



MX9800054

**DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE URANIO EN VAINAS
DE COMBUSTIBLE DE REACTORES NUCLEARES.**

**AUTOR: E. ACOSTA LEON
A.M. BENAVIDES M.
L. SANCHEZ P.**

INSTITUCION: I.N.I.N.

OBJETIVO:

Cuantificar el contenido de uranio que como impureza se puede encontrar en aleaciones de zirconio y zircaloy, utilizadas para construir las vainas que contienen el combustible de los reactores de Centrales Nucleares. La determinación por fluorimetría se emplea como medida de control de calidad, ya que la resistencia a la corrosión, disminuye con el incremento del contenido de uranio en la aleación.

INTRODUCCIÓN:

El desarrollo de la Energía Nuclear, así como la fabricación de zircaloy, utilizable como material de envainado para reactores nucleares, ha dado por resultado un cambio completo en el uso del zirconio. Se ha establecido que sus propiedades, lo hacen adecuado para utilizarse en reactores térmicos, ya que tiene una sección eficaz extremadamente baja de absorción de neutrones, combinada con una excepcional resistencia a la corrosión bajo ciertas condiciones, y alta resistencia a las moderadamente elevadas temperaturas alcanzadas en los núcleos de los reactores térmicos. Las aleaciones de zirconio en estas condiciones, deben cumplir rigurosas especificaciones en cuanto al contenido de impurezas, entre las que se encuentra el uranio.

Desde 1949 esta aleación fue seleccionada como material estructural de los reactores térmicos en los submarinos nucleares de la armada de los Estados Unidos, gran parte de la producción es requerida para desarrollar proyectos de reactores de la marina estadounidense.

ZIRCALOY:

Los zircaloys son aleaciones de base zirconio conteniendo pequeñas cantidades de Sn, Fe, Cr y Ni que les proporcionan efectos benéficos, incrementando su resistencia a la corrosión.

COMPOSICION NOMINAL DE LOS DIVERSOS TIPOS ZIRCALOY.

zircaloy 1 : 2.5 % Sn
 zircaloy 2 : 1.5 % Sn, 0.12 % Fe, 0.1 % Cr, 0.05 % Ni
 zircaloy 3 : 0.25 % Sn, 0.25 % Fe
 zircaloy 4 : 1.5 % Sn, 0.12 % Fe, 0.1 % Cr

METODOLOGÍA:

EL método fluorimétrico, también es aplicable en la determinación de uranio como impureza, en aleaciones de zirconio y zircaloy destinado para otros usos. El uranio flouresce cuando se expone a la luz ultravioleta y esta fluorecencia se intensifica por fusión del uranio con agentes fundentes como los CO₃ o F.

Se utilizó un fluorímetro Galvanek-Morrison, Mark V con 2 lámparas fluorescentes de luz ultravioleta de 4 W cada una.

MATERIAL DE REFERENCIA:

Las gráficas de calibración se realizaron con material de referencia certificado del N.B.S. (Zircaloy 4, No. 360b), al cual se le adicionaron diferentes concentraciones de uranio a partir de un patrón del N.B.S. (U₃O₈, No. 950b).

Los datos obtenidos para trazar las gráficas fueron los siguientes:

Gráfica de 0 - 5 ug U ₃ O ₈			Gráfica de 0 - 20 ug U ₃ O ₈		
ug	Lec	Lec - Bco.	ug	Lec	Lec - Bco.
0.0	0.30	0.0	0.0	0.32	0.0
0.25	0.32	0.02	0.5	0.36	0.04
0.50	0.34	0.04	1.0	0.40	0.08
1.0	0.36	0.06	2.5	0.56	0.24
3.0	0.54	0.24	5.0	0.80	0.58
5.0	0.72	0.42	15.0	2.0	1.68
			20.0	2.6	2.28

PROCEDIMIENTO:

Se pesaron 10 porciones de zircaloy de 1 g, conteniendo 2 mg U₃O₈/kg, previamente lavadas con HCl 3M. Fueron disueltas en vasos de teflón con 10 ml de HNO₃ al 30 % (v/v), y agregando de 1 a 2 ml de HF conc. por goteo. Se calentaron en baño maría (90 - 100 °C) hasta disolución total, ya frías se pasaron a embudos de separación conteniendo 10 ml de HNO₃ al 30 %. A cada embudo se le adicionaron 20 g de Al(NO₃)₃, agitando hasta disolución total, posteriormente se adicionaron 10 ml de (C₂H₅)₂O para extraer selectivamente al uranio, agitando por 5 min. en agitador mecánico. Una vez separadas las fases, se drenó y se descarto la fase acuosa.

La capa de éter se transfirió a vasos de precipitados conteniendo 5 ml de agua dest. Los embudos fueron lavados con una pequeña cantidad de éter, esta fracción se adicionó al vaso respectivo, los vasos fueron suavemente calentados hasta la evaporación total del éter y las fases acuosas se trasladaron a matraces volumétricos de 10 ml, aforando con HNO₃ al 5 %.

Se tomaron alícuotas de 0.2 ml de cada uno de los matraces y se colocaron en crisoles de oro de 24 k, calentando suavemente cada crisol hasta la evaporación de la alícuota. Se adicionaron 2 g de mezcla fundente a cada crisol y se realizó la fusión a una temperatura de 600 °C para formar la pastilla, eliminando con movimiento rotatorio del crisol las burbujas de aire formadas al hacer la fusión. Ya frías las pastillas se llevaron al fluorímetro para proceder a su lectura.

RESULTADOS:

Se analizó una serie de 10 muestras de zircaloy 4 con un contenido de 2 ug de uranio, las lecturas obtenidas se corrigieron restando el valor del blanco del valor obtenido en estandares y muestras. La obtención de los mg/kg de U₃O₈, se efectúa aplicando la siguiente formula:

$$\text{mg U}_3\text{O}_8/\text{kg} = \frac{F A}{B}$$

Donde:
 F = factor de dilución.
 A = ug U₃O₈ en 0.2 ml de alicuota.
 B = peso de la muestra en g

Las gráficas fueron trazadas, utilizando el método de mínimos cuadrados para el ajuste correspondiente, y los valores obtenidos en las 10 determinaciones fueron tratados de la misma forma, los datos obtenidos son los siguientes:

No.	Lec x escala	Lec - Bco	ug U ₃ O ₈
Bco	32 x .01	-----	0.0
1	52 x .01	0.20	1.92
2	52 x .01	0.20	1.92
3	47 x .01	0.15	1.44
4	54 x .01	0.22	2.08
5	58 x .01	0.26	2.40
6	56 x .01	0.24	2.24
7	61 x .01	0.29	2.72
8	50 x .01	0.18	1.76
9	50 x .01	0.18	1.76
10	50 x .01	0.18	1.76

Una vez efectuado el análisis estadístico, éste nos da los siguientes resultados:

$$\begin{aligned}n &= 10 \text{ muestras} \\x &= 2 \\GL &= 9 \\s &= 0.37 \\s^2 &= 0.137\end{aligned}$$

$$D.S.R = \frac{s}{x} \cdot 100 = 18.5$$

DISCUSIÓN:

El zircaloy utilizado para la construcción de vainas de combustible nuclear no debe tener uranio, pero en caso de que lo contenga como impureza, la especificación permite un máximo de 3.5 mg/kg, ello es debido a que este tipo de impurezas, pueden actuar como probables puntos de corrosión y ocasionar fragilización del zircaloy, incrementando el riesgo de fractura de las vainas.

Se observa la necesidad de realizar la separación previa de los componentes de la aleación, principalmente el zirconio para evitar interferencias de matriz en la determinación fluorimétrica del uranio

CONCLUSIONES:

Es un método muy sensible, confiable, rápido y con una alta reproducibilidad y repetibilidad, con un bajo límite de detección (0.25 mg/kg), el cual se puede aumentar si se incrementa el peso original de la muestra, aunque esto podría ocasionar problemas de interferencia al hacer la extracción selectiva del uranio.

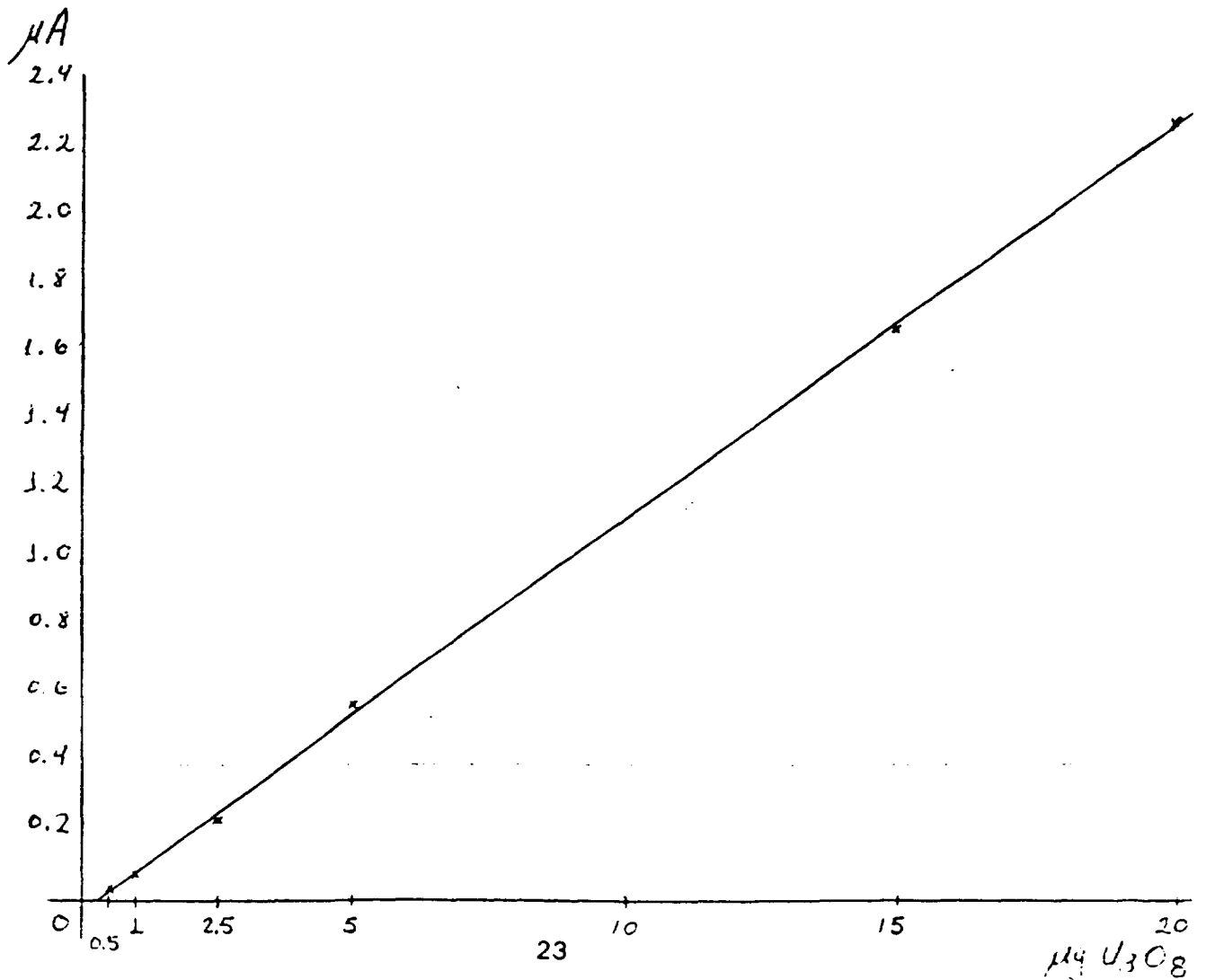
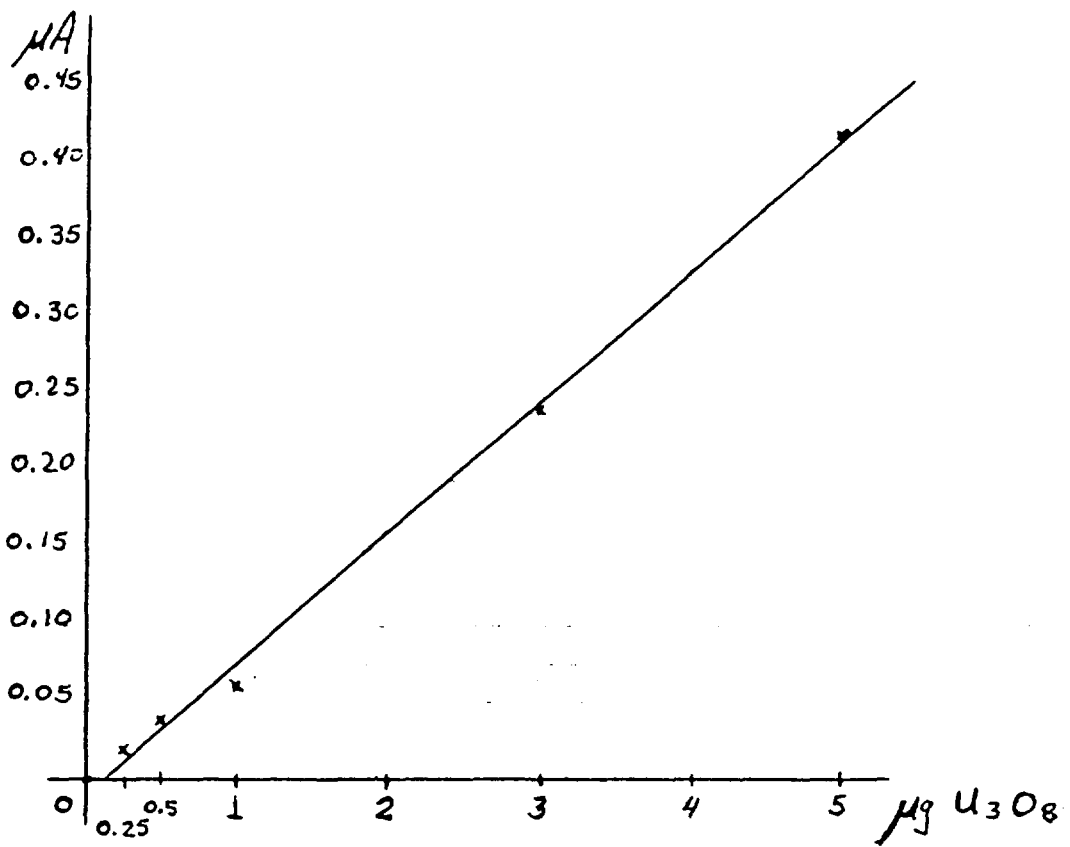
MAXIMOS CONTENIDOS DE IMPUREZAS

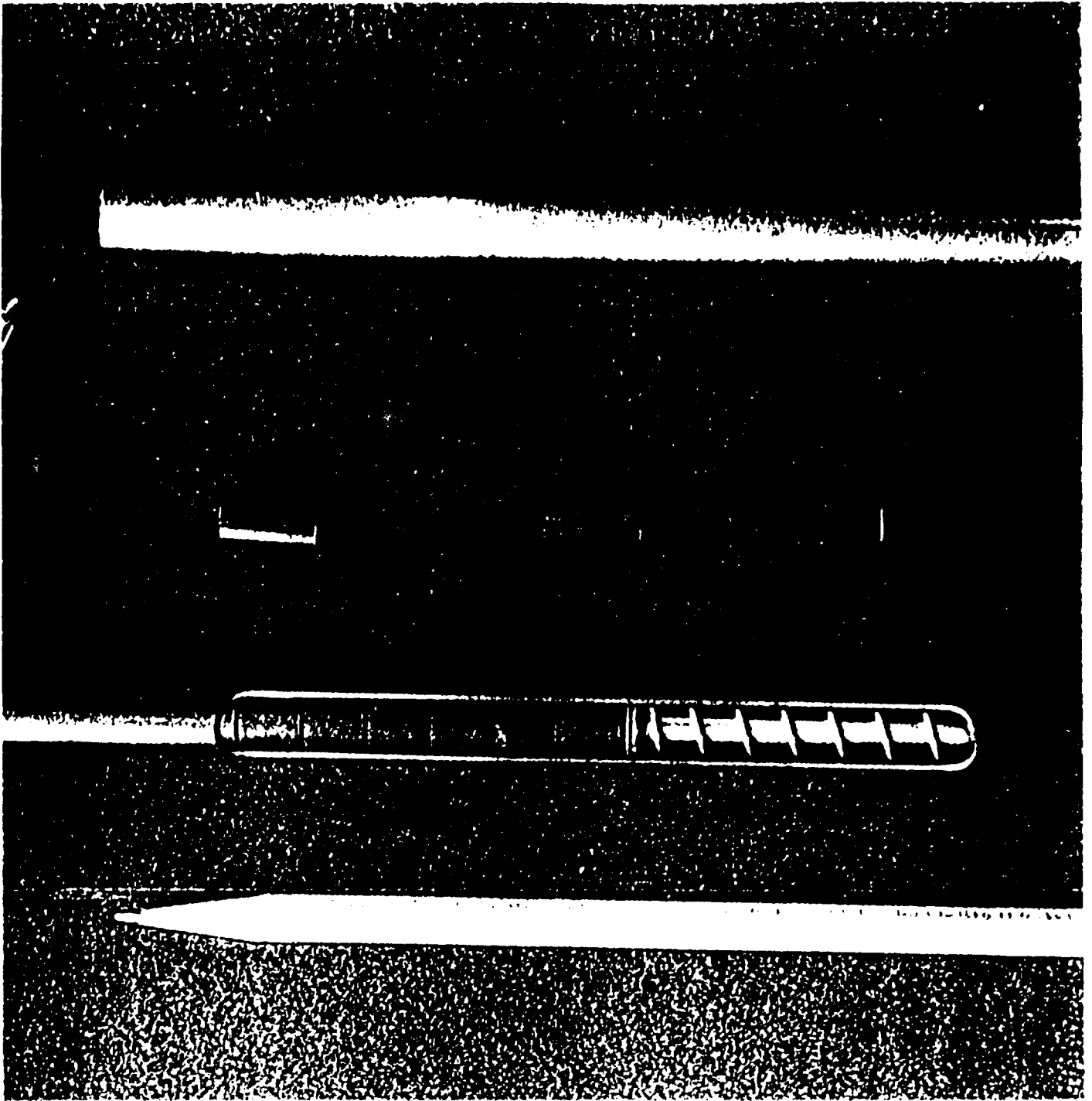
EN ZIRCALOY (PPM).

Al - 76.0	Hf - 100.0	P - 26.0
B - 0.6	Li - 0.6	Pb - 130.0
C - 270.0	Mg - 20.0	Si - 120.0
Ca - 20.0	Mn - 60.0	Tl - 60.0
Cd - 0.6	Mo - 60.0	U - 3.5
Cl - 20.0	N - 70.0	V - 60.0
Co - 20.0	Na - 20.0	W - 100.0
Cu - 60.0	Ni - 70.0	Zn - 30.0
H - 25.0		

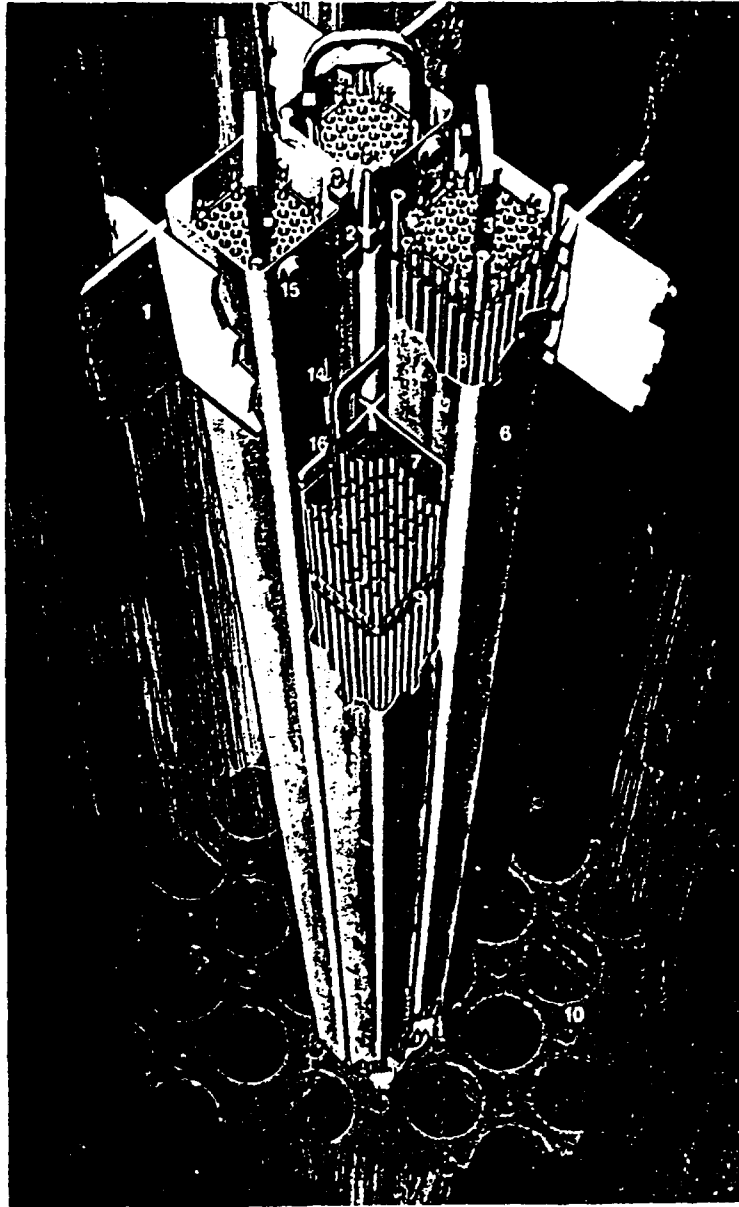
BIBLIOGRAFIA:

1. Correia R.J., De D'Alessio Ana W. y Zucal R. Determinación espectrofotométrica de vestigios de uranio en zircaloy 4. INIS-mf-10014.
2. Rodden Clement J. Analysis of Essencial Nuclear Reactor Materials. New Brunswick Laboratory 1964: 427, 428.
3. Stokes G., Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142: 517 (1852).
4. Becquerel E., Ann. Chim. Phys. 55: 86 (1859).
5. Nichols E. L. and Slattery M.K., Journal Opt. Soc. Am, 12: 449 (1926).
6. Hernegger F. and Karlik B., Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Nature. Kl. Abt.IIa, 144: 217 (1935).
7. Jacobs S., British Report CRL-AE-54, April 1950.
8. Gessner G. Hawley, Dicc. de Química y Productos químicos. Ed. Omega 1985: 904.

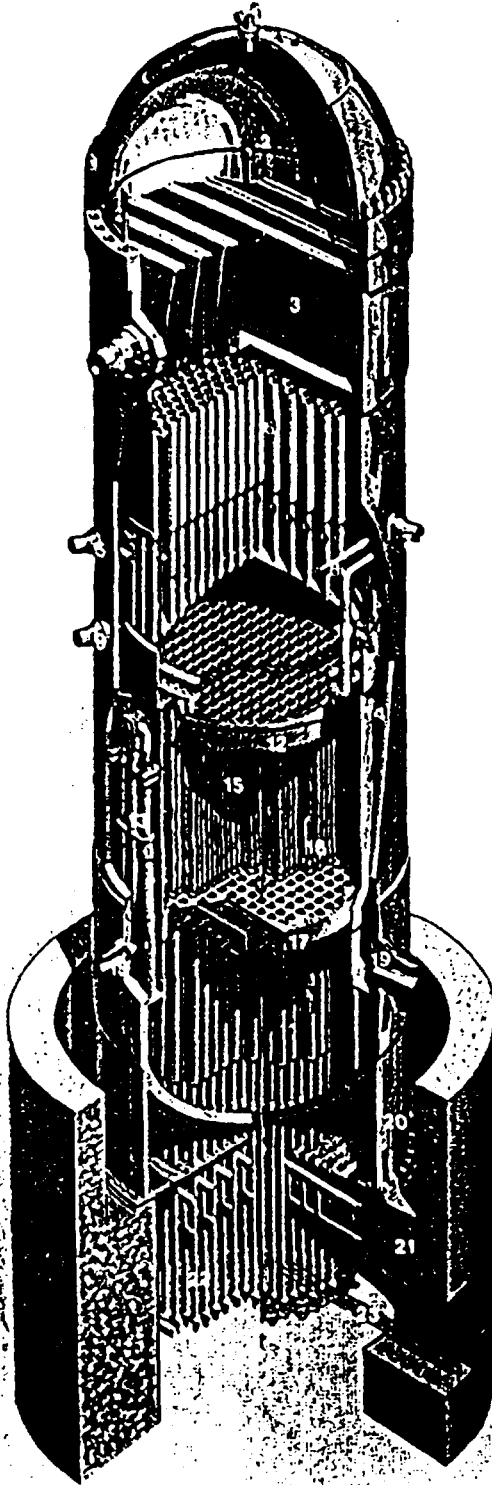




- 1.- Reja superior del núcleo
- 2.- Sujetador del canal
- 3.- Placa superior de amarre del ensamble
- 4.- Resorte de expansión
- 5.- Tuercas de mariposa
- 6.- Canal
- 7.- Barra de control
- 8.- Barra de combustible
- 9.- Espaciador de las barras de combustible
- 10.- Placa del soporte del núcleo
- 11.- Placa inferior de amarre del ensamble
- 12.- Placa de soporte del ensamble
- 13.- Pastillas de UO_2
- 14.- Tapón superior de la barra de combustible soldado hermeticamente
- 15.- Ensamblajes de combustible
- 16.- Resorte interno para sujeción de las pastillas



VASIJA DEL REACTOR DE AGUA HIRVIENTE (BWR)



- 1.- Rociador y ventila de la tapa de la vasija.
- 2.- Orejas de levantamiento del secador de vapor
- 3.- Ensamble del secador de vapor
- 4.- Salida de vapor a la turbina.
- 5.- Entrada de agua para aspersión del núcleo a alta presión
- 6.- Ensamble del separador de vapor
- 7.- Entrada de agua de alimentación del condensador
- 8.- Esprea de agua de alimentación del condensador
- 9.- Entrada de inyección de agua de enfriamiento a baja presión
- 10.- Tubería de aspersión del núcleo
- 11.- Esprea de aspersión del núcleo
- 12.- Reja superior del núcleo
- 13.- Ensamble de las bombas de tobera
- 14.- Coraza del núcleo
- 15.- Ensamble de combustible
- 16.- Barra de control
- 17.- Placa de soporte del núcleo
- 18.- Entrada del agua de recirculación a la bomba de tobera
- 19.- Salida del agua de recirculación
- 20.- Soporte de la vasija
- 21.- Muro de blindaje
- 22.- Mecanismos impulsores de las barras de control
- 23.- Tuberías hidráulicas de las barras de control
- 24.- Canales para instrumentación