

Aplicación de la termodinámica a la predicción del comportamiento de los materiales nucleares

por P. Bull, J.D. Navratil, F.L. Oetting y P.A.G. O'Hare*

Los encargados de desarrollar una tecnología determinada han de cumplir, cualquiera que ésta sea, las tareas técnicas siguientes: hacer que esa tecnología funcione; hacer que ese funcionamiento sea fiable; y hacer que sea seguro. La tecnología nuclear lleva consigo el uso de un amplísimo espectro de materiales y de condiciones de funcionamiento. Los materiales que más se utilizan para los diversos tipos de reactores nucleares, o cuya utilización con esos fines es o ha sido objeto de más frecuente estudio, son los reseñados en el recuadro. Además, hay que considerar los productos de los procesos nucleares: los productos de fisión, los productos de activación y los elementos actínidos.

Muchos de estos materiales no aparecieron —en cantidades de cierta significación— sino en los años 50, lo que explica que, por aquel entonces, se conocieran poco sus propiedades físicas y químicas y menos aún su comportamiento y posibles interacciones a las temperaturas de interés para los reactores nucleares. Esto no obstante, cabe pensar que muchos procesos de interacción física y química entre este variado grupo de materiales, y muchas de estas interacciones, han de ser perjudiciales. Podemos considerar, por ejemplo, las vainas de combustible que forman la primera barrera que retiene al combustible nuclear y a los productos de fisión. Es esencial conocer la respuesta a preguntas tales como las siguientes: ¿Se producirá interacción entre el material de las vainas y el combustible, los productos de fisión o el refrigerante? Y, en caso afirmativo, ¿entrañará esa interacción cambios de fase? ¿Cómo afectará esto a las propiedades de retención de las vainas (resistencia mecánica, resistencia a la fluencia, resistencia a la corrosión, etc.)? Y, en caso de que se den condiciones anómalas (transitorios de potencia, —accidentes), ¿fallarán las vainas? Y ¿cuáles serán luego la forma y el comportamiento de los productos de fisión radiactivos? Si podemos responder a estas preguntas, estaremos en mejores condiciones de elegir combinaciones de materiales

Materiales corrientemente utilizados en los reactores o estudiados con vistas a esa utilización

Combustibles sólidos	Uranio metálico y aleaciones de uranio Compuestos de alta temperatura de fusión: UO_2 , UC, UN, US, UP Enriquecimiento en Pu ~2% para reactores térmicos ~20% para reactores rápidos
Vainas de combustible	Mg, Al, Be, aleaciones de Zr, aceros inoxidable
Revestimientos de combustible	C, SiC, Al_2O_3
Combustibles dispersos	Cerametales UO_2 en aceros, UO_2 en W, etc. UC_2 en C, UO_2 en BeO, UC en SiC
Refrigerante	H_2O , D_2O , CO_2 , He, Na, Na-K, Pb
Materiales fértiles	ThO_2 , ThC_2 —con frecuencia en soluciones sólidas
Combustibles líquidos	Uranio en bismuto UF_4 en LiF-BeF ₂ (ThF_4 en LiF-BeF ₂ como material fértil) PuCl_3 en NaCl-KCl
Materiales de control	Aleaciones de boro y B_4C , aleaciones de cadmio, óxidos y aleaciones de tierras raras
Materiales estructurales	Aceros austeníticos y ferríticos, grafito, aleaciones especiales
Moderadores	Grafito, BeO, H_2O , D_2O

y de condiciones con las que las interacciones indeseables puedan evitarse o, por lo menos, circunscribirse a límites aceptables.

Para cumplir las tareas mencionadas en la primera frase del presente artículo necesitamos un mecanismo con el que decidir cuáles de entre todos los procesos de interacción concebibles son factibles y, en relación con éstos, hasta que punto se operarán en condiciones dadas

* El Sr. Bull trabaja en la Sección de Química y Aplicaciones Industriales de la División de Investigaciones y Laboratorios del Organismo. El Sr. Navratil y el Sr. Oetting, ex funcionarios del OIEA, trabajan ahora en la Planta de Rocky Flats de la Rockwell International (Golden, Colorado, EE.UU.). El Sr. O'Hare, también ex funcionario del OIEA, trabaja ahora en el Argonne National Laboratory (Illinois, EE.UU.).

(es decir, cuantificar el proceso). La rama de la ciencia que se ocupa de responder a estas preguntas se conoce con el nombre de termodinámica. Ahora bien: para aplicar la termodinámica es necesario disponer de gran número de datos exactos sobre propiedades de los materiales tales como el calor de formación y la entropía estándar a 25°C, la temperatura y el calor de las transiciones a altas temperaturas, y la variación de la capacidad calorífica con la temperatura en todas las fases de interés. Desde hace más de veinte años, el Organismo Internacional de Energía Atómica viene cumpliendo una función importante en cuanto a la producción y reunión de esos datos fomentando el intercambio de información sobre la termodinámica de los materiales nucleares entre científicos del mundo entero. Las principales actividades del OIEA en esta esfera se resumen en el Cuadro 1.

Acercamiento entre científicos e ingenieros

En estos últimos años se ha ido estrechando la cooperación entre los ingenieros nucleares que necesitan datos termodinámicos y los científicos que facilitan esa información. Como se carece casi por completo de experiencia sobre accidentes de reactores, los ingenieros nucleares tienen que confiar mucho en la exactitud y la fiabilidad de la información termodinámica. Quienes trabajan en la esfera de la termodinámica de los materiales nucleares necesitan saber en qué esferas de la ciencia y la ingeniería de los reactores puede resultar más valiosa su labor de investigación. Dado que las investigaciones termodinámicas entrañan un coste elevadísimo —de materiales, equipo, tiempo y personal— el acierto al elegir los experimentos o estudios que han de proporcionar la información óptima reviste crucial importancia. Mediante reuniones internacionales en las que los especialistas en termodinámica y los ingenieros discuten datos y buscan las mejores formas de obtener la información que les falta se evita la duplicación de esfuerzos.

El Organismo Internacional de Energía Atómica ha patrocinado cinco simposios internacionales sobre la termodinámica de los materiales nucleares. Los temas de estos simposios dan idea de cuáles eran, en cada momento, el nivel de los conocimientos sobre termodinámica de materiales nucleares y las principales esferas de interés tecnológico. La primera reunión, celebrada en 1962, dio ocasión a los expertos de pasar revista a la limitadísima información termodinámica sobre los materiales nucleares de que por aquel entonces se disponía. Como apenas se contaba con resultados de mediciones, gran parte de la labor se centraba en el establecimiento de correlaciones —entre las propiedades de diversas clases de materiales y entre diferentes propiedades físicas de determinados materiales— a fin de obtener por extrapolación, partiendo de las propiedades conocidas del material considerado o de las propiedades conocidas de materiales similares, estimaciones válidas de magnitudes termodinámicas desconocidas. Como, en aquella época, la tecnología nuclear se ocupaba del desarrollo de reactores homogéneos y de reactores de alta temperatura, los materiales nucleares que interesaban en este simposio respondían, en general, a esas preocupaciones. Se prestó considerable atención al uso de soluciones o suspensiones de compuestos de uranio en bismuto líquido como combustible para los reactores y como refrigerante, así

Cuadro 1. Actividades del OIEA en la esfera de la termodinámica

Simposios internacionales sobre termodinámica de materiales nucleares	El OIEA patrocinó simposios celebrados en 1962, 1965, 1967, 1974 y 1979
Compilación de datos termodinámicos	El OIEA ha publicado monografías editadas por O. Kobaschewski — Núm.1, Pu (1966); Núm.2, Nb (1968); Núm.3, Ta (1972); Núm.4, Be (1973); Núm.5, Th (1975); Núm.6, Zr (1976); Núm.7, Mo (1980) — a las que seguirán otras referentes al Hf y al Ti
	Termodinámica química de los actínidos: el OIEA ha organizado reuniones de consultores encargados de la compilación de datos y de la evaluación crítica de los datos disponibles (labor recogida en 14 volúmenes a partir de 1976; véase el Cuadro 2)
Programa coordinado de investigaciones	Siete Estados Miembros cooperan en un estudio de las propiedades termodinámicas y de transporte de los materiales nucleares

como a los combustibles a base de carburo y al moderador de grafito. El simposio ayudó a contestar preguntas como las siguientes: ¿atacará el uranio en solución en bismuto al grafito del moderador? ¿reaccionará una dispersión de carburo de torio en bismuto formando bismuturo de torio? ¿resultarán viables, en bismuto líquido, ciertos procesos propuestos para la eliminación de productos de fisión? ¿es apropiado el uso del acero en los circuitos de los reactores en que se utiliza bismuto líquido?

En el segundo simposio, celebrado en 1965, se advirtió la necesidad de contar con mediciones más directas de los datos termodinámicos, y con información experimental, para que los científicos pudiesen evaluar la precisión y la fiabilidad de los datos que se publicaban. Por lo tanto, el simposio se concentró principalmente en las novedades habidas recientemente en cuanto a procedimientos y métodos experimentales, prestando particular atención a los centrados en la difusión y la f.e.m. (potencial electroquímico). En el tercer simposio (1967) se recogieron los frutos de estas primeras reuniones, pues se presentó un nutrido acervo de nuevos datos experimentales, se explicaron o eliminaron muchas discrepancias existentes en estimaciones anteriores y se hallaron nuevas maneras de considerar los aspectos teóricos. En consonancia con el persistente interés por el empleo de sistemas de soluciones para los reactores, los materiales considerados fueron, por lo general, aleaciones, compuestos semimetálicos, metales de transición y carburos de actínidos, soluciones sólidas y sistemas de sales fundidas.

En la siguiente etapa de desarrollo de la industria nuclear aumentaron las exigencias de que se garantizara la seguridad de las operaciones nucleares. Esto se reflejó en el tema del cuarto simposio (1974), que fue la aplicación de la termodinámica a la comprensión de la química de los combustibles nucleares irradiados y a la evaluación de la seguridad en casos hipotéticos de reactores en condiciones de accidente. También se dedicaron sesiones a aspectos más básicos de la termodinámica, a los diagramas de fase y a las propiedades termodinámicas de un amplio espectro de materiales nucleares. En esta reunión se continuó la labor de las anteriores y se puso de manifiesto la creciente interacción entre los especialistas en termodinámica y los ingenieros. Se describieron muchos estudios encaminados a obtener datos de que carecían los ingenieros.

El simposio de 1979 se destinó a la termodinámica aplicada y a los estudios básicos directamente relacionados con la ingeniería nuclear. Entre otros, se discutieron los sistemas y materiales que ofrecían interés en relación con los reactores reproductores rápidos, las cuestiones ambientales y de gestión de desechos, y los reactores de fusión. La muy positiva reacción suscitada en la comunidad científica internacional puso de manifiesto lo acertado de esta política de apoyo a la cooperación entre la ciencia y la tecnología. Buena parte del programa del simposio se dedicó a los combustibles óxidos, con especial referencia a sus aplicaciones en los reactores reproductores rápidos. Se discutió también la difusión del oxígeno y su influencia en las interacciones combustible/vaina; mientras que se consideró detalladamente el comportamiento de los productos de fisión, y especialmente el del cesio. Se presentaron diagramas de fases binarios, ternarios e incluso algunos cuaternarios para sistemas combustible-producto de fisión, correspondientes a estudios basados en trabajos experimentales y teóricos. También se presentaron comunicaciones sobre estudios de la difusión de elementos en matrices vítreas destinadas a fijar los desechos radiactivos de alta actividad. La estabilidad de estos medios vítreos de almacenamiento y la resistencia de los vidrios a la lixiviación puede mejorarse si se tienen en cuenta las propiedades termodinámicas de los principales componentes. Una característica nueva, que cobrará creciente importancia con la iniciativa de emprender el primer experimento internacional de fusión —el proyecto INTOR— fue la presentación de la labor realizada en relación con la termodinámica de los materiales de los reactores de fusión: litio líquido, aleaciones de litio sólido, y productos cerámicos que contienen litio.

Compilaciones de datos termodinámicos

No basta con fomentar la determinación y publicación de montones de datos termodinámicos. Si no se pasara de esta fase, el proyectista, el ingeniero o el científico ambientalista que desearan aplicar la termodinámica tendrían que lanzarse primero a una labor de rebusca para hallar los datos publicados en la literatura existente. El investigador se enfrentaría entonces con todo un campo de datos de diversa calidad y fiabilidad y, en el peor de los casos, con datos incongruentes. Por lo tanto, es necesario evaluar críticamente todos los datos publicados y producir compilaciones autorizadas de los datos que cumplen normas definidas de fiabilidad

o, en caso de que no haya datos de ese nivel, incluir datos de inferior calidad acompañados de un dictamen experto sobre las limitaciones de su uso. De preparar compilaciones de este tipo se han ocupado, en diversas ocasiones, los expertos en la materia. Poco antes de 1940, L. Brewer, junto con algunos colegas, produjo una serie inicial de memorias referentes a las propiedades termodinámicas de los materiales nucleares. A esto siguió, en 1963, la obra *The thermochemical properties of uranium compounds*, de M.H. Rand y O. Kabschewski. La decisión del Organismo de publicar compilaciones de datos físico-químicos de sustancias importantes para la tecnología de los reactores se tradujo en la aparición de una serie de monografías, editadas por O. Kabschewski, que se han publicado como números especiales de la *Atomic Energy Review*. Hasta ahora, se llevan publicadas las siguientes: Special Issue No. 1 (plutonium) 1966; No. 2 (niobium) 1968; No. 3 (tantalum) 1972; No. 4 (beryllium) 1973; No. 5 (thorium) 1975; No. 6 (zirconium) 1976; y No. 7 (molybdenum) 1980. Además, se están preparando sendas monografías sobre el hafnio y el titanio.

Con posterioridad a 1967 han aparecido otros estudios panorámicos de las propiedades termodinámicas de ciertos materiales actínidos, pero se trata de estudios que o bien son de alcance limitado o bien no han sido evaluados críticamente, por lo cual, tomados en su conjunto, no tienen un formato adecuado para los fines científicos ni para los tecnológicos. Además, en el último decenio se han allegado y comunicado abundantes datos termodinámicos experimentales sobre los elementos actínidos y sus compuestos. Por lo tanto, hace ya unos años que se patentizó la urgente necesidad de contar con una compilación fiable, coherente y actualizada de datos termodinámicos, críticamente evaluados, sobre los elementos y compuestos actínidos.

Cuadro 2. Termodinámica química de los actínidos y sus compuestos

Parte	Título	Fecha de publicación
1	Actinide elements	1976
2	Actinide aqueous ions	1976
3	Miscellaneous actinide compounds	1978
4	Actinide chalcogenides	1981
5	Actinide alloys	1981
6	Actinide carbides	1982
7	Actinide pnictides	1982
8	Actinide halides	1982
9	Actinide hydrides	1982
10	Actinide oxides	1983
11	Selected ternary systems	1983
12	Actinide complex aqueous ions	1983
13	Actinide gaseous ions	1983
14	Aqueous actinide organic complexes	1983

Para atender a esa necesidad, el Organismo Internacional de Energía Atómica estableció un programa de compilación a nivel internacional. Para coordinar esta labor, el Organismo creó una Junta asesora —integrada por F.L. Oetting (Rockwell International, Colorado, Estados Unidos), V. Medvedev (Instituto de las Altas Temperaturas, Moscú, URSS), M.H. Rand (Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Reino Unido), y E.F. Westrum, Jr. (University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, Estados Unidos)— encargada de la labor de dirección y revisión editorial de todo el proyecto y de cuidar de su compatibilidad con las compilaciones, normas y otro material de consulta moderno e importante referente a datos termodinámicos.

Catorce grupos de autores —procedentes de instituciones y laboratorios muy separados, pero animados por un objetivo común y bien cualificados para esta tarea— preparan actualmente análisis críticos de los datos termodinámicos experimentales disponibles, y, cuando no se dispone de valores experimentales, se ocupan de la extensión y estimación de datos termodinámicos. La compilación constará de 14 partes y, en la medida posible, cada parte contendrá tablas de funciones termodinámicas correspondientes a la fase cristalina, líquida y gaseosa de cada compuesto o elemento. Se va a abarcar un campo de temperaturas muy amplio, a fin de que el trabajo tenga la máxima utilidad para el ingeniero nuclear y para el científico nuclear. Los títulos y autores de las diversas partes se reseñan en el Cuadro 2.

La termodinámica y las investigaciones sobre transporte

Otro de los medios que el Organismo utiliza para alentar y apoyar el intercambio de información sobre proyectos concretos y la cooperación en el plano

internacional es el llamado Programa coordinado de investigación. Hace tres años, el Organismo inició un programa coordinado de investigaciones sobre las propiedades termodinámicas y de transporte de los materiales nucleares. En la actualidad, participan en estos trabajos los Estados Miembros siguientes: Bulgaria, la India, el Japón, los Países Bajos, Polonia, la República Federal de Alemania y Yugoslavia. El programa comprende investigaciones sobre las propiedades de transporte y los equilibrios termodinámicos en relación con problemas tan variados como los de las reacciones entre el cesio producto de fisión y el combustible de óxido de uranio, los mecanismos de transporte de oxígeno del combustible a los materiales de las vainas, la estabilidad de la circonia a altas temperaturas y las reacciones de oxidación/reducción de los iones polivalentes en las masas vítreas fundidas. Los resultados de estos trabajos resultarán especialmente valiosos para los análisis de seguridad de los reactores.

El futuro

Con el paso del tiempo, las prioridades cambian, inevitablemente; y es probable que, en lo futuro, los trabajos sobre termodinámica química pierdan prioridad en el programa del Organismo. Ahora bien: eso no quiere decir que la labor se haya rematado. La historia de la termodinámica de los materiales nucleares ha puesto de manifiesto que, al paso que crecía la industria nuclear, crecía la demanda de más y mejores datos termodinámicos; y todo parece indicar que ese proceso va a continuar. Es de esperar que la colaboración internacional establecida en esta esfera gracias a la actuación anterior del Organismo perdure y contribuya así a la provisión de energía nuclear segura y fiable con la que atender a las necesidades del mundo.