

OBTENCION DE POLVOS DE (U, Pu)O<sub>2</sub> DE GRADO CERAMICO  
ENSAYOS DE FABRICACION DE PASTILLAS SINTERIZADAS

Oswaldo Cristallini, Marina Villegas, Jorge De Pino,  
Horacio Osuna

Departamento Combustibles Nucleares - Proyecto Tec-  
nología del Plutonio

1. Resumen

El método de "precipitación homogénea" fue estudiado para la fabricación de polvos de UO<sub>2</sub> de grado cerámico y el procedimiento aplicado luego a la fabricación polvos cerámicos de (U, Pu)O<sub>2</sub> con contenido de Pu del 0,7 al 16%.

Se realizaron ensayos de coprecipitación a partir de soluciones de (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pu/(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>, así como también a partir de soluciones de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PuO<sub>2</sub>/(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>. Con los polvos obtenidos se fabricaron pastillas sinterizadas y se estudiaron algunas de las propiedades relacionadas con el procedimiento de fabricación.

2. Introducción

Los estudios tendientes a la recuperación de residuos de fabricación por vía húmeda y de obtención de óxidos cerámicos mixtos por coprecipitación en medio homogéneo, han sido encarados en tres etapas:

En una primera etapa se estudió el proceso de precipitación homogénea de ADU(1), obteniéndose diferentes tipos de polvo, variando parámetros de proceso de precipitación y tratamiento térmico. En la tabla I(2) se dan los parámetros de fabricación y características de 5 tipos diferentes de polvos de ADU, caracterizados por medio de diagramas de difracción de rayos X. El tratamiento térmico se llevó a cabo en horno rotativo horizontal.

En la tabla II y microfotografía de las figuras del 1 al 11 (3) se muestran los resultados de una experiencia de fabricación de polvos de ADU en mayor

escala, destinada a probar la reproductividad del producto obtenido, fijando parámetros de precipitación y tratamiento térmico en horno de lecho fluidizo (4).

En la tabla III se muestran los resultados de un estudio de tratamiento térmico de polvos de ADU tipo I(5). El polvo fue calcinado a  $275 \pm 5^\circ\text{C}$  en un horno rotativo y luego reducido a las temperaturas indicadas en la tabla III con una rampa de calentamiento de  $200^\circ\text{C/h}$  y un flujo de  $\text{Ar-5\% H}_2$  de 1 l/m. Finalizada la reducción, el polvo fue pasivado, haciendo pasar  $\text{Ar-5\% H}_2$  húmedo (0,1 l/m) durante 8 hs. En la figura 17 se muestra la variación del área específica en función de la temperatura de reducción. Los resultados de una serie de ensayos de sinterabilidad, llevados a cabo con polvos de  $\text{UO}_2$ , obtenidos a diferentes temperaturas de reducción, se muestran en la tabla IV y en las figuras 12 al 16.

En la tabla V (6) se muestran los resultados de sinterabilidad, llevados a cabo con polvos de  $\text{UO}_2$  del tipo I, II y III y de éstos mezclados con 90% de  $\text{UO}_2$  Nuken.

Estos ensayos se llevaron a cabo para mostrar la variación de la sinterabilidad con polvos NUKEN cuando se lo mezcla en esa proporción con  $\text{UO}_2$  procedente de la recuperación de residuos de fabricación por vía húmeda, obtenidos por el proceso de precipitación homogénea.

En una segunda etapa se estudió la coprecipitación de  $\text{ADU/PuO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  para dos concentraciones de Pu, 0,6 y 6,85%. En el primer caso se precipitó con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , y el concentrado, siguiendo el procedimiento utilizado en la obtención de ADU tipo I (7). Las pastillas sinterizadas obtenidas a partir del  $\text{ADU/PuO}_2 \times \text{H}_2$  con 0,6% de Pu, previamente calcinado en aire a  $400^\circ\text{C}$  y reducido con  $\text{Ar-H}_2$  a  $850^\circ\text{C}$ , tienen una densidad media de  $10,46 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ . En las alfa-autoradiografías que se muestran en las figuras 18-19 se observa claramente la diferente distribución del  $\text{PuO}_2$  en la matriz de  $\text{UO}_2$  en el caso de pastillas obtenidas a partir del coprecipitado y de aquellas obtenidas por mezclado mecánico de  $\text{UO}_2$  y  $\text{PuO}_2$ .

El  $(\text{U, Pu})\text{O}_2$  con un contenido de 7,63% de Pu obtenido por tratamiento térmico del coprecipitado de  $\text{ADU/PuO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  (6,85 Pu), se diluyó hasta alcanzar una concentración final del 0,632% de Pu con polvo de  $\text{UO}_2$  Nuken. Las pastillas sinterizadas obtenidas a partir de esta mezcla mecánica tienen una densidad media de  $10,57 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ .

En la figura 20 se muestra una alfa-autoradiografía típica de una pastilla sinterizada, donde se puede observar una mala distribución del (U, Pu)O<sub>2</sub> en la matriz de UO<sub>2</sub>, debido a la presencia de aglomerados, ya que el polvo de (U,Pu)O<sub>2</sub> no fue previamente tamizado.

En la tercera etapa que se describe en este informe, se trató de obtener cristales mixtos de (U,Pu)O<sub>2</sub>, para lo cual se ensayó la coprecipitación de UO<sub>2</sub><sup>++</sup> y PuO<sub>2</sub><sup>++</sup>, siguiendo el mismo procedimiento de precipitación homogénea de polvos de ADU tipo I.

De acuerdo con Gel'man y col. (8) se puede obtener un compuesto del tipo PuO<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (NU<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ADPu), muy similar al U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(ADU) (x) en forma de precipitado de color pardo-rojizo, neutralizando con NH<sub>4</sub>OH a pH 7-8 una solución de PuO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calentada a 80°C. Luego la formación de cristales mixtos de ADU/Pu (PuO<sub>2</sub>.UO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>) parece posible, en vista de la similitud de ambos compuestos.

La formación de cristales mixtos, además de mejorar la homogeneidad de distribución del PuO<sub>2</sub> en la matriz de UO<sub>2</sub>, lleva a la formación de un producto menos peligroso de manipular, desde el punto de vista de la toxicidad radiológica. Por otra parte su solubilidad de medio HNO<sub>3</sub>, sin adición de HF, facilita la recuperación y recicle de residuos de fabricación, y también del combustible quemado, ya que el HF ocasiona serios problemas de corrosión.

Es posible la obtención de otros compuestos mixtos de UO<sub>2</sub><sup>++</sup>/PuO<sub>2</sub><sup>++</sup> ó de U<sup>+4</sup>/Pu<sup>4+</sup>, tales como tricarbonatos, peróxidos y oxalatos. Nosotros optamos por el compuesto ADU/ADPu, ya que se ha acumulado suficiente experiencia en la obtención de óxidos cerámicos por esta vía.

De los posibles métodos de oxidación de Pu a PuO<sub>2</sub><sup>++</sup> se ensayó la oxidación con BiO<sub>3</sub>Na, Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>K<sub>2</sub> (Ag) y evaporación de soluciones nítricas diluidas, sobrecalentadas, optándose por los dos últimos procedimientos para realizar los ensayos preliminares, aunque la oxidación electrolítica y el O<sub>3</sub> son también procedimientos adecuados, ya que no introducen impurezas en el producto final y ellos serán ensayados más adelante.

(x) Son más probables las fórmulas PuO<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub> y UO<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub> para los compuestos de ADPu y ADU (9).

### 3. Parte experimental

#### 3.1 Preparación de la solución de $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_4$

En el primer ensayo, sobre 100 ml de solución de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  0,175 M,  $\text{HNO}_3$  0,5 M se adicionaron 10g de  $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$  y 0,2 g de  $\text{AgNO}_3$ , calentando suavemente durante 1 hora. No se midió el contenido de  $\text{PuO}_2^{++}$  ya que el exceso de persulfanato asegura un 100% de oxidación. La solución verde de  $\text{Pu}^{4+}$  se tornó pardo-amarillenta al oxidarse a  $\text{PuO}_2^{++}$ .

En el segundo ensayo, 100 ml de solución de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  0,42 M,  $\text{HNO}_3$  1M se calentó a ebullición con reflujo durante 3 días, al cabo de los cuales la solución tomó un color pardo amarillenta, indicando la oxidación del Pu. No se determinó en forma cuantitativa el grado de oxidación.

En el tercer ensayo 300 ml de solución de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  0,28 M,  $\text{HNO}_3$  1,6M se calentaron a ebullición con reflujo durante 120hs. El grado de oxidación en función del tiempo de calentamiento muestra en la tabla VI. La relación  $\text{PuO}_2^{++}/\text{Pu}^{4+}$  se determinó por extracción con TTA y contaje alfa.

#### 3.2 Coprecipitación

La solución de  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$  se mezcló con una solución de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)$  0,3-0,5M,  $\text{HNO}_3$  0,7M. Se adicionó  $\text{OHNH}_4$  hasta alcanzar un pH inicial de alrededor de 1,5, se calentó a  $95^\circ\text{C}$  y se adicionó la solución de urea agitando continuamente. Se mantuvo en digestión hasta alcanzar un pH 6-7 (3-4hs). El precipitado formado decanta rápidamente y el sobrenadante es incoloro.

En la tabla VII se muestra la composición de la solución, las condiciones de precipitación y el rendimiento de precipitación. Este último se calculó a partir del contenido de Pu, determinado por contaje alfa en las aguas madres de precipitación.

#### 3.3 Filtración y secado del precipitado

El precipitado se filtró utilizando papel de filtro de poro mediano, aplicando ligera succión y

la filtración es muy rápida. El precipitado se lava con solución diluida de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ligeramente amoniacal y se secó en estufa.

### 3.4 Tratamiento térmico

El precipitado se calentó con flujo de aire a  $250^\circ\text{C}$ , durante 2 hs. y a  $450^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Se redujo en atmósfera de Ar-8%  $\text{H}_2$  a  $600^\circ\text{C}$  durante 4 hs. y se pasivó en Ar- $\text{H}_2$  húmedo.

El polvo de  $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$  se hizo pasar por tamiz de malla 100-200 y 325.

### 3.5 Mezclado, prensado y sinterizado

Los polvos de  $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$  previamente tamizados se mezclaron en una mezcladora mecánica de paletas, con  $\text{UO}_2$  Nuken y 0,5% de estearato de Zn (tabla VIII) durante 25 min. El prensado de la mezcla de polvo se llevó a cabo en una prensa hidráulica de matriz con inserto de metal duro, en frío, aplicando una presión de  $5,6 \text{ Tn/cm}^2$ .

El sinterizado de las pastillas verdes se efectuó en un horno de resistencia de tungsteno a  $1750^\circ\text{C}$  con un flujo de Ar-8%  $\text{H}_2$  de  $80 \text{ p}^3/\text{h}$ , según el siguiente programa:  $200^\circ \text{C/h}$  hasta  $800^\circ\text{C}$ ;  $400^\circ\text{C/h}$  hasta  $1750^\circ\text{C}$ ; 2 hs. a  $1750^\circ\text{C}$ ;  $600^\circ\text{C/h}$  hasta temperatura ambiente.

### 3.6 Ensayos químicos, físicos y ceramográficos

3.6.1 - Determinación del Pu: La determinación de Pu en la mezcla y pastillas sinterizadas se llevó a cabo por coulombimetría a potencial controlado, previa disolución en  $\text{HNO}_3$  10M, utilizando un electrodo de trabajo de malla de Pt.

3.6.2 - Determinación de U: La determinación de U en el  $\text{UO}_2$  se efectuó por coulombimetría a potencial controlado, utilizando un electrodo de trabajo de Hg, previa disolución del polvo en  $\text{HNO}_3$ .

3.6.3 - Determinación de relación O/M: La determinación de la relación O/M en las pastillas sinterizadas se llevó a cabo por termogravimetría, llevando a  $\text{U}_3\text{O}_8$  como estado de referencia.

3.6.4 - Determinación de densidad: La densidad de las pastillas verdes se determinó a partir de las medidas geométricas del volumen y del peso y la densidad de las pastillas sinterizadas por medición del peso en agua y en aire.

3.6.5 - Solubilidad de HNO<sub>3</sub>: Los ensayos de solubilidad de HNO<sub>3</sub> se llevaron a cabo en un aparato de disolución. Se adicionó a la pastilla 15 ml de HNO<sub>3</sub> 10M y se calentó a reflujo hasta disolución completa. En las pastillas sinterizadas fabricadas a partir de una mezcla mecánica de UO<sub>2</sub> y PuO<sub>2</sub> permanece un depósito insoluble (PuO<sub>2</sub>) que se disuelve inmediatamente al adicionar HF.

3.6.6 - Microhomogeneidad por alfa-autoradiografía: Se utilizó un film de nitrato de celulosa y revelado en OHNa. El film dañado se observa al microscopio y se fotografía utilizando aumentos de 40x y 150x.

3.6.7 - Ceramografía: Las observaciones ceramográficas, tamaño de grano, distribución y tamaño de poro, se llevan a cabo sobre la pastilla sinterizada incluida en araldite (probeta metalográfica) colocada en un dispositivo especial de la caja de metalografía, acoplado a la platina del microscopio.

3.6.8 - Determinación de la relación PuO<sub>2</sub><sup>++</sup>/Pu<sup>4+</sup>: Una alícuota de muestra diluida en HNO<sub>3</sub> 1M en presencia de NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, se extrae con igual volumen de solución de tenoil-trifluoro-acetona (TTA) 0,5M de benceno y se mide la actividad alfa remanente en la fase acuosa (A<sub>a</sub>) y la actividad alfa en la fase orgánica (A<sub>o</sub>). La relación A<sub>a</sub>/A<sub>o</sub> da la medida de la relación PuO<sub>2</sub><sup>++</sup>/Pu<sup>4+</sup>.

3.6.9 - Microscopía electrónica: (\*) Se metaliza con Au una probeta metalográfica con la muestra que ha sido cuidadosamente decontaminada. Se excita en la microsonda, a una tensión de 20 KV la línea M<sub>α<sub>1</sub></sub>, del Pu (3,36 Kev). En la figura 21 se muestran los picos correspondientes a las X de fluorescencia M<sub>α<sub>1</sub></sub>, U y M<sub>α<sub>1</sub></sub>, Pu.

En la pastilla sinterizada obtenida por mezcla mecánica de UO<sub>2</sub> y PuO<sub>2</sub> se determinó la presencia de precipitados de PuO<sub>2</sub> de 10 a 15 micrones de diámetro, como se puede apreciar en la foto de la fig. 22, que representa la imagen de rayos X de la línea M<sub>α<sub>1</sub></sub>, del Pu en una superficie de 100 x 100 micrones.

En la figura 23 se muestra la distribución de precipitados de  $\text{PuO}_2$  en un barrido lineal de 8,6mm.

En la figura 22 se muestra una imagen de Pu para una pastilla coprecipitada en una superficie de 100 x 100 micrones. En este caso no se observan precipitados pero sí agujeros.

En la figura 24 se muestra un barrido a lo largo de 9,5 mm donde se pueden apreciar precipitaciones de menor concentración relativa.

(\*) Estos ensayos fueron realizados por el Ing. Tulio Palacios de la División Metalografía y Técnicas Especiales del Dpto. de Materiales.

#### 4. Resultados y conclusión

La oxidación de  $\text{Pu}^{4+}$  a  $\text{PuO}_2^{++}$  con  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$  en presencia de  $\text{Ag}^+$  es rápida y completa en menos de 1 hora. El ion  $\text{Ag}^+$  adicionado como catalizador en la oxidación con  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$  que sería una impureza indeseable introducida en el medio, no fue sin embargo detectado en el producto final por medio de la microsonda electrónica.

La oxidación por calentamiento en medio  $\text{HNO}_3$  diluido no fue completa en las condiciones ensayadas. Tal como se puede apreciar en la tabla VI, alrededor del 70% del Pu es oxidado a  $\text{PuO}_2^{++}$  después de 120 hs. de calentamiento.

El pH inicial de la solución a precipitar no se pudo llevar a los valores aconsejados para la precipitación del ADU en ausencia de Pu, ya que a partir de un pH de alrededor de 1,5 el precipitado que se forma al adicionar  $\text{NH}_4\text{OH}$  no se disuelve.

Si bien este procedimiento de precipitación homogénea de  $\text{UO}_2^{++}$  y  $\text{PuO}_2^{++}$  no aporta una ulterior etapa de purificación, los parámetros de proceso son fácilmente controlables, lo que permite obtener un producto de características reproducibles, con un rendimiento de recuperación 99,9%, tal como lo muestran los análisis de Pu en las aguas madres. Por otra parte el precipitado cristalino de color amarillo-rojizo obtenido, decanta rápidamente, y se lo puede lavar y filtrar sin dificultad. La filtración es muy rápida y se debe efectuar en caliente, ya que cuando se dejó enfriar antes de filtrar, se observó un aumen-

to en el contenido de Pu en las aguas madres, que toman un color amarillo. Esto se debe probablemente a la formación de complejos solubles de  $\text{PuO}_2(\text{CO}_2\text{O}_3)_3^{4-}$  y  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ .

Si bien el precipitado seco se puede almacenar sin dificultad, ya que se trata de un compuesto estable, el  $\text{PuO}_2^{++}$  se reduce a  $\text{Pu}^{4+}$  por radiólisis, lo cual podría alterar las características del cristal mixto.

Durante la calcinación del coprecipitado se desprende abundante cantidad de productos de descomposición de la urea,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , etc., que puede obturar los filtros absolutos de la Caja de Guantes, si no se toma la precaución de retenerlos por medio de columnas lavadoras acopladas a la salida del horno.

El pasivado del polvo reducido, en Ar- $\text{H}_2$  húmedo no fue eficiente. Se observó que la superficie del polvo de color negro-amarillento se ennegrece al ponerlo en contacto con el aire y se eleva la temperatura debido a la oxidación del  $\text{UO}_2$ .

El  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  muestra muy buena fluidez, si bien la humedad absorbida durante el pasivado, dificulta el tamizado y la mezcla mecánica con el  $\text{UO}_2$ , debido a la formación de aglomerados.

El prensado no presentó dificultad, debido a la buena fluidez del polvo mezcla, el llenado de matriz fue uniforme como se puede ver por las alturas de las pastillas verdes obtenidas ( $12,8 \pm 0,5\text{mm}$ ), a pesar de que el llenado se efectuó manualmente. Tampoco se observó rozamiento del pistón mezclando el polvo con 0,5% de estearato, ni defectos en las pastillas sinterizadas, salvo el efecto canasta, también observado con las pastillas obtenidas por mezcla mecánica de  $\text{UO}_2$  y  $\text{PuO}_2$ .

Sin embargo los valores de densidad de las pastillas sinterizadas y de los ensayos ceramográficos se puede ver que el agregado de un polvo de características diferentes al  $\text{UO}_2$  Nukem, utilizado en la mezcla, altera sensiblemente las características del producto final. En efecto, se puede observar que la tabla VIII que al aumentar la proporción de  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  en la mezcla disminuye la densidad de las pastillas sinterizadas. En la figura 22 que muestra el perfil de Pu obtenido con la microsonda electrónica se puede observar la presencia de poros de alrededor de 10-15 micrones.



Las pastillas sinterizadas obtenidas por dilución y mezcla mecánica de polvos coprecipitados concentrados, con  $UO_2$  Nukem muestran una muy buena distribución de Pu, tal como se puede apreciar en las alfa-autoradiografías de la figura 25 y en los perfiles de concentración de Pu obtenidos con la microsonda (fig.23-24)

En algunos casos se observaron aglomerados del orden de 100 micrones, debido a un mezclado deficiente. Sin embargo hay que tener en cuenta que estos aglomerados no están constituidos por  $PuO_2$  sino por  $(U,Pu)O_2$ .

La solubilidad de las pastillas sinterizadas en  $HNO_3$  10M, sin adición de HF (tabla VIII) parece indicar la formación de una solución sólida a la temperatura de sinterizado.

El producto obtenido por el procedimiento descrito en este trabajo puede ser empleado en la fabricación de combustibles para reactores rápidos o previa dilución con  $UO_2$  en la fabricación de combustibles para reactores térmicos.

#### Bibliografía

- (1) Hermans M.E.A. Thesis Technical University Delft (1964)
- (2) Informe Interno Tecno-Pu s/n 1976/1977
- (3) Informe Interno Tecno-Pu N° 23/79
- (4) Informe Interno Tecno-Pu N° 21/78
- (5) Informe Interno Tecno-Pu N° 20/78
- (6) Informe Interno Tecno-Pu N° 33/79
- (7) Informe Interno Tecno-Pu N° 18/78
- (8) Gel'man AD, Moskvin Al., Zaitzeva U P Soviet Radiochem 4:138 (1962)
- (9) Cleveland, J.M. The Chemistry of Pu - Gordon Sci. Publ. (1970).

TABLA I (\*)

Identif (+) N° Ensayos	Tipo I 4	Tipo II 4	Tipo III 4	Tipo V 4	Tipo A 4
Vol(1s)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
$[(NO_3)_2UO_2]$ M	0,40	0,40	0,40	0,39	0,40
$[HNO_3]$ M	0,51	0,52	1,17	0,52	0,52
$NH_4OH$ 30%ml	62	62	200	62	62
pH <sub>i</sub>	2,6	2,6	2,6	2,7	2,6
Urea (500 g/l)ml	300	1050	750	750	750
Temp. °C	95	95	95	103	95
Agitac. rpm	650	700	600	700	650
Calc. (aire) °C	300	275	300	300	300
Red(Ar 5% H <sub>2</sub> )°C	600	600	600	600	600
$\delta_{TAP}$ gr/cm <sup>3</sup>	1,463±0,005	1,360±0,003	0,94±0,01	1,41	2,13±0,02
$\delta_{Apar}$ (gr/cm <sup>3</sup> )	1,370±0,008	1,23±0,01	0,87±0,01	1,36±0,01	1,99±0,02
D/M	2,067	2,118	2,116	2,082	2,055
% U	72,7	56,8	72,3	72,1	68,7
Area Esp. (m <sup>2</sup> /gr)	7,7	8,5	4,2	6,8	4,9
P(prens)Tn/cm <sup>2</sup>	5	5	5	5	5
$\delta_{verde}$ gr/cm <sup>3</sup>	5,64±0,02	5,53±0,02	5,33±0,02	5,69±0,01	5,22±0,02
temp.sint.(°C)	1650 (400°C/h)	1650 (400°C/h)	1650 (400°C/h)	1650 (400°C/h)	1650 (400°C/h)
Tiempo (hs)	2 1/2	2 1/2	2 1/2	2 1/2	2 1/2
Atmós.f.	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
$\delta_{sint.}$ $\tau$	10,50±0,07 91±1	10,50±0,07 89-91	10,39±0,06 89-90	10,64±0,005 94	10,08±0,03 84-85

(+) Identificados por diagramas de difracción de rayos x por el Dr. Ermida de la Div. Metalografía y Técnicas Especiales del Dpto. Materiales.

(\*) Informe Interno Tecno-Pu s/n 1977.

TABLA II (+)

Identif.	Amorfo	Tipo II	Tipo III	No identif.
N° de Ensayos	10	8	4	3
Peso obtenido (kg)	5,25	4,80	2,20	1,35
Vol.soluc.(ls)	4	4	4	4
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (M)	0,395±0,016	0,389±0,011	0,40	0,40
HNO <sub>3</sub> (M)	0,60 ±0,05	0,571±0,05	1,10	0,57
NH <sub>4</sub> OH 30% (ml)	159±12	168±10	348±5	140-200
pHi	2,85±0,06	2,94±0,07	2,83±0,05	2,8
Urea (500g/l)(ml)	1	2,8	2	1
Temp (°C)	95	95	95	100
Agitac. (rpm)	700	700	700	900
Calc:(aire)(°C)	250*	250**	250**	250+
Reduc.(Ar5%H <sub>2</sub> )(°C)	600	600	600	600
TAP	2,09±0,07	1,29±0,07	0,98±0,04	1,30±0,07
APAR	1,84±0,08	1,07±0,06	1,07±0,04	1,52±0,07
Fotomicrograf Fig.N°	1-2-3	4-5-6	7-8-9-10	11

(\*) Secado en aire a temp.amb. y luego calcinado a 250°C y reducido a 600°C en horno lecho fluidizado.

(\*\*) Calcinado y reducido en horno lecho fluidizado.

(+) No fue posible el tratam. térmico en horno lecho fluidizado.

TABLA III (+)

Muestra N°	Temp. Rad °C	O/M	Area Espec. m <sup>2</sup> /gr	$\delta$ TAP gr/cm <sup>3</sup>	$\delta$ Bulk gr/cm <sup>3</sup>
1(*)	398	-	3,6 $\pm$ 0,2	1,85	1,53
2	470	2,18	3,8 $\pm$ 0,2	1,81	1,53
3	506	2,35	3,9 $\pm$ 0,2	1,83	1,52
4	550	2,16	4,2 $\pm$ 0,2	1,89	1,57
5	640	2,08	4,4 $\pm$ 0,2	1,97	1,63
6	700	2,07	4,4 $\pm$ 0,2	2,02	1,78
7	836	2,11	4,2 $\pm$ 0,2	1,85	1,53
8(**)	908	2,51	3,0 $\pm$ 0,2	1,67	1,38

(\*) Prácticamente no hay reducción. El polvo queda como UO<sub>3</sub>

(\*\*) Al interrumpirse la pasivación antes de tiempo, entró aire y se oxidó el polvo.

(+) Informe Interno Tecno-Pu N°20/78.

TABLA IV

PAST.N°	T.Reduc. °C	Presión Tn/cm <sup>2</sup>	$\delta_v$	$\delta_s$	S <sub>r</sub>	Microf. N°
1	310	5	3,405	10,053	88	-
5-7		7	3,80 <sub>+0,1</sub>	10,17 <sub>+0,08</sub>	89 <sub>+1</sub>	-
55-57	398	5	3,99 <sub>+0,13</sub>	10,11 <sub>+0,17</sub>	89 <sub>+4</sub>	15-14
60		7	3,80	9,859	88	-
9-10-11-12	470	5	4,52 <sub>+0,07</sub>	9,98 <sub>+0,23</sub>	85 <sub>+3</sub>	-
13-14-15		7	4,87 <sub>+0,04</sub>	10,06 <sub>+0,02</sub>	85 <sub>+0</sub>	2
50-51-52	506	5	4,28 <sub>+0,17</sub>	10,05 <sub>+0,02</sub>	87 <sub>+2</sub>	12
53-54		7	4,46 <sub>+0,01</sub>	9,94 <sub>+0,02</sub>	85 <sub>+1</sub>	13
43-44-45	550	5	4,35 <sub>+0,06</sub>	9,78 <sub>+0,12</sub>	83 <sub>+2</sub>	10
46-47-48		7	4,68 <sub>+0,07</sub>	10,01 <sub>+0,06</sub>	85 <sub>+1</sub>	11
39-40	640	5	4,18 <sub>+0,3</sub>	9,87 <sub>+0,02</sub>	84 <sub>+0</sub>	
41-42		7	4,78 <sub>+0,17</sub>	9,76 <sub>+0,39</sub>	80 <sub>+4</sub>	8-9
16-17-18-19	700	5	4,75 <sub>+0,04</sub>	9,94 <sub>+0,09</sub>	84 <sub>+2</sub>	3
20-21-22		7	5,01 <sub>+0,17</sub>	10,30 <sub>+0,04</sub>	89 <sub>+0</sub>	4
24-25-26- 27-28	836	5	4,53 <sub>+0,05</sub>	9,86 <sub>+0,06</sub>	83 <sub>+2</sub>	5
29-30-32		7	4,65 <sub>+0,15</sub>	10,13 <sub>+0,09</sub>	86 <sub>+0</sub>	6
36-38	908	5	4,30 <sub>+0,01</sub>	10,31 <sub>+0,10</sub>	90 <sub>+2</sub>	7

Sinterabilidad relativa (S<sub>r</sub>) de pastillas fabricadas con lotes de UO<sub>2</sub> obtenidos por reducción de ADU TIPO I, a diferentes temperaturas de reducción.

ENSAYOS DE SINTERABILIDAD DE POLVOS DE ADU

Tipo polvo	n(*)	$\delta_v$	$\delta_s$
tipo I	4	5,92 $\pm$ 0,09	10,45 $\pm$ 0,03
tipo I + NUK 10% + 90%	4	6,27 $\pm$ 0,1	10,55 $\pm$ 0,03
tipo II	4	5,82 $\pm$ 0,08	10,41 $\pm$ 0,02
Tipo II + NUK 10% + 90%	4	6,27 $\pm$ 0,1	10,45 $\pm$ 0,02
Tipo III	4	6,16 $\pm$ 0,09	10,05 $\pm$ 0,06
Tipo III+NUK 10% + 90%	4	6,31 $\pm$ 0,1	10,42 $\pm$ 0,03
NUKEM	12	6,34 $\pm$ 0,1	10,63 $\pm$ 0,04

(\*) Presión de prensado: 5-5,5-6,0-6,5 Tn/cm<sup>2</sup>

Sinterizado: 1 h en H<sub>2</sub> puro a 1700°C

Estos ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Materiales Combustibles.

(+) Informe Interno Tecno-Pu N°33/79

## T A B L A V I

Oxidación de Pu/U por calentamiento de una solución HNO<sub>3</sub>

tiempo hs	Pu total (ms)	Fase orgánica Pu IV	Fase orgánica Pu VI	% Pu VI
24	0,66	0,43	0,23	35
32	11,84	7,12	4,72	40
40	18,7	6,1	12,6	67
72	12,17	4,05	8,12	67
112	6,4	3,1	3,3	52
120	4,8	1,5	3,3	69

$[(NO_3)_4Pu]$  = 65,9 gr/l

HNO<sub>3</sub> = 1,63 M

Ebullición: 105°C

T A B L A V I I I

Exp. N°	(U,Pu)O <sub>2</sub>		UO <sub>2</sub> NUKEM		Est. Zn	Past. verdes		Past. sint.		Solub.	α autorad.
	% Pu	Peso(gr)	% U	peso(gr)	gr	%Pu	$\bar{\delta}_v$	%Pu	$\bar{\delta}_s$	HNO <sub>3</sub> mln	tamaño grano
35/78	5,73	66,8	86,6	461,8	2,8(1)	0,72	6,08±0,02	0,74	10,01±0,05	10	
39/79	14,07	50	86,6	960	5 (2)	0,69				10	
"	"	0	"	5		0	5,18	0	10,21	13	
"	"	0,078	"	4,922		0,22	5,45	0,226	10,29	13	100
"	"	0,156	"	4,844		0,44	5,61	0,451	10,31	12	75
"	"	0,313	"	4,687		0,88	5,62	0,902	10,33	10	100
"	"	0,625	"	4,375		1,76	5,60	1,80	10,24	10	185
"	"	1,251	"	3,749		3,52	5,66	3,60	10,22	10	ND
"	"	2,499	"	2,501		7,03	5,53	7,17	10,04	20	ND
"	"	5	"	0		14,07	4,92	17,4	10,51	140	ND
45/80	15,82	22*	86,6	400	1,2(1)	0,822	6,16±0,02	0,843	10,495		
"	"	22	"	400	1,2(1)	0,822	6,20±0,01	0,843	10,491		
"	"	1,58	"	8,42	0,05(3)	2,492	5,847	2,55	10,37		
"	"	1,58	"	8,42	" "	2,492	5,890	2,55	10,36		
"	"	3,328	"	6,84	" "	5,163	5,741	5,28	10,19		
"	"	3,161	"	6,84	" "	4,985	5,749	5,08	10,20		
"	"	6,320	"	3,68	" "	9,97	5,415	10,17	10,11		
"	"	6,322	"	3,68	" "	9,97	5,459	10,17	10,11		

(1) Mezclado en mezcladora mecánica; (2) Mezclado en mortero; (3) Mezclado en mezcladora en  $\nabla$  ; (\*) Se estabilizó en CO<sub>2</sub> a 800 °C / 2 hs.

T A B L A V I I

Exp. N°	Solución UO <sub>2</sub> PuO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>				NH <sub>4</sub> OH (ml)	pH <sub>i</sub>	t° °C	UREA		pH <sub>f</sub>	Peso ADU/Pu	mgPu Aguas madr.	Rend. %	(U,Pu)O <sub>2</sub> gr	Tamaño de part.	Pu
	Vol (ml)	HNO <sub>3</sub> (M)	UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> (M)	PuO <sub>2</sub> <sup>++</sup> (M)				Vol	gr							
34/79	500	0,97	0,46	0,037	-	1,5	95	125	141	6	85	50*	>99	72,9	< 74 μ	5,73
39/79	400	0,71	0,50	0,099	30	1,6	95	250	125	6	81,27	~ 1	>99,99	67,5	< 44 μ	14,07
45/80	1000	0,84	0,33	0,084	60	1,0	95	500	280	6- 6,5	143,8	8,4	99,96	124,9	< 44 μ	15,82

\* ppdo. muy fino, pasó a través del filtro.