

## PROCESO VITROCERUS PARA EL PROCESAMIENTO DE COMBUSTIBLES IRRADIADOS DE REACTORES DE INVESTIGACIÓN

**P.A Arboleda<sup>(1,2)</sup>, D.S Rodríguez<sup>(1)</sup>, M.O Prado<sup>(1)</sup>**

**(1) Laboratorio Materiales Nucleares, Centro Atómico Bariloche (CNEA)**

**(2) Instituto Balseiro (UN Cuyo). Bariloche RN Argentina.**

**arboledp@ib.cnea.gov.ar**

*La problemática de disposición final de combustibles tipo MTR irradiados en reactores de investigación lleva a la búsqueda de soluciones viables que garanticen un destino seguro de los mismos. En la división de Materiales Nucleares del Centro Atómico Bariloche se ha venido desarrollando un método para la inmovilización de elementos combustibles irradiados provenientes de reactores de investigación, con el objetivo de reducir la posibilidad de migración o de dispersión de radionucleidos durante la manipulación, el almacenamiento y la disposición final. Partiendo de elementos combustibles simulados de reactores de investigación (MTR Material Test Reactor) se postula la creación de una matriz cerámica con estos combustibles irradiados de siliciuro de uranio ( $U_3Si_2$ ) – enriquecido al 10 % luego de ser retirados del reactor y una adición de  $U_3O_8$  utilizado para la disolución isotópica 11:1, con agregados de vidrio borosilicato VG98 en baja proporción que favorece la sinterización: proceso vitrocerus (Ceramización de Elementos Radioactivos en Uranio Sinterizado con adición de vidrios) sometidos a tratamientos térmicos a  $1200^\circ C$  y así obtener bloques vitrocerámicos. El método involucra procesos físicos sencillos llevados a cabo en una celda caliente que no considera el reprocesamiento del combustible ni la extracción de los materiales reutilizables, este proceso también permite trabajar con volúmenes considerablemente menores que los que se utilizarían en una vitrificación convencional. La dilución isotópica con uranio natural tiene el fin de evitar la proliferación de material físil y reducir la criticidad de los mismos. Esto daría la idoneidad del producto resultante de ser almacenado interinamente en seco o algún otro modo propuesto.*

*La adición de pequeñas cantidades de vg98 en porcentajes en peso máximo de 10% favorece visiblemente la solidez del material resultante que fue evaluado sometiendo las muestras a ensayos de lixiviación en agua destilada, con resultados satisfactorios sobre las propiedades de lixiviación en relación a los compuestos sin adición de vidrio. En cuanto a pruebas de resistencia mecánica se realizó el Brazilian test utilizado para la determinación de esfuerzos tensiles y ensayos de microdureza Vickers con los cuales pudo registrarse una pobre resistencia a tensiones de tracción y compresión y penetración para las muestras sin adición de vidrio respecto a aquellas que si lo contenían.*

*Análisis de microestructura y cinética de sinterización también corroboran que el vidrio contribuye a la sinterización parcial del compuesto a temperaturas reducidas, gracias a su composición en parte equivalente a la del combustible y su baja viscosidad a la temperatura de trabajo lo cual permite que una cantidad suficiente de fase líquida llene los espacios ocupados por los poros entre los granos sólidos de residuo.*

**Tópico 4: Materiales Cerámicos**

**Palabras Clave:** combustible irradiado, inmovilización, sinterización

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los combustibles agotados de reactores de investigación (MTR) presentan características relevantes que los diferencia de otros combustibles irradiados como los de los reactores de potencia, debido a su alto

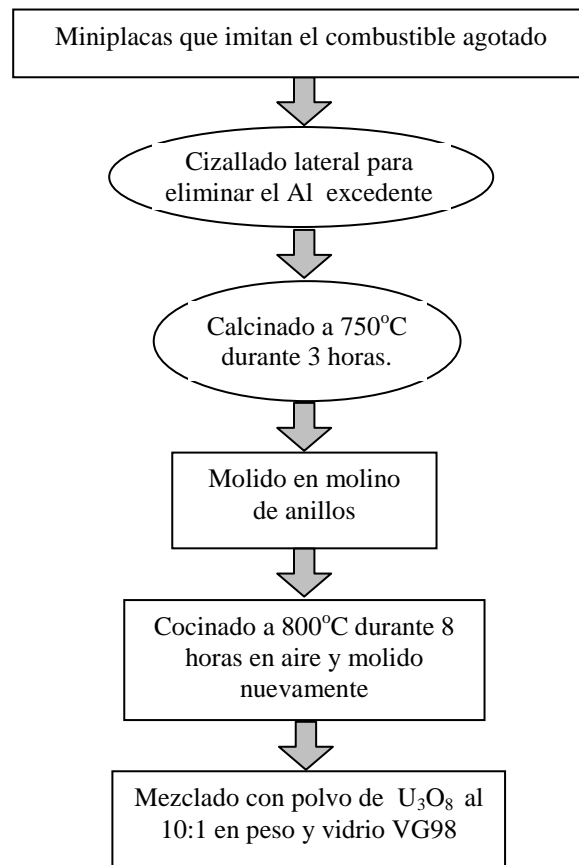
enriquecimiento al ser extraídos del reactor, estructura de baja manipulabilidad y presencia de grandes cantidades de aluminio suponen un inconveniente al considerar su disposición final [1]. En la División de Materiales Nucleares del Centro Atómico Bariloche se ha desarrollado una propuesta para el procesamiento de estos elementos denominada proceso VITROCERUS y consiste básicamente en una serie de procedimientos físicos sencillos (cizallado, calcinación, molienda y sinterizado) con el objetivo de obtener un bloques cerámicos de bajo enriquecimiento con una resistencia considerable a posibles agentes externos a los cuales se verán sometidos en un repositorio geológico profundo u otro posible tipo de almacenamiento. Para este fin deben evaluarse fundamentalmente la resistencia a la lixiviación, la resistencia mecánica a la tensión, así como la dureza del material a emplazar, sin contemplar el reprocesamiento de los elementos

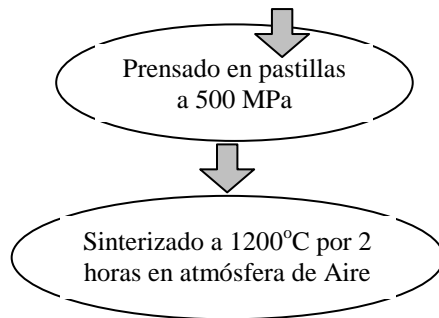
El material resultante es una mezcla del combustible irradiado diluido con uranio natural y contiene una pequeña proporción de vidrio que mejora de manera sustancial el sinterizado y por ende la conformabilidad y manipulación. Es importante destacar que el proceso difiere radicalmente de una vitrificación convencional, ya que en esta última los volúmenes de vidrio utilizados son considerablemente superiores. Por otro lado en VITROCERUS el material continúa siendo un cerámico básicamente de uranio sinterizado, la dilución isotópica con uranio natural tiene el fin de evitar la proliferación de material físil y reducir la criticidad de los mismos. Esto daría la versatilidad del producto resultante de ser almacenado interinamente en seco o algún otro modo propuesto.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Preparación de las muestras. Sinterizado y caracterización morfológica

El material empleado para imitar aquel combustible irradiado proveniente del reactor fue una miniplaca no irradiada, la cual simula las dimensiones y estructura de las placas utilizadas como elemento combustible en reactores de investigación. La morfología y composición de la miniplaca son proporcionales a la placa estándar que opera en el reactor. El procedimiento seguido para la obtención de las muestras se detalla en el esquema de la figura 1. [1]





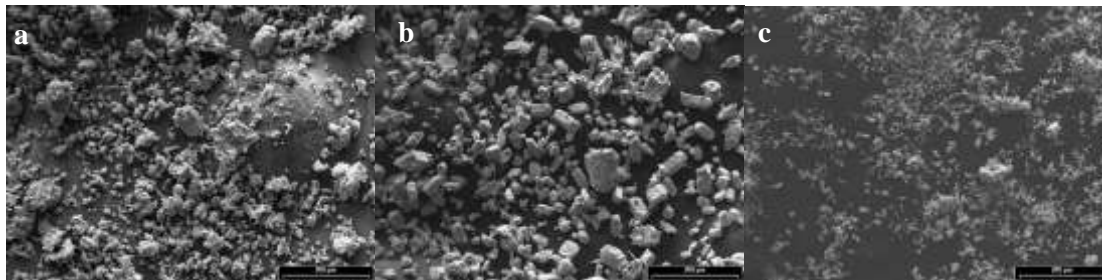
**Figura 1.** Esquema procedimiento de obtención de las muestras

Las miniplacas constan de dos láminas de aluminio puro (AL 6061) que contienen entre si un el combustible de siliciuro de uranio ( $U_3Si_2$ ) – enriquecido al 19,75% - más un 20% de aluminio en polvo. Durante el proceso en el reactor se quema en promedio, un 50% del uranio 235, luego de esto continúa con un enriquecimiento de 10% aproximadamente.

Con el fin de alcanzar un enriquecimiento por debajo del 1% para evitar criticidad, se requiere diluir con uranio natural un volumen suficiente para lograr bajar el enriquecimiento.

Para una dilución menor a 1% y un quemado del 50% a fines de evitar criticidad, la masa de uranio natural por unidad de masa de siliciuro de uranio en la placa es de 10:1

El material resultante es una mezcla de polvos del residuo de siliciuro de uranio y aluminio provenientes del calcinado y molido de las miniplacas con un tamaño de partícula de  $65\mu m$  más uranio natural de  $48\mu m$  en una proporción 10 veces mayor, para obtener polvos de  $45\mu m$  de tamaño de partícula en promedio, determinado mediante análisis por ultrasonido a 2050 rpm en el equipo mastersizer. La figura 2 muestra micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para los polvos utilizados en la conformación de nuestro material así como el resultado de la mezcla.



**Figura 2.** Micrografías para polvos de a) miniplacas calcinadas  $U_3Si_2 + Al$  b)  $U_3O_8$  y c) mezcla de a y b

El polvo resultante se rota mecánicamente durante 3 horas a fin de homogeneizar la mezcla, a partir de allí se procede a dividir el polvo con el objetivo de adicionar vidrio VG98 en diferentes proporciones en % en peso 0%, 2%, 5%, 10%. El vidrio VG98 es un vidrio base borosilicato formulado especialmente para la vitrificación de residuos, el cual fue desarrollado originalmente para la vitrificación de residuos de reactores de potencia en Alemania [2] y es la base de numerosas formulaciones de matrices de composites [3], en la tabla 1 se muestra la composición del mismo, se observa que posee algunos elementos comunes al residuo como Si y Al Este vidrio de  $15\mu m$  de tamaño de partícula, posee la característica de la adición de sodio lo que hace que tenga una baja viscosidad:  $1.7 \text{ Log dPaS}^{-1}$  a la temperatura de  $1200^\circ C$

Como procedimiento previo al sinterizado, la mezcla de polvos fue compactado mediante la utilización de una matriz cilíndrica flotante de 9,5mm de diámetro, la presión de compactación fue de 500MPa, de lo cual resultaron pellets cilíndricos del diámetro de la matriz y aproximadamente 10 mm de altura y  $3,8g$  de densidad promedio  $5,4g.cm^{-1}$  que fueron sinterizadas a  $1200^\circ C$  durante 5 horas en atmósfera de aire.[4]

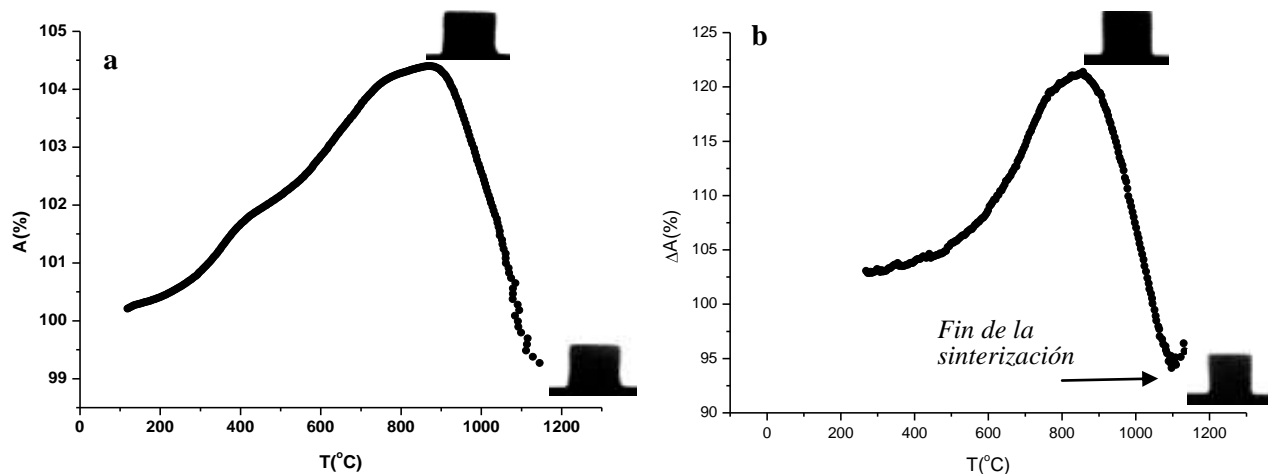
**Tabla 1.** Composición en % en peso del vidrio VG98

Elemento	% en peso
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>56.7%</b>
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>12.4%</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>2.6%</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>17.5%</b>
<b>CaO</b>	<b>4.1%</b>
<b>MgO</b>	<b>2.1%</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>4.6%</b>

### 3. CARACTERIZACIÓN

Los polvos precursores, es decir, el combustible contenido en las miniplacas de aluminio, las miniplacas calcinadas y molidas y el uranio natural, fueron estudiados mediante SEM, EDS y análisis XRD, con el objetivo de caracterizar los materiales de partida.

En la figura 3 se muestra un ensayo de microscopía de calefacción donde se grafica la variación del área con la temperatura de un pellet compuesto por residuo (Si<sub>2</sub>U<sub>3</sub> + Al) disuelto con uranio natural (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) sin adición de vidrio; así como para un pellet con este mismo compuesto y una adición de 5% de VG98. En este experimento se genera una imagen de la muestra que se sinteriza y se observa que existe en un principio un aumento en el área debido posiblemente a la oxidación del uranio y posteriormente se produce la densificación del mismo hasta un 94% del área.



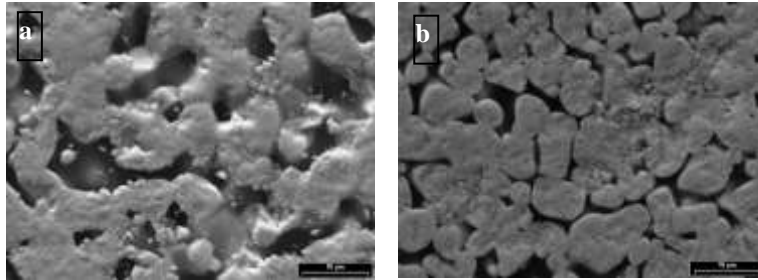
**Figura 3.** Gráfica de variación del área con la temperatura de un pellet a) sin adición de vidrio y b) con 5% de VG98

El momento de inicio de la sinterización se da cuando se genera el primer encogimiento de la muestra y la etapa final, corresponde al máximo encogimiento registrado y dando paso a una nueva expansión, la figura 3a muestra que hubo una sinterización incompleta del compuesto sin adición de vidrio, mientras que para aquel pellet con 5% de VG98 se completa el proceso de sinterización a 1150°C aproximadamente (Figura 3b)

Las muestras fueron sometidas a una caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido y análisis composicional EDS mediante EDAX. Los análisis EDS tuvieron la finalidad de verificar de manera cualitativa la distribución homogénea o no de los compuestos.

Si bien se trabajan con temperaturas bajas (1200°C), a fin de reducir la generación de vapores), se consigue una buena sinterización parcial, considerando que estos materiales sinterizan a temperaturas considerablemente

mayores (1600°C) En la micrografía obtenida mediante microscopio electrónico de barrido SEM (figura 4) se aprecia el sinterizado parcial de los granos para una muestra que contiene 5% de vidrio comparado con una que no tiene adición de VG98.



**Figura 4.** Micrografías para a) muestra sin adición de vidrio y b) muestra con 10% de VG98

Posteriormente se realizaron ensayos de lixiviación utilizando el protocolo MCC1P [5] empleando muestras monolíticas. La lixiviación se refiere a la acción de remover constituyentes solubles desde un sólido hacia una solución. La velocidad de lixiviación se define como la rapidez con la cual estos constituyentes solubles provenientes del sólido entran a la solución durante la lixiviación. [4,5]

La velocidad de lixiviación que es la masa de la muestra, o de un elemento que pasa a la solución por unidad de área de la muestra y por unidad de tiempo de lixiviación, se expresa en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ .

El periodo de lixiviación fue de 7,14 y 28 días a 90° C en agua desionizada para las muestras sin vidrio y con adición de 2%,5% y 10% siguiendo la norma MCC1P. En cuanto a los compuestos elaborados en las mismas condiciones pero sin el aditivo de vidrio fue un inconveniente conseguir cilindros adecuados para cumplir las condiciones del ensayo ya que resultaban poco manipulables; por lo que fueron molidos y sinterizados por segunda vez, obteniendo un comprimido más rígido.

El valor de la velocidad de disolución gravimétrica (VRG) de las muestras monolíticas, se calculó a partir de la pérdida de peso medida ( $\Delta p$ ), el área de la muestra (A) y el tiempo de inmersión en agua (t), empleando la siguiente fórmula:

$$\text{VRG} = \frac{\Delta p(\text{g})}{A(\text{cm}^2) \times t(\text{días})} \quad \text{Ecuación 2}$$

La caracterización comportamiento mecánico se realizó mediante la prueba denominada Brazilian test o ensayos de compresión diametral [6,9] son uno de los métodos actualmente disponibles para la determinación de la resistencia a tracción de materiales frágiles que consiste en aplicar sobre la probeta cilíndrica, dos cargas iguales puestas en compresión, distribuidas uniformemente a lo largo de una línea de carga que coincide con una de las generatrices de la probeta. En la práctica la línea de carga se materializa mediante un apoyo de ancho uniforme. Una característica interesante del Brazilian test, frente al ensayo de tracción directa, es que la rotura por tracción de la probeta se induce mediante la aplicación de cargas externas de compresión que se materializan de manera rápida y sencilla sin necesidad de dispositivos de ensayo especiales. [2]

Para ensayar las probetas se empleó una prensa de compresión hidráulica que proporciona durante la aplicación de la carga una velocidad uniforme de desplazamiento del sistema de carga. [4]

Para garantizar que la distribución de tensiones no se altere significativamente se dispone de un dispositivo de placas de hierro pavonado que ofrecen un apoyo curvo a las probetas, con radio de curvatura igual al radio nominal del cilindro a testar: 9,5mm de ancho, como se esquematiza en la figura 5a.

Se realizaron alrededor de 10 pruebas por probeta a temperatura y presión ambiente, además se probaron muestras de  $\text{UO}_2$  sinterizado que se utiliza como combustible en reactores de potencia y el vidrio VG98 sinterizado con el propósito de obtener valores de referencia. Como la fractura es producida por las tensiones a tracción, esta puede calcularse mediante la expresión:

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi LD}$$

Donde P es la carga aplicada máxima soportada, L la longitud de la probeta y D su diámetro. Las tensiones de tracción son constantes y máximas en el plano de aplicación de la carga. [6-9]

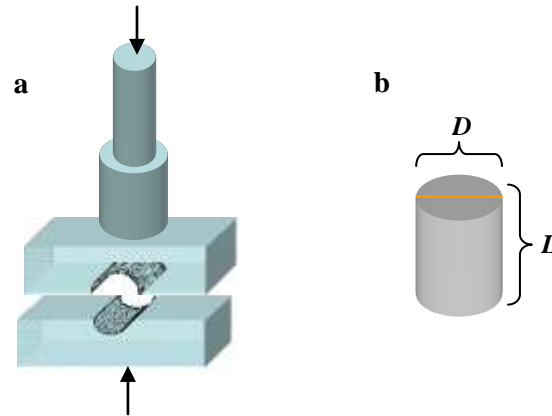


Figura 5. a) esquema del dispositivo de soporte y b) modelo de un pellet

Microdureza Vickers. Se efectuaron del orden de 6 indentaciones por probeta a fin de determinar valores de resistencia a la penetración en la fase mixta vitrocerámica para aquellas con contenido de vidrio y en la única fase cerámica para las probetas sin adiciones. La carga del indentador de diamante fue de 50g y se promediaron los valores obtenidos.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto a la resistencia a la lixiviación, con resultados de velocidad de disolución gravimétrica del orden de  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}$  por día para las muestras con adición de 10% de VG98. En la tabla 2 se reportan los resultados de los ensayos de lixiviación para las muestras que exhibieron mejor resistencia aparente. Esta mejora en las propiedades potencializa el proceso a fines de ser aplicado como parte del procesamiento de combustibles gastados y versatilidad para ser almacenados interinamente en seco. [10]

Respecto a las propiedades de resistencia mecánica, los materiales preparados con el combustible irradiado de siliciuro de uranio diluido en uranio natural más adiciones de vidrio VG98 presentaron una calidad superior respecto a los que no lo contenían. El vidrio agregado contiene en su composición elementos comunes al residuo de siliciuros de uranio con aluminio, lo cual permite una interacción del material vítreo con el residuo y contribuye a la sinterización parcial del compuesto. Su baja viscosidad (1.7dPas a  $1200^{\circ}\text{C}$ ) permite incluso obtener un compacto a bajas temperaturas ( $1200^{\circ}\text{C}$ ).

Los valores para la presión a la cual se producen las fisuras en el material con un 2% de vidrio VG98 superan 14 veces aquellos solamente con residuo y uranio. Al no haberse ensayado probetas con mayores contenidos de vidrio, debido a inconvenientes de conformación ya que se observó que adiciones de VG98 por encima de 10% en peso, generan una disminución en la resistencia, pues a  $1200^{\circ}\text{C}$  el vidrio fluye y luego precipita generando problemas de conformación; no se consideró conveniente realizar una relación arbitraria entre dureza y cantidad de vidrio adicionado, por lo que el valor resultante para la dureza y resistencia a la tensión del vidrio VG98 se muestra como un valor aislado.

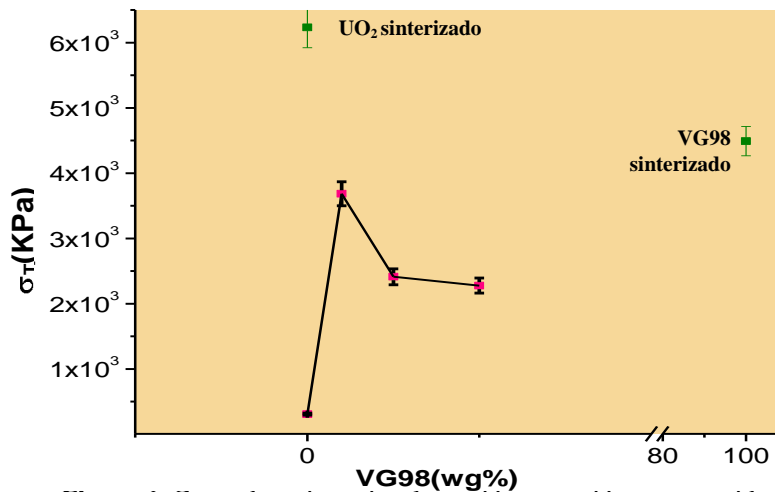
Se obtiene un máximo de resistencia para la mezcla de residuo y 2% de vidrio, como lo muestra la figura 6, este incremento de la resistencia es debido a la interacción de las partículas sólidas del residuo por la presencia de partículas vítreas que actúan como un ligante entre los granos de la mezcla de material residual que todavía continúa sólido a la temperatura de trabajo, la baja viscosidad del VG98 a  $1200^{\circ}\text{C}$  en conjunto con su reducido tamaño de grano posibilita la unión del material confiriéndole mayor resistencia y dureza; lo cual pudo comprobarse al analizar los resultados para los ensayos de microdureza, resultando bastante uniformes debido a una homogeneidad en la distribución de los materiales por lo que, en promedio, las probetas sin contenido de

vidrio exhibieron una resistencia a la penetración considerablemente menor que aquellos materiales con un 2%,5% y 10% en porcentaje en peso de vidrio VG98, esto debido también a la acción de las partículas de vidrio que contribuye a la sinterización del compuesto. Se obtienen valores de dureza similares a las del vidrio borosilicato VG98 sinterizado a 650°C, lo cual sugiere un resultado de dureza satisfactorio. Esto se evidencia en la figura 7.

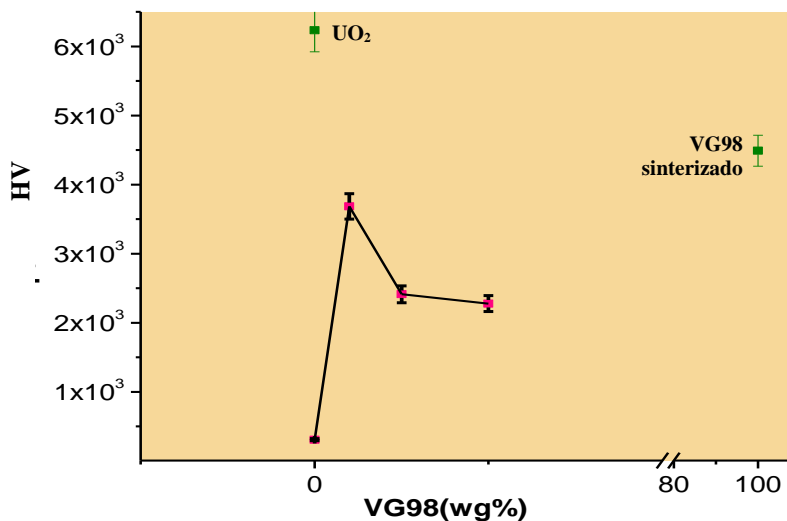
**Tabla 2.** Resultados de velocidad de disolución gravimétrica (test de leaching).

Muestra	T(°C)	atm	VRG (g.cm-2.d-1)
VG98	650	aire	~10-6
10%VG98	1200(3h)	Aire	2,31*10-5
10%VG98	1200(5h)	Aire	<b>8,33*10-6</b>
5%VG98	1200(3h)	Aire	1.27*10-5
5%VG98	1200(5h)	Aire	2.32*10-5
0%VG98	1200 (5h)	Aire	9,35*10-5

Es importante destacar que los valores con mayor contenido de vidrio presentaban problemas de conformación dado que el exceso de vidrio fluía hacia abajo deformando la pastilla incluso a temperaturas más reducidas, por lo que se descartó la posibilidad de implementar materiales con porcentajes de vidrio mayor a 10%, esto en grandes proporciones no favorecen la interacción entre las partículas sólidas del residuo diluido, separándolas y dispersándolas en el compuesto, asemejando el procedimiento a una vitrificación convencional lo cual no es el objetivo, además de incrementar indeseablemente el volumen de material.



**Figura 6.** Curva de resistencia a la tensión a tracción vs contenido de vidrio VG98



**Figura 7.** Gráfica de la microdureza vs contenido de vidrio VG98

Los errores estándar se encuentran en el orden de 10% de los valores promedio para cada tipo de ensayo

## 5. CONCLUSIONES

El proceso vitrocero constituye una alternativa factible a aplicarse en el procesamiento dentro del marco de la gestión de combustibles irradiados provenientes de reactores de investigación.

Se logra un material manipulable y de calidad satisfactoria, consiguiendo mejoras sustanciales al adicionar vidrio en pequeñas proporciones, esto permitiría un eficiente manejo y un posible emplazamiento seguro de los combustibles irradiados. Esta resistencia es comparable con la del vidrio, similar al que se usa en los procesos de disposición segura de combustibles agotados.

Mediante la prueba de tracción indirecta se registró una pobre resistencia química y mecánica para las muestras sin adición de vidrio

El vidrio en fase líquida contribuye a la sinterización parcial del compuesto debido a la interacción del material vítreo con partículas del residuo gracias a su baja viscosidad. Siempre y cuando se adicione en pequeñas proporciones, hasta un máximo de 10% en peso.

La implementación del Brazilian test resulta una herramienta práctica y confiable en cuanto a la determinación cuantitativa de las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión de materiales cerámicos como los combustibles irradiados de siliciuro de uranio y dióxido de uranio sinterizado. Esta aplicación resulta novedosa en el campo de la tecnología nuclear.

## 6. REFERENCIAS

1. D.O. Russo, D.S. Rodríguez, P. Mateos, M. Sterba, A. Heredia, M. Sanfilippo. "Acondicionamiento de combustibles gastados de reactores nucleares de investigación en matrices cerámicas"
2. S. Gahlert and G. Ondracek. In: W. Lutze and R.C. Ewing, Editors, "Radioactive Waste Forms for the Future", North-Holland, New York (1988), p. 162
3. Dlouhy and A.R. Boccaccini. "Borosilicate and lead silicate glass matrix composites containing pyrochlore phases for nuclear waste encapsulation" *Comp. Sci. Tech.* 56 (1996), p. 1415
4. A.M Bevilaqua, M.A Audero. "Inmovilización de residuos líquidos de alta actividad simulados en vidrios sinterizados". Tesis doctoral. Instituto Balseiro. CNEA. Argentina 1992.
5. *Nuclear waste materials handbook. Waste form test methods DOE/TIC 11400.* Material Characterization Center, 1981
6. F. Gálvez, D. Cendón y V. Sánchez, "Modelización numérica de la fractura en ensayos brasileños de materiales cerámicos a alta velocidad de deformación"; *Anales de mecánica de la fractura*, vol. 20 (2003), p. 59-64 (paper)
7. C. Rocco1, W. Morales1 y G. V. Guinea "Factor de intensidad de tensiones y  $c_{mod}$  para probetas cilíndrica y prismáticas en compresión diametral"; *Anales de mecánica de la fractura*, vol. 18, (2001), p.204-210 (paper)
8. NLT 346/90. "Resistencia a Compresión Diametral (ensayo Brasileño) de Mezclas bituminosas"
9. E. Garrote. "Nuevo procedimiento de ensayo para evaluar la tenacidad de las mezclas bituminosas"; (2007) (Tesina)
10. H.E.P Nassini, C.N.F Troyano, A.M Bevilaqua, J.E Bergallo. "Diseño conceptual de un sistema para el almacenamiento interino en seco del combustible gastado de la Central Nuclear Atucha". *Revista de la CNEA.* Año 5-No 19-20. Diciembre 2005. Argentina