

OBTENCIÓN DE MICROESFERAS DE UO₂ POR EL MÉTODO DE GELACIÓN INTERNA.

Mario Sterba y Alejandro Gomez Constenla .

Institución: Div. Materiales Nucleares.-Centro Atómico Bariloche-C.N.E.A.

I-INTRODUCCION:

I-1 Desarrollos originales sobre el método.

Una ruta intensamente investigada para la obtención de microesferas es la denominada "proceso sol-gel", consistente en preparar gotas de líquidos bajo condiciones adecuadas para luego permitirles asumir su natural forma esférica y solidificarlas mediante alguna reacción química, pudiendo obtenerse microesferas de óxido de uranio, torio, plutonio o mezclas binarias de estos elementos.

Algunos de los métodos desarrollados son: A) Procesos sol-gel con gelación externa o interna de las gotas del sol hidróxido metálico hidratado. (Ref,(1))

B) Hidrólisis con gelación interna de soluciones de U-VI y/o Pu-IV. (Ref,(2))

C) Precipitación sustentada por un gel. (Ref,(3))

I-2 Ventajas del proceso sol-gel y aplicaciones.

La ventaja más importante del método de gelación en forma de microesferas está en la posibilidad de obtener mezclas homogéneas, ya sean de dióxido de uranio o de uranio con cualquier otro metal pesado que puede ser plutonio o torio.

Las posibles utilidades de este método serían en la fabricación de pastillas de óxidos mixtos, facilitando por su tamaño el trabajo de prensado y manipuleo del material y evitando la formación de aerosoles altamente contaminantes en laboratorios y cajas de guantes.

Por otra parte las microesferas pueden ser utilizadas para la fabricación de combustibles vibrocompactados y combustibles dispersados.

I-3 Diferentes tipos de gelación para la obtención de microesferas.

Las microesferas de UO₂ se obtienen a partir de un sol de nitrato de uranilo (en forma de microgotas) que reacciona con amoníaco, dando diuranato de amonio.

Estas microgotas se forman haciendo pasar el sol de nitrato de uranilo por un capilar adosado a un vibrador electromagnético.

De acuerdo a la forma en que el amoníaco toma contacto con la microgota de nitrato de uranilo, la gelación será externa o interna.

En el caso de la gelación externa las microgotas de nitrato de uranilo se arrojan sobre un baño de amoníaco acuoso, en donde se sumergen. El amoníaco va penetrando desde el exterior hacia el centro de la microgota reaccionando a medida que difunde, obteniéndose finalmente microesferas sólidas de diuranato de amonio. (sobre este método se presentó un trabajo en la Reunión de AATN del 1985)

En el caso especial de gelación interna, al sol de nitrato de uranilo se le incorpora un agente gelificante, el que se encuentra distribuido uniformemente dentro de las microgotas.

Al caer éstas en un baño caliente se produce la descomposición de dicho agente originando amoníaco, que reacciona con el nitrato de uranilo de la microgota, obteniéndose microesferas sólidas de diuranato de amonio.

I-4 .Modificaciones introducidas al método ya existente.

En nuestro laboratorio se introdujeron modificaciones al método tradicional que tomamos como referencia.(4)

Utilizamos tricloroetileno para el baño de gelación ,el que permite precipitar el sol de uranio a menor temperatura y reducir el número de etapas de lavado con respecto al proceso anterior, donde el solvente del baño era aceite de siliconas. También se modificó la composición química del sol de uranio para hacerlo compatible con el nuevo baño de gelación.

Debido a la gran variedad de soluciones ácido deficiente que se pueden obtener ,se desarrolló un método de análisis de nitratos.

En este momento se están realizando precipitaciones en escalas de hasta 1 kg. de UO_2 . por precipitación.

II-DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DESARROLLADO:

II-1 .Obtención de la solución ácido deficiente de nitrato de uranio.

En un reactor con calefacción y agitación externa, se introduce una solución de ácido nítrico, la que se termostatiza a $60^{\circ}C$ y se le agrega lentamente U_3O_8 .

La solución obtenida tiene una concentración de uranio de 2,82 moles/litro o una densidad de 1,86 gr/lit.

La solución ácido deficiente obtenida puede conservarse varios meses en envases oscuros sin sufrir degradación.

II-2 .Preparación de sol de uranio.

La solución ácido deficiente se mezcla con urea sólida la que actúa como estabilizador del sol. Luego se termostatiza a $0^{\circ}C$ y se le agrega hexametilentetramina ,como agente gelificante.

Una vez obtenido el sol, debe ser utilizado en un tiempo no mayor de 3 hr. dado su poca estabilidad.

II-3 .Gelificación.

La figura 1 es un esquema del aparato utilizado.

El sol de uranio pasa a través de un dispersor, que consiste en ocho capilares que van formando las microgotas. Estas caen por la columna llena de tricloroetileno a $60^{\circ}C$, solvente que es inmiscible con el sol de uranio, permitiendo preservar la forma esférica de las microgotas.

Al calentarse éstas, se produce la gelación debido a la descomposición de la hexametilentetramina que libera amoníaco, el que reacciona con el ion uranio y produce diuranato de amonio, obteniéndose al final del recorrido de la columna de gelación microesferas sólidas.

Estas se envejecen dejándolas una hora a $60^{\circ}C$ con tricloroetileno para asegurar que la reacción se complete, luego se filtran y se secan a $50^{\circ}C$ durante media hora para eliminar la capa de tricloroetileno adherida a su superficie. Posteriormente se lavan con una solución de amoníaco para eliminar el nitrato de amonio producido en la reacción, la urea y el hexametilentetramina que no reaccionaron. El lavado se efectúa en un canasto rejillado de polipropileno con circulación de amoníaco cada media hora hasta lograr una conductividad

igual a la que tenía inicialmente el amoníaco .Este proceso insume aproximadamente 5 ciclos de lavado.

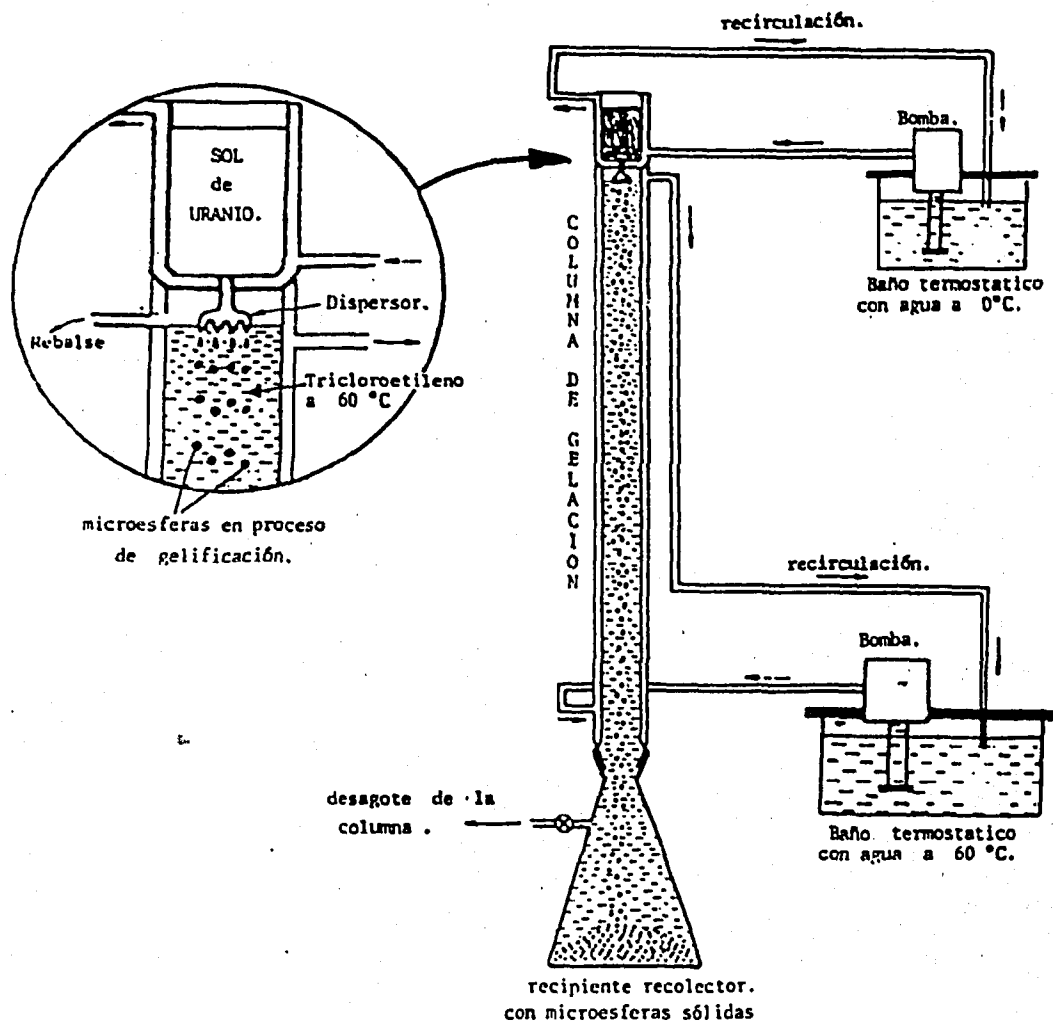


figura 1.

II-4 .Calcinación y sinterizado.

Las microesferas se calcinan en atmósfera de aire con una rampa de 100 °C/hr hasta 650 °C. En los análisis termogravimétricos realizados se observó que a 400 °C se estabiliza el peso por la eliminación de los orgánicos utilizados hasta 590 °C, donde se observa una disminución en el peso correspondiente a la transformación de UO₃ a U₃O₈ estabilizándose nuevamente a los 610 °C.

Las microesferas calcinadas se colocan en navetas de alúmina dentro de un horno de atmósfera controlada, con gas noxal (10% hidrogeno y 90% argón), y se sinterizan a 1750 °C.

Las microesferas obtenidas de la sinterización, sufren una contracción que es en volumen tres y media veces menor que el adquirido en el momento de la precipitación.

Los análisis indican la obtención de microesferas de UO_2 estequiométrico con densidades de $10,78 \text{ gr/cm}^3$ (98,26 % de la densidad teórica). El tamaño de cristalita promedio es de 6,6 μ .

Los tamaños de microesferas obtenidos resultan uniformes entre sí, pudiéndose variar los mismos entre 0,3 mm y 1.7 mm. de diámetro.

Las siguientes fotografías pertenecen a microesferas de UO_2 sintetizadas a 1750°C .

- a) Conjunto de microesferas donde se observa la uniformidad del tamaño.
- b) Ampliación de una microesfera, resaltando la superficie y su esfericidad.
- c) y d) Microesferas incluidas en acrílico y luego pulidas hasta su mitad con técnicas metalográficas en donde podemos observar:
 - foto c: Escasa porosidad.
 - foto d: La conformación de cristalitas (resaltada por un ataque químico).

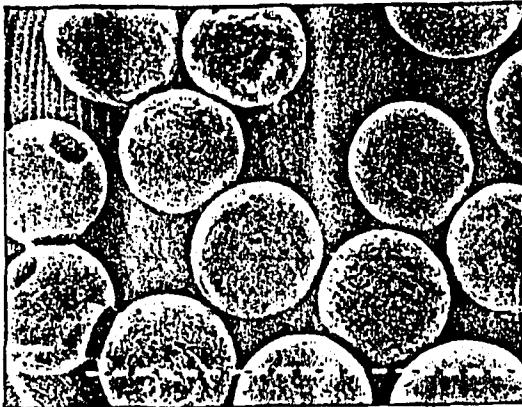


foto a.



foto b.

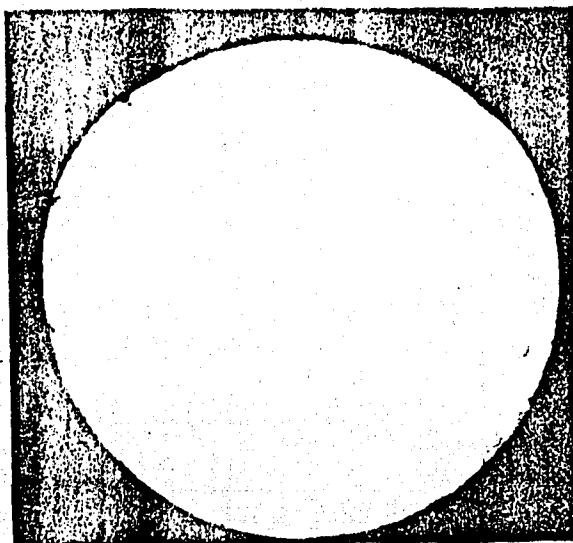


foto c.

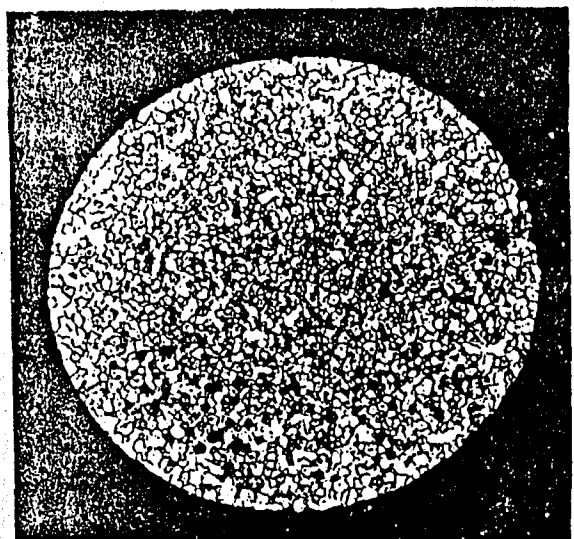


foto d.

III- AGRADECIMIENTO

Al personal profesional y técnico de los laboratorios de la Div. Materiales Nucleares del Centro Atómico Bariloche y en especial al Dr. Miguel Audero por su ayuda durante la confección del presente trabajo.

IV- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1). K.BISCHOFF et al. "Sol-Gel Processes for Carbide Preparation", "Sol-Gel Processes for Fuel Fabrication" .Publicado en I.A.E.A Vienna may 1973.
- (2). O.J.WICK "Plutonium Handbook a Guide to the Technology", vol II pag. 621-641.
- (3). R.G.WYMER "Sol-Gel Processes at Oak Ridge National Laboratory: Development, Demonstration and Irradiation Tests" ,"Sol-Gel Processes for Fuel Fabrication".Publicado en I.A.E.A. Viena may 1973.
- (4). INFORME INTERNO 08/78 C.N.E.A "Aplicación del método de gelación interna "Sol-Gel" a la fabricación de microesferas de (U,Pu)O₂. División Tecnología del Plutonio. 1978.