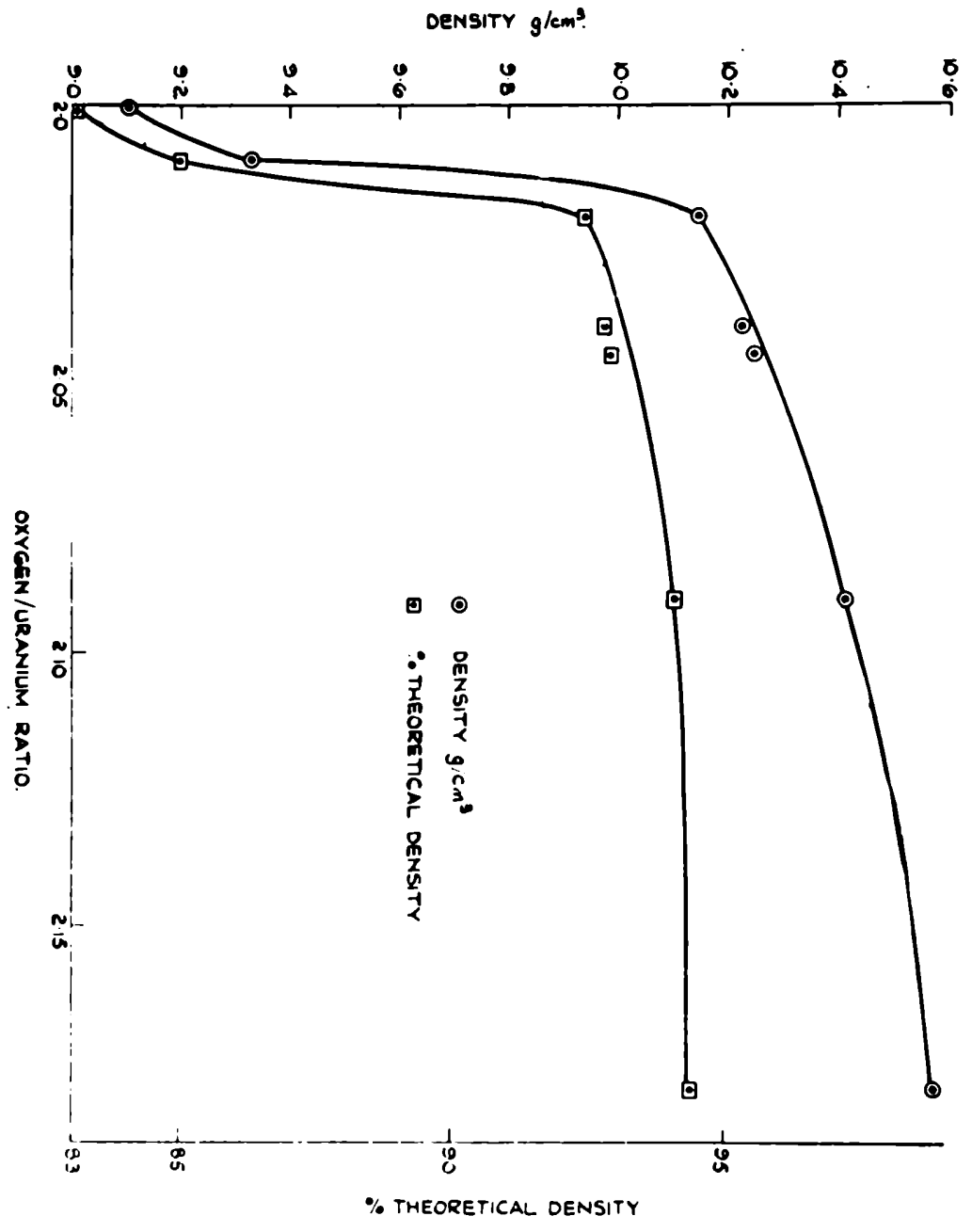


FIGURA 19.- Presión parcial de O2 en equilibrio con UO2,x a diversas temperaturas, para varias composiciones no estequiométricas.



Mallinkrodt fuera oxidado a 2,46 su densidad final era inferior, lo que fue atribuido a la diferencia en superficie específica entre ambos óxidos. Con el propósito de valorar la importancia del oxígeno no estequiométrico, dichos autores han realizado una investigación sistemática del comportamiento de los óxidos entre  $UO_2$  y  $U_3O_8$  en varias atmósferas y en vacío (28), llegando a las siguientes conclusiones:

- 1) La densidad final de compactados sinterizados en atmósfera de argón a  $1450^{\circ}C$  depende de la presencia de oxígeno no estequiométrico. La diferencia es apreciable entre O/U 2,00 y 2,02, variando más lentamente al aumentar hacia 2,20 (ver curva porcentual en Fig.28).
- 2) Óxidos de composición entre O/U 2,00 y 2,67 sinterizan a densidades del orden de 95% en argón, nitrógeno purificado y  $CO_2$ . (Tablas VIII y IX).
- 3) La variación de peso durante la sinterización es mayor que la computable por pérdida de oxígeno no estequiométrico. Se ha comprobado que un óxido de composición próxima a  $UO_3$  tiene una volatilidad muy alta (9), esto puede justificar la pérdida de cierta cantidad de uranio en el proceso.
- 4) La sinterización en vacío produce densidades similares a la sinterización en argón (Tabla X), pero las pérdidas por evaporación llegan a un 10% en peso. Sinterizando en una celda de efusión se comprobó que la diferencia entre la pérdida total y la atribuible a la variación en el contenido de  $O_2$

Tabla VIII.- Sinterabilidad de óxidos no estequiométricos  
en diferentes atmósferas.

J. Williams al.(26)

The Sintering Behaviour of Non-Stoichiometric Uranium  
Oxides in Argon, Nitrogen and Carbon Dioxide

| Sintering<br>Tempera-<br>ture °C           | Atmosphere         | O:U Ratio                                    |                                      | Density g/cm <sup>3</sup> |  | Measured<br>Weight<br>Loss<br>w/o    | Calculated<br>Oxygen<br>Loss<br>w/o  |
|--|--------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
|  |                    | Initial                                      | Final                                | Initial                   | Final                                    |                                      |                                      |
| 1410<br>1260<br>1160<br>1060               | Argon              | 2.08<br>2.08<br>2.08<br>2.08                 | 2.05<br>2.05<br>2.05<br>2.05         | 5.4                       | 10.40<br>10.37<br>10.29<br>9.87          | 0.24<br>0.22<br>0.23<br>0.20         | 0.18<br>0.18<br>0.18<br>0.18         |
| 1410<br>1260<br>1150<br>1060<br>960        | Argon              | 2.24<br>2.24<br>2.24<br>2.24<br>2.24         | 2.14<br>2.15<br>2.14<br>2.15<br>2.15 | 4.6                       | 10.17<br>10.07<br>10.17<br>9.84<br>9.49  | 0.62<br>0.64<br>0.60<br>0.54<br>0.54 | 0.58<br>0.53<br>0.58<br>0.53<br>0.53 |
| 1300<br>1200<br>1100<br>1000<br>900<br>800 | Nitrogen           | 2.18<br>2.18<br>2.18<br>2.18<br>2.18<br>2.18 | Not determined                       | 4.6                       | 10.3<br>10.0<br>9.8<br>9.3<br>7.8<br>6.1 | Not determined                       |                                      |
| 1300                                       | Carbon-<br>Dioxide | 2.18<br>2.08                                 | 2.15<br>2.10                         | 4.6<br>5.4                | 10.3<br>10.3                             | Not determined                       |                                      |
| 1410<br>1260<br>1160<br>1060<br>960        | Argon              | 2.40<br>2.40<br>2.40<br>2.40<br>2.40         | 2.20<br>2.23<br>2.25<br>2.22<br>2.22 | 4.6                       | 9.93<br>9.79<br>9.70<br>9.65<br>9.11     | 1.37<br>1.19<br>1.12<br>1.13<br>1.13 | 1.16<br>0.99<br>0.87<br>1.04<br>1.04 |

The Sintering Behaviour of a Non-Stoichiometric Oxide  
Oxidised in Air at Various  
Temperatures

| Oxidation<br>Temperature<br>°C. | O:U Ratio |       | Final<br>Density<br>g/cm <sup>3</sup> | Atmosphere | Sintering<br>Temperature<br>°C |
|---------------------------------|-----------|-------|---------------------------------------|------------|--------------------------------|
|                                 | Initial   | Final |                                       |            |                                |
| 200                             | 2.40      | 2.19  | 10.2                                  | Argon      | 1410                           |
| 300                             | 2.59      | 2.22  | 10.7                                  |            | 1410                           |
| 400                             | 2.66      | 2.26  | 10.8                                  |            | 1410                           |
| 500                             | 2.67      | 2.26  | 10.8                                  |            | 1410                           |
| 500                             | 2.67      | 2.0   | 10.4                                  | Hydrogen   | 1410                           |
| 500                             | 2.67      | 2.0   | 9.8                                   |            | 1300                           |
| 500                             | 2.67      | 2.0   | 7.7                                   |            | 1200                           |

Tabla IX.- Sinterabilidad de óxidos no estequiométricos en diferentes atmósferas.

J.Williams et al.(28)

Tabla X.- Sinterabilidad de óxidos no estequiométricos en vacío.

J. Williams et al. (28)

The Sintering Behaviour of Non-Stoichiometric Oxides in Vacuo

| Sintering Temperature °C     | O:U Ratio |       | Density g/cm <sup>3</sup> |       | Measured Weight Loss %         | Calculated Oxygen Loss % |
|------------------------------|-----------|-------|---------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------|
|                              | Initial   | Final | Initial                   | Final |                                |                          |
| 1410<br>1260<br>1160<br>1060 | 2.08      | 2.04  | 5.4                       | 10.3  | 1.58                           | 0.24                     |
|                              |           | 2.05  |                           | 10.2  | 0.32                           | 0.18                     |
|                              |           | 2.01  |                           | 10.3  | 0.22                           | 0.12                     |
|                              |           | 2.05  |                           | 9.8   | 0.2                            | 0.18                     |
| 1410<br>1260<br>1160         | 2.24      | 2.06  | 4.6                       | 10.2  | 6.0 to 8.0                     | 1.05                     |
|                              |           | 2.13  |                           | 10.0  | 1.38                           | 0.53                     |
|                              |           | 2.13  |                           | 10.0  | 0.88                           | 0.53                     |
| 1410                         | 2.33      | 2.06  | 4.6                       | 9.5   | 10.0                           | 1.3                      |
| 1410<br>(Effusion Cell)      | 2.21      | 2.03  | 4.6                       | 10.13 | Cell<br>0.78<br>Pellet<br>1.00 | 0.77                     |
| 1410                         | 2.21      | 2.03  | 4.6                       | 10.15 |                                |                          |

- se hallaba depositada en la tapa de la celda, en forma de  $UO_2$ .
- 5) Sinterizando óxidos no estequiométricos en atmósfera de  $H_2$ , a temperaturas hasta  $1400^\circ C$ , se obtienen densidades más bajas que en los casos anteriores (Tabla XI), excepto cuando se sinteriza  $U_3O_8$  (ver segunda parte de la Tabla IX).
  - 6) La densidad que se puede obtener sinterizando en atmósfera de  $H_2$  es muy sensible al contenido de humedad del gas. Tal como comprobaron Runfors et al. (13), con  $H_2$  seco se obtienen densidades 15 a 20% inferiores.
  - 7) La reducción en atmósfera de  $H_2$  a  $1200^\circ C$  de piezas sinterizadas no estequiométricas, no produce cambios dimensionales ni de porosidad. La pérdida de peso, 0,1 a 0,2%, se debe solamente a la variación en el contenido de  $O_2$ .

Estas conclusiones han sido confirmadas en buena parte por el trabajo de Nordström y Runfors (13), quienes también ensayaron atmósfera de vapor de agua con resultados excelentes.

En el extenso trabajo de Chalder et al. (12), se estudió el efecto de diversas atmósferas en la sinterabilidad de  $UO_2$  obtenido de diuranato de amonio con una relación  $O/U=2,05$  a 2,19, no especificada en cada caso. Tal como se puede apreciar en la Tabla VII, el comportamiento en atmósfera de argón, de vapor de agua, y de  $CO_2$ , es decididamente superior al ocurrido en atmósfera de  $H_2$ . Los resultados en  $H_2$  indican que este gas estaba grosgamente contaminado con  $O_2$  y carecen de significación.

The Sintering Behaviour of Non-Stoichiometric Oxides in Hydrogen

| Sintering Temperature °C.            | Atmosphere                         | O:U Ratio |                                      | Density g/cm <sup>3</sup> |                                      | Measured weight loss %     | Calculated weight loss % |
|--------------------------------------|------------------------------------|-----------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
|                                      |                                    | Initial   | Final                                | Initial                   | Final                                |                            |                          |
| 1400<br>1410<br>1250<br>1150         | Dry Hydrogen<br>"<br>"             | 2.08      | 2.0<br>2.0<br>2.02<br>2.03           | 5.4                       | 9.43<br>9.07<br>6.75<br>5.0          | 0.0<br>0.0<br>0.37<br>0.3  |                          |
| 1450<br>1250<br>1150                 | "<br>"<br>"                        | 2.24      | 2.01<br>2.01<br>2.04                 |                           | 8.5<br>7.0<br>6.19                   | 1.3<br>1.27<br>1.27        |                          |
| 1410<br>1250<br>1150<br>1050<br>950  | "<br>"<br>"<br>"<br>"              |           | 2.02<br>2.07<br>2.05<br>2.15<br>2.17 | 4.6                       | 8.14<br>8.03<br>9.54<br>4.90<br>4.84 | 2.03<br><br>Not Determined | <br><br>Not Calculated   |
| 1550<br>1450<br>1400<br>1300<br>1200 | Partially Dried Hydrogen<br>"<br>" | 2.18      | 2.0<br>2.0<br>2.0<br>2.0             | 4.6                       | 9.93<br>8.75<br>9.65<br>8.95<br>7.55 | Not Determined             | Not Calculated           |
| 1300                                 | Dry Hydrogen                       | 2.18      | 2.0                                  | 4.6                       | 7.2                                  | Not Determined             | Not Calculated           |

Effect of Furnace Atmosphere on the Sintering Behaviour of Uranium Dioxide

| Heating atmosphere                               | Sintering atmosphere          | Sintering temperature, °C | Heating atmosphere   | Initial density, g/cm <sup>3</sup> | Final density, g/cm <sup>3</sup> | Phase present | Uranium content of sintered compact calculated as U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , g/cm <sup>3</sup> |       |
|--|-------------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|----------------------------------|---------------|---|-------|
| Hydrogen   |                               | 1200                      | Nitrogen-hydrogen 4:1, by vol                                | 5.50                               | 6.95                             | 2.034         | 8.92  |       |
|  |                               | 1300                      |  | 5.48                               | 7.22                             | 2.043         | 7.20  |       |
|  |                               | 1400                      |  | 5.56                               | 8.06                             | 2.012         | 8.05  |       |
|  |                               | 1500                      |  | 5.55                               | 8.81                             | 2.003         | 8.81  |       |
|  |                               | 1700                      |  | 5.55                               | 9.47                             | 1.989         | 9.47  |       |
| Nitrogen-hydrogen 4:1, by vol                    | Nitrogen-hydrogen 4:1, by vol | 1200                      | Nitrogen-hydrogen 4:1, by vol                                | 5.45                               | 6.45                             | 2.080         | α-UO <sub>2</sub> only  | 8.42  |
|  |                               | 1400                      |  | 5.45                               | 8.15                             | 2.016         | 8.14  |       |
| Argon  | Argon                         | 1200                      | Argon  | 5.56                               | 9.44                             | 2.070         |   | 9.40  |
|  |                               | 1300                      |  | 5.52                               | 10.04                            | 2.189         |   | 9.83  |
|  |                               | 1400                      |  | 5.52                               | 10.24                            | 2.182         |   | 10.13 |
|  |                               | 1500                      |  | 5.46                               | 10.21                            | 2.167         | α-UO <sub>2</sub> - U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 10.11 |
| Argon - 0.6% water vapour                        |                               | 1200                      | Argon  | 5.47                               | 9.83                             | 2.183         |   | 9.74  |
|  |                               | 1200                      |  | 5.66                               | 9.32                             | 2.088         |   | 9.28  |
|  |                               | 1200                      |  | 5.45                               | 8.77                             | 2.030         |   | 8.75  |
|  |                               | 1300                      |  | 5.67                               | 9.61                             | 2.053         |   | 9.58  |
|  |                               | 1400                      |  | 5.46                               | 9.61                             | 2.080         |   | 9.56  |
|  |                               | 1500                      |  | 5.60                               | 9.68                             | 2.062         |   | 9.64  |
| Argon  |                               | 1200                      | Argon  | 5.58                               | 9.60                             | 2.071         | α-UO <sub>2</sub> - U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 9.65  |
|  |                               | 1300                      |  | 5.56                               | 9.54                             | 2.089         | α-UO <sub>2</sub> - U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 9.49  |
|  |                               | 1300                      |  | 5.68                               | 9.88                             | 2.177         |   | 9.78  |
|  |                               | 1400                      |  | 5.68                               | 9.60                             | 2.151         |   | 9.51  |
|  |                               | 1500                      |  | 5.48                               | 10.00                            | 2.184         |   | 9.89  |
| Nitrogen   |                               | 1200                      | Nitrogen   | 5.63                               | 10.22                            | 2.212         | α-UO <sub>2</sub> - U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 10.09 |
|  |                               | 1200                      |  | 5.50                               | 8.99                             | 2.049         | α-UO <sub>2</sub> only  | 8.86  |
|  |                               | 1300                      |  | 5.59                               | 9.57                             | 2.076         |   | 9.53  |
|  |                               | 1400                      |  | 5.65                               | 9.75                             | 2.053         |   | 9.72  |
| Nitrogen - 0.6% water vapour                     |                               | 1200                      | Nitrogen   | 5.58                               | 9.80                             | 2.074         |   | 9.86  |
|  |                               | 1200                      |  | 5.46                               | 9.37                             | 2.089         | α-UO <sub>2</sub> - U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 9.32  |
|  |                               | 1300                      |  | 5.58                               | 9.47                             | 2.054         |   | 9.44  |
|  |                               | 1400                      |  | 5.57                               | 9.69                             | 2.070         |   | 9.65  |
| Nitrogen   |                               | 1200                      | Nitrogen   | 5.57                               | 10.00                            | 2.093         |   | 9.95  |
|  |                               | 1200                      |  | 5.47                               | 9.44                             | 2.282         |   | 9.28  |
|  |                               | 1400                      |  | 5.57                               | 8.69                             | 2.369         | U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> - U <sub>2</sub> O <sub>9</sub>                                       | 8.50  |
|  |                               | 1500                      |  | 5.51                               | 10.26                            | 2.268         | U <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>trace U <sub>2</sub> O <sub>9</sub>                                | 10.10 |
| Argon  |                               | 1300                      |  | 5.48                               | 9.95                             | 2.241         |   | 9.81  |
| Argon to 750°C<br>Steam to peak                  |                               | 1200                      | Argon to 750°C<br>Steam to room temperature                  | 5.54                               | 9.67                             | 2.153         |   | 9.58  |
|  |                               | 1300                      |  | 5.62                               | 10.17                            | 2.180         |   | 10.06 |
|  |                               | 1400                      |  | 5.57                               | 10.24                            | 2.173         |   | 10.14 |
|  |                               | 1500                      |  | 5.52                               | 10.30                            | 2.174         | α-UO <sub>2</sub> - U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 10.20 |
| Argon to 750°C<br>Steam - 1%<br>hydrogen to peak |                               | 1300                      | Steam - 1%<br>hydrogen to 750°C<br>Argon to room temperature | 5.46                               | 9.44                             | 2.093         | α-UO <sub>2</sub> - U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 9.38  |
|  |                               |                           |  |                                    |                                  |               | 9.64  |       |
| CO <sub>2</sub>                                  |                               |                           | CO <sub>2</sub> - 1%<br>hydrogen                             |                                    |                                  |               |   | 9.93  |
| Argon  |                               |                           | Argon - 1%<br>hydrogen                                       |                                    |                                  |               |   |       |
| Argon to 750°C<br>Steam to peak                  |                               |                           | Steam - hydrogen<br>to 750°C<br>Argon to room<br>temperature |                                    |                                  |               |   |       |

\* All density data are based on the measured U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> content of the sintered compact. The U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> content of the data in the final column gives the initial U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> content of the sintered compact. The U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> content of the sintered compact is assumed to be essentially stoichiometric U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. The actual uranium content of the sintered compact is given in parentheses in the final column of the table.

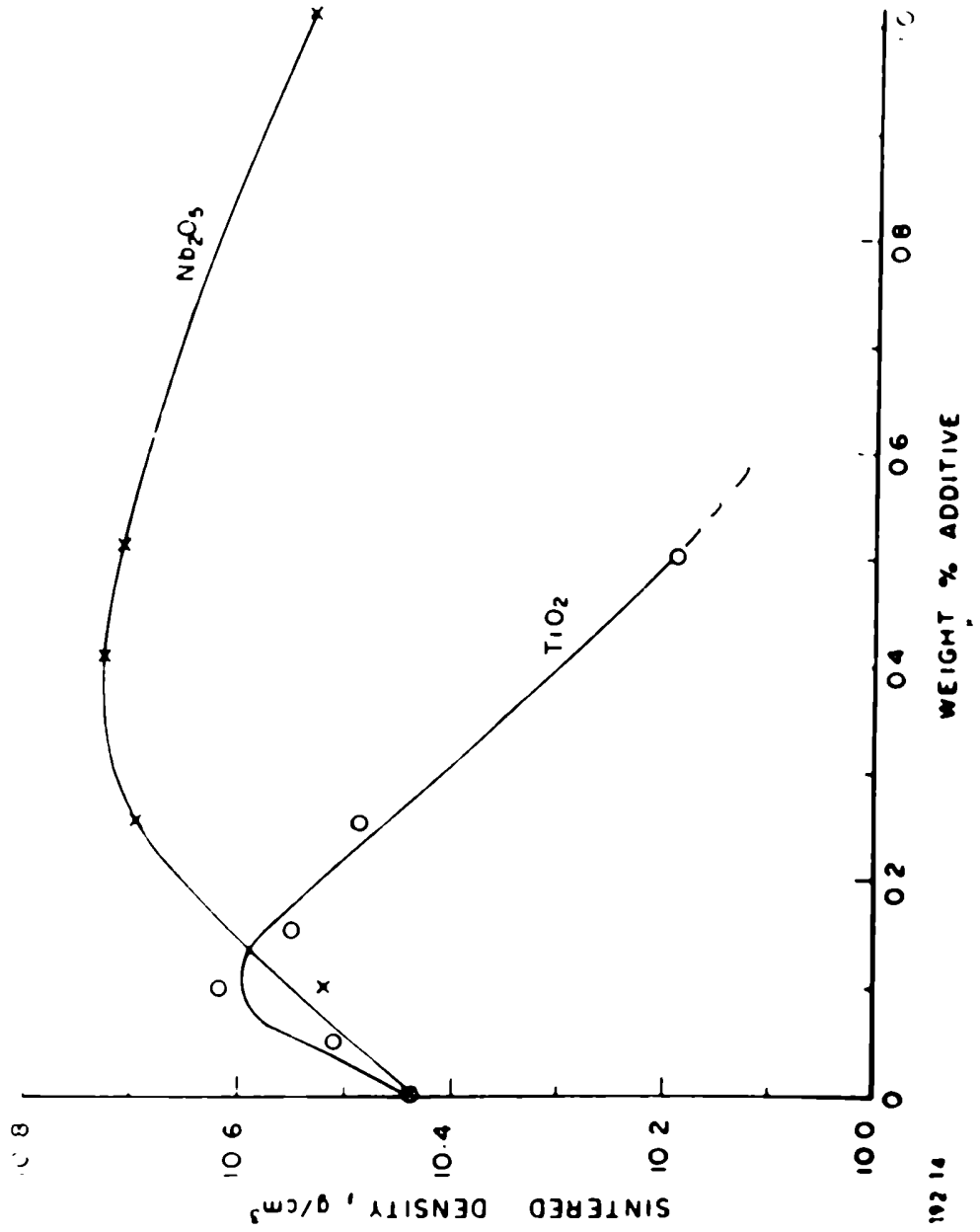
† The retention of some U<sub>2</sub>O<sub>9</sub> is observed in the sintered compact in the case of the argon atmosphere.

‡ The argon content

Comunicaciones posteriores (26) del mismo grupo de trabajo indican que han decidido adoptar la sinterización en vapor de agua como más conveniente.

La sinterización en atmósfera neutra fue también estudiada por Del y Carteret (19), sin llegar a resultados definitivos, en particular si se toma en cuenta que el óxido ultrafino que ellos utilizan sinteriza muy bien en  $H_2$  a temperaturas del orden de  $1500^\circ C$ . Por algunos accidentes descriptos se puede suponer que el argón utilizado no era muy puro.

Aditivos: Con el propósito de obtener altas densidades a menor temperatura, es posible agregar pequeñas cantidades de otros elementos, llamados aditivos, que actúan como material ligante. El ejemplo más clásico es el uso del Co en la sinterización del carburo de tungsteno. Con dióxido de uranio se han usado los óxidos de vanadio, titanio y niobio (12), habiéndose obtenido excelentes resultados con el  $Nb_2O_5$  y aceptables con el  $TiO_2$ . En ambos casos se observa una concentración óptima, por encima de la cual la calidad disminuye (Fig.21). En ambos casos se observó metalográficamente la presencia de una fase líquida a la temperatura de sinterización, como elementos ligante entre los granos de  $UO_2$ . Aun cuando desde el punto de vista de captura neutrónica fuera aceptable esta segunda fase, no es posible predecir la influencia que puede tener su menor punto de fusión sobre la temperatura límite de trabajo del combustible.



Como medio para reducir el costo de fabricación del combustible se ha intentado reemplazar las etapas de compactación en frío y sinterización posterior por procesos de fabricación que produzcan materiales de alta densidad, aún cuando conserven una gran cantidad de poros interconectados. Este material tendría una conductividad térmica y una retención de los productos de fisión menor que el obtenido por el camino ortodoxo, pero una vez puesto en el reactor sinterizaría rápidamente en la mayor parte de su sección.

Con este criterio se han fabricado barras de elementos combustibles de  $UO_2$  envainados en Aluminio, acero inoxidable y Sircaloy, por la técnica de forjado rotativo en frío, habiendo logrado densidades de 99% de la cristalográfica. Al comienzo de la operación el óxido pulverulento contenido en la vaina no ofrece resistencia a la deformación, y la vaina deforma como un tubo vacío, engrosando su pared. Después que la reducción ha alcanzado un cierto valor, la fuerza necesaria para seguir deformando el polvo es mayor que el límite de fluencia del material de la vaina y el espesor de la misma comienza a disminuir; llegado este punto no es posible obtener un aumento de densidad del polvo, siendo la densidad alcanzada función del límite de fluencia del material de envainado. Para igual material es posible obtener mayor o menor densidad cambiando las características del polvo; tamaño de partícula gruesa y alta densidad específica permiten obtener densidades de compactado mayores. La conductividad térmica de los materiales obtenidos por este método es sólo la mitad de

los de igual densidad obtenidos por sinterización.

Las temperaturas relativamente bajas a que puede sinterizarse óxidos no estequiométricos permite suponer que es posible fabricar materiales de alta densidad por compactación en caliente. Óxidos de composición  $0/0.08$  y  $2.20$  han sido sinterizados a  $800^{\circ}\text{C}$  bajo una presión de  $0.8 \text{ ton/cm}^2$ , en matrices de carburo de titanio, logrando densidades de  $9.9$  y  $10.6$  respectivamente (27). La adición de polvos metálicos en pequeña cantidad para mejorar la sinterización produjo resultados diversos. Aquellos metales cuyos óxidos tienen energías libres de formación mayores de  $40 \text{ kcal/mol}$  reaccionaban con el oxígeno no estequiométrico, disminuyendo la calidad del sinterizado.

También se han ensayado matrices de grafito con una presión de aproximadamente  $100 \text{ kg/cm}^2$ . La temperatura de trabajo estuvo entre  $1400$  y  $1800^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la que el óxido comienza a reaccionar con el grafito formando carburo de uranio. Con materiales finamente granulados, no estequiométricos, se obtienen altas densidades de sinterizado a  $1400^{\circ}\text{C}$ . El oxígeno no estequiométrico de la capa superficial en contacto con la matriz reacciona con el grafito reduciendo el óxido a estequiométrico y, por lo tanto, sinterizando a más baja densidad que el núcleo. Esto impone un límite al tamaño de las piezas fabricadas, pues la diferencia de densidad desarrolla fisuras entre ambas zonas.

**D.- SINTERABILIDAD DE OXIDOS EN ESTEQUIMETRICOS.-**

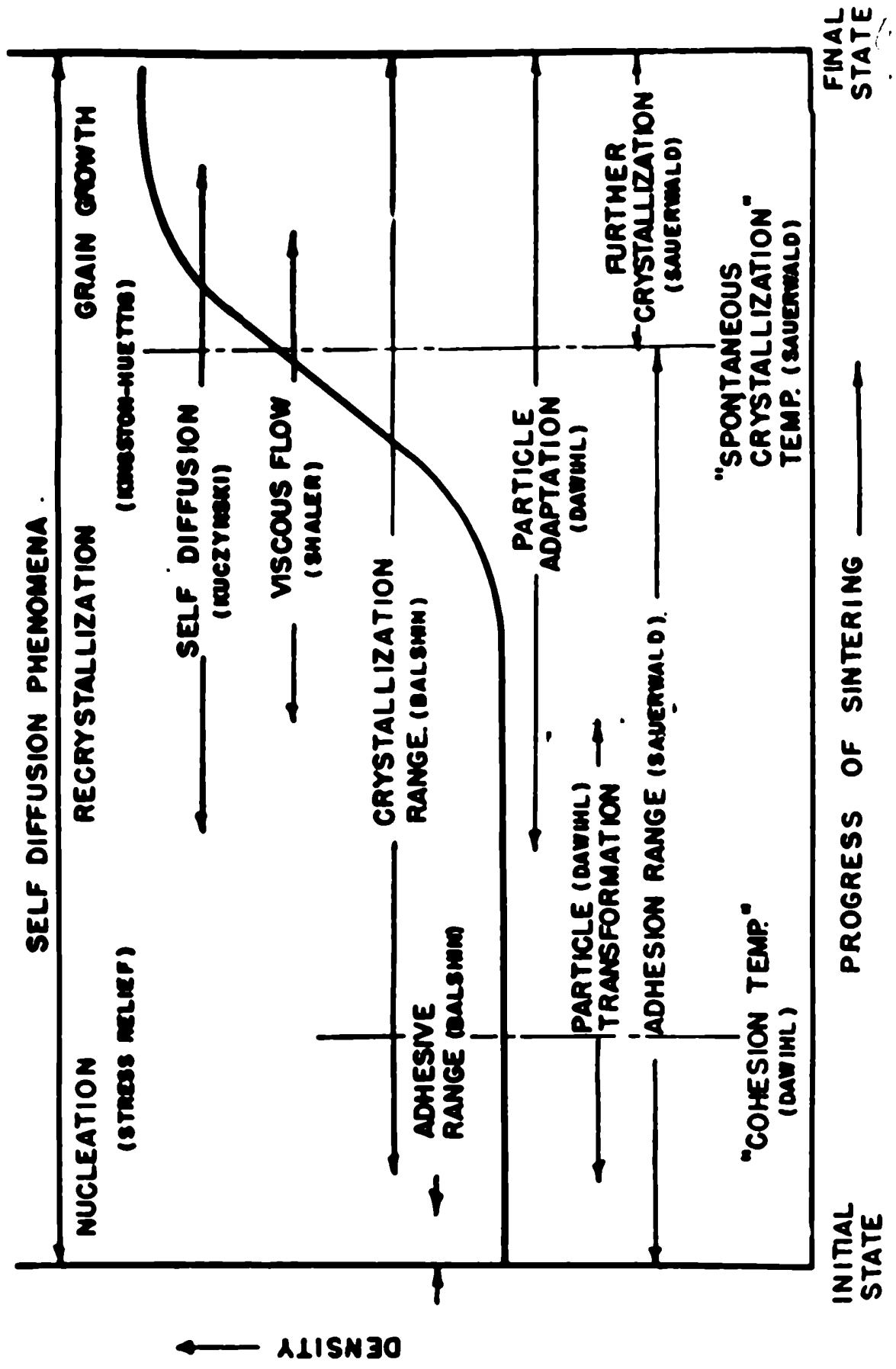
Señ varias las teorías que con el transcurso de los años se han propuesto para explicar el mecanismo de la sinterización; ellas reflejan los sucesivos avances que en el conocimiento del estado sólido se han realizado en los campos de la Fisicoquímica y de la Física.

Todas estas teorías se basan en el hecho que un proceso de sinterización se puede analizar en tres etapas principales:

- a) adherencia, o soldadura, sin contracción apreciable,
- b) densificación, o contracción apreciable, acompañada de esferoidización y cierre de poros.
- c) despegación de poros aislados, con pequeña variación de densidad.

Davidi propuso los mecanismos de transformación y adaptación para explicar esas etapas. Balshin supuso un fenómeno de adhesión en la primera etapa, y posterior recristalización. Samerwald supuso fenómenos similares, pero el rango operativo atribuido a los mismos era distinto del de Balshin. Más reciente es la teoría de Kingston y Barttig, que propone un mecanismo de nucleación, recristalización y crecimiento de grano, para explicar las tres etapas típicas (30). El ámbito de aplicación de los diversos mecanismos propuestos está gráficamente expresado en la Fig.22.

Es preciso notar que al analizar la cinética de sinterización, la forma de las curvas depende también de la propiedad elegida para seguirse, y acorde con ello variará la in -



interpretación del fenómeno (31). Un ejemplo es la variación de resistividad y de densidad en función de temperatura. Dos curvas típicas se muestran en la Fig.23. Ellas muestran que, en tanto las medidas de resistividad brindan información sobre la etapa A, las de densidad solo adquieren significado al llegar a la etapa B

Hacia 1949 Czornycki (32) propuso como modelo para estudiar el mecanismo de sinterización, la soldadura de una esfera sobre una superficie plana; la velocidad de crecimiento del cuello de soldadura en función del tiempo variaría según el mecanismo de transporte de materia que actuara. El modelo y la forma en que los diversos mecanismos actuarían se hallan presentados en la Fig.24. Según el análisis propuesto por Frankel (33), quien supuso materiales con viscosidad Newtoniana, la relación en cada caso sería: (Fig.25)

- |                                    |                        |
|------------------------------------|------------------------|
| 1) Evaporación-condensación        | $x^3/a^2 \propto f(t)$ |
| 2) Difusión en superficies límites | $x^7/a^2 \propto f(t)$ |
| 3) Difusión en volumen             | $x^5/a^2 \propto f(t)$ |
| 4) Flujo viscoso (Flujo plástico)  | $x^2/a^2 \propto f(t)$ |

Otros autores llegaron a la conclusión que para difusión en superficie  $x^5/a^2 \propto f(t)$ , y que para partículas muy finas  $x^3/a^2 \propto f(t)$  valdría para difusión en volumen, pero estos resultados no han tenido confirmación experimental.

Las experiencias realizadas con este modelo, y sobre metales como Cu o Ag, han confirmado la relación  $x^5 \propto f(t)$  y con vidrio (líquido superviscoso) la de  $x^2 \propto f(t)$ . Más reciente-

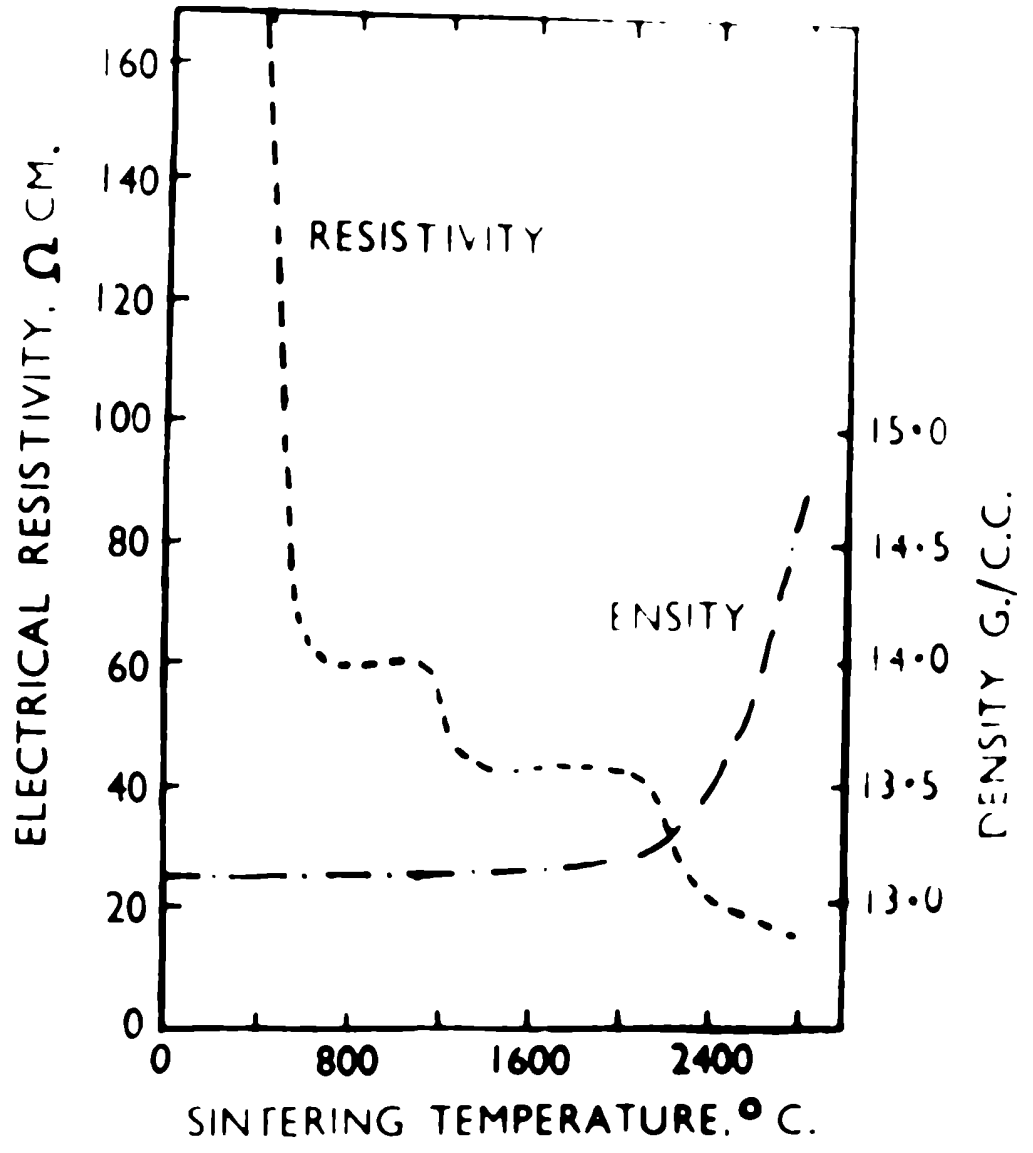
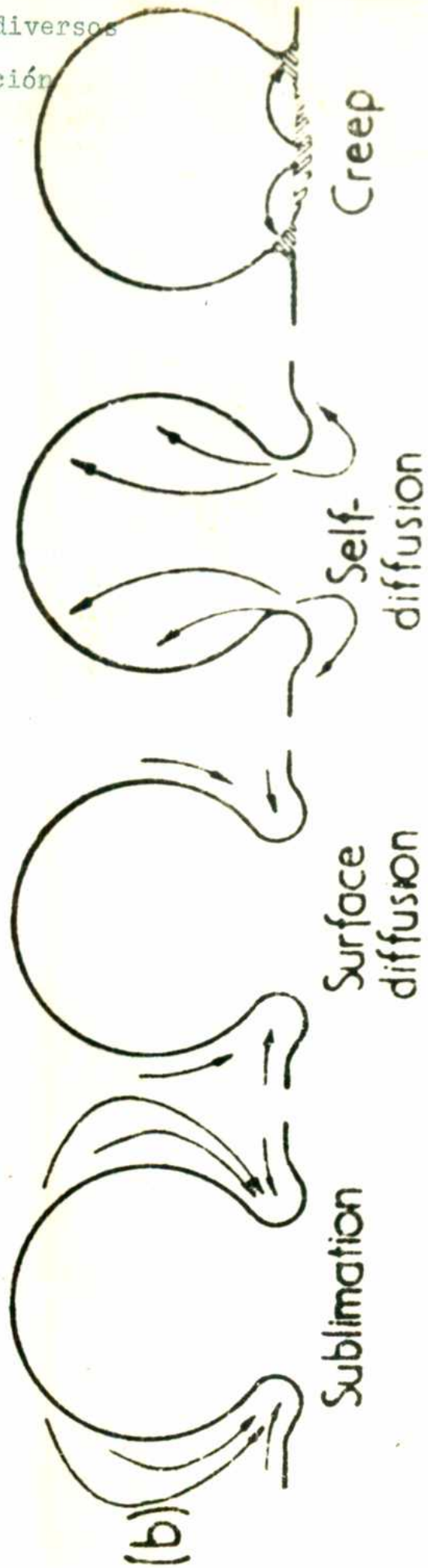
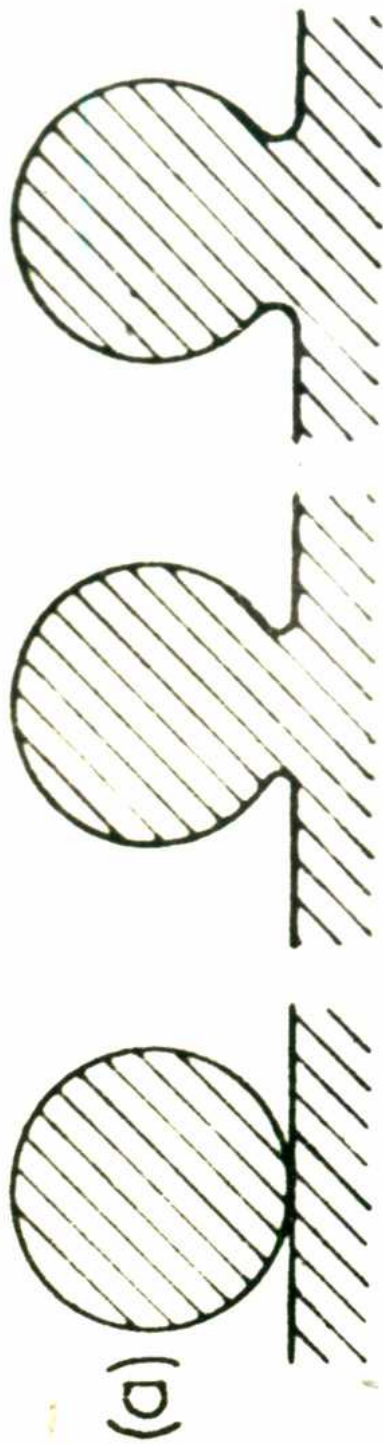


Fig.24.-Esquema de los diversos  
mecanismos de sinterización

M. Eudier (32)



tes son las hechas con  $Al_2O_3$ , que también confirman el mecanismo de difusión en volumen.

Paralelamente se han desarrollado en Gran Bretaña, y también en Alemania, otras teorías basadas en mecanismos de flujo viscoso. Mackenzie y Shuttleworth (13) suponen que la sumatoria de la tensión superficial de poros esféricos aislados, equivale a una presión externa aplicada sobre el sistema (ver Fig.26). Bajo esta presión el material fluye viscosamente llenando los mismos. Se desarrollaron dos ecuaciones, una para flúido Newtoniano, la otra para un sólido tipo Bingham.

Clark y White derivaron ecuaciones para flujo viscoso y tipo Bingham, suponiendo que el área de contacto entre dos esferas aumenta por flujo hidrodinámico del material hacia la parte cóncava (Fig.27), sin que cambie la simetría de la partícula, ni la del sistema.

Ambas teorías son complementarias, pues la segunda se aplica a las primeras etapas de la sinterización, en tanto que la de Mackenzie et al., cronológicamente la primera, se aplica a la última etapa.

Las determinaciones experimentales realizadas con diversos óxidos y fluoruros, logran acuerdo con las predicciones teóricas cuando se introducen factores de corrección empíricos en las constantes. Esto se justifica porque en un polvo existe un espectro de tamaños de partículas, que la teoría no prevé; pero experimentos realizados con polvos cuidadosamente seleccionados también necesitan de los factores de corrección.

Fig.25.-

Geometría del cuello  
de soldadura.

L.L.Seigle et al.(33)

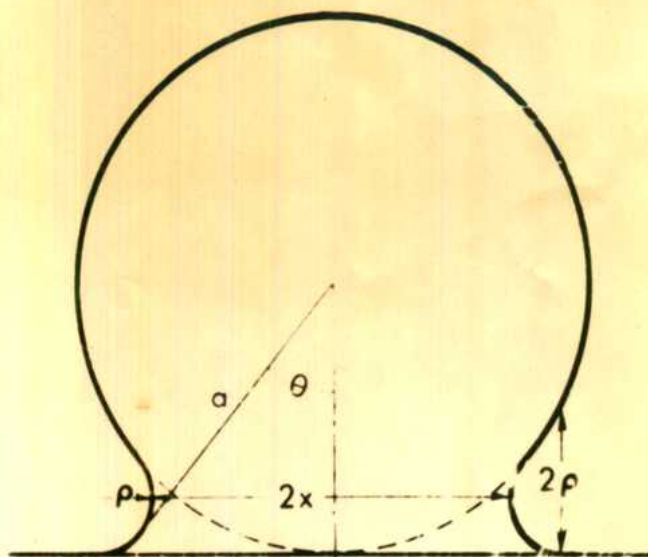


Fig.26.-

Mecanismo de compresión  
hidrostática.

L.L.Seigle et al.(33)

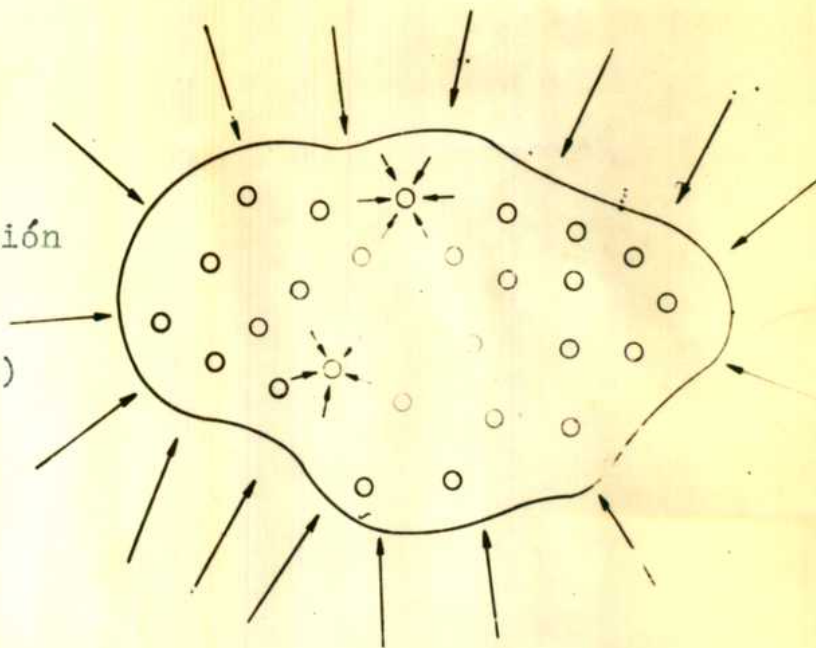
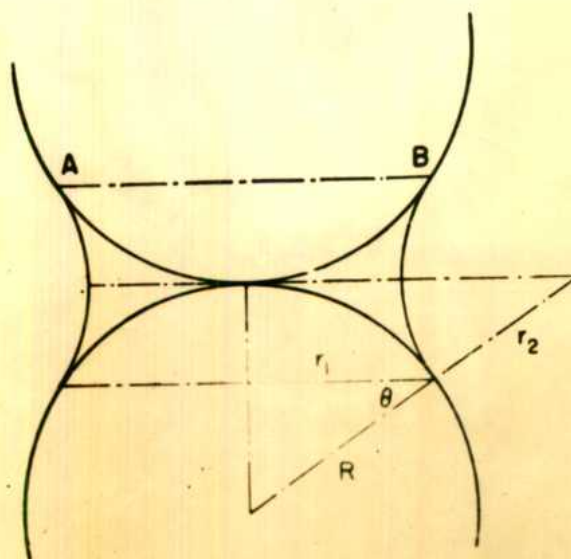


Fig.27.-

Soldadura de dos esferas.

L.L.Seigle et al.(33)



Un interesante análisis de los resultados obtenidos por los diversos autores en los últimos diez años, ha sido hecho por Bernard. Cualquiera sea el modelo propuesto, el fenómeno de sinterización es un proceso químico caracterizado por una energía de activación, y cuya velocidad expresada en función del tiempo obedece la ley de Arrhenius:  $\log v \propto (-Q/RT) + C$ .

Si las energías de activación determinadas por los diversos autores son tabuladas, se comprueba que un 60% de los experimentos, realizados sobre el metal de Cuzynski, dan valores similares a las energías de activación para autodifusión en volumen. La coincidencia es buena pero, aparte de tener en cuenta que todas las experiencias fueron hechas con el mismo metal e interpretadas de igual forma, es preciso considerar que esta útil simplificación del proceso de sinterización se adapta bien a la etapa A y parcialmente a la B, pero no a la C.

El segundo grupo de experimentos ha sido realizado sobre polvos de diversos orígenes, estudiados también por métodos diversos. Contracción lineal e en volumen, variación de densidad, análisis estadístico de porosidad, esferoidización de poros, conductividad eléctrica y ensayos de ruptura han sido usados para seguir el proceso. La mayoría de los valores también coinciden con los de autodifusión en volumen para el mismo material, y en algunos casos, particularmente los medidos en la etapa C de la sinterización, con la energía de activación para autodifusión en superficie. Existen ciertas excepciones, la mayoría de ellas invalidadas por dudas en el origen o la calidad del material usado.

Este análisis de los valores experimentales muestra que el mecanismo predominantemente en las etapas A y B es de difusión en volumen, y en la etapa C sería difusión en superficie. Los trabajos de Alexander y Balluffi, que muestran que un poro aislado en el seno de un monocristal no se contrae más, es un fuerte argumento contra los mecanismos de flujo plástico o viscoso, pues éstos operan más libremente al desaparecer los límites de grano.

Queda entonces planteado que es preciso un gradiente de defectos puntuales (vacancias, intersticiales) para producir el fenómeno de la sinterización. En la primera etapa este gradiente será provisto por el aumento de energía libre ocurrido en la superficie de las partículas durante la fabricación de las mismas o de la pieza que componen, debida a los procesos mecánicos y/o térmicos a que son sometidas. En esta etapa el mecanismo es de difusión en volumen, migrando los defectos desde las zonas superficiales de alta energía hacia los núcleos de las partículas, zonas deformadas, y el material por lo tanto, en sentido opuesto. En la segunda etapa la diferencia entre los radios de curvatura de las distintas superficies limitantes de los poros proveen los gradientes de defectos necesarios para continuar la difusión en volumen. En ella se produce entonces la esféricización de los poros.

Para la última etapa, el gradiente de energía solo puede ser provisto por los límites de granos existentes, produciéndose entonces la migración de vacancias en superficies limi

tes, hacia el gran poro exterior. Confirman este esquema las determinaciones cuidadosas de energías de activación en el final de la etapa B y en la C, realizadas por Alexander y Balluffi, Cisson y Lacombe, y Dietze, que dan valores muy próximos a los de autodifusión en superficie, y la evidencia micrográfica de poros barridos por el movimiento de límites de grano (Fig. 28).

Estudiando la plasticidad de óxidos de distinta composición entre 800 y 1600°C, R. Scott et al. (34), comprobaron que los compuestos no estequiométricos son deformables por encima de 800°C en tanto que el estequiométrico no lo es hasta los 1600°C. Estas temperaturas coinciden aceptablemente con las de sinterización de los mismos. También calcularon las energías de activación del proceso para diversas relaciones O/U. El valor para O/U=2,0.. es 95 kcal/mol, próximo al de autodifusión de uranio en un óxido de similar composición (ver primera parte). Para contenidos crecientes de oxígeno no estequiométrico el valor disminuye a 70 kcal/mol para O/U=2,06 y 65 kcal/mol para O/U=2,16.

La posibilidad de discernir con estos resultados un mecanismo de sinterización para  $UO_{2,x}$  es limitada. El método de deformación elegido es complejo, "creep", denominado a menudo en español "flujo viscoso", por flexión y peso en juego defectos puntuales, vacancias, para permitir operar defectos lineales, trepado de dislocaciones, lo que invalida la elaboración de un modelo puramente plástico del fenómeno. Por otra parte, los valores determinados de energías de activación son próximos a los de autodifusión en volumen de uranio, para composiciones comparables. Se sabe que la energía de activación para autodifusión de oxígeno

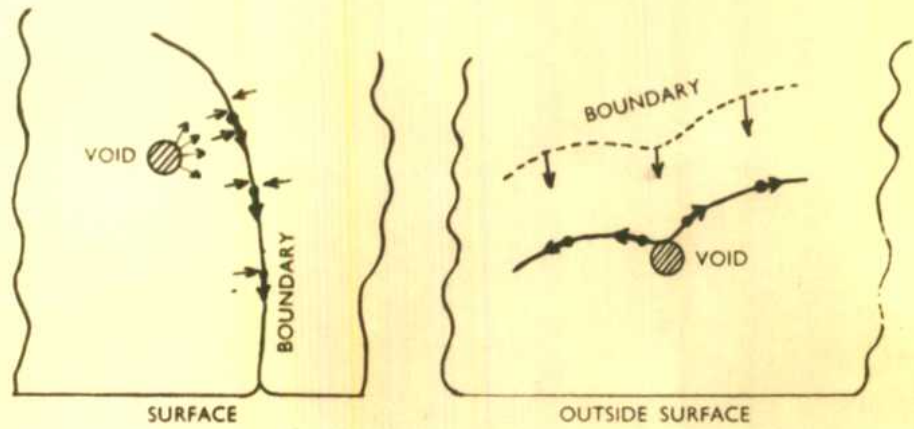
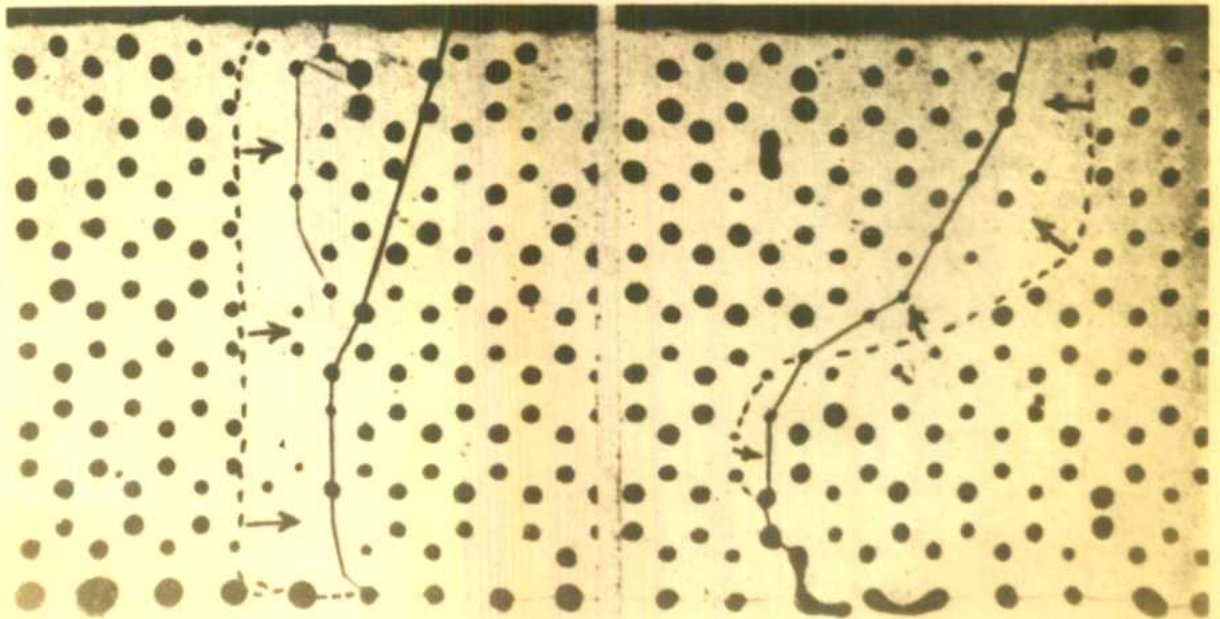


Fig.28.- Mecanismo de barrido de poros por movimiento de límite de grano. Evidencia micrográfica.

R.G.Berand (31)



en óxidos de diversa composición no varía, lo cual es lógico pues el mecanismo debe ser en todos los casos intersticial, pero no se conocen datos comparables para uranio, que es el factor limitante del mecanismo difusionista. Su calor de autodifusión es tres veces mayor que para oxígeno, en el óxido estequiométrico.

Finalmente, no se conoce el efecto que el cambio de la difusibilidad del  $O_2$  en función del contenido no estequiométrico, produce sobre el "coeficiente de interdifusión" (35), que es el parámetro que mide la sinterabilidad del material. Si esta variación afecta el coeficiente de autodifusión de uranio, o la energía de activación del proceso, las consecuencias son similares, una disminución en la temperatura de sinterización del producto.

## **E.- PROCESO DE SINTERIZACION DE DIOXIDO DE URANIO NACIONAL.**

### **a) Propósito.**

Del análisis realizado en la primera parte de este trabajo, se desprende que el dióxido de uranio desempeña un papel importante en la producción de energía eléctrica de origen nuclear; por tanto, cualquier programa de autabastecimiento energético considerado a largo plazo, debe incluir la producción en el país de dióxido de uranio sinterizado de calidad adecuada.

Entre sus aplicaciones menores podemos también contar con la posibilidad, actualmente en estudio (36), de utilizar  $UO_2$  en la carga de reactores subcríticos, construidos con fines esencialmente didácticos, y la utilización de placas delgadas de  $UO_2$  en reactores experimentales de alto flujo, para la producción de radioisótopos, investigación, etc. (37).

Las reservas cubiertas en nuestro país ascienden a 1.200 toneladas de uranio metálico, en minerales con una ley superior al 0,3% y reservas potenciales de 25.000 toneladas de uranio metálico en minerales de igual tipo (38). La producción estimada para el período 1961/65 es de 70 a 80 ton/año de "yellow cake"(x), y el consumo como óxido sinterizado para igual período entre 5 y 10 toneladas, para el montaje de reactores subcríticos.

En el período 1965/70 se prevé la instalación de 100 a 150 MW eléctricos de potencia (38), debiendo proveerse para dicha potencia 0,3 ton  $UO_2$ /MW térmico instalado, para la puesta en marcha, y 0,02 ton  $UO_2$ /MW instalado/año, para su funciona -

niento.

**b) Obtención de UO<sub>2</sub>.**

Los minerales de uranio extraídos en Mendosa, La Rioja y Córdoba son concentrados en las plantas de Malargüe y Córdoba por tratamiento ácido, hasta lograr un concentrado impuro de nitrato de uranio con un contenido de 80-85% de uranio. Las principales impurezas son humedad y sílice. Dicho concentrado es procesado a U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>2</sub> o uranio metálico en Fábrica Nacisa, siendo el esquema general del proceso para llegar a los ácidos el indicado en la Fig.29

**c) Fabricación de UO<sub>2</sub> sinterizado.**

Con el UO<sub>2</sub> así producido se intenta obtener piezas sinterizadas, tales como cilindros, pastillas, placas, etc. de densidad superior a 10,3 y porosidad abierta inferior a 1,0%, de estructura homogénea y formas precisas. La densidad mínima está fijada por la necesidad de hacer lo más pequeño posible el volumen crítico del reactor. De la porosidad abierta se estima que depende la liberación de los gases raros formados por fisión del combustible nuclear, gase que conviene sea mínima por la alta actividad de los mismos y el aumento de presión interna que producirían en la vaina del elemento combustible si el quemado llega a ser alto (del orden de 10<sup>3</sup> MWd/ton).

Cada una de las etapas del esquema general de sinterización presentado en la Fig.13, fue analizada, tratando de

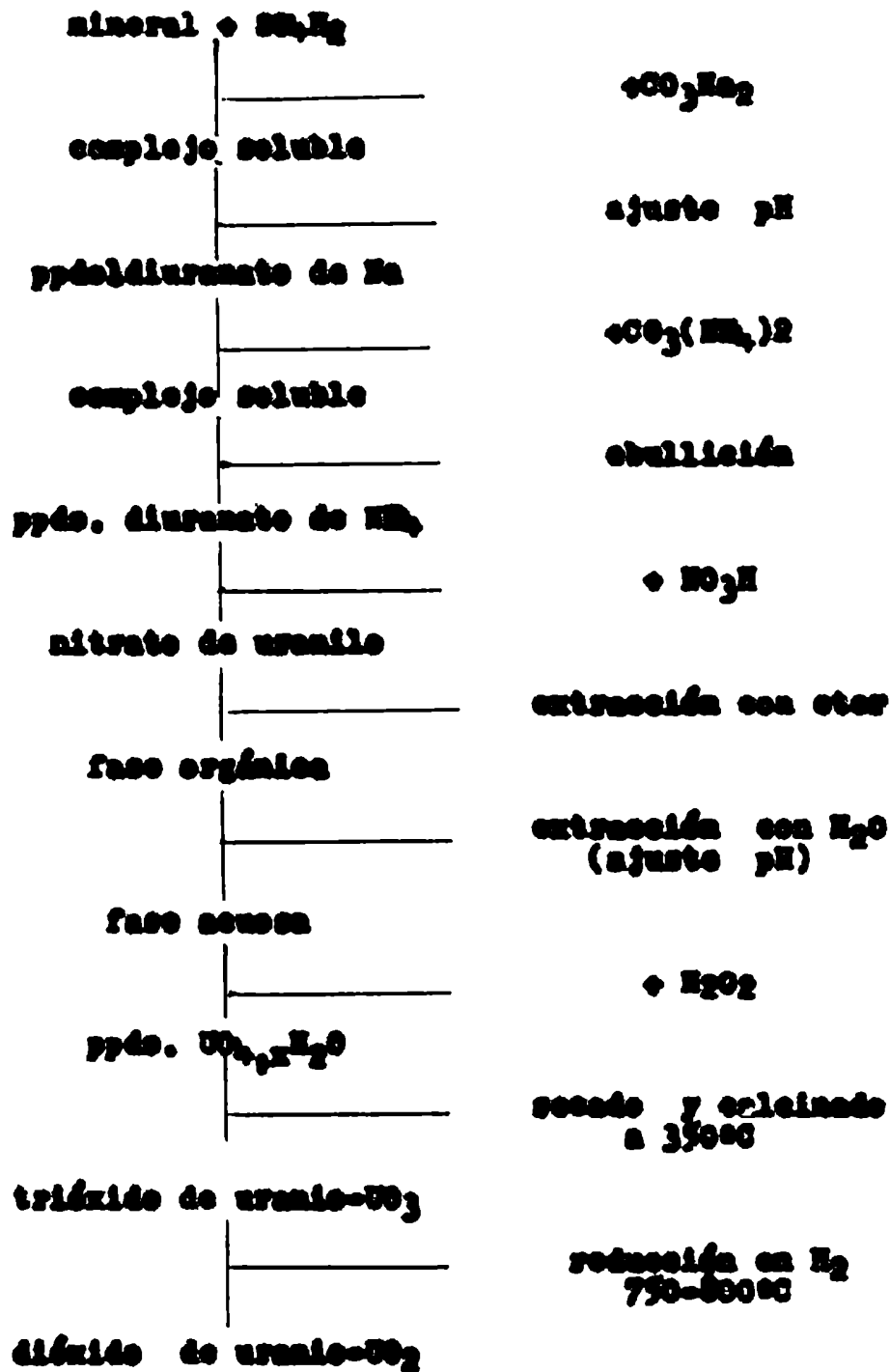


FIGURA 29.- Obtención de Dióxido de Uranio

fijar los parámetros más adecuados a los recursos y equipos disponibles. El estudio de todo el proceso fue realizado con una muestra homogénea de las partidas R.30 y R.31 de  $UO_2$ , elaboradas por Fábrica Escisa. Una vez puesto a punto ha sido ensayado fabricando diversas piezas con  $UO_2$  de las partidas R.37 y R.38, obteniendo perfecta reproducibilidad en los resultados.

#### I) Acondicionamiento del polvo:

El contenido límite de impurezas en  $UO_2$  entregado por Fábrica Escisa está dado en la Tabla XIII.

**Tabla XIII**

|              |           |
|--------------|-----------|
| Impureza     | ppm       |
| boro         | 2         |
| cobre        | 100       |
| hierro       | 10-20     |
| plomo        | 20        |
| magnesio     | 10-20     |
| vanadio      | 5         |
| zinc         | 100-200   |
| estado       | 20-50     |
| plata        | 0,5-1     |
| Manganeso    | 2         |
| Humedad      | 2-15      |
| Relación O/U | 2,13-2,18 |

La humedad se determina por secado en vacío en presencia de anhídrita (perclorato de Magnesio) a temperatura ambiente. La relación O/U se determina por oxidación a  $U_3O_8$  (O/U = 2,67) en aire a 800°C durante 30 minutos y pesada diferencial.

La composición granulométrica típica está dada en la Tabla XIV.

**TABLE XIV**

| Malla (Tyler) | Fracción % |
|---------------|------------|
| 20            | 23         |
| 70            | 35         |
| 150           | 20         |
| 270           | 11         |
| 325           | 8          |
| <u>-325</u>   | <u>9</u>   |
| fracción +150 | 78%        |

Esta composición se determina siempre tamizando una muestra del polvo en una pila de cedazos Tyler Standard durante dos horas, en un agitador recíproco a 1400 golpes por minuto. Cuando la humedad del polvo es alta, mayor de 1-1,5%, se agrupa con facilidad y es difícil lograr constancia de peso en las fracciones, aún vibrando hasta 18 horas.

## II) Molienda:

De la información analizada en la primera parte

se desprende que la proporción de finos en el polvo de fábrica es baja (-150 aprox.20%). Con el objeto de aumentar la proporción de finos, se ensayo la molienda seca y húmeda del polvo en molinos rotatorios, a 68 revs/min, con ollas de porcelana y bolas del mismo material.

a) Molienda seca.- Para ollas de 3½ lts.de capacidad se carga 1 kgr de polvo y 1 kgr de bolas de los siguientes tamaños:

- 40% (en peso) bolas 1" de diámetro
- 40% " " 1" " "
- 20% " " 1½" " "

se muele durante 36 a 48 horas y luego se tamiza 2 horas para separar las fracciones útiles.

La molienda de polvo con un contenido de humedad superior a 1,5% presenta dificultades por su rápido apestanamiento en las paredes de la olla. Secando el polvo en vacío del orden de 1 mm de Hg a 60°C se logra reducir el contenido de humedad a 0,2-0,3%, pudiendo entonces moler y tamizar sin dificultades.

El producto de molienda seca tiene una composición granulométrica típica indicada en la Tabla XV.

**Tabla XV**

| Malla(Tyler)  | Fracción % |
|---------------|------------|
| 70            | 16         |
| 150           | 7          |
| 270           | 6          |
| 325           | 38         |
| <u>-325</u>   | <u>31</u>  |
| Fracción -150 | 77%        |

b) Molienda húmeda.- La carga de la olla es similar a la anterior, adicionando 30% en peso de agua al polvo. La composición granulométrica típica al cabo de 20 horas de molienda es (Tabla XVI):

**Tabla XVI**

| Malla(Tyler)                            | Fracción% |
|---|-----------|
| 100                                     | 3         |
| 200                                     | 2         |
| 325                                     | 15        |
| <u>-325</u>                             | <u>80</u> |
| fracción <math><math>-200</math></math> | 95%       |

La eficiencia de molienda es mayor, como era dable esperar, y dada la pequeña proporción de polvo que será reciclado, la contaminación con los materiales del molino será también menor. La dificultad reside en que el polvo debe ser luego secado en estufa de vacío a temperatura inferior a 80°C pues por encima de esa temperatura comienza a reaccionar con aire (18), y a continuación debe ser granulado para poder alinear la telva de la prensa. Generalmente consiste en una molienda gruesa y tamizada por malla 48 o 70. Cuando se trabaja con polvos de  $UO_2$  enriquecidos en  $U^{235}$  estas operaciones complementarias deben ser realizadas con mayores cuidados, pues no sería admisible un aumento de pérdidas por procesamiento.

### III) Compactación.

Algunas de las variables que inter-

vienen en este proceso pueden ser fijadas en forma general, tales como composición granulométrica o adición de lubricantes y/o aglutinantes. Otras, tales como la forma de la matriz o la presión óptima de compactación, deben ser analizadas para cada tipo de pieza.

a) Forma: De las varias formas típicas de un elemento combustible se eligió el cilindro como la más representativa, y se tomó una relación altura/diámetro = 2, como la más adecuada para mostrar los defectos de fabricación. De acuerdo con la clásica obra de Goetsel (39), ésta es la máxima relación con que un cilindro puede ser fabricado (la óptima es  $H/D \approx 1$ ) y muestra fácilmente las inhomogeneidades en la densidad de la pieza compactada, adquiriendo la forma denominada "reloj de arena" luego de sinterizada.

Las matrices se fabricaron de acero indeformable con un diámetro interior de 10 mm y una luz entre pistón y matriz menor de 0,03 mm. Las mismas son del tipo de cuerpo flotante sobre resortes, para lograr un nivel de prensado de doble efecto con una prensa de simple efecto, al accionar el pistón inferior estático cuando la matriz se desplaza por la fricción transmitida por el pistón superior activo.

También se han ensayado formas cilíndricas de poco espesor, con miras a la fabricación de elementos combustibles delgados para reactores enriquecidos de alto flujo. Se fabricaron discos de 20 mm de diámetro y 2-3 mm de espesor, para analizar las condiciones de producción de placas cuadradas delgadas (37).

**b) Composición granulométrica:** Se ensayaron tres fracciones de polvo:

- 1) Polvo total, sin moler (Tabla XIII)
- 2) Partes iguales de polvo (-150 +325) y (-325)
- 3) Polvo (-325).

Todas las muestras fueron comprimidas a 1,8 y 3,7 ton/cm<sup>2</sup> en matrices lubricadas con una solución al 20% de estearato en Cl<sub>2</sub>C.

Las muestras 1 y 2 fabricadas a baja presión son fáciles de expulsar de la matriz, pero presentan una superficie rugosa, con poros. A alta presión son difíciles de expulsar, se descomponen o fisuran con facilidad (50% de los casos). La muestra 3 es fácilmente fabricable a ambas presiones, su terminación es pulida y de bordes nítidos, siendo más el rechugo atribuible a la granulometría del polvo.

Todas las operaciones siguientes han sido realizadas con polvo (-325).

**c) Adición de aglutinantes y/o lubricantes:** La literatura menciona el uso de alcañón, parafina, estearato, estearato de zinc, stearox (aceite hidrogenado), carbón (polietileno glicol), agua, etc. como elementos de adición con uno u otro fin.

Con una fracción de polvo -325 íntimamente mezclada con 0,5% de estearato de zinc como lubricante, se ensayó el efecto aglutinante del: agua; parafina en solución 20% en

$Cl_2C$  y carboxer 4000 (PBE polimerizado) en solución 40% en  $H_2O$ . El líquido se agregó en proporción de 1, 2 y 9%, mezclando por rotación en molino de bolas cargado con tapones de goma. De cada muestra se fabricaron cilindros a 1,5-2,0-2,5-3,1 y 3,6 ton/cm<sup>2</sup> y la densidad geométrica promedio de las piezas figura en la Tabla XVII.

**TABLE XVII**

| Presión<br>ton/cm <sup>2</sup> | H <sub>2</sub> O |     | Aglutinante |     |              |     |     |
|--------------------------------|------------------|-----|-------------|-----|--------------|-----|-----|
|                                |                  |     | Parafina    |     | PBE 4000 (2) |     |     |
|                                | 2%               | 5%  | 1%          | 2%  | 5%           | 1%  | 2%  |
| 1,5                            | 4,9              | (1) | 4,9         | d   | d            | 4,9 |     |
| 2,0                            | 5,2              |     | 5,5         | 5,2 | 5,5          | 5,3 |     |
| 2,5                            | 5,5              |     | d           | 5,6 | 5,6          | 5,3 |     |
| 3,1                            | d                |     | d           | 5,8 | 6,0          | 5,6 | 6,6 |
| 3,6                            | d                |     | d           | d   | 6,0          | 5,9 |     |
| 4,5                            |                  |     |             |     |              | 7,2 |     |

(d): destruidas o rotas al impulsar.

(1): se empasta la matriz

(2): dada la experiencia con agua no se ensayaron adiciones mayores.

En mayor parte de las probetas que se destruyeron en estos ensayos se partían en forma de láminas delgadas, perpendiculares al eje de presión, pero era posible fabricarlas sin dificultades si previamente se lubricaba la matriz con una solución al 20% de se.esteárico en  $Cl_2C$ .

De las experiencias realizadas se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) Para obtener piezas con una superficie bien terminada, libres de fisuras y con bordes afilados es preciso utilizar polvos que tengan una alta proporción de finos.
- 2) La fractura laminar a altas presiones es típica del exceso de carga al prensar polvos no plásticos. La dureza del  $UO_2$  es próxima a la del  $Al_2O_3$ ; esto también indica la necesidad de utilizar una alta proporción de finos para obtener piezas de densidad homogénea por prensado (39).
- 3) Cualquiera sea el aglutinante usado, aún aquellos que fracasaron, las piezas pueden ser fabricadas si se lubrica adecuadamente la matriz.
- 4) Las presiones mayores producen piezas más resistentes a la manipulación y generalmente con una terminación más pulida de la superficie. Aún así, no se estima conveniente llegar a presiones que creen problemas en la construcción y desgaste de las matrices, pues la contracción en volumen durante la sinterización es muy grande, alrededor del 30%. Ello obliga siempre a una operación de terminado, luego de la sinterización, si se desea piezas con tolerancias mínimas.

Se ensayó entonces la fabricación de cilindros con polvos de  $UO_2$  sin adiciones (ni lubricante ni aglutinante), cuidando de lubricar la matriz con una solución de  $Co_2$  estearico, dejándola secar parcialmente antes de cargar el polvo. Con este secado parcial se evita que el pistón se clave en la matriz, al

fluir entre ambas partículas de polvo suspendidas en el  $\text{Cl}_2\text{C}$ . Presentando a  $3,6 \text{ ton/cm}^2$ , cilindros con una relación  $H/D = 2$  tienen una densidad geométrica de  $6,5720,2\%$ . Veremos posteriormente que el uso de estearato ha creado algunos problemas en sinterización por lo que es actualmente reemplazado por una solución al 1% de estearato de zinc en  $\text{Cl}_2\text{C}$ .

Al estudiar la fabricación de placas delgadas sinterizadas, se ha analizado la relación entre la presión de compactación, la densidad final del material y la porosidad remanente en el mismo (37). Primero definiremos algunos conceptos: Densidad: hemos ya hablado de densidad geométrica de los compactados (o crudos), concepto bastante evidente que define la relación entre peso y volumen calculado de las medidas de la pieza. La densidad de sinterizado no es medible por este método, pues la superficie es generalmente rugosa. Se mide entonces el volumen por desplazamiento de un líquido, pero el volumen medido depende entonces de la tensión superficial del mismo. Para aclarar esto, vamos a definir como porosidad total la diferencia entre la densidad cristalográfica y la densidad de sinterizado (la diferencia de los volúmenes o el volumen por ciento, según convenga). Esta porosidad está compuesta por poros abiertos al exterior, porosidad abierta, y poros contenidos en el material sin acceso al exterior, porosidad cerrada. La penetrabilidad de estos poros abiertos, y por tanto su volumen, es función de la tensión superficial del fluido usado en la medición. Si se mide el volumen por desplazamiento de Helio, todos los poros abiertos serán peng

trados, y solo los poros cerrados serían computados en el volumen de la pieza. En el otro extremo, si medimos la densidad en Hg, solo fallas muy gruesas de la superficie podrían ser penetradas y entonces todos los poros, abiertos y cerrados, serían computados en el volumen.

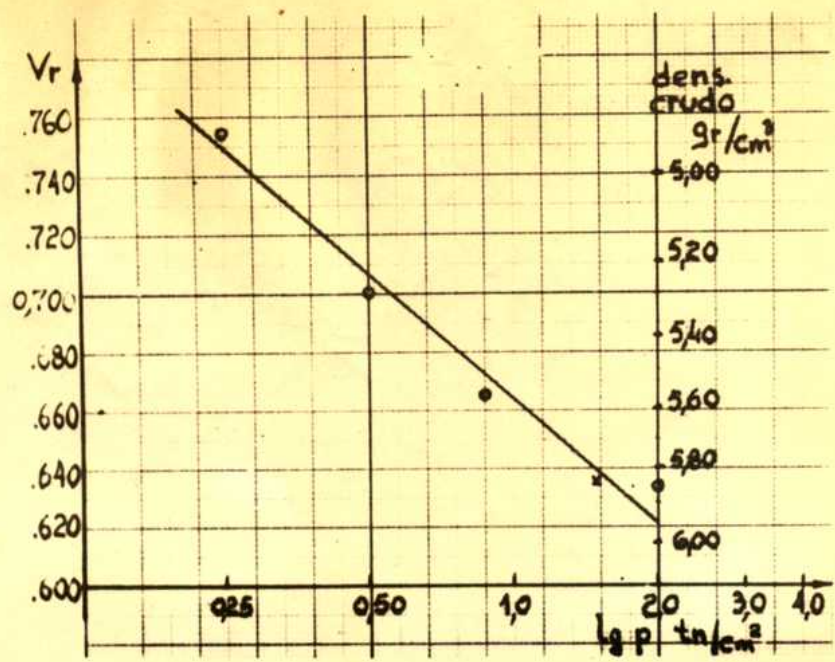
Estas mediciones ofrecen dificultades experimentales, por lo que se han elegido en su reemplazo los dos líquidos más comunes que se hallan en ambos extremos de la escala de tensiones superficiales, tetracloruro de carbono y agua. Definimos entonces como:

$$\text{porosidad abierta } \% = \frac{d_{Cl_4C} - d_{H_2O}}{d_{H_2O}} \times 100$$

$$\text{porosidad cerrada } \% = \frac{d_{arist} - d_{H_2O}}{d_{arist}} \times 100$$

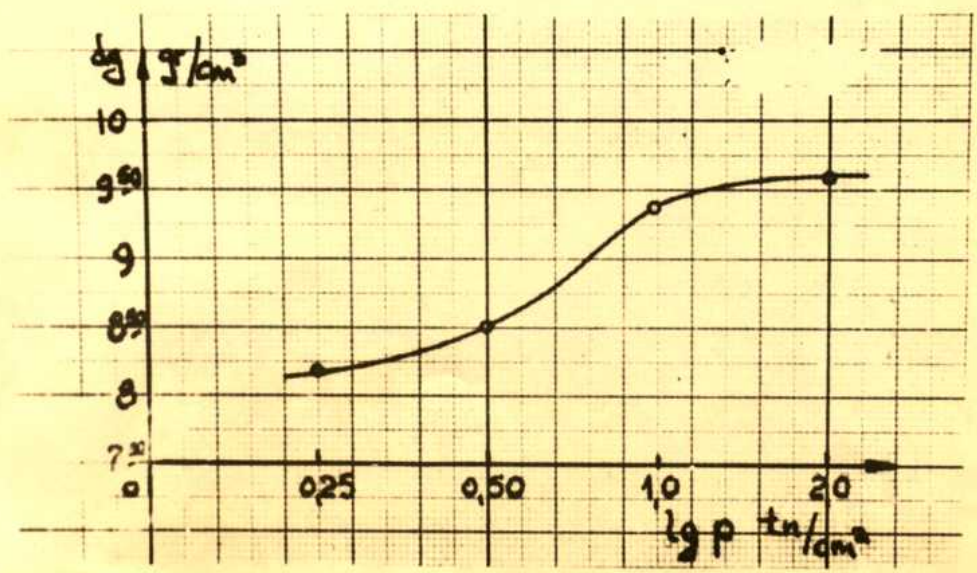
Como era dable esperar, existe una relación directa entre la presión de compactación y la variación de volumen relativo del polvo (Fig.30) y la misma se conserva, aproximadamente, cuando medimos la densidad geométrica de la pieza sinterizada (Fig.31).

Si en cambio medimos la contracción volumétrica en la sinterización, en función de la presión de compactación (Fig.32), comprobamos que se inclinaba un poco para 0,5 ton/cm<sup>2</sup>. Esta máxima está mejor definida si medimos la porosidad abierta remanente en la pieza sinterizada (Fig.33), dato que obtenemos comparando las densidades en H<sub>2</sub>O y en Cl<sub>4</sub>C (Fig.34).



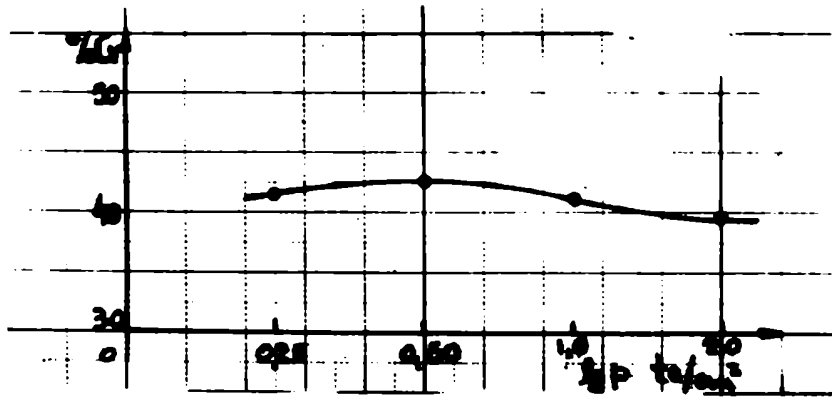
Variación del volumen relativo del compacto con la presión de compactado.  
 Vr= Densidad polvo suelto/ densidad del compacto.

Fig.30

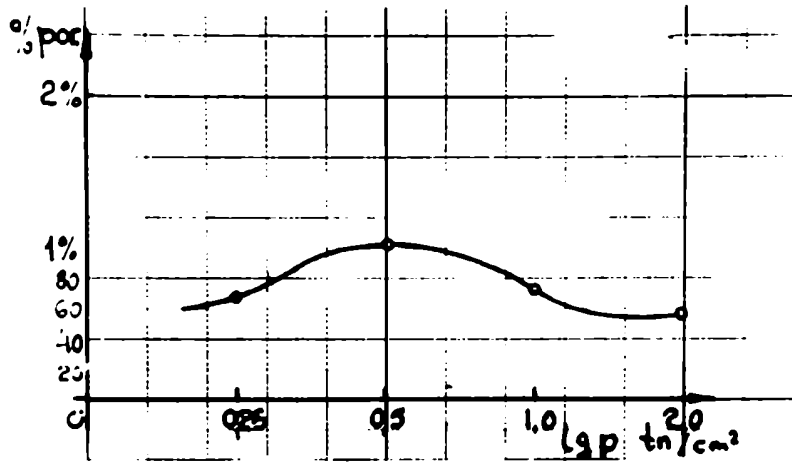


Variación de la densidad geométrica del sinterizado con la presión de compactación. Sinterizado a 1400° C en argón.

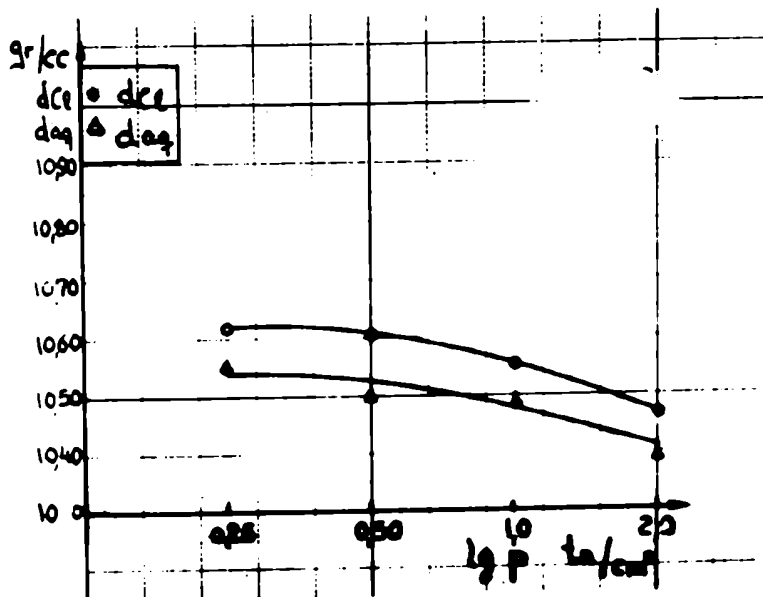
Fig.31



Variación de la contracción volumétrica con la presión de compactación. Sinterizado a 1400 C en argón



Variación de la porosidad abierta con la presión de compactación. Sinterizado a 1400 C en argón.



Variación de la densidad en Cl₂ y agua con la presión de compactación. Sinterizado a 1400 C en argón.

El análisis de estos resultados nos muestra

que:

1) Las presiones más altas de compactación no producen sinterizados de más alta densidad, por el contrario. Midiéndola por desplazamiento de líquidos baja, y aún la geométrica tiende a una meseta. Esta densidad geométrica, mejor dicho su diferencia con la densidad en H<sub>2</sub>O, da idea de la terminación superficial de la pieza, su rugosidad. Cuando la pieza debe ser fabricada con tolerancias muy estrictas, esta diferencia debe ser mínima.

2) Presiones muy bajas de compactación producen sinterizados aparentemente más densos (Fig. 34), midiendo por desplazamientos de líquidos. La inflexión que se observa en las curvas de contracción volumétrica y porosidad abierta (Figs. 32 y 33) indican que esta ganancia es solo aparente. El tamaño de poro es suficientemente grande como para ser penetrado por cualquier líquido corriente usado en la medición. En estos casos solo la medición de la contracción lineal ( $\Delta L/L_0$ ), dispuesta de un dilatómetro, puede tener significado físico y dar idea real del grado de sinterización de la pieza.

Como consecuencia, podemos llegar a la conclusión de que para fabricar piezas de geometría circular y relación  $H/D = 0,1$ , la presión más conveniente de compactación es 1,0 ton/cm<sup>2</sup>.

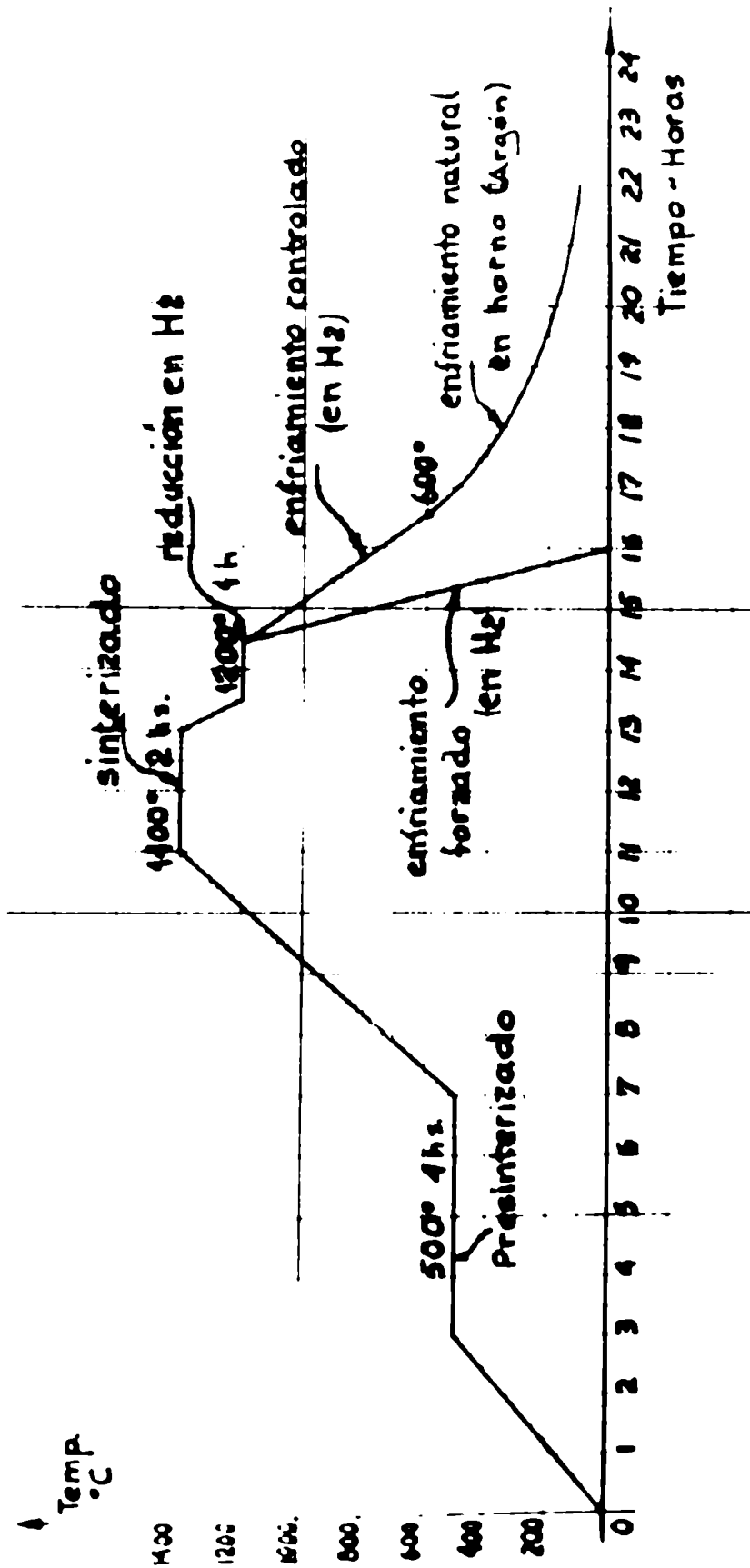
#### IV) Sinterización.

Kaiser con a resistencia de molibdeno o de grafito, demandada en el interior del horno, por lo que no es posible usar atmósferas oxidantes para sinterizar  $UO_2$ . Además, el uso de vapor de agua a  $1400^{\circ}C$  crea problemas de mantenimiento que no son sencillos de resolver en nuestro país.

Los trabajos de Williams et al. (28), mostraron definitivamente la posibilidad de obtener las densidades buscadas sinterizando en atmósfera neta de óxidos no estequiométricos de composición similar al producido en Fábrica Kaiser. El uso de este tipo de atmósfera tiene además ventajas desde el punto de vista de seguridad y duración del horno, por requerir temperaturas 200 a  $300^{\circ}C$  más bajas que la sinterización en atmósfera de  $H_2$  o  $NH_3$  craqueado. Su mayor desventaja es la incertidumbre sobre la composición final del óxido. Los ensayos realizados indicaron que óxidos de composición inicial  $O/UO_2,07$  sinterizados en argón tenían al finalizar una composición  $O/UO_2,008$ . En cambio, óxidos con contenido inicial de oxígeno mayor,  $O/UO_2,13-2,16$ , quedaban con un contenido de oxígeno variable, en algunos casos hasta 2,06. Como hemos visto, el contenido de oxígeno no estequiométrico es función del tiempo de estacionamiento (18), y no es sencillo mantener la composición óptima en condiciones industriales. Los datos sobre conductividad térmica (ver Tabla V), indican la conveniencia de que el producto final tenga composición cuasi estequiométrica.

Teniendo en cuenta estos factores y la presencia de ac. estéarico o estearato de zinc en la atmósfera del horno se diseñó el ciclo de operación esquemáticamente presentado en la Fig.35.

Ciclo de sinterizado, para 1400 C.  
Lubricante usado en el con. cetaado: ácido e teárico.



- 1) Calentamiento muy lento en atmósfera de argón hasta 500°C, para eliminar vapor de agua y material orgánico.
- 2) Meseta a 500°C por 1-2 hs. según el volumen de carga, con flujo abundante de gas, para eliminar los vapores del lubricante.
- 3) Calentamiento lento hasta la temperatura de sinterización, en atmósfera de argón.
- 4) Meseta de 2 hs y enfriamiento hasta 1.200°C. Atmósfera, argón.
- 5) Reemplazo de la atmósfera de argón por  $H_2$ , para reducir el óxido a estequiométrico.
- 6) Meseta de 1 hr y enfriamiento rápido en  $H_2$  o lento en argón. Este último se usa cuando se deja enfriar el horno espontáneamente, sin atención.

La variable más importante de este esquema es la velocidad de calentamiento. Fijando la meseta de sinterización a 1400°C se comprobó que:

- a) Velocidades de calentamiento superiores a 400°C/hr en argón destruyen las piezas en forma explosiva, particularmente si al polvo se le ha agregado algún aglutinante.
- b) Los vapores de ac. estéarico son pesados para renovar y a temperaturas por encima de los 800°C atacan las piezas de  $UO_2$ . Es fundamental su renovación total de la atmósfera del horno antes de seguir calentando.
- c) El tiempo de sinterización puede ser acortado, si el volumen de carga es pequeño. Piezas que apenas habían alcanzado la

temperatura de sinterización y se enfriaron rápidamente tenían una  $D_{Cl_2C} = 10,4$ . Considerando que una modificación en este período solo afectaría en un 5% el tiempo total de sinterización, no se estima prudente disminuirlo al operar con cargas grandes.

Se adoptó entonces una velocidad de  $120-150^{\circ}C/hr$  para la primera parte del calentamiento y de  $250-300^{\circ}C/hr$  para la tercera etapa y el enfriamiento.

Con este proceso se han obtenido piezas sinterizadas de  $UO_2$  con una  $d_{Cl_2C} = 10,4 \pm 0,1$  y una porosidad abierta menor de 0,2% dentro de los objetivos propuestos. Cilindros producidos por este método se muestran en la Fig.36 y un corte metalográfico de los mismos en la Fig.37.

Simultáneamente con el proyecto de fabricación de placas delgadas, se realizó un estudio crítico de la temperatura de sinterización, tratando de bajarla aún más. En las Figs. 38 y 39 vemos la variación de densidad en  $Cl_2C$  y en  $H_2O$ , respectivamente, a 1100, 1200 y 1400°C para diversas presiones de compactación. Aparentemente, la densidad aumenta al bajar la temperatura.

Si en cambio analizamos las curvas de porosidad abierta, densidad geométrica y contracción volumétrica, se obtienen conclusiones totalmente opuestas. (Figs.40,41 y 42).

Confirmamos nuevamente que la sola medición de la densidad por desplazamiento líquido puede dar una impresión

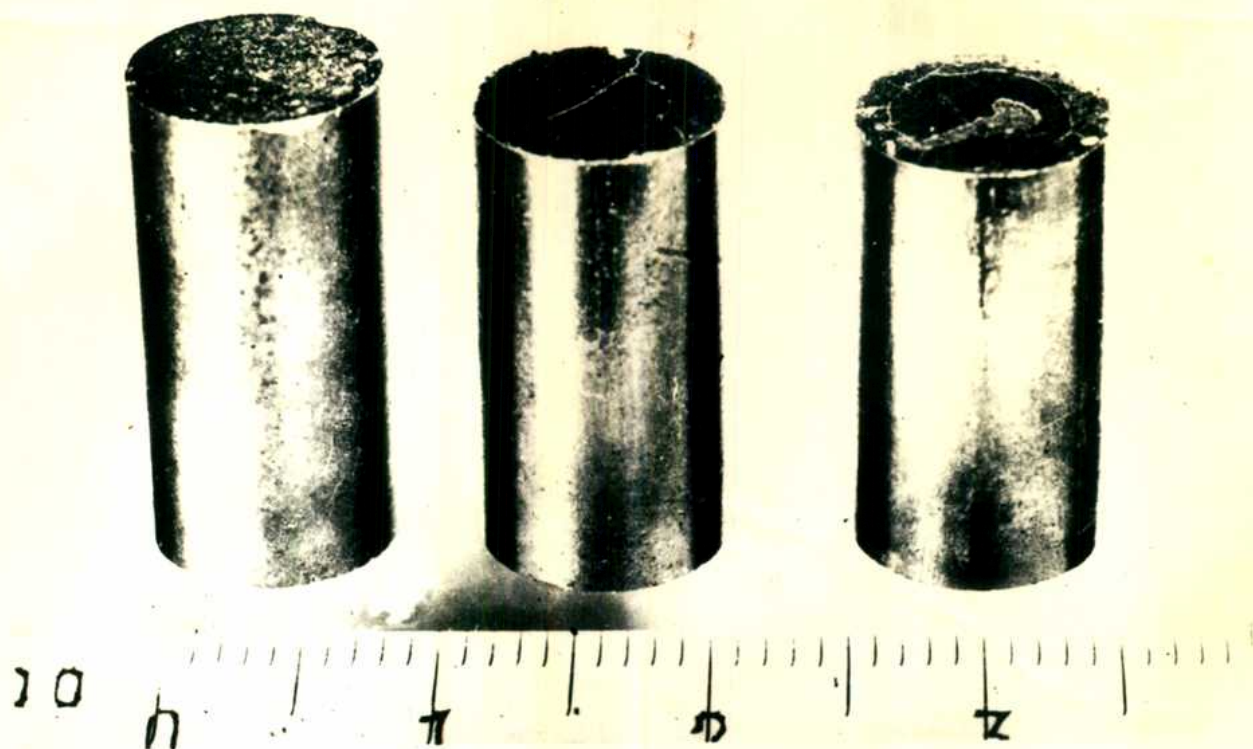


Fig.36.- Aspecto de los cilindros sinterizados de UO<sub>2</sub>

$$H/D = 2$$

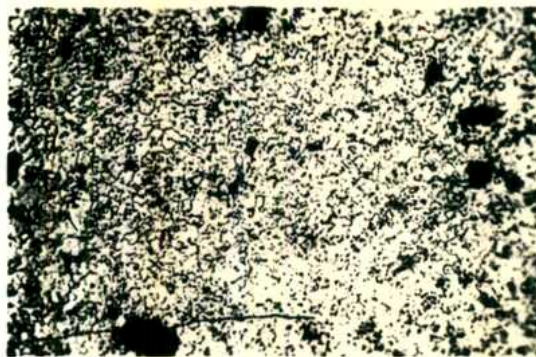
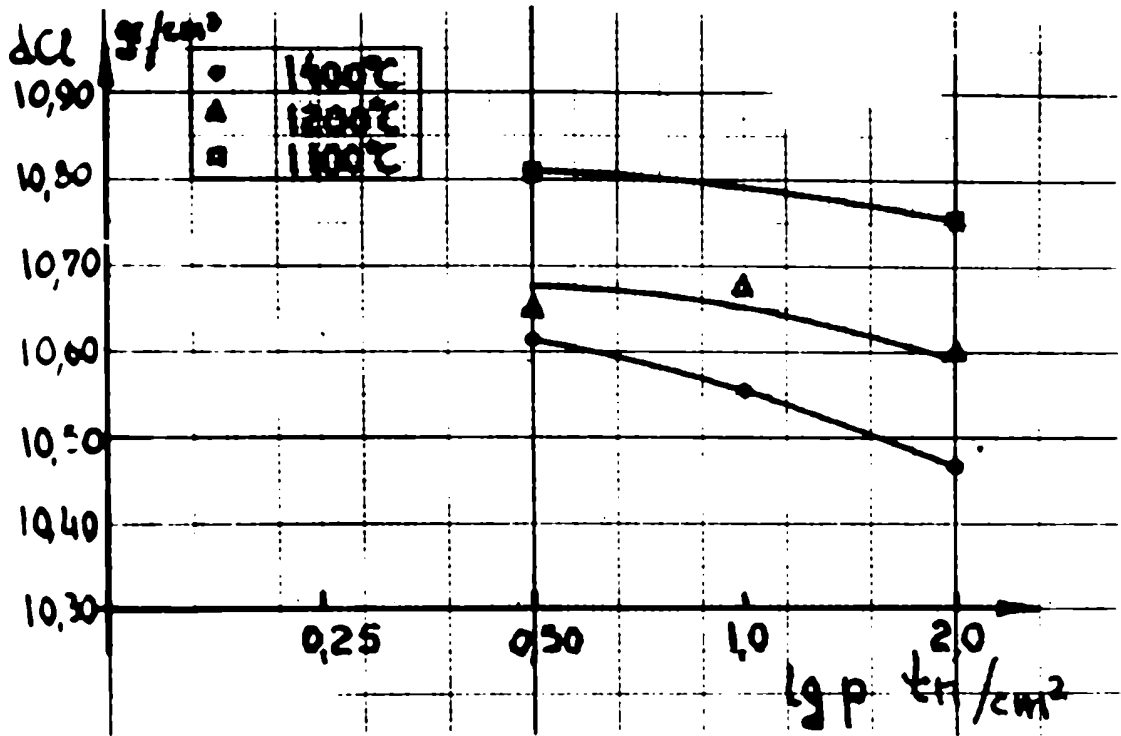
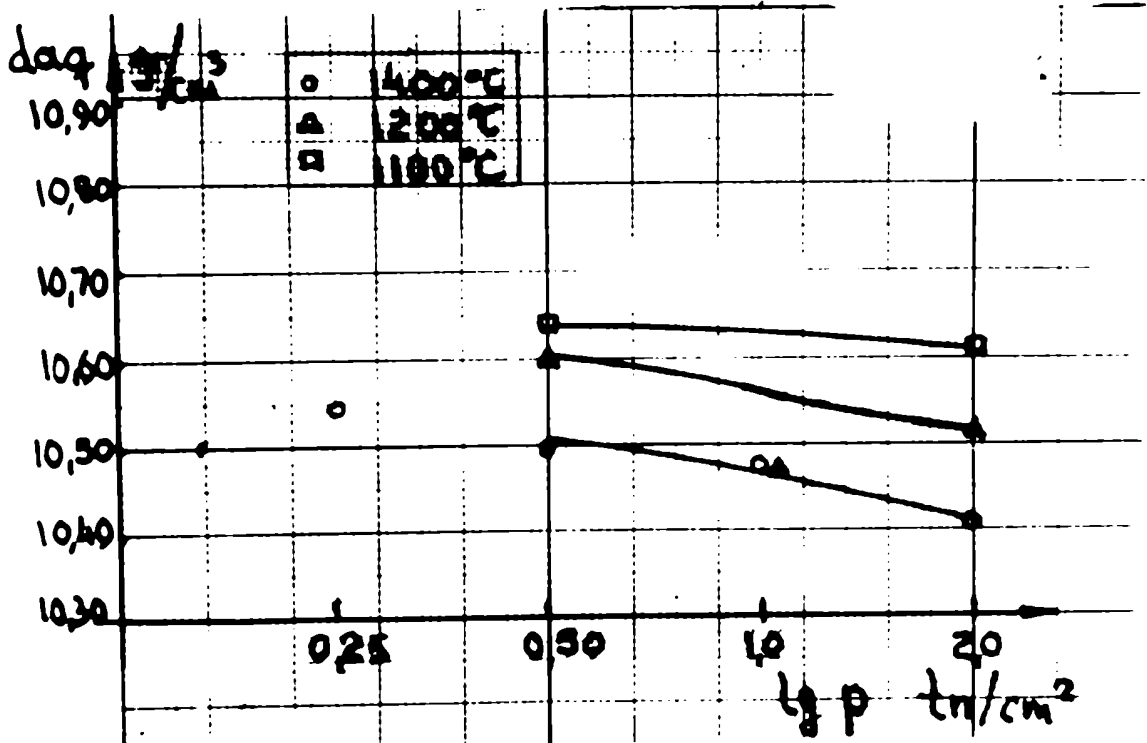


Fig.37.- Micrografía de UO<sub>2</sub> sinterizado a 1400°C

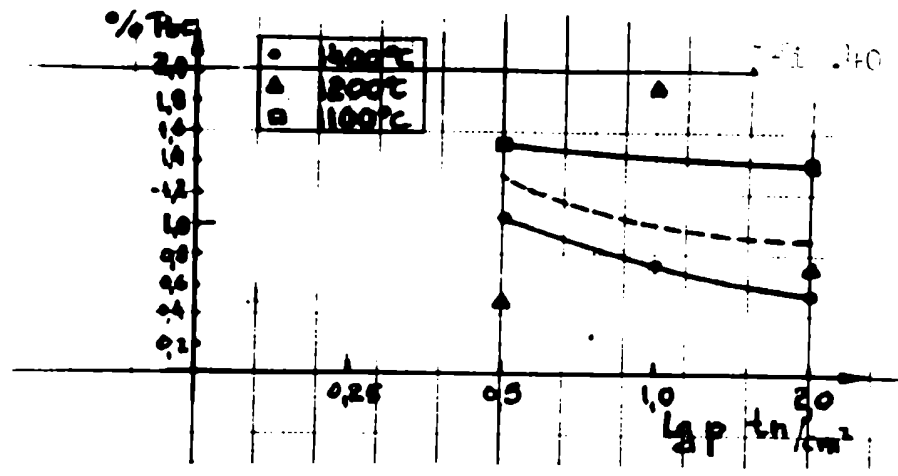
500 x



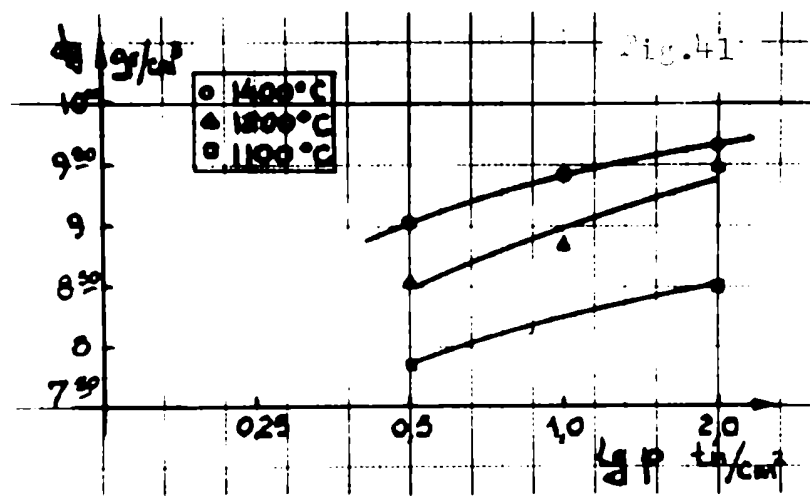
Variación de la densidad en  $Cl_2C$  con la temperatura. Sinterizado en atmósfera de Argón.



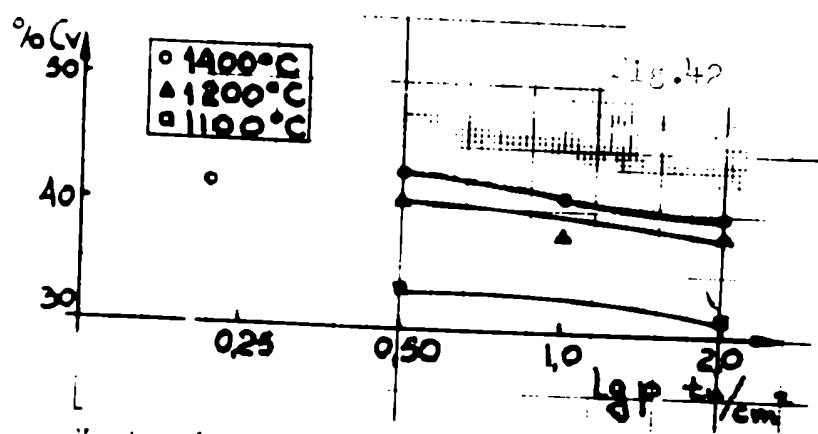
Variación de la densidad en Ag con la temperatura. Sinterizado en atmósfera de Argón.



Variación de la porosidad abierta con la temperatura. Sinterizado en atmósfera de argón.



Variación de la densidad geométrica con la temperatura. Sinterizado en atmósfera de argón.



Variación de la contracción volumétrica con la temperatura. Sinterizado en atmósfera de argón.

errónea de la calidad del producto final. Las Figs. 43, 44 y 45 muestran gráficamente los valores de:

- a) Rugosidad:  $d_{H_2O} - d_{geom}$
- b) Porosidad abierta:  $d_{Cl_2C} - d_{H_2O}$
- c) Porosidad cerrada:  $d_{erist} - d_{Cl_2C}$

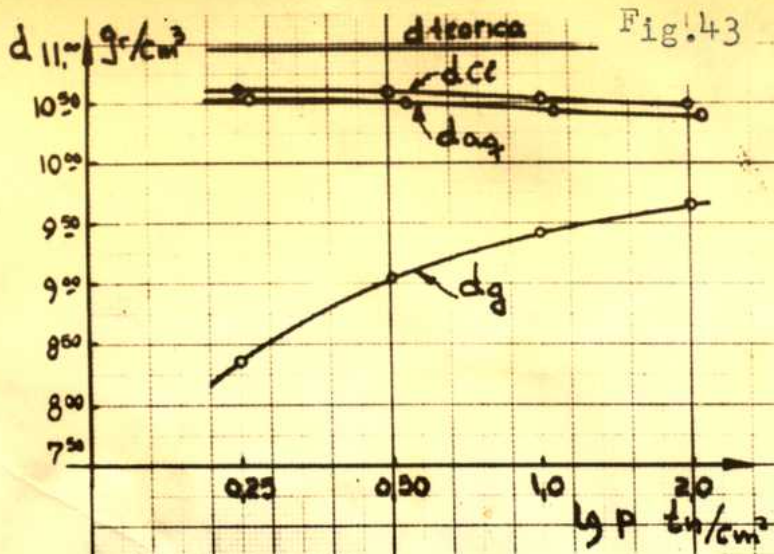
para cada una de las temperaturas consideradas.

En ellas podemos apreciar que las piezas sinterizadas a 1200°C tienen una terminación superficial un poco inferior a las sinterizadas a 1400°C, en tanto que las sinterizadas a 1100°C son sensiblemente inferiores.

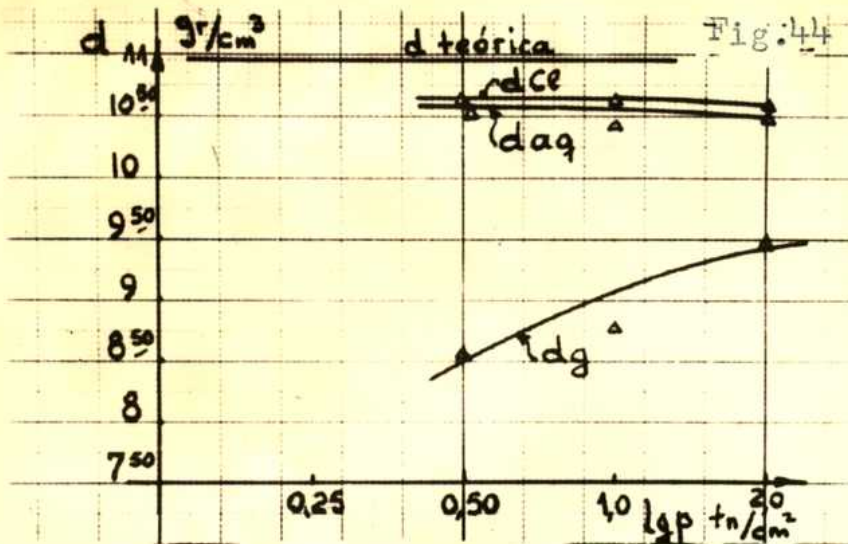
Esto significa que según el tipo de acabado que se le haga a la pieza, o el tipo de acople con la vaina que se utiliza, se podrá usar una temperatura de sinterización u otra. En un reactor subcrítico, donde seguramente los barretes sinterizados no serán maquinados, y el acople a la vaina se hará por trafilación o relleno con Pb, la densidad que entra en juego en el cálculo es la geométrica, por tanto la temperatura de sinterización debe llegar a los 1400°C. En cambio, para un reactor de potencia, los barretes serán probablemente maquinados y en ese caso la densidad en H<sub>2</sub>O será usada para el cálculo, pero el factor fundamental será entonces la porosidad abierta, y a 1200-1250°C se podrán obtener sinterizados que cumplan las especificaciones.

#### V) Nuevo proceso de sinterización.

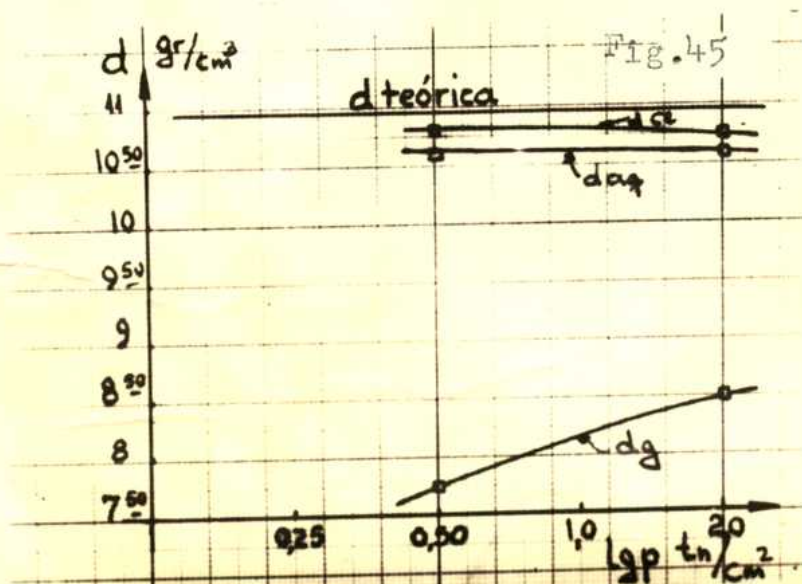
El proceso de sinterización desarrollado y en



Rugosidad, porosidad abierta y cerrada.  
Sinterizado a 1400°C en argón.



Rugosidad, porosidad abierta y cerrada.  
Sinterizado en argón a 1200°C.



Rugosidad, porosidad abierta y cerrada.  
Sinterizado en argón a 1100°C.

uso durante cierto tiempo, presenta el inconveniente de que el cambio de atmósfera durante el enfriamiento impide realizarse en hornos continuos, tipo tunnel, en una sola etapa. Cuando es preciso sinterizar cantidades del orden de las necesarias para un reactor de 100-200 MWs, la operación continua presenta sensibles ventajas.

Tratando de evitar estos inconvenientes, se pensó en sinterizar el  $UO_2$  en una atmósfera cuyo contenido de  $H_2$  a la temperatura de sinterización estuviera en equilibrio con la presión parcial de  $O_2$  en equilibrio con  $UO_{2,x}$  a esa temperatura. Los datos de esas presiones parciales (9)(15) son escasos, pero extrapolando los mismos se puede obtener una idea de su valor a las temperaturas de sinterización usuales (Fig. 19).

Considerando que las presiones parciales de  $O_2$  e  $H_2$  en equilibrio un vapor de agua son (Tabla XVIII):

**Tabla XVIII**

| $^{\circ}K$ | $K_1(x)$              | $p_{O_2}$            | $p_{H_2}$            |
|-------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 1395        | $2,1 \times 10^{-13}$ | $6 \times 10^{-5}$   | $7,8 \times 10^{-3}$ |
| 1565        | $1,6 \times 10^{-11}$ | $2,5 \times 10^{-4}$ | $1,6 \times 10^{-2}$ |
| 1823        | $7,0 \times 10^{-9}$  | $1,2 \times 10^{-3}$ | $3,5 \times 10^{-2}$ |

(x) Textbook of Physical Chemistry, Glasstone, II Ed.

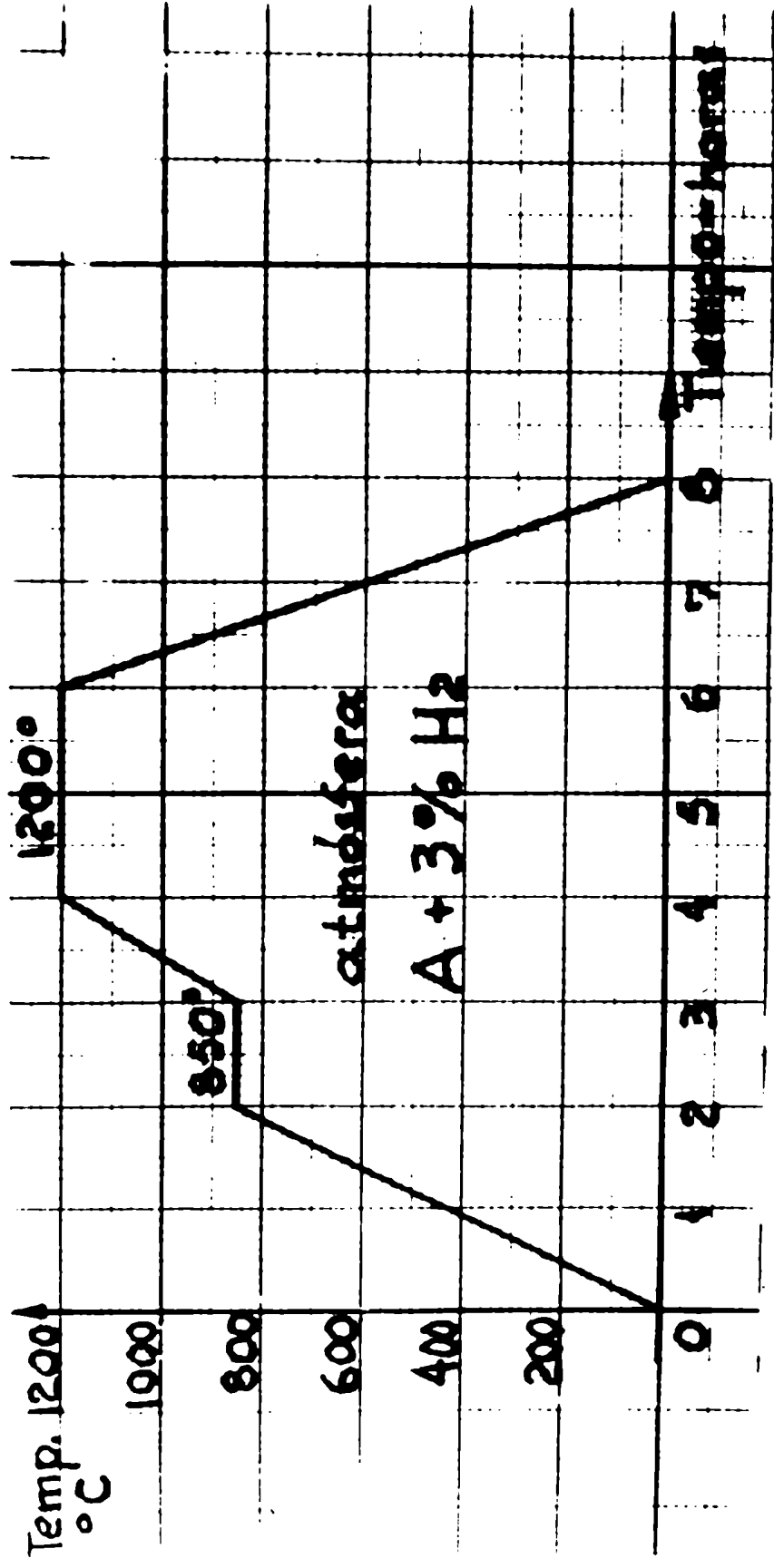
comprobamos que al sinterizar en vapor de agua a unos 1400°C, la  $p_{O_2}$  está en equilibrio con un óxido de composición  $O/UO_{2,15}$ . Además, la tensión parcial de  $H_2$  en equilibrio, equivale a un contenido del 2-3% en volumen.

Aún cuando las condiciones durante la sinterización no son habitualmente de equilibrio, ya hemos visto (20) (Fig.20) que contenidos de oxígeno no estequiométrico muy por debajo de 2,15 alcanzan para mejorar substancialmente la sinterabilidad del óxido. Se ensayó entonces substituir la atmósfera del horno por argón con 1% en volumen de H<sub>2</sub> durante todo el ciclo descrito en la Fig.35. Se obtuvieron cilindros, H/UN<sub>2</sub>, con una densidad en Cl<sub>4</sub>C de 10,6720,87 y una porosidad abierta de 0,85%. El contenido de oxígeno no estequiométrico del producto sinterizado es 0/UN<sub>2</sub>,008-2,81.

El nuevo proceso es apto para ser desarrollado en hornos continuos, con todas las ventajas que este tipo de proceso ofrece para controlar las variables de operación, la uniformidad del producto, la economía de operación, la simplicidad de manejo de grandes cantidades de materiales, etc.

Finalmente, considerando los resultados obtenidos con sinterizaciones a 1200°C, la difusibilidad del H<sub>2</sub> en la masa de UO<sub>2</sub> y la relativamente alta conductibilidad térmica del H<sub>2</sub> a la temperatura de sinterización, con respecto al UO<sub>2</sub>, se diseñó un nuevo ciclo rápido, esquematizado en la Fig.47, que consta de los siguientes pasos:

- 1) Calentamiento a velocidad constante, 400°C/hr, en atmósfera de 4% H<sub>2</sub>, hasta 1200°C, con una muestra a 800-850°C para purgar energicamente los vapores de lubricante. Esta muestra actúa también como etapa de presinterización, pues óxidos no estequiométricos comienzan a reaccionar a esa temperatura.



Ciclo de sinterizao en atmósfera ligeramente reductora  
 A+3% H<sub>2</sub>. Lubrificante usado: polietilenglicol 400.

- 2) Sinterización a 1200°C por 2 horas. En los procesos discontinuos este tiempo puede variar entre 1 y 4 horas, dependiendo del volumen de la carga.
- 3) Enfriamiento forzado, siempre en la misma atmósfera, a 600°C/hr. En proceso discontinuo se controla habitualmente el enfriamiento entre 1200 y 800°C, luego se deja enfriar espontáneamente el horno, dando una curva de enfriamiento del tipo de la última parte, segunda curva, del ciclo de la Fig.35.

Con este proceso se han sinterizado cilindros, con una relación  $H/D=2$ , de densidad 10,7030,05, y una porosidad abierta de 2,0%, un poco altas; discos con una relación  $H/D=0,1$  se han sinterizado a  $d_{(11,6)}^{210,7030,03}$ , 97,9% de la densidad cristalográfica, con una porosidad abierta de 0,9%. En todos los casos el contenido final de urígeno no estequiométrico fue 0/US<sub>2</sub>,000-2,01.

Este nuevo proceso continuo, actualmente en uso cumple al igual que el proceso discontinuo, con las especificaciones dadas para producir un combustible nuclear de dióxido de uranio sinterizado, a partir de materia prima nacional. La densidad solicitada fue de 10,3, 94% de la densidad cristalográfica, habiéndose logrado hasta 10,4530,1, 99% de la cristalográfica, en un caso, y 10,7030,05, 97,9%, en el otro caso. La porosidad abierta se mantiene por debajo del 1%. Otro factor importante es que la dispersión en los valores de densidad está dentro del 1%, medida por el error cuadrático medio de la muestra

lo que asegura una densidad neutrónica uniforme en el núcleo, sin puntos calientes.

El esquema de todo el proceso de fabricación de dióxido de uranio sinterizado, de acuerdo a las conclusiones de este trabajo y actualmente en uso, se halla presentado en la Fig.48.

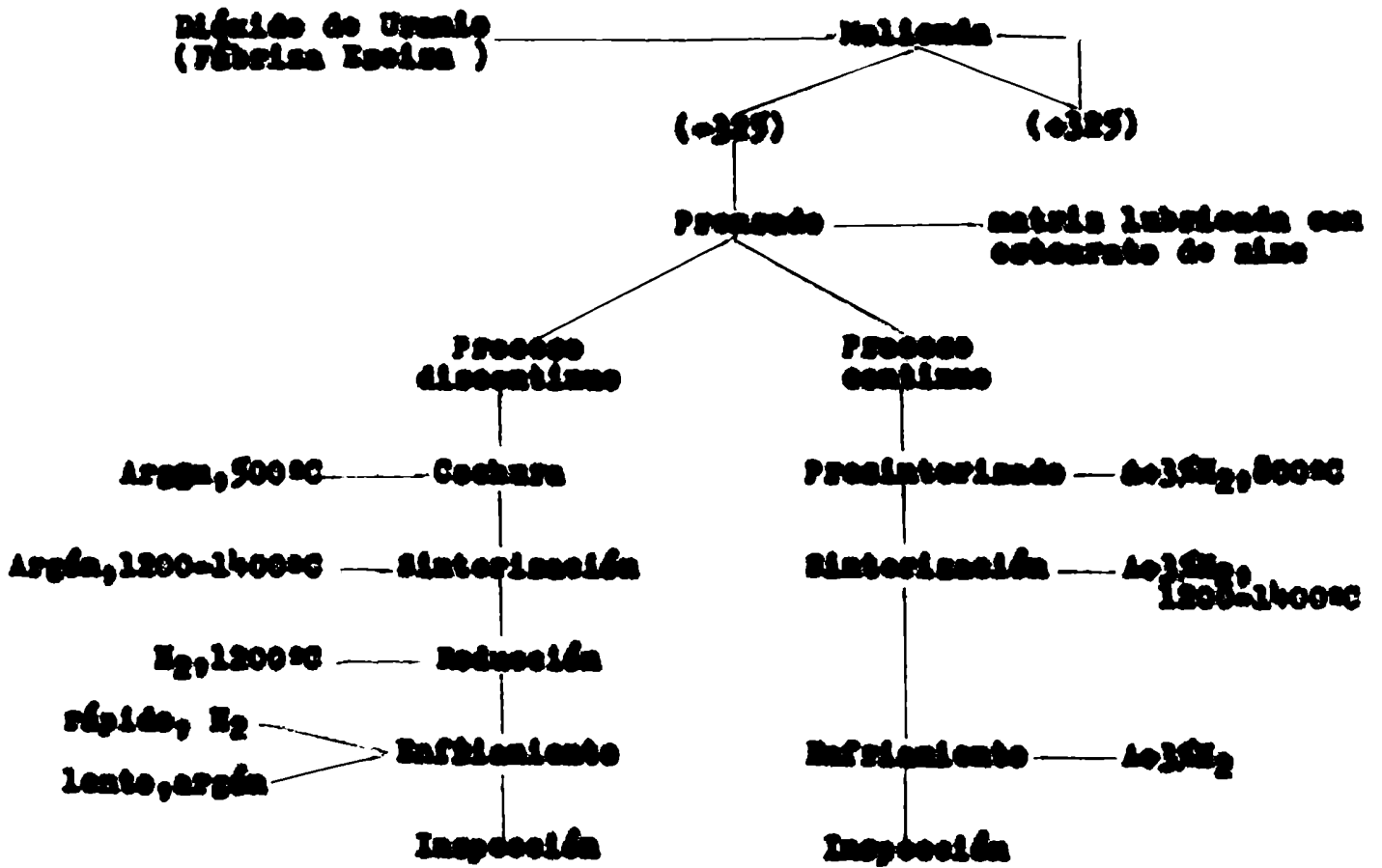


FIGURA 48.- Proceso de producción de dióxido de uranio sinterizado, desarrollado por CHRA.

## **F.- VALOR ECONOMICO DEL PROCESO.**

Nos limitaremos a analizar la incidencia del precio de fabricación del combustible nuclear dentro del costo de la energía nucleareléctrica, aceptando para ello los valores usados en la primera parte de este trabajo.

Como hemos visto, Tabla III, se estima el costo del kilogramo de elemento combustible fabricado entre 60 y 100 US\$, según el material de envainado, siendo el valor atribuido al kilogramo de  $UO_2$  sinterizado de aproximadamente 40 US\$. Ello significa que para las alternativas factibles en nuestro país, con combustible de uranio natural (40), el valor del combustible nuclear incide entre 30 y 37% en el valor del kWh producido, siendo el valor por se del óxido sinterizado entre el 15 y el 20%. Recomiendo, aproximadamente la quinta parte del valor de todo kWh de origen nuclear por consumir en el país será el valor del óxido sinterizado usado como combustible.

Aún cuando la Argentina es un país con abundancia de recursos hidroeléctricos posibles de explotar, existen razones orgánicas por las que esas fuentes deben ser complementadas con centrales térmicas. Considerando también que en nuestro país el precio del kWh de origen nuclear es aproximadamente competitivo con el obtenido de centrales alimentadas a petróleo (40), hay también razones económicas, industriales y estratégicas por las que la instalación de plantas nucleares de gran magnitud (más de 100 Mw) deben de ser consideradas.

Suponiendo que el déficit de energía termoelé-

tricia previsto para el gran Buenos Aires en el período 1965-76, 200.000 kW, fuera compensado con una central nuclear de dicha capacidad y factor de utilización 0,8, esto significaría  $1,6 \times 10^9$  kWh/año y un 20% del precio de estos kW sería el valor del combustible nuclear usado, aproximadamente unos 3.000 millones de pesos por año.

Todos estos cálculos han sido realizados aceptando los costos admitidos por el OSEB, Tabla III. Siendo el proceso aquí desarrollado factible de ser llevado a cabo a temperaturas entre 300 y 4000°C menores que las consideradas en dicho cálculo, con el consiguiente ahorro en energía y mantenimiento, en procesos continuos, con una atmósfera casi inerte, lo que significa medidas de seguridad y normas de producción mucho más estrictas, es posible prever un ahorro del 10 al 20% en el precio del combustible sinterizado, permitiendo además su alta densidad, mayor de 99%, quemados más altos, hasta 10.000 kWh/ton (6). Estos factores, agregados a los mejores métodos de fabricación de elementos combustibles desarrollados, han permitido que las fábricas canadienses redujeran a menos de la mitad la incidencia de su costo en el precio del kW, de un 30% a un 17%.

Existe también la posibilidad de fabricar una serie de reactores subcríticos para fines didácticos y de entrenamiento, tomando en cuenta las numerosas ventajas que esta máquina de laboratorio ofrece para trabajar con personal escasamente entrenado y un mínimo de normas de seguridad. Diversas univ

idades y centros de investigación del país y del extranjero han mostrado ya su interés en los mismos y se ha elaborado el proyecto del primer prototipo, con una carga mixta de  $UO_2$  sinterizado y uranio metálico, no enriquecido. Sería el primero en su género con carga mixta, creando un interesante campo de estudio de geometrías y configuraciones de núcleos. La carga de óxido sinterizado para cada unidad oscila entre 1,5 y 2,5 toneladas, por un valor nominal de US\$ 40.000 la tonelada.

H. García

Roberto Zanetti

**AGRADECIMIENTOS.-**

El autor desea expresar su reconocimiento a todas aquellas que hicieron posible la realización de este trabajo. En primer término a los Sres. Carlos Arnes (hoy Dr. en Química) y Helmut Kell (hoy Ingeniero Mecánico) por su cooperación en el desarrollo de los ensayos en distintas etapas del trabajo, y en particular a este último por su ayuda en la compilación de resultados.

Luego al Prof. Jorge Sabato por el apoyo y estímulo brindado a lo largo del mismo. A los miembros del personal científico del Depto. Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica por sus valiosas discusiones y comentarios, particularmente al Lic. Luis A. Moschi. Al personal técnico y auxiliar de dicho Departamento por su cooperación. A las autoridades de la CNEA por haber autorizado su publicación. Al Dr. Alberto Zanotta por el honor que significa haber patrocinado este trabajo. Por último a la Srta. S. Napri, sin cuyo trabajo de compaginación y retacción estas letras no hubieran visto la luz.

A todos, gracias.

## BIBLIOGRAPHIA

- (1) D. JUNQUELL, S. LINDQUIST,  
Suitable type of reactors for the development of  
nuclear power.  
Proc. II Geneva Conf., 11, 165 (1958)
- (2) W. B. LEWIS  
Competitive nuclear power for Canada  
Nucleonics 18 (10), 9 (1960)
- (3) R. H. FINNISTON  
Some metallurgical features of nuclear reactors  
The British Nuclear En. Conf. 2, 37 (1960)
- (4) J. ABRIOT, J. GAUSMANS,  
Fuel cycles, power plant programs and relevant  
investments.  
Proc. II Geneva Conf. 13, 165 (1958)
- (5) J. C. DUCKWORTH, R. SYMEL JONES,  
Economic aspects of the United Kingdom nuclear  
power program.  
Proc. II Geneva Conf., 11, 575 (1958)
- (6) A. J. ROUADIAN, J. A. L. ROUARISSAN,  
CANDU fueling costs  
Nucleonics 18 (10), 60 (1960)
- (7) R. H. FINNISTON  
Metallurgical developments outlined at the 1958  
Geneva Conf. on Peace Uses of Atomic Energy.  
J. Inst. Metals 47, 360 (1959)
- (8) J. H. KITTLE, S. H. PAINE  
Effect of Irradiation on fuel materials  
II Gen. Conf. 1, 301, (1958)
- (9) J. BELLE,  
Properties of uranium dioxide  
Proc. II Geneva Conf. 2, 569 (1958)
- (10) P. J. GUNSVOLD,  
High temperature x-ray study of uranium oxides in  
the UO<sub>2</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> region.  
Inorg. Nucl. Chem. 1, 357 (1955)
- (11) A. L. ROBERTSON et al.  
Behaviour of uranium oxide as a reactor fuel  
Proc. II Geneva Conf. 2, 655 (1958)

- (12) G.H.CHALDER ET AL.  
The fabrication and properties of uranium dioxide fuel  
Proc.II Geneva Conf. 2, 790 (1958)
- (13) U.BUNFORS, N.SCHUBERTS, R.KIESLING  
The sintering of uranium dioxide  
Proc.II Geneva Conf. 2, 605 (1958)
- (14) C.D.HARRINGTON,  
Preparation and properties of uranium dioxide powder  
Fuel Elements Conf. TID 7746(II), 369 (1957).
- (15) J.BELLE, B.LUSTMAN  
Properties of uranium dioxide  
Fuel Elements Conf. TID 7746(II), 442 (1957).
- (16) J.J.KATZ, R.RABINOWITZ  
The Chemistry of Uranium  
National Nuclear Energy Series, Div.VIII, Vol.5,  
McGraw Hill, New York, 1951
- (17) P.PERIC  
Contribution a l'etude cristallographique du systeme  
uranium-oxygene (Theses)  
C.E.A. 363 (1955)
- (18) C.ARAZ  
Fisicoquímica de la oxidación de dióxido de uranio (Tesis)  
Fac.de Cienc.Exactas, Buenos Aires, 1960
- (19) A.BEL, Y.GARKERKY  
Contribution to the study of sintering of uranium  
dioxide,  
Proc.II Geneva Conf. 2, 612 (1958)
- (20) E.MIZZAN, G.H.CHALDER  
Comparison of binders/lubricant additives in dry pressing  
uranium dioxide powder.  
ANCL 660 (1958)
- (21) R.A.EVANS et al.  
Fabrication and enclosure of uranium dioxide  
TID 7746 (II), 414 (1957)
- (22) J.GLATTER et al.  
The manufacture of PWR fuel elements containing high  
density UO<sub>2</sub>.  
Proc.II Geneva Conf. 2, 630 (1958)

- (23) B. NORDSTROM, U. RUNFORS,  
Some observations on the sintering of non-stoichiometric  
UO<sub>2</sub> in different atmospheres.  
RP-8183 (1979)
- (24) A. DEL, R. DELMAS, B. FRANCOIS  
Sintering of UO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> at 1390°C  
J. Nucl. Mat. 1, 299 (1979)
- (25) C. A. ARENBERG, P. BAHN  
Steam sintering of UO<sub>2</sub>  
J. Am. Cer. Soc. 41, 179 (1958)
- (26) G. J. C. ROUWALLS  
Uranium dioxide fuel elements  
ANSI 794 (1979)
- (27) P. MURRAY, J. WILLIAMS  
Ceramic and cermet fuels  
Proc. II Geneva Conf. 1, 538 (1958)
- (28) J. WILLIAMS ET AL.  
Sintering of uranium oxides of composition UO<sub>2</sub> to  
U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in various atmospheres.  
J. Nucl. Mat. 1, 28 (1979)
- (29) P. MURRAY, S. F. PUGH, J. WILLIAMS  
Uranium dioxide as a reactor fuel  
RID 7946 (II), 432 (1957)
- (30) W. E. KINGSTON, G. F. HUTTONS  
Fundamental problems on sintering processes  
The Physics of Powder Metallurgy, W. E. Kingston, 1951
- (31) R. S. BERNARD  
Processes involved in sintering  
Powder Metallurgy 1, 87 (1959)
- (32) M. BUDIER  
The sintering mechanism of pure metals  
Symposium on powder metallurgy, 1974  
The Iron and Steel Institute, special report no 58
- (33) L. L. SKIOLLE, A. L. PRANATIS  
Factors affecting sintering  
Powder Metallurgy in Nuclear Engineering, H. H. Hausner,  
1958, ASM publication.
- (34) R. SCOTT, A. R. HALL, J. WILLIAMS  
The plastic deformation of uranium oxides above 800°C  
J. Nucl. Mat. 1, 39 (1979)

- (35) A.D.LE CLAIR  
Introduction a l'etude de la diffusion.  
La diffusion dans les metaux, J.D.Just, 1956.
- (36) Div.Ingenieria Nuclear, Comision Nac.de Energia Atomica  
Comision personal.
- (37) A.J.CARRA, H.KOLL  
Produccion de placas delgadas de UO2 sinterizado  
C.N.E.A, Div.Metalurgia, 1961.
- (38) Conferencia sobre recursos y posibilidades uraniumas.  
C.N.E.A, Buenos Aires, Nov.1960.
- (39) COSTEL, W.  
Powder Metallurgy Treatise, Vol.I, 1949.
- (40) M.BENNETT, B.J.CSIK, W.MAIDANA.  
La Energia Nuclear frente al problema energetico  
argentino.  
C.N.E.A, Depto.Reactores, 1958.