

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

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES.
DEPARTAMENTO DE ANALISIS QUIMICOS.
Acosta L.C.E., Benavides M.A.M.,
Sánchez P.L.A. y Nava S. G.F.



MX0100309

1. OBJETIVO:

Cuantificar el contenido de uranio que como impureza se puede encontrar en aleaciones de zirconio y zircaloy. La determinación sirve como medida de Control de Calidad, debido a que el incremento del contenido de uranio en la aleación, disminuye la resistencia a la corrosión.

2. INTRODUCCIÓN:

En los primeros diseños de las vainas contenedoras de combustible nuclear, las pastillas de UO_2 estaban encamisadas en un robusto diseño de tubos de acero inoxidable, el cual era adecuado para utilizarse indistintamente en reactores enfriados por agua y en reactores BWR. La gran desventaja que presentaba el acero, era su gran capacidad de absorción, ya que absorbía parte de los neutrones necesarios para mantener la reacción en cadena. Esto requería de átomos adicionales de U^{235} en el combustible para compensar la baja de reactividad por el efecto de envenenamiento (poison effect). Debido al alto costo del U^{235} , se buscaron materiales de encamisado adecuados y con bajo poder de absorción, aunque ninguno de estos materiales se encontró apropiado para Reactores de alta temperatura enfriados con gas.

El desarrollo de la Energía Nuclear, ha propiciado la creación de aleaciones de zirconio, como las llamadas "ZIRCALOY", utilizadas para la construcción de vainas, que contienen en su interior el combustible de los reactores de Centrales Nucleares, propiciando con esto una importante disminución de los costos en la industria de los reactores que utilizan agua. El alto costo de las aleaciones de zirconio, fueron compensadas por la reducción significativa de los requerimientos de uranio, pero el uso de estas aleaciones introdujo potencialmente una falla estructural en las vainas de combustible, conocida como "hidruración", lo cual no ocurre con el encamisado de acero, esta situación implicó el uso de pastillas de UO_2 con un muy bajo contenido de humedad, lo cual se solucionó al emplear pastillas de alta densidad.

3. PROPIEDADES:

Las propiedades de las aleaciones de Zirconio, las hacen adecuadas para utilizarse en reactores térmicos, debido a:

- Sección eficaz extremadamente baja de absorción de neutrones.
- Excepcional resistencia a la corrosión.
- Alta resistencia a las moderadamente elevadas temperaturas alcanzadas en los núcleos de los reactores térmicos.

En 1949 ésta 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.

3. ZIRCALOY:

Son aleaciones de base zirconio conteniendo pequeñas cantidades de Sn, Fe, Cr y Ni que les incrementan su resistencia a la corrosión.

4. 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

5. ESPECIFICACIONES.

Las aleaciones de zirconio deben cumplir rigurosas especificaciones en cuanto al contenido de impurezas, entre las que se encuentra el 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	Zn - 30.0	H - 25.0

6. METODOLOGÍA:

EL método fluorimétrico, es aplicable en la determinación de uranio como impureza, en aleaciones de zirconio y zircaloy destinado para otros usos.

7. PRINCIPIO.

El uranio flourece cuando se expone a la luz ultravioleta y esta fluorescencia se intensifica por fusión del uranio con agentes fundentes como los CO_3^{-2} o F.

8. EQUIPO.

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

9. MATERIAL DE REFERENCIA:

- Zircaloy 4, No. 360b, Material certificado del N.B.S.
- Patrón de U_3O_8 , No. 950b del N.B.S.

10. GRAFICAS DE CALIBRACION.

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

Las gráficas fueron trazadas, utilizando el método de mínimos cuadrados para el ajuste correspondiente.

11. 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 destilada. 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.

12. 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 estándares y muestras.

La obtención de los mg/kg de U_3O_8 , se efectúa aplicando la siguiente formula:

$$\text{mg } U_3O_8/\text{kg} = \frac{F A}{B}$$

Donde:

F = factor de dilución.

A = ug U_3O_8 en 0.2 ml de alícuota.

B = peso de la muestra en g

13. ANALISIS ESTADISTICO.

Los valores obtenidos en 10 determinaciones fueron tratados de la misma forma, los datos obtenidos son los siguientes:

No.	Lec x escala	Lec - Bco	ug U_3O_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 proporciona los siguientes resultados:

n = 10 muestras

x = 2

GL = 9

s = 0.37

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

s² = 0.137

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.

BIBLIOGRAFIA:

1. G. Bale M., 1993. ASTM Standards in the Nuclear Industry. ASTM Standardization News, January: 48-51.
2. Correia R.J., De D'Alessio Ana W. y Zucal R. Determinación espectrofotométrica de vestigios de uranio en zircaloy 4. INIS-mf-10014.
3. Rodden Clement J. Analysis of Essencial Nuclear Reactor Materials. New Brunswick Laboratory 1964: 427, 428.
4. Stokes G., Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142: 517 (1852).
5. Becquerel E., Ann. Chim. Phys. 55: 86 (1859).
6. Nichols E. L. and Slattery M.K., Journal Opt. Soc. Am, 12: 449 (1926).
7. Hernegger F. and Karlik B., Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Nature. Kl. Abt. IIa, 144: 217 (1935).
8. Jacobs S., British Report CRL-AE-54, April 1950.
9. Gessner G. Hawley, Diccionario de Química y Productos químicos. Ed. Omega 1985: 904.