

## OBTENCION DE CIRCONIO DE ALTA PUREZA POR EL METODO DE TRANSPORTE POR COMPUESTOS DE IODO

Juan Carlos Bolcich, Estanislao Zuzek, Silvia Dutrús, Hugo Corso

### I. INTRODUCCION

El circonio es el metal base en la fabricación de elementos combustibles y otros componentes de los reactores de potencia alimentados con uranio natural. Resulta fundamental, por lo tanto, disponer de circonio de alta pureza en cantidades suficientes para el estudio de sus propiedades termodinámicas y mecánicas, así como para la determinación experimental de los diagramas de fase basados en circonio. Para dichos estudios se requiere que el nivel de impurezas del material sea controlado y conocido.

La certificación del contenido de impurezas dentro de un rango conocido permitirá además producir patrones de circonio, aptos para la calibración de equipos espectrométricos.

En el presente trabajo se describen el método experimental y el equipo diseñado, construido y actualmente utilizado para la obtención de circonio de alta pureza a partir de esponja de circonio de calidad nuclear.

Se comentan, además, las etapas de refinación posterior que serán implementadas a fin de incrementar la pureza final del producto.

### II. DESCRIPCION DEL METODO DE PURIFICACION

La primera etapa de purificación, que está en operación a escala de laboratorio, se basa en el proceso conocido como "Zirconium Iodide", desarrollado por Van Arkel, de Boer y Fast en 1925 (1,2,3) para producir las primeras muestras de circonio metálico dúctil y deformable en frío.

El material a purificar, esponja de circonio de calidad nuclear (producida por el método Kroll), es atacado con iodo gaseoso a 200°C, para formar tetraioduro de circonio, que luego se descompone sobre un filamento de circonio puro (usado como base), calentado a 1100 - 1300°C, depositándose circonio metálico (Fig.1).

El iodo liberado en la segunda reacción recircula a la zona de ataque a la esponja.

La probabilidad de disociación térmica de una molécula de tetraioduro de Zr a 1300°C es cercana a uno, de modo que a esta temperatura es alta la velocidad de deposición de Zr metálico. Los coeficientes de transporte del metal impuro al metal puro para varias impurezas son bajos, especialmente en el caso de Ni, N, Cr, C, Si, y algo mayores para Fe y Al. El Ti y el Hf se transfieren totalmente.

Esta técnica permite reducir fuertemente el tenor de intersticiales, para lo que se hace necesario lograr el mejor vacío posible en el recinto de reacción.

### III. DESCRIPCION DE LA INSTALACION Y EL PROCESO

La instalación, proyectada y construida en la División Metalurgia del CAB, se representa en el esquema de la Fig.1.

Sintéticamente, el proceso tiene lugar como sigue :  
La cámara de reacción se lleva a un vacío del orden de  $10^{-7}$  torr, mediante un sistema de vacío formado por una bomba mecánica rotativa, una bomba difusora a vapor de mercurio y una trampa con aire líquido. El sistema se desgasa calefaccionando la cámara y las conductancias y el vacío final se mide con un manómetro de ionización. Logrado el vacío indicado, se sella la cámara y se libera el yodo, manteniéndose la zona de ataque al Zr impuro dentro del horno a  $200^{\circ}\text{C}$ . Luego de varias horas de reacción, con producción de tetraioduro de Zr, se da tensión al filamento (la tensión inicial es del orden de 12 V), llevándolo a incandescencia ( $1100^{\circ}\text{C} - 1300^{\circ}\text{C}$ ), comenzando la disociación térmica del tetraioduro y la deposición de Zr metálico.

Durante el crecimiento del filamento es necesario regular la tensión aplicada, ya que la resistencia va disminuyendo por aumento de la sección transversal, con el consiguiente aumento de la intensidad de corriente (máx. 40 A).

### IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Utilizando como material base un filamento de Zr de 0.50 mm de diámetro, se han obtenido engrosamientos hasta lograr barras de 2.5 mm de diámetro (Fig.2). Para estos crecimientos máximos, el sistema debió operar durante 7 días en forma continua.

En las condiciones actuales, el equipo permite la preparación de aproximadamente 10 gramos de circonio purificado.

A través de las numerosas corridas llevadas a cabo fue necesario superar un conjunto de problemas y ajustar variables del proceso. Entre los aspectos delicados a considerar podemos mencionar : la conexión del filamento base a los electrodos de alimentación, el tiempo de la reacción inicial de ataque al Zr impuro, la remanencia de yodo sin reaccionar durante el arranque de calentamiento del filamento, la velocidad de crecimiento inicial, el vacío final, y la operación de introducción del yodo en el recinto de reacción.

Con respecto a la caracterización de la pureza del producto, se efectuaron ensayos y mediciones comparativas con el material de partida (esponja de circonio grado nuclear) y con una muestra de circonio "crystal bar" procedencia USA.

Las determinaciones y ensayos que se han encarado incluyen :

- Metalografías y Mediciones de Microdureza. En la Fig.3 se muestran fotografías del corte transversal del producto, donde se evidencia el filamento base.
- Análisis de Gases. La Tabla 1 muestra los resultados comparativos, con la notable reducción en el contenido de oxígeno.
- Medición de la Relación Resistividad a Temp  $297^{\circ}\text{K}$  / Resistividad a Temp  $4^{\circ}\text{K}$  (Helio líquido). Para esta relación se obtuvo un valor de 20, mientras que en el material de partida se midió un valor de 13. Normalmente, el valor de esta relación da una medida de la

pureza global del metal, ya que la resistividad residual aumenta con la concentración de impurezas y defectos.

- Medición del Rango de Temperaturas durante el cambio de fases. La Fig.4 muestra las mediciones de resistividad en función de la temperatura obtenidas durante la transformación de fases. Para el circonio puro, la transición alfa-beta debería darse a 863°C, con un rango de temperaturas nulo para la coexistencia de las dos fases. De las mediciones efectuadas, se ha obtenido un rango de coexistencia de las fases alfa y beta más estrecho en el circonio purificado (20°C) que en la esponja (80°C) y el crystal bar (40°C).
- Análisis Químico. Los resultados preliminares, que se presentan en la Tabla 2, fueron obtenidos por Análisis Espectrográfico (Div. Química Analítica CNEA) y Análisis por Activación Neutrónica (en el RA-6, CAB). Se indican los coeficientes de transporte calculados y los análisis de esponja y crystal bar suministrados por los correspondientes proveedores.

## V. ACCIONES FUTURAS

Las tareas a encarar en adelante apuntan a tres objetivos básicos:

- \* Incrementar la confiabilidad de la operación, asegurando la repetitividad de los resultados, y aumentar la capacidad de producción.
- \* Lograr una caracterización más completa del producto final, lo que permitiría producir patrones de circonio de calidad certificada.
- \* Implementar las etapas de refinación, tendientes a reducir el contenido final de impurezas, y obtener un producto apto para el estudio de propiedades y la determinación de diagramas de fase. Estas etapas incluirán las operaciones de Refinación Zonal y Electrotransporte.

La Refinación Zonal (4,5,6) consiste en crear una zona estrecha cercana al punto de fusión en una barra vertical, mediante calentamiento por inducción. Esta zona se mantiene entre las dos secciones sólidas por tensión superficial y se la desplaza a lo largo de la barra, para provocar una redistribución de solutos por segregación y evaporación.

En el Electrotransporte (7,8,9) se somete la barra del metal a un campo eléctrico continuo externo, llevándola a una temperatura cercana a la de fusión. En estas condiciones, y luego de lapsos que pueden superar las 2000 horas, se observa que los átomos de soluto migran con respecto a la matriz, lográndose que la zona central de la barra se purifique a expensas de una mayor concentración de impurezas en los extremos.

Estas operaciones de refinación deben llevarse a cabo en muy alto vacío a efectos de minimizar la contaminación gaseosa.

Estos dos métodos de refinación podrán ser utilizados alternativamente o en forma secuencial, según el esquema de la Fig.5.

## VI. CONCLUSIONES

a) Las numerosas corridas realizadas han demostrado la factibilidad del método, y los resultados preliminares de los análisis químicos revelan una reducción notable en el contenido de algunas impurezas, como en el caso de O, N, Fe, Mn, y en menor medida, Al y Cu.

b) Es necesario proseguir con las experiencias a fin de detectar.

controlar y optimizar los parámetros más sensibles del proceso.

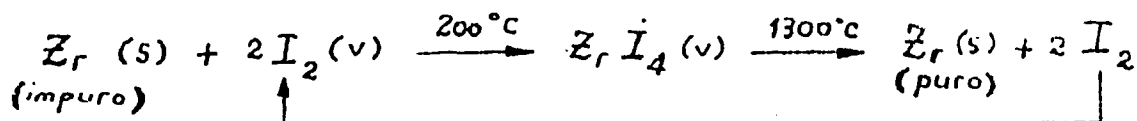
#### VII. REFERENCIAS

- (1) Paul Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome IX, 1963.
- (2) Miller G.L., Metallurgy of the Rarer Metals, Vol.2, 1957.
- (3) Lustman B. and Kerze F., The Metallurgy of Zirconium, 1955.
- (4) Smith R.L. and Rutherford J.L., Zone Purification of Reactive Metals, J. of Metals, April 1957.
- (5) Mills D. and Craig G.B., Redistribution of Oxygen and Iron during Zone Refining of Zirconium, Trans. of the Met. Soc. of AIME, 236, August 1966.
- (6) Langeron J.P., Purification du Zirconium par Fusion de Zone sous Ultra-vide Statique, Memoires Scientifiques Rev. Metallurg., LXI, No.9, 1964.
- (7) Verhoeven J.D., Electrotransport as a Means of Purifying Metals, J. of Metals, January 1966.
- (8) Zee R.H., Carpenter G.J.C., Schmidt F.A., Purification of Zirconium by Electrotransport Processing, Scripta Metallurgica, Vol.18, 1984.
- (9) Schmidt F.A., Carlson O.N., Swanson C.E., Electrotransport of Carbon, Nitrogen, and Oxygen in Zirconium, Metallurgical Transactions, Vol.1, May 1970.

#### • AGRADECIMIENTOS :

. A Alejandro Peruzzi, por las mediciones de resistividad y presentación de resultados en la zona de transformación de fases.

. A Hernán Peretti, por las determinaciones de la Relación de Resistividad Residual.



Reacciones involucradas en el proceso de purificación

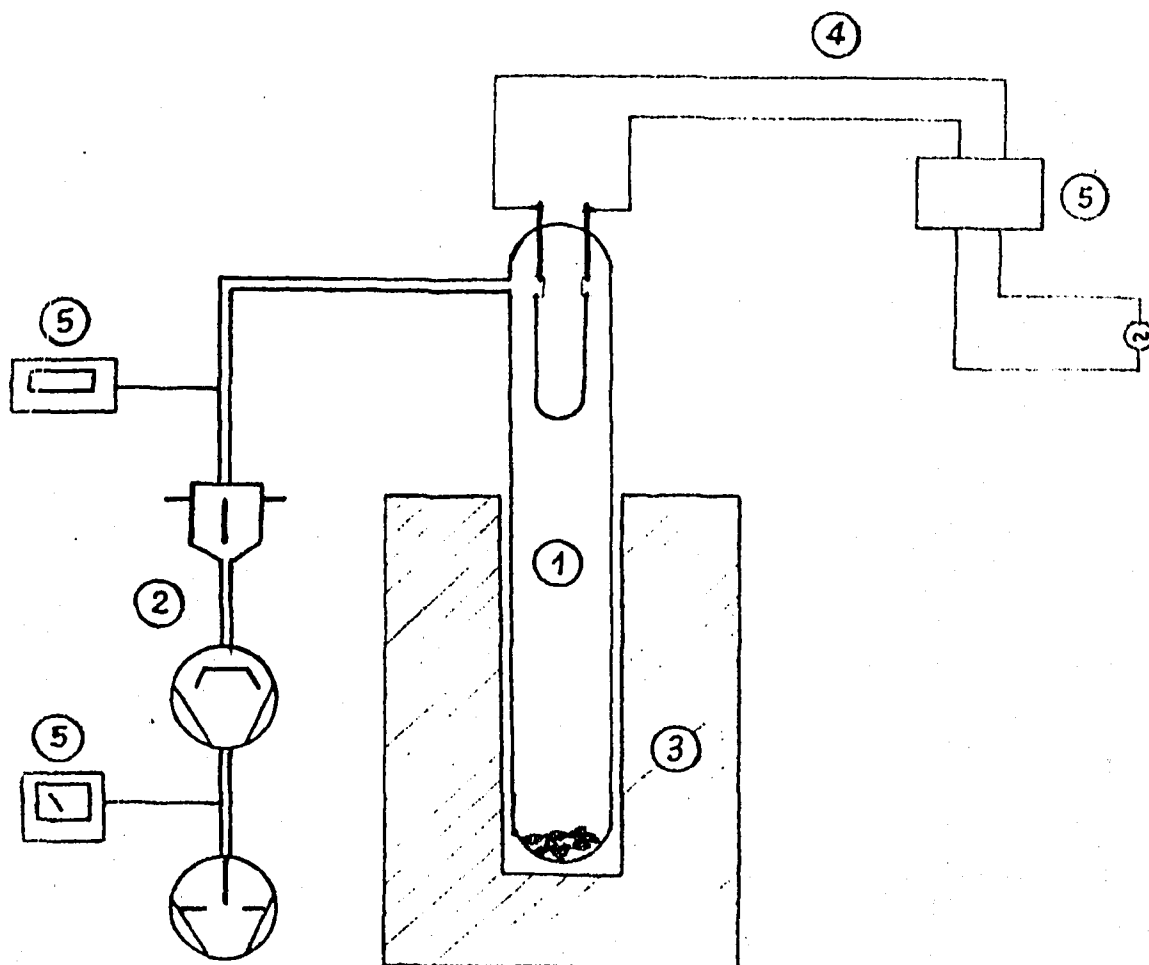


Figura 1 : Representación esquemática de la instalación de purificación

Ref:

- |   |                                       |   |                                     |
|---|---------------------------------------|---|-------------------------------------|
| ① | Amolla de Reacción                    | ② | Sistema de Alto Vacío               |
| ③ | Horno de Calefacción                  | ④ | Alimentación Eléctrica al Filamento |
| ⑤ | Instrumentos de Regulación y Medición |   |                                     |

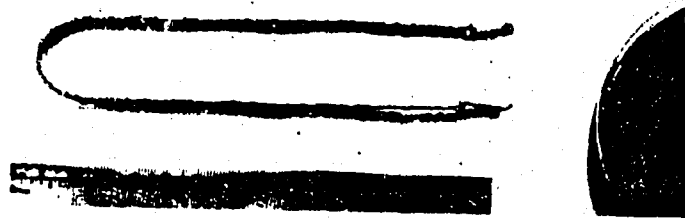


Fig. 2 : Fotografía del filamento base y el Zr "crecido".

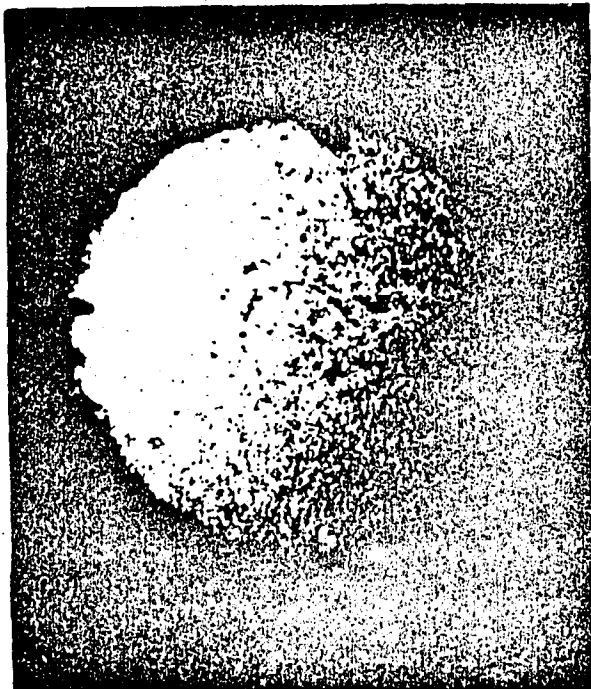


Fig. 3 : Fotografías de la sección transversal del Zr "crecido".

Fig. 4

Estimacion del ancho del campo bifasico a+b a partir de curvas R vs T. El criterio es:

\* En subida, Tab en  $dR/dT=0$

\* En bajada, Tba en  $dR/dT=0$

(dT/dt entre 1/2 y 1/3 C/min)

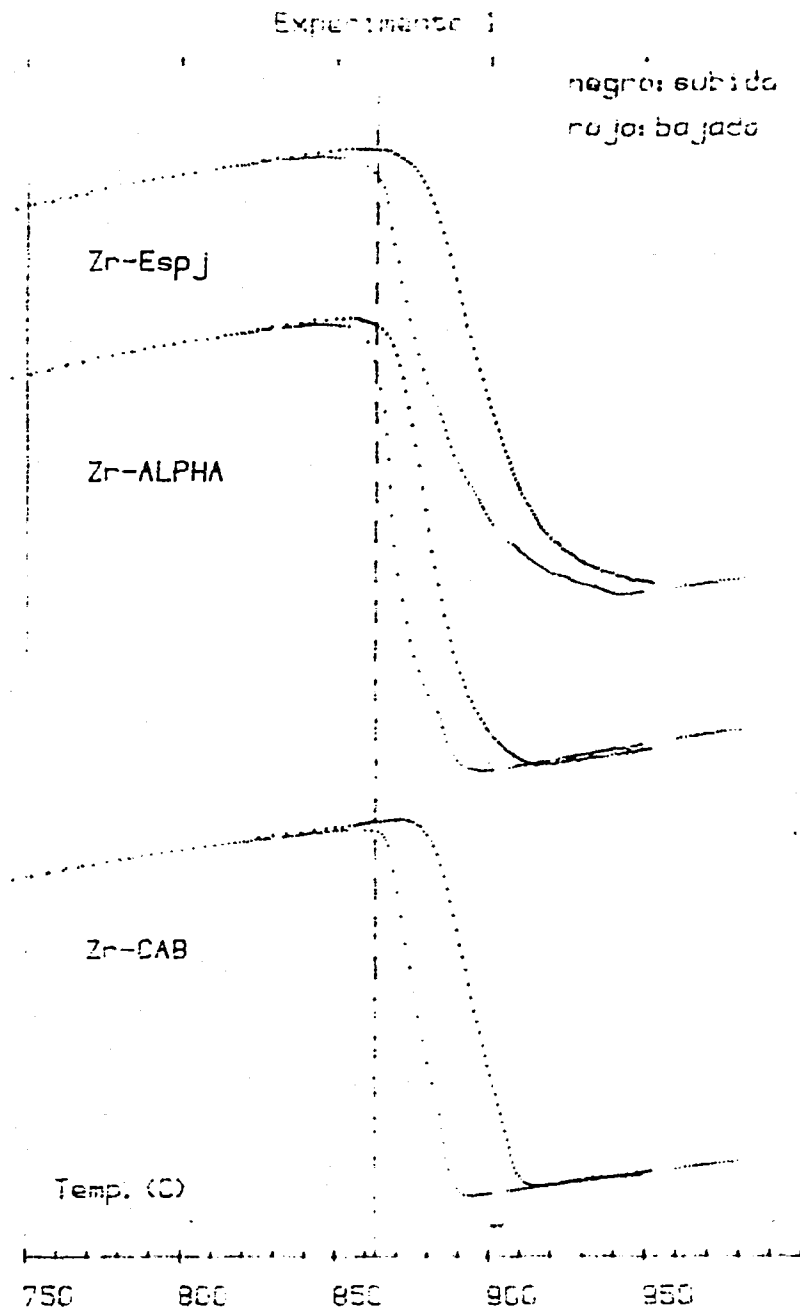
RESULTADOS

\* Tab : Tba ( $\pm 2C$ )

Exp.	ALPHA	C. A. B.	Espj.
1	858; 897	870; 895	855; 940
2	855; 897	874; 894	855; 941
3	860; 895	875; 890	871; 940

\* ANCHO = Tba - Tab (C)

Exp.	ALPHA	C. A. B.	Espj.
1	38 $\pm$ 2	23 $\pm$ 3	86 $\pm$ 3
2	40 $\pm$ 2	20 $\pm$ 2	76 $\pm$ 2
3	35 $\pm$ 3	15 $\pm$ 3	70 $\pm$ 3



*Tabla 1 : Análisis de Gases*

<i>Material</i>	<i>Concentración (ppm)</i>		
	<i>Oxígeno</i>	<i>Nitrógeno</i>	<i>Hidrógeno</i>
<i>Esponja de Zr</i>	620	30	~ 25
<i>Zr purificado CAB</i>	50	18	4
<i>Zr crystal bar USA</i>	50	~ 5	no det.

*Tabla 2 : Análisis Químico* *(en ppm)*

<i>Elemento</i>	<i>Zr Spja.</i>	<i>Zr CAB</i>	<i>Zr USA</i>	<i>C.T. calcul.</i>	<i>C.T. Ref (1)</i>
Al	50	21 (2)	< 35	0.4	0.64-0.73
Cr	< 50	< 20 (1)	< 50	-	0.02
Cu	< 20	< 5 (1)	< 25	-	-
Fe	200	< 20 (1)	90	< 0.1	0.23-0.32
Hf	62 (2)	50 (2)	83	0.8	1
Mn	7 (2)	0.4 (2)	< 25	0.06	-
Mo	-	< 50 (1)	< 10	-	-
Pb	-	< 50 (1)	< 25	-	-
Si	< 25	20-50 (1)	< 40	-	0.12
Ti	300 (2)	254 (2)	< 25	0.85	1
V	0.8 (2)	0.7 (2)	< 25	1	-

(1) Análisis Espectrográfico (2) Análisis por Activación



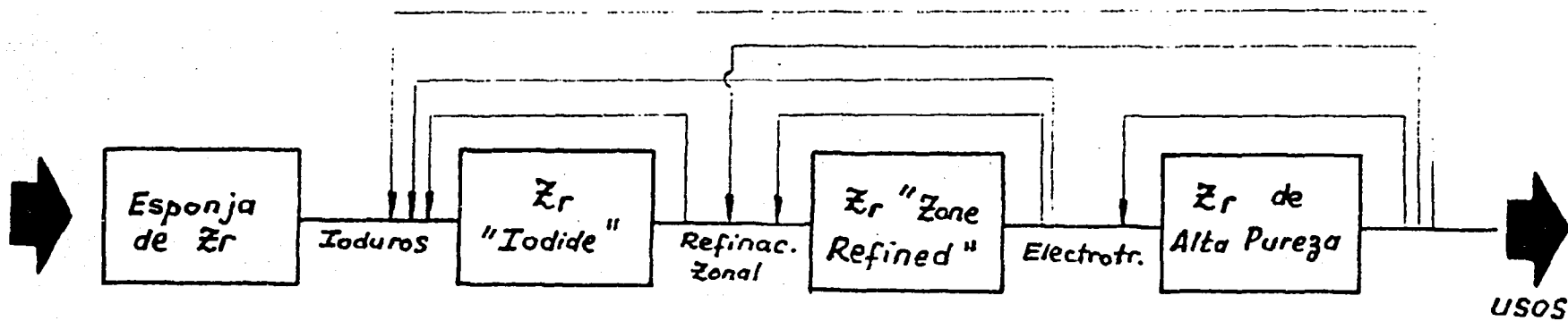


Fig 5 : Proceso de Purificación - Posibilidades de combinación de las distintas operaciones