P(

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

00550

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

APLICACION DE LA INTEGRAL DE CONDUCTIVIDAD TERMICA EN LA FABRICACION DE PASTILLAS DE OXIDO DE LITIO, PARA LA PRODUCCION DE TRITIC.

T		E		S		ł		S
QUE	PAR	A C	BTEN	ER I	EL	GRAD	С	DE:
MAI	EST	RO	E	N	CI	ΕN	CI	AS
P	R	E	S	E	N	Т	A	:
SALVADOR			ARAI	nio	В	UENR	osi	rro

TUTOR: M. en C. JUAN LARTIGUE G.

MEXICO, D. F.

200 ;



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS



VNIVERIDAD NACIONAL AVENºMA DE MEXICO

١

OF.CPCQ.820/01

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado P r e s e n t e

Me es grato informarle que el alumno SALVADOR ARAUJO BUENROSTRO, con número de cuenta 74002067 y expediente 5981096, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Química Nuclear), quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "Aplicación de la integral de conductividad térmica en la fabricación de pastillas de óxido de litio, para la producción de tritio", ante el siguiente jurado:

PresidenteDr. Manuel Navarrete TejeroVocalDr. Miguel Balcázar GarcíaSecretarioM. en C. Trinidad Martínez CastilloPrimer suplenteM. en C. Luis Cabrera MosquedaSegundo suplenteDr. Emilio Bucio Carrillo

Facultad de Química, UNAM ININ Facultad de Química, UNAM Facultad de Química, UNAM Inst. Ciencias Nucleares, UNAM

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e. "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU" Cd. Universitaria, D.F. a 06 de septiembre de 2001.

- 2

DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado Presidente del SAO Sección Escolar Interesado Expediente

CONTENIDO				
1. INTRODUCCIÓN				
2. ANTECEDENTES				
3. OBJETIVOS				
4. PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS EN MATERIALES DE Li20.	12			
4.1. Parámetros Característicos en su Estructura.	13			
4.2. Propiedades Mecánicas.	20			
4.3. Parametros Característicos en su Fabricación.4.4. Efectos de la Radiación sobre el Material.	28 39			
5. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN MATERIALES DE Li₂O.	47			
5.1. Parámetros Característicos para su Cálculo.5.2. Planteamiento de un Modelo Matemático para su Cálculo.	48 58			
6. INTEGRAL DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.	66			
6.1. Desarrollo de la Integral en una Geometría Anular.	73			
6.2. Aplicación a Pastillas de Li ₂ O.	80			
7. PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	87			
7.1. Fabricación e Irradiación de la Pastilla.	88			
7.2. Identificación del Tritio.	92			
7.3. Medición del Perfil de Temperaturas.	97			
8. CONCLUSIONES.				
9. BIBLIOGRAFÍA.				

ï

•

ţ

1. INTRODUCCIÓN.

Una de las preocupaciones del hombre desde siempre ha sido la obtención de energía para su bienestar, pero en las últimas décadas se ha hecho una necesidad insustituible e indispensable, no sólo para la comodidad del ser humano en sí, sino para la transportación, la producción industrial, la fabricación de ropa; en el crecimiento, la preparación y el almacenamiento de comida, es decir tiene un uso extensivo en todas las actividades de las sociedades actuales, es una característica de cualquier sociedad altamente desarrollada ó en vías de desarrollo. Por lo que el consumo de energía ha ido en aumento a un ritmo acelerado, en cuatro veces al crecimiento poblacional.

De lo anterior surge el interés de obtener nuevas fuentes de energía, ya que las fuentes actuales tales como el petróleo, el gas natural y el carbón que son el 83 % del suministro de energía mundial, se prevé que tendrán una duración aproximada de 50 a 80 años, lo que las hace casi incosteables, aún tomando en cuenta cada día mayor costo de procesamiento de estos materiales y aún con el descenso de su precio como materia prima en los últimos años, aún siendo un recurso no renovable y que está en vías de extinción.

De esta preocupación, hace seis décadas surgió una fuente alterna de energía con grandes posibilidades de éxito, la ENERGIA NUCLEAR, que en la actualidad representa el 6.4 % del suministro de energía en el mundo, pero de la cual se espera el poder aumentar su contribución, mejorando y actualizando la tecnología con que se cuenta; se cree que

junto con otras fuentes de energía, como la solar y la geotérmica serán las tres principales fuentes de energía en los próximos años.

Una de las ventajas de la energía nuclear es que permite ahorrar valiosos recursos en forma de carbón, gas natural ó petróleo, los que podrían transformarse mejor en otros productos tales como: polímeros, fibras artificiales, ropa, alimentos ó medicamentos, que son de más utilidad en esta forma que el de desperdiciarlos quemándolos. Otra ventaja es que no contamina el aire con substancias tóxicas como el óxido de azufre ó el óxido de nitrógeno, tampoco produce bióxido de carbono, ni provoca la suspensión de partículas.

La utilización de la energía nuclear permite disminuir los costos de operación debido a que utiliza combustibles concentrados, ya que la conversión en energía por unidad de masa es mayor en varios órdenes de magnitud, que los combustibles convencionales. Además con ciertas modificaciones en las características de los sistemas de operación, esta fuente de energía podría ser ilimitada.

Desde el punto de vista de generación de energía, las investigaciones en el área nuclear se han dirigido hacia dos opciones: Una es la *fisión nuclean*, que consiste en la división de un núcleo pesado en dos ó más núcleos de menor tamaño, mediante el bombardeo del mismo con neutrones, proceso que da origen a un enorme desprendimiento de energía, una reacción típica es la del U²³⁵, este tipo de proceso es el que más desarrollo técnico-económico ha logrado hasta el momento de las dos opciones, pese al rechazo que ha provocado en algunos sectores de la

sociedad, principalmente entre los grupos ecologistas; debido a que genera productos de desperdicio que contienen substancias radiactivas, las cuales deben ser almacenadas con gran precaución, y a la seguridad misma del reactor, ya que existe la posibilidad de un accidente^a. La otra opción es la lusión nuclear, que consiste en la reacción entre dos núcleos ligeros para formar un núcleo más pesado, proceso que también genera la liberación de energía; esta opción en comparación con la primera presenta varias ventajas: la generación de energía es muy superior, los materiales que se utilizan como combustible existen en cantidades suficientes, no produce ningún desecho radiactivo (la única substancia radiactiva^b que produce es un material de combustión invaluable por lo que es reintroducido al corazón del reactor), no presenta peligro de alcanzar un descontrol durante la operación del reactor y no genera ningún material que pudiera ser utilizado para la construcción de armas Lo que justifica sobradamente la utilización de grandes nucleares. recursos monetarios así como la dedicación de enormes esfuerzos de investigación en el desarrollo de las diferentes áreas que conforman esta fuente de energía.

Se han estudiado varias reacciones para poder llevar adecuadamente la fusión de núcleos ligeros en un reactor de manera continua. El proceso ó reacción que se ha encontrado especialmente útil para los reactores de fusión nuclear (también llamados: termonucleares), es la que utiliza al deuterio ($_1H^2$) y al tritio ($_1H^3$) (isótopos pesados del hidrógeno) como material combustible, los cuales al fusionarse dan lugar

^a Los riesgos tanto en lo individual como para la comunidad debido a accidentes potenciales en plantas nucleares con consecuencias de fatalidad grave son aprox, 2 x 10¹⁰ y 4 x 10² por año.

^b Tritio, núclido con emisión beta (0.0186 Mev) y una vida media de 12.33 años.

a neutrones de 14 Mev y a partículas α de 3.5 Mev, debido a que esta reacción presenta la más alta sección eficaz (transversal) a energías bajas y el valor de calor generado más alto:

$$_{1}H^{2} + _{1}H^{3} \longrightarrow _{2}He^{4} + _{0}n^{1} + 17.48 \text{ Mev}$$
 (1)

El deuterio se puede encontrar en cantidades ilimitadas en el agua, en una proporción tal que el 99.9844 % es de $_1$ H¹ y 0.0156 % de $_1$ H², lo que indica que sólo en los océanos se tendrían unos cien billones de toneladas de este combustible, lo que plantearía que las reservas energéticas serían inagotables. En cambio el tritio no es posible encontrarlo en la tierra de manera natural, este inconveniente pudiera ser de relevancia pero no es así, ya que éste se puede producir con facilidad mediante la irradiación artificial del litio con neutrones:

$$_{0}n^{1} + _{3}Li^{6} \longrightarrow _{2}He^{4} + _{1}H^{3} + 4.8 \text{ Mev}$$
 (2)

las reservas de litio en la tierra (el 0.02 % de átomos de la corteza terrestre son de litio) se consideran bastante aceptables, según una serie de cálculos realizados, las actuales existencias alcanzarían para al menos un millón de años. La fusión de dos gramos de deuterio y tres gramos de tritio para formar aproximadamente cinco gramos de helio, generaría 471000 kWh que es una cantidad impresionante de energía térmica.

Para poder llevar acabo la fusión y aprovechar su beneficio es necesario que el reactor cuente con ciertos elementos, la estructura básica consiste de: el corazón, que esta constituido por un recipiente toroideo con un vacío absoluto ($\approx 1.3 \times 10^{-3}$ Pa) y cuyos componentes

estructurales de la pared serán de materiales de bajo número atómico, este elemento será la parte fundamental del reactor ya que contendrá al plasma caliente en donde se llevará acabo la reacción de fusión. Alrededor de este tubo se colocará una capa denominada manto (blanket), que estará constituido por materiales con litio, cuyo objetivo será el de absorber la radiación de neutrones y rayos gamma proveniente del corazón del reactor con lo cual podrá realizar tres funciones fundamentales para la operación del reactor, que son: la generación de calor, que se aprovechará posteriormente para la generación de electricidad: la producción de tritio, el cual será introducido al corazón para retroalimentar la reacción de fusión y mantener la operación continua del reactor y por último la de blindaje para proteger al magneto superconductor de la radiación. A continuación se tendrán dos capas, una que se colocará como blindaje y la más externa donde se localizará el magneto superconductor el cual proporcionará el campo magnético que mantendrá las condiciones adecuadas del plasma.

Como se pudo observar del párrafo anterior para poder realizar la construcción de un reactor de fusión nuclear no sólo se necesita el progreso del concepto mismo del reactor sino que también se deben de desarrollar investigaciones en campos tales como la ciencia e ingeniería de materiales y la tecnología del ciclo de combustible entre otros, que son fundamentales para poder resolver los problemas tecnológicos a los que se enfrenta el desarrollo técnico-económico de esta fuente de energía, de los cuales una vez que sean resueltos, se podría alcanzar una solución última a los problemas de energía en el futuro (aprox. un millón de años como mínimo).

4

I

Los avances en la investigación y desarrollo tecnológico con respecto a la fusión nuclear y la construcción de un reactor, han venido progresando paulatinamente en los diferentes países a través de sus programas de investigación que tienen al respecto, tales como Japón con su reactor JT-60, Estados Unidos con su TFTR (Tokamak Fusion Test Reactor), la Comunidad Europea con su JET (Joint European Torus) y Rusia con su T-20; los resultados han sido prometedores pero probablemente hagan falta aún décadas para desarrollar sistemas prácticos que produzcan energía de manera comercial.

Sin embargo, en los primeros años de la década de los noventas se realizaron algunos avances. En 1991, se generó por primera vez en la historia una potencia significativa (1.7 MW) a partir de la fusión nuclear controlada en Gran Bretaña con el JET. En diciembre de 1993, los investigadores de la Universidad de Princeton emplearon el TFTR para producir una reacción de fusión controlada que generó 5.6 MW. No obstante, tanto el JET como el TFTR consumieron más energía de la que produjeron durante su funcionamiento, pero sientan una base bastante alentadora.

Para finalizar con este capítulo es necesario establecer que el trabajo de investigación que se llevó acabo se dirigió hacia la sección del manto, debido a que se considera que el buen funcionamiento de esta parte es fundamental tanto para la operación del reactor, como para el objetivo práctico e importante del mismo: la producción de energía eléctrica. Además en esta parte se contempla que áreas del conocimiento

tales como la Ciencia e Ingeniería de Materiales y la Ingeniería Química Nuclear tienen un gran campo de aplicación.

2. ANTECEDENTES.

Desde el primer intento que se originó para crear un reactor de fusión nuclear, el diseño del manto tuvo un interés muy especial debido a que tiene que cumplir varias funciones fundamentales para la operación del reactor, tal como se mencionó en la introducción; (a) generación de calor, (b) producción de tritio y (c) blindaje contra la radiación. Por lo cual los materiales que se van a utilizar para este fin deben de cumplir con ciertos requerimientos tales como: buen rendimiento de producción de tritio, buena estabilidad química y física, aceptable compatibilidad con los demás materiales, buenas propiedades termo físicas y termomecánicas, y condiciones aceptables de seguridad. Por lo cual pocos tipos de materiales serán los óptimos para el uso práctico real.

Ya que el litio es el elemento más adecuado para la producción de tritio, la búsqueda de los materiales para formar el manto se realizó alrededor de los compuestos con dicho elemento tanto en estado líquido como en estado sólido; en la tabla 1 se muestran algunos de los materiales que se han estudiado para ser usados para este fin.

Inicialmente se pensó en utilizar el manto en estado líquido principalmente el litio metálico, por la facilidad que presentaba el circular el material a través del sistema (ver Fig. 1) y poder solucionar los

tales como la Ciencia e Ingeniería de Materiales y la Ingeniería Química Nuclear tienen un gran campo de aplicación.

2. ANTECEDENTES.

Desde el primer intento que se originó para crear un reactor de fusión nuclear, el diseño del manto tuvo un interés muy especial debido a que tiene que cumplir varias funciones fundamentales para la operación del reactor, tal como se mencionó en la introducción; (a) generación de calor, (b) producción de tritio y (c) blindaje contra la radiación. Por lo cual los materiales que se van a utilizar para este fin deben de cumplir con ciertos requerimientos tales como: buen rendimiento de producción de tritio, buena estabilidad química y física, aceptable compatibilidad con los demás materiales, buenas propiedades termo físicas y termomecánicas, y condiciones aceptables de seguridad. Por lo cual pocos tipos de materiales serán los óptimos para el uso práctico real.

Ya que el litio es el elemento más adecuado para la producción de tritio, la búsqueda de los materiales para formar el manto se realizó alrededor de los compuestos con dicho elemento tanto en estado líquido como en estado sólido; en la tabla 1 se muestran algunos de los materiales que se han estudiado para ser usados para este fin.

Inicialmente se pensó en utilizar el manto en estado líquido principalmente el litio metálico, por la facilidad que presentaba el circular el material a través del sistema (ver Fig. 1) y poder solucionar los

	material	propiedades				
Tipo de manto		punto de fusión	densidad	densidad átomo-Li		
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		(K)	(kg/m ³)	(10 ²⁸ /m ³)		
	Li	459	530	4.40		
	Li ₁₇ Pb ₈₃	508	9500	0.56		
	Li ₂ O	1711	2023	8.16		
	LIAIO ₂	1883	2610	2.38		
	Li₅AlO₄	1320	2220	5.34		
Estado sólido	Li_2SiO_3	1474	2520	3.38		
	Li₄SiO₄_	1529	2390	4.81		
	Li ₂ TiO ₃	1820	3460	3.80		
	Li ₂ ZrO ₃	1873	4150	3.27		
	Li ₈ ZrO ₆	1568	2990	5.93		

TABLA 1. PROPIEDADES DE MATERIALES CANDIDATOS PARA EL MANTO DE UN RECTOR DE FUSIÓN NUCLEAR.

diferentes procesos por los que debe de pasar, pero se encontró que tenía ciertas desventajas principalmente su alta reactividad lo que implicaba un alto costo en el control y seguridad del sistema y su baja densidad atómica en comparación con otros materiales en estado sólido, los cuales presentaban otras ventajas más favorables.

La densidad atómica de Li es una propiedad importante ya que las reacciones que contribuyen a la producción de tritio son $Li^{6}(n,\alpha)H^{3}$, ecuación (2) en la pag. 4 y Li^{7} (n, n' α) H^{3} :

$$_{3}\text{Li}^{7} + _{0}\text{n}^{1} \longrightarrow _{2}\text{He}^{4} + _{0}\text{n}^{1} + _{1}\text{H}^{3} - 2.5 \text{ Mev}$$
 (3)

por lo tanto el tener una alta densidad atómica es deseable para el material del manto debido a que favorece la producción de tritio.



Fig. 1.- CONCEPTO BÁSICO DEL CICLO DE COMBUSTIBLE DE UN REACTOR DE FUSIÓN (corte transversal).

Dentro de las investigaciones que se han realizado sobre los materiales que pueden ser más adecuados para conformar el manto, los materiales cerámicos basados en el litio se han considerado como los más prometedores para poder cumplir con los requerimientos que se necesitan en el diseño de un reactor de fusión, debido a que estos presentan varias ventajas; características termo físicas y termomecánicas muy buenas, excelente recuperación del tritio generado y, una cualidad muy importante, su habilidad para resistir los rigores de la irradiación por largo tiempo a altas temperaturas; además presentan una excelente estabilidad térmica y una alta inactividad química, las cuales los hacen muy atractivos no sólo para la eficiencia operacional del reactor sino para la seguridad del mismo. Los materiales que se han estudiado con mayor interés son Li₂O, LiAIO₂, Li₂TiO₃, Li₂ZrO₃, y Li₄SO₄ (refs. 20, 21, 26), donde la selección dependió del diseño del reactor que se estuvo investigando.

De este grupo sobresale el Li₂O ya que cumple satisfactoriamente con los requerimientos establecidos para el manto y presenta cierta ventaja en su capacidad de recuperación de tritio y tiene la más alta densidad atómica de litio (8.16 x 10²⁸ átomo-Li/ m³) del grupo, lo cual es fundamental para la producción de tritio por las reacciones que se llevan a cabo tal como se mencionó anteriormente. Un cálculo neutrónico para mantos de Li₂O con composición isotópica natural de litio indica que 2/3 del tritio total generado es producido por el Li⁶ y 1/3 por el Li⁷. Este material ha sido de principal interés para los programas de investigación en el Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), aunque ha sido estudiado desde el principio en los diferentes países que tienen investigación en esta área. Por lo cual se tiene información aceptable de sus principales propiedades tanto físico-mecánicas como térmicas, las cuales serán de utilidad para el desarrollo del trabajo de esta investigación.

Con respecto a la Integral de Conductividad Térmica, debido a que ésta mide la cantidad de calor que puede ser disipado por el fenómeno de la conducción a través de un sólido en donde se genera calor y cuyas temperaturas máxima y mínima permanecen constantes, es una función

que ha resultado de gran utilidad en la Ingeniería Nuclear para calcular la distribución de temperaturas en sólidos con dichas características, principalmente para elementos con combustibles nucleares (p. ej. UC, UO₂ etc.), tal como lo menciona J. Lartigue en la (ref.28); por lo tanto el desarrollo e investigación al respecto fue sobre estos elementos y no sobre otros materiales que no eran combustibles tales como Li₂O, LiAlO₂, Li₂TiO₃ que podrían estructurar el manto. Hecho que se corroboró en la revisión bibliográfica que se realizó de 15 años a la fecha, donde se encontró sólo un artículo (ref. 37) que utiliza de manera escueta la integral para obtener las temperaturas en este tipo de materiales. Lo que da origen a fijar la atención en esta área de trabajo.

Por lo tanto, analizando la información con que se cuenta y como se pudo observar a través de los párrafos anteriores, surge la necesidad de realizar investigaciones sobre estos conceptos no sólo de manera individual sino de manera integrada, por lo que en este trabajo se tratará de estudiar la aplicación de la integral de conductividad térmica a materiales cerámicos que se utilizarán como manto en un reactor de fusión nuclear, así como la forma que ésta permita interrelacionar las propiedades estructurales del material con las características de irradiación durante la operación del reactor.

3. OBJETIVOS.

- Establecer las ecuaciones que describen las propiedades físicomecánicas y de fabricación en función del parámetro de la porosidad.
- Plantear un modelo matemático para la conductividad térmica en función de la porosidad tal que al introducirlo a la ecuación de la integral de conductividad térmica permita interrelacionar las propiedades estructurales del material con las condiciones de irradiación.
- Plantear una serie de experimentos que permitan corroborar algunos conceptos desarrollados para este trabajo.

4. PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS EN MATERIALES DE Li20.

El material seleccionado para el manto, tal como se indicó en los párrafos anteriores, debe efectuar tres operaciones de manera adecuada por lo cual su diseño se vuelve sofisticado, convirtiéndose en un componente costoso y difícil de desarrollar y si a esto se le adiciona que durante la operación del reactor el material se verá expuesto a una severa irradiación de neutrones a temperaturas altas y a esfuerzos térmicos por periodos largos. El material sufrirá una serie de consecuencias tales como, expansión térmica relativamente alta, crecimiento del tamaño de grano, aumento de su volumen, defectos estructurales etc. que pueden 3. OBJETIVOS.

- Establecer las ecuaciones que describen las propiedades físicomecánicas y de fabricación en función del parámetro de la porosidad.
- Plantear un modelo matemático para la conductividad térmica en función de la porosidad tal que al introducirlo a la ecuación de la integral de conductividad térmica permita interrelacionar las propiedades estructurales del material con las condiciones de irradiación.
- Plantear una serie de experimentos que permitan corroborar algunos conceptos desarrollados para este trabajo.

4. PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS EN MATERIALES DE Li20.

El material seleccionado para el manto, tal como se indicó en los párrafos anteriores, debe efectuar tres operaciones de manera adecuada por lo cual su diseño se vuelve sofisticado, convirtiéndose en un componente costoso y difícil de desarrollar y si a esto se le adiciona que durante la operación del reactor el material se verá expuesto a una severa irradiación de neutrones a temperaturas altas y a esfuerzos térmicos por periodos largos. El material sufrirá una serie de consecuencias tales como, expansión térmica relativamente alta, crecimiento del tamaño de grano, aumento de su volumen, defectos estructurales etc. que pueden causar fracturas y hasta la destrucción del material; por lo cual el diseño del manto, así como el proceso de fabricación se convierte en un desafiante reto de ingeniería. Para atacar este problema un primer paso es el de conocer y entender la estructura del material ya que ésta es un enlace fundamental entre la fabricación, el rendimiento y las propiedades del mismo.

4.1. Parámetros Característicos en su Estructura.

Antes de proceder con la descripción de los parámetros de la estructura del material, es necesario presentar brevemente las propiedades del compuesto del que estará formado el material del manto. El Li₂O, es un sólido cristalino de color blanco, con un peso molecular de 29.88 kg/kgmol, un calor específico de 2049 J/(kg-K) a 298 K y una conductividad térmica de 11.29 W/(m-K) a 373.15 K. La estructura del cristal esta denominada como cúbica centrada en las caras, pero esta forma de describirla resulta insuficiente para visualizarla en tres dimensiones así como para entender la relación entre la estructura de la red y sus propiedades, por lo tanto tomando en cuenta los dos enfoques descritos por West (ref. 53) los cuales toman en consideración otros factores tales como la posición ó ubicación de un átomo con respecto a otro, el número de coordinación, los tipos de unión, las distancias interatómicas, se tiene que, con un enfoque, la estructura es un empaquetamiento cerrado cúbico ocupando dos sitios intersticiales tetraédricos y con el otro enfoque se tiene una estructura antifluorita (ver Fig. 2c) con un número de coordinación de cuatro para el catión y de ocho para el anión; estas estructuras serán de utilidad más adelante para

entender algunas de las consecuencias de la irradiación del material. El óxido de litio reacciona con vapor de agua para formar hidróxido y con dióxido de carbono para formar carbonato, por lo cual debe ser almacenado y manejado en una atmósfera seca y limpia.

)

El manto de Li₂O es un material cerámico, cuya micro estructura se considera como un medio poroso, es decir es un sólido conteniendo espacios vacíos (denominados **poros**) distribuidos a través de la estructura de cuerpo. Los poros pueden ser comunicantes (abiertos) ó no-comunicantes (cerrados) ver Fig. 2b. La parte comunicante de los poros se le denomina: espacio de poro efectivo, la cual está relacionada con una propiedad de los materiales porosos, la permeabilidad, que es la habilidad del medio de transmitir un fluido a través de sus poros debido a un gradiente de presiones, propiedad que será sumamente importante para el diseño del manto ya que de ello dependerá la recuperación del tritio generado, debido a que se puede tener un medio con alta porosidad, pero que no es de utilidad ya que tiene un espacio de poro efectivo muy bajo.

La porosidad (ϵ), está definida como la relación entre el volumen del poro (V_P) y el volumen del cuerpo ó material (V_c); donde este último es la suma del volumen del poro y el volumen del material sólido (V_s):

$$\varepsilon = V_P / V_C = V_P / (V_S + V_P) \tag{4}$$

definiendo la porosidad a través de una variable más fácil de manejar tal como la densidad se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon = (\rho_T - \rho_S) / \rho_T = 1 - (\rho_S / \rho_T)$$
(5)



Fig. 2 ESQUEMATIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL MATERIAL CERÁMICO.

$$\epsilon$$
 (%) = [($\rho_{T} - \rho_{S}$)/ ρ_{T}] x 100 (6)

donde ρ_s , es la densidad aparente (green ó de sinterizado), siendo esta la densidad que tiene el material después de ser fabricado y ρ_T , es la densidad teórica, siendo esta la densidad que tendría el material libre de poros. Otra ecuación importante es la que define el porcentaje de densidad teórica, debido a que esta variable es la que más se utiliza para relacionar la porosidad con las características del material:

$$TD(\%) = (\rho_S / \rho_T) \times 100 = 100 - \varepsilon (\%)$$
(7)

En los materiales cerámicos de óxido de litio la relación de porosidad cerrada y abierta con respecto al porcentaje de densidad teórica se puede ver en la Fig. 3 (ref. 48). Como se observa, por arriba del 86 %TD los poros cerrados comienzan a dominar y los poros interconectados comienzan a descender rápidamente; después del 95 %TD se piensa que los poros abiertos son eliminados.



Fig. 3 FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE POROS ABIERTOS Y CERRADOS DE MATERIAL CERÁMICO DE ÓXIDO DE LITIO, CONTRA % DE DENSIDAD TEÓRICA.

Debido a que el material cerámico que se utiliza para conformar el manto es un material fabricado mediante un proceso de compresión de polvos de Li₂O (proceso que se verá con detalle más adelante), su estructura no sólo dependerá de la porosidad, la cual más bien es una característica final de la manera en que se llevó el proceso, sino que dependerá también de otros factores más relacionados a la forma en que

se presenta el componente básico, en este caso el Li₂O. Los parámetros que se identifican en la literatura son: el tamaño de grano y las fases que pudieran tener las partículas. Para entender estos dos términos, es necesario hacer unas breves definiciones; las partículas de polvo se consideran como partículas primarias, es decir que se formaron directamente como partículas individuales durante el proceso de producción. Estas partículas pueden ser amorfas ó cristalinas, las partículas cristalinas pueden estar constituidas por cristales singulares (monocristal) ó por varios cristales (policristal) a las cuales se les denominará granos. Los granos podrán tener una fase ó varias fases. Las partículas pueden formar partículas secundarias ó aglomerados, es decir partículas sólidas formadas por otras partículas, ver Fig. 4.

h

Los tres parámetros micro estructurales tienen gran relevancia en la estructura del material e impacto sobre las propiedades del mismo, principalmente la porosidad y el tamaño de grano las cuales están estrechamente relacionadas, tal como se observa en la Fig. 5, debido al comportamiento encontrado que desarrollan durante el proceso de fabricación: entre mayor tamaño de grano menor grado de porosidad y viceversa. Pero pese a esto en la literatura revisada se encontró que la porosidad es el parámetro fundamental para caracterizar al material cerámico tanto para su estructura como para su relevancia en el desarrollo de sus propiedades; los otros dos parámetros (el tamaño de grano y las fases que presentan los cristales) son de utilidad pero subordinados al primero. Tal como se verá en las secciones siguientes.



A - GRANO B - PARTÍCULA C - AGLOMERADO



Fig. 4 ESQUEMATIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE POLVO QUE PUEDE TENER EL MATERIAL.

Fig. 5 ESQUEMATIZACIÓN DE LA IN -TERRELACIÓN ENTRE DENSI -DAD TEÓRICA Y TAMAÑO DE GRANO.

El nivel de dependencia de las propiedades con respecto a la porosidad no es igual para todas, en unas tiene mayor relevancia que en otras y en algunas es nula, por lo tanto es necesario establecer brevemente esta situación de antes pasar las secciones а correspondientes. Se pueden considerar tres grandes niveles: en el primero la dependencia de las propiedades con respecto a la porosidad no existe, ya que ellas dependen solamente de la estructura atómica del material y no se ven afectadas por la ruptura del material, en el orden de largo alcance, por los poros; propiedades tales como parámetros de la red cristalina (p. ej. volumen de la celda unitaria), ó como la temperatura de fusión. En un segundo nivel, la dependencia de las propiedades está vinculada a la cantidad y no al carácter de la porosidad, es decir a propiedades que dependen de la masa en un volumen determinado, tales

18

_ _ _ _

como la densidad, capacidad calorífica por volumen, así como varios datos de constantes dieléctricas. Estas propiedades se pueden calcular con la siguiente ecuación generalizada:

$$X = X_{S} (1 - \varepsilon) + (X_{P}) \varepsilon$$
(8)

donde: X, es la propiedad del cuerpo, Xs es la propiedad del material sólido (sin poros), X_P es la propiedad en la fase del poro. Por último en un tercer nivel, el más complejo e importante, se tiene que las propiedades dependen tanto de la cantidad como del tipo de porosidad; debido a esta característica se subdivide en tres niveles más para poder analizar mejor la dependencia con respecto a la porosidad; en el primer caso se considera que la propiedad se caracteriza por la transmisión de esfuerzos ó flujo a través del material sólido y no por la parte que corresponde a los poros, tales como las propiedades mecánicas y conductividad eléctrica. En el segundo caso las propiedades se caracterizan por la transmisión de flujo sólo a través de la parte porosa, como podría ser la permeabilidad. Con respecto al último caso se tiene que la propiedad se caracteriza por la transmisión del flujo a través de ambas partes, tales como la conductividad térmica (la cual se analizará en el capítulo 5). Con estos párrafos se creé que se cubre la parte de información básica en relación con la estructura de materiales cerámicos, la cual servirá de ayuda para poder comprender mejor las secciones y capítulos subsecuentes. Si se desea mayor información sobre el tema se recomienda consultar los capítulos correspondientes de las siguientes referencias (8), (33), (42), (44), (51), (53).

4.2. Propiedades Mecánicas.

La función principal del material cerámico con el que se construirá el manto, es la de desarrollar resistencia, rigidez y durabilidad adecuada en las condiciones de operación del reactor, ya que durante la operación del manto, el material cerámico estará sometido a un gran número de esfuerzos, ocasionados por la expansión térmica, los gradientes de temperatura y otros factores, los cuales pueden causar la fractura del mismo. Pero esta fractura debe ser limitada ó controlada para evitar la perdida de presión en la corriente del fluido que permite recolectar el tritio generado así como para evitar otros problemas estructurales que pudieran ocasionar algún accidente. Por lo tanto es necesario tener un conocimiento de las propiedades que pueden caracterizar esta situación.

Las propiedades mecánicas son aquellas propiedades de los cuerpos sólidos, que tienen que ver con el comportamiento del material (deformaciones elásticas y plásticas) bajo la acción de fuerzas mecánicas externas y a la contraposición que presentan a la destrucción del cuerpo por estas fuerzas. Éstas son expresadas en términos de cantidades que están en función de esfuerzos ó deformación ó de ambos. Las propiedades mecánicas fundamentales son: resistencia (tensión, compresión, flexión etc.), rigidez, elasticidad, plasticidad y capacidad de almacenamiento de energía.

En el caso donde se aplican fuerzas, la resistencia es el factor más importante para la integridad y el rendimiento de la estructura del material, en un sentido general se entiende por resistencia, la habilidad

de una estructura a resistir cargas sin falla; el criterio de falla se puede concebir como la ruptura ó a las deformaciones excesivas debido a esfuerzos. La rigidez tiene que ver con la magnitud de la deformación que ocurre bajo una carga y se entiende como la capacidad del material a oponerse a las deformaciones; dentro del intervalo de comportamiento elástico, la rigidez es medida por el módulo de elasticidad. La elasticidad (no confundir con módulo de elasticidad) es la propiedad del material que caracteriza la habilidad de recuperar la forma inicial una vez que se ha retirado la carga que produjo la deformación. La plasticidad es la propiedad que caracteriza la habilidad del material de mantener las deformaciones sin llegar a la ruptura, después del retiro de la carga; la plasticidad puede ser expresada de varias formas, por ejemplo cuando se hace referencia a pruebas de tensión en materiales dúctiles, se le denomina: ductilidad. Por último a la capacidad de absorber ó almacenar energía del material se le conoce como capacidad de energía, la cual depende tanto de la rigidez como de la resistencia; ésta es importante cuando se conecta con problemas de resistencia al impacto ó carga de impacto o puntos relacionados con ello; cuando se considera en el intervalo elástico se le denomina: resiliencia; y cuando se relaciona con la energía requerida para alcanzar la ruptura del material, se considera como una medida de la tenacidad. Para poder entender y visualizar mejor estos conceptos se puede revisar la Fig. 6 y las siguientes referencias (8). (52).

١

Analizando la información que se obtuvo de estas propiedades con respecto al material cerámico Li₂O, tanto teórica como experimental y teniendo en cuenta que la porosidad y la temperatura son los factores



Fig.6 ESQUEMATIZACIÓN DE PARÁMETROS VINCULADOS CON LAS PRO-PIEDADES MECÁNICAS A TRAVÉS DE LA RELACIÓN ESFUERZO vs DEFORMACIÓN.

importantes para caracterizar el comportamiento del material, se establecieron algunos parámetros que serán de utilidad para el desarrollo de los objetivos de este trabajo.

 El módulo de Young, es una de las características fundamentales de las propiedades elásticas de los cuerpos sólidos, debido a que caracteriza la rigidez del material, es decir su capacidad de resistir las deformaciones. La expresión que se obtuvo mediante la correlación de los datos reportados en el internet^a, es la siguiente:

^{*} http://www-ferp.ucsd.edu/PROPERTIES/li2o html

$$E = 141 [1 - 1..8 \times 10^4 (T - 293)] EXP[-3.4(\varepsilon)]$$
(9)

donde: E, es el módulo de Young [GPa]; T, es la temperatura [K] y ε , es la porosidad. La expresión es válida en los intervalos de $0 \le \varepsilon < 0.25$ y de $300 \le T \le 1200$, con un coeficiente de correlación r² = 0.999. Tanto la porosidad como la temperatura reducen el módulo elástico, como se puede observar en la Fig. 7. Otro parámetro relacionado con el módulo de Young es el coeficiente de Poisson, el cual relaciona la deformación longitudinal con la transversal, es decir caracteriza la capacidad del material de admitir deformaciones transversales y es importante ya que permite valorar el cambio de volumen del material debido al esfuerzo aplicado, la correlación que se obtuvo a partir de la información reportada (refs. 51 y 52) es la siguiente:

}

$$\mu = 0.081553 + 0.536312 \,(\epsilon) \tag{10}$$

la cual es válida en el intervalo de $0 < \varepsilon \le 0.2$, con un coeficiente de correlación r²= 0.999. La dependencia del coeficiente con respecto a la temperatura es muy pequeña, por lo que sólo se consideró a la porosidad.

 La resistencia límite, es un término que tiene que ver con el esfuerzo máximo que un material puede desarrollar y a partir del cual la resistencia del material disminuye hasta alcanzar la ruptura final (ver Fig. 6), en este punto al esfuerzo algunas veces se le denomina: esfuerzo de ruptura. La resistencia límite es establecida en términos



Fig.7 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE DOS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL. MATERIAL DE Li₂O CON RESPECTO A SUS VARIABLES PRINCIPALES.

24

ņ

de la clase de esfuerzo que produce la falla. Así se tiene que la resistencia a la tensión, es el esfuerzo máximo de tensión que un material es capaz de desarrollar y de igual manera se puede definir para la resistencia a la flexión ó a la compresión. La resistencia del material cerámico se ve reducida por la porosidad, debido a que los poros actúan como concentradores de esfuerzos y a que reducen el área de la sección transversal a través de la cual la carga es aplicada; esta reducción puede ser considerable, por ejemplo algunos materiales con un 10 % de porosidad, pueden alcanzar un decremento de la resistencia a la flexión de hasta un 50 %. No fue posible encontrar información clara y suficiente sobre la dependencia de la resistencia de los materiales porosos con respecto a la temperatura, siendo bastante limitada a temperaturas elevadas, por lo que para el material cerámico Li₂O, sólo fue posible obtener la siguiente expresión:

١

$$\sigma_{\rm C} = 145.034878 \, \text{EXP}[-0.5052146 \, (\epsilon)] \tag{11}$$

donde: σ_c , es la resistencia a la compresión [MPa], la cual es válida en el intervalo de 0< ε < 0.2, con un coeficiente de correlación (r²) de 0.998. A pesar de que sólo se tiene esta expresión, ésta puede ser de gran utilidad ya que los materiales frágiles (material que se fractura al recibir deformaciones residuales insignificantes, tal como los cerámicos) que fallan con la compresión, tienen un valor definido lo que los caracteriza de manera inmediata.

 Los esfuerzos térmicos, son esfuerzos inducidos en un cuerpo como un resultado de los cambios de temperatura que sufre el material mismo, cuando es calentado ó enfriado. Se tienen dos criterios para su cálculo, uno en el que se considera al sólido como homogéneo e isotrópico, el cual es calentado ó enfriado uniformemente, la expresión para su cálculo es la siguiente:

$$\sigma_{t} = E \alpha (T_{0} - T_{f}) = E \alpha \Delta T$$
(12)

donde: σ_t , es el esfuerzo térmico resultante por el cambio de temperatura [GPa]; E, es el módulo de Young [GPa]; α , es el coeficiente de expansión térmica [m/(m-K)]; T₀, es la temperatura inicial [K] y T_f, es la temperatura final [K]. Cuando el proceso es de calentamiento (T_f > T₀), el esfuerzo es de compresión (σ_t < 0), en cambio cuando se trata de enfriamiento (T_f < T₀), el esfuerzo es de tensión (σ_t > 0); el otro criterio es en el que la distribución interna de la temperatura en el cuerpo sólido dependerá de la estructura, forma, tamaño y de la conductividad térmica del material, es decir que el esfuerzo térmico será debido a un gradiente de temperatura a través del sólido, la expresión de cálculo es la siguiente:

$$\sigma_{t} = E \alpha (T_{0} - T_{f}) / [(1 - \mu) k] = E \alpha \Delta T / [(1 - \mu) k]$$
(13)

donde: k, es la conductividad térmica del material [W/(m-K)]. Para el caso que se analiza del manto de Li₂O, las variables de estas dos ecuaciones pueden ser substituidas por las ecuaciones correspondientes desarrolladas en esta sección, así que se tiene que para el módulo de Young (E) se debe de utilizar la ec. (9), para el coeficiente de Poisson (μ) la ec. (10); para el coeficiente de expansión térmica se obtuvo la siguiente expresión:

$$\alpha = 20.75 + 1.72 \times 10^{-2} (T) \tag{14}$$

la cual es válida en el intervalo de $300 \le T \le 1200$ grados kelvin, donde α [10⁻⁶ m/(m-K)]; para la conductividad térmica, se desarrollará en el capítulo siguiente. De esta manera quedan integrados los conceptos de porosidad y temperatura en las expresiones anteriores.

- La resistencia al impacto (shock) térmico, es la capacidad de un material a resistir la fractura frágil debida a esfuerzos térmicos. Ésta puede ser caracterizada mediante el registro de la diferencia de temperatura mínima a la cual, en las condiciones de operación dadas, el daño al material es visible ó cuantificable, al que se le conoce como parámetro de esfuerzo térmico y cuya expresión es la siguiente:

$$TSR = \sigma_t k (1 - \mu) / (E \alpha)$$
(15)

En el caso de los materiales cerámicos se ha observado que tendrán mayor termo resistencia entre mayor sea el valor de su resistencia límite a la fractura y tengan mayor conductividad térmica, así como menor módulo de elasticidad y coeficiente de expansión térmica, lo que concuerda perfectamente con la expresión (15) donde el parámetro es proporcional al esfuerzo térmico y a la conductividad e inversamente proporcional a los otros dos parámetros.

 Creep, es el nombre que se le da a la deformación lenta de materiales sólidos debido a la aplicación de una carga por períodos largos, generalmente se asocia a altas temperaturas, sin embargo la determinación de que si la temperatura de operación es alta ó no dependerá del material y de las condiciones del proceso. Para el caso que se estudia esta propiedad es importante ya que el material cerámico del manto estará expuesto a esfuerzos y a altas temperaturas por largos períodos y es necesario conocer el comportamiento del material durante la operación del reactor en estas condiciones. No fue posible encontrar datos específicos para el Li₂O, por lo que no se estableció una ecuación particular para este material. Aunque la forma general del modelo propuesto para los silicatos de litio en la ref. (55) puede ser aplicable para el óxido de litio ya que el análisis que se realizó en la literatura la ecuación es bastante aceptable, sólo que se tendrían que encontrar los datos ó realizar la experimentación correspondiente para poder obtener los coeficientes respectivos.

El estudio de las propiedades mecánicas de este tipo de materiales, es bastante extenso y sofisticado, aún más si se requiere considerar la micro-estructura de manera precisa para su determinación, pero se cree que la revisión realizada es bastante aceptable ya que permitió establecer los parámetros que se consideran importantes en función de las variables de la porosidad y la temperatura de forma explícita, lo cual era un objetivo fundamental para el desarrollo del trabajo de investigación. Si se está interesado en profundizar en el tema se pueden consultar las siguientes referencias (8), (42), (44), (52) y (55).

4.3. Parámetros Característicos en su Fabricación.

1

El material con el que se construirá el manto no procederá de una fuente natural directa si así se puede decir, sino que éste será fabricado

mediante una secuencia de procesos que le darán forma y estructura. Por lo cual el analizar y entender dichos procesos, es fundamental para poder definir la micro-estructura del material (porosidad, tamaño de grano, etc.) y en consecuencia determinar las propiedades y el rendimiento que se puede esperar del mismo. Al método de fabricación para el material cerámico de Li₂O, se le conoce como Sinterización; estrictamente no tiene una definición general que tome en cuenta todos los aspectos que engloba el método pero es factible establecer lo siguiente: es un proceso de aglutinación ó de aglomeración de un polvo cerámico ó de otra clase, al que primero se le somete a compresión, para darle la forma deseada y luego se le aplica calor para obtener un cuerpo denso con buena cohesión. El proceso consiste de tres operaciones; compresión, sinterización y calibrado ó maquinado.

- La compresión se realiza vertiendo una cantidad medida del polvo en la cavidad de una matriz, luego se comprime mediante prensas hidráulicas ó mecánicas ya sea en frío ó caliente, hasta que se forma una masa coherente. Esta operación produce adherencia y soldadura de los polvos, con resistencia suficiente para que no se deshaga la pieza.
- La sinterización propiamente dicha, consiste en calentar el comprimido a una temperatura inferior a la de la fusión de todos los componentes, con el fin de aumentar la movilidad atómica y facilitar la ligadura entre las partículas del polvo, logrando incrementar la resistencia mecánica del comprimido. El proceso puede ser dividido fenomenológicamente en tres etapas: en la primera etapa, con un porcentaje de densidad

teórica inicial entre 58-68%, los puntos de contacto entre las partículas son transformados en puentes de material sólido denominados cuellos (ver Fig. 8c); la porosidad es reducida de manera moderada, el tamaño de grano permanece discreto y se comienzan a formar fronteras de grano entre partículas. La segunda etapa, ocurre sobre un porcentaje de densidad teórica del 75 %, en ella las partículas individuales comienzan a perder su identidad, se forma una red coherente de poros y las fronteras entre granos van de poro a poro lo que da una gran porosidad abierta, además se caracteriza por una reducción del volumen y un crecimiento lento del grano. La tercera etapa inicia sobre densidades entre 91 - 95 %, en ella los canales de poros interconectados se hacen inestables formando poros aislados, lo que genera que la porosidad abierta se transforme en porosidad cerrada, comenzando la densificación del material (ver Fig. 8b).

 El calibrado ó maquinado, consiste en el ajuste de las dimensiones del cuerpo fabricado, ya que a veces se requieren medidas muy exactas de la pieza por lo que es necesario hacerla pasar a través de moldes ó matrices que le den las dimensiones deseadas.

Tomando en cuenta lo expuesto en los párrafos anteriores y con base en el análisis que se llevó acabo de la información obtenida de las diferentes fuentes bibliográficas consultadas (refs. 4, 5, 16, 23, 34, 44, 45, 48, 49, 51 y 52), se desarrollaron las siguientes expresiones para los parámetros que se creyeron más importantes en función de su utilidad para lograr el enlace entre micro-estructura, propiedades y fabricación del material cerámico de óxido de litio.


a) Compresión axial en frío de partículas de óxido de litio.



- b) Proceso de sinterización de una pastilla de óxido de litio.
- c) Modelos para los procesos en la sinterización.
- Fig. 8 ESQUEMATIZACIÓN DE LOS PROCESOS PARA LA SINTERIZACIÓN.

En la mayoría de los casos, se requiere que la densidad de los comprimidos iniciales ó verdes (pg) sea alta, debido a que esto da como resultado que las piezas obtenidas tengan mejores propiedades de resistencia y sufran menores cambios dimensionales durante el proceso de sinterizado. Por lo tanto es necesario tener una relación que permita controlar la densidad que se desea del material antes de comenzar la siguiente etapa; una expresión bastante conocida es la de Konopicky reportada en la ref. 51:

Ł

$$P_{c} = C_{0} \ln \left\{ \varepsilon_{0} / \varepsilon \right\}$$
(16)

donde: P_c, es la presión de compresión [MPa]; ε_0 , es la porosidad extrapolada cuando la compresión es cero; ε , es la porosidad deseada; C₀, es una constate determinada por el ajuste de datos experimentales. Para el caso que se estudia no se pudo determinar el valor de la constante ya que no fue posible encontrar datos al respecto para el óxido de litio, pero se encontró en la literatura que ésta puede ser relacionada con el esfuerzo de deformación de la siguiente forma:

$$C_0 = 3 \sigma_y \tag{17}$$

donde σ_y puede ser relacionada con el esfuerzo último (σ_L) ya que se trata de un material cerámico, tal como se explicó en la sección anterior, el cual es característico y de alguna manera más fácil de determinar. Una expresión general que se logró desarrollar mediante la correlación de algunos datos encontrados (refs. 44, 51), es la siguiente:

$P_{c} = 1.317356 \times 10^{3} - 5.225573 \times 10^{3} (DR) + 4.873031 \times 10^{3} (DR)^{2}$ (18)

donde DR, es una densidad relativa (p_S/p_T); p_S , es la densidad de sinterizado; p_T , es la densidad teórica; expresión que es válida entre 0.4< DR< 0.96, con un coeficiente de correlación (r^2) = 0.995547. Las expresiones anteriores serán de gran utilidad pero debido a que su enfoque es generalizado se pueden crear ciertos inconvenientes, por lo que se cree conveniente establecer otras expresiones que permitan complementar el desarrollo de esta fase inicial de producción. Para ello se avocará el análisis en dos puntos, uno de manera práctica y el otro buscando una interrelación de la micro-estructura con las variables externas. Con respecto al primero, debido a que el objetivo de este trabajo es el plantear el procedimiento de fabricación de pastillas de Li₂O y para ello se cuenta con una prensa de dado ó de compactación axial, por lo tanto es importante establecer una expresión para este tipo de máquina, ya que tiene una manera específica de realizar la compresión, lo que da lugar a lo siguiente:

$$P_{Z} = P_{P} EXP[(-\chi \omega H)/R]$$
(19)

donde: P_z, es la presión en la dirección axial [MPa]; P_P, es la presión ejercida por el pistón de la prensa [MPa]; χ , es el coeficiente de fricción; R, es el radio del dado y en consecuencia de la pastilla, estos tres últimos son parámetros característicos del equipo; ω , es el factor de proporción de presión y dependiendo de las propiedades del material comprimido, toma valores menores a uno: un valor típico es 0.5; H, es la altura de la pastilla que se espera obtener: (ver Fig. 8a).

Con respecto al segundo punto, la presión externa que se ejerce sobre las partículas tiene un efecto sobre los puntos de contacto entre las mismas, lo que induce a una presión de contacto efectiva ver Fig. 8c, dando lugar a una relación entre la micro-estructura y la variable externa, la cual será de utilidad cuando se vea la conductividad térmica entre dos partículas en contacto, la expresión que se logró obtener mediante la correlación de la información proporcionada en la ref. (51), es la siguiente:

$$PR = 81.57807 - 179.933572 (DR) + 99.855936 (DR)^2$$
(20)

donde: PR, es una relación entre presiones (P_E/P_P); P_E, es la presión efectiva [MPa]; la expresión es valida entre 0.6< DR \leq 1, con un coeficiente de correlación (r²)= 0.920887.

El proceso de sinterizado, se ve determinado por variables externas tales como la temperatura, el tiempo y la atmósfera así como por variables internas tales como las propiedades de los polvos, lo que complica su descripción desde un punto de vista teórico, pero en la práctica tomando en cuenta ciertas condiciones es posible lograr ciertas expresiones que permitan entender el fenómeno y a la vez proporcionar información útil para el desarrollo del proceso. Dos variables fundamentales para el proceso son la temperatura y el tiempo de sinterización, ya que el desarrollo y la relación que tengan durante el proceso determinarán las características finales de la microestructura del material (ver Fig. 8b). No fue posible obtener un gráfico como el de la Fig. 8 para el óxido de litio, lo cual hubiera sido de gran

utilidad, sin embargo el análisis de la información con que se contaba permitió desarrollar expresiones que en principio podrán ser de ayuda. Para la relación del porcentaje de densidad teórica con respecto a la temperatura, con base a los datos reportados en la ref. (45), se obtuvo lo siguiente:

$$TDN = 1.127183 - 7.208382 \times 10^{-4} (T_s) + 4.230224 \times 10^{-7} (T_s)^2 \quad (21)$$

donde: TDN, es el porcentaje de densidad teórica normalizada; T_s, es la temperatura de sinterización [K]; la cual es válida para valores de temperatura entre 273.15< T_s < 1475, con coeficiente (r²)= 0.9146. Con respecto al tiempo, Coble^a (refs. 23 y 44) estableció la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - C_1 \ln[t/t_0] \tag{22}$$

donde: ε , es la porosidad alcanzada en el tiempo t de sinterizado; ε_0 , es la porosidad que tiene el material comprimido al tiempo (t_0) que se inicia el proceso, la que corresponde a la densidad inicial ó verde; C₁, es una constante que puede ser determinada por el ajuste de datos experimentales, la cual Coble encontró que está relacionada con la tensión superficial, difusividad, volumen atómico y el crecimiento de grano (ver ref. 23); no se encontraron datos para ajustar su valor, pero con una pequeña experimentación es posible determinarla. En principio se trató de encontrar las expresiones en función de las variables por separado, pero se encontró que la variación en la

^a Combinando las ecs. de velocidad de decrecimiento de la porosidad con la de velocidad de crecimiento del grano.

velocidad de calentamiento de la sinterización generaba una determinada micro-estructura independiente de la temperatura ó del tiempo que se utilizara, es decir que se podría alcanzar una determinada porosidad variando el calentamiento en intervalos de tiempo, al igual que si se dejara el material a una temperatura fija por un largo período, lo que es bastante útil ya que permite un mejor control de la micro-estructura a la vez que permite una mejor eficiencia térmica durante la sinterización; tomando en cuenta los datos reportados (ref. 4) se desarrolló la siguiente expresión:

$$TD(\%) = 86.775709 + 0.126445(VC) - 4.016194x10^{-4}(VC)^{2}$$
(23)

donde VC, es la velocidad de calentamiento $\Delta T/\Delta t$ [K/h]; la ecuación es válida para un intervalo de $10 \le \Delta T/\Delta t \le 200$, con un coeficiente de correlación (r²)= 0.999.

Otra variable a considerar durante el sinterizado es el tamaño de grano, debido a su estrecha relación con la porosidad y en consecuencia con la densidad del producto final, tal como se puede observar en la Fig. 5. Las expresiones que se pudieron desarrollar, con base en la información reportada (refs. 4, 45, 48, 51), son las siguientes:

$$GSN = 3.005952 - 7.316819 \times 10^{-3} (T_s) + 4.779383 \times 10^{-6} (T_s)^2 \quad (24)$$

donde GSN, es el tamaño de grano (variable normalizada μ m/ μ m); la cual es válida en un intervalo de 773< T_s< 1174 [K], con un coeficiente de correlación de 0.9999. La siguiente expresión es importante ya que

permite relacionar el tamaño de grano con el porcentaje de densidad teórica lo cual es fundamental para el desarrollo de la micro-estructura:

$$GS = 140.919943 - 4.161759[TD(\%)] + 0.032583[TD(\%)]^2$$
(25)

donde GS, es el tamaño de grano [μ m]; la expresión es válida en el intervalo 71< TD(%)< 93 con un r² = 0.998372. Otra expresión que se pudo obtener está relacionada con la velocidad de calentamiento y es la siguiente:

$$GS = 21.001620 + 0.719304(VC) - 1.947x10^{-3}(VC)^2$$
(26)

la cual tiene un coeficiente de correlación de 0.9998 en el intervalo de $10 \le \Delta T/\Delta t \le 200$. Una propiedad que se debe de cuidar durante el sinterizado es la interconexión de la porosidad (porosidad abierta y cerrada), la cual no es una variable propiamente dicha sino una consecuencia del proceso, pero que es necesario tener un control de ella, por lo tanto se buscó la forma de encontrar expresiones en función de las variables externas importantes (temperatura y tiempo de sinterizado), esto no fue posible pero se encontró la manera de hacerlo indirectamente a través de la densidad, lo que dio lugar a las siguientes expresiones:

Porosidad cerrada

 $\epsilon_{c}(\%) = 56.186053 - 1.320807[TD(\%)] + 8.15719x10^{-3}[TD(\%)]^{2}$ (27) donde $\epsilon_{c}(\%)$, es la porosidad cerrada en por ciento, la ecuación es

válida en un intervalo de 71< TD(%) \leq 86 con r²= 0.947899.

 $\epsilon_{c}(\%) = -1.968252 \times 10^{3} + 43.802098[TD(\%)] - 0.242803[TD(\%)]^{2}$ (28)

la cual tiene un coeficiente de correlación de 0.998372, en el intervalo siguiente $86 \le [TD(\%)] \le 93$.

Porosidad abierta

1

$$\epsilon_{A}(\%) = 1.422613 \times 10^{3} \text{ EXP}[-0.055801\{\text{TD}(\%)\}]$$
 (29)

donde $\epsilon_A(\%)$, es la porosidad abierta en porcentaje; la ecuación tiene un r² = 0.979605 en el intervalo 71 \leq TD(%) < 86.

$$\epsilon_{A}(\%) = 7.33015 \times 10^{12} \text{ EXP}[-0.316577 \{\text{TD}(\%)\}]$$
 (30)

la cual es válida en el intervalo de $86 \le TD(\%) < 93$ con un coeficiente de correlación (r²) de 0.994544. (Correlaciones que fueron desarrolladas con base en los datos reportados en la ref. 48)

Por último es conveniente aclarar que el desarrollo de la sinterización es importante ya que si el material no se procesa de manera adecuada, es decir sin un control estricto se puede tener una sobre sinterización ó en caso contrario una pobre sinterización, lo que ocasionará propiedades no deseadas, tales como el engrosamiento del grano, decrecimiento en la densidad ó en la resistencia, creación de poros conteniendo gases no deseados, inexactitud dimensional, compactación inadecuada, etc.

- Con respecto a la operación del calibrado, en el caso que se estudia no es fundamental, ya que en realidad es una parte del proceso que tiene relevancia en casos donde se producen piezas de alta precisión, en donde las dimensiones deben ser milimétricas y hasta micrométricas, por lo que no es necesario ahondar en ella.
- 4.4. Efectos de la Radiación sobre el Material.

Como se ha mencionado el material cerámico de óxido de litio que conformará el manto, estará expuesto a una intensa radiación proveniente del plasma del reactor (principalmente de neutrones de 14 Mev), exposición que dará origen a cambios estructurales que generarán situaciones tales como cambios dimensiónales ó el surgimiento de fallas, las cuales con el tiempo pueden reducir el rendimiento del material y en consecuencia límitar el tiempo de vida de operación del manto. Por lo tanto es necesario entender cómo la radiación afecta la estructura del material, así como las consecuencias de dicha exposición. En esta sección se analizará brevemente esta situación e igual que en las secciones anteriores se presentarán los parámetros que se cree que son relevantes y, si es posible, se expondrán las ecuaciones que permitan ayudar a su evaluación.

 Generalmente cuando neutrones energéticos chocan con átomos de una red cristaloide, el resultado es un desplazamiento del átomo impactado de su posición original a otro lugar; en el caso que se trata el impacto no provoca un desplazamiento sino que se lleva acabo una reacción Li⁶(n,α)H³, la cual además genera calor y radiación,

fenómenos que también generarán defectos; durante la operación del reactor una infinidad de estas reacciones se llevan acabo, las cuales generarán defectos a través de toda la red de cristal. Un primer tipo de defecto ocasionado por la radiación es el denominado defecto de Shottky, que consiste en la ausencia de un átomo en un nodo de la red (vacancia); en el caso del Li₂O se debe a que el litio se transforma en helio y tritio, estos sitios vacantes provocan un desplazamiento de los átomos vecinos con relación a su posición normal buscando de nuevo el equilibrio de la red, lo que conduce a una reestructuración de la red alrededor del sitio vacante (ver Fig. 9a). Otro tipo de defecto que se presenta es el de Frenkel, que consiste en el desplazamiento de un átomo de su sitio normal en la red a un sitio entre los nodos (intersticial) que esta normalmente vacío; este tipo de defecto es característico para la estructura de antifluorita, donde el anión (oxígeno) se desplaza a un sitio intersticial. Debido a las condiciones de temperatura y radiación este tipo de defecto presenta una característica especial denominada centro de color; el desplazamiento del oxígeno da lugar a un centro F, que consiste en un electrón atrapado en la vacancia del anión; la visualización de esta característica puede ser a través de la Fig. 9a; en la representación de la coordinación del anión, en lugar del oxígeno se tiene al electrón. Para tener una mejor percepción de estos conceptos se recomienda ver el libro de A.R. West (53).

Ŀ

Durante la operación del reactor, como se podrá suponer, habrá una generación enorme de estos defectos y en consecuencia una contínua reestructuración de la red del Li₂O; lo que da lugar a una dinámica



ti

)



difícil de cuantificar a nivel atómico, pero que en ciertas condiciones se podrán establecer ciertas estructuras que pueden surgir a través de la red y que pueden ser útiles para describir el comportamiento macroscópico del material. Por ejemplo, durante el proceso se puede llegar a acumular un número considerable de vacancias en una zona de la red, las cuales se pueden consolidar al dificultarse la difusión de los átomos a través de la zona, dando origen a una micro cavidad, la cual puede atrapar los gases producidos en la reacción tales como el helio y el tritio, generando presiones sobre el material, se cree que es una de las causas del swelling (incremento del volumen por irradiación) en el material, ó la de concentrar esfuerzos generando micro fallas, las cuales al propagarse pueden reducir la resistencia del material.

ŧ

)

Debido a la reestructuración que sufre el material de Li₂O, durante la operación del reactor, en principio se puede suponer que habrá una redistribución de la densidad estructural a través del material aunque no se pueda establecer en qué forma se llevó acabo; revisando la información con que se cuenta se encontró que pastillas irradiadas, al ser inspeccionadas, se observó que presentaban una serie de zonas de diferentes tonalidades de gris en la dirección radial (ver Fig. 9b), los cuales presentaban una consistencia diferente una de otra; para una pastilla con un tiempo grande de irradiación se observó que el centro se encontraba vacío, en la zona adyacente al centro presentaba un gris obscuro; esta parte del material era fácilmente quebrado; las siguientes zonas con tonalidades decrecientes de gris eran más consistentes; la zona cercana al extremo tenía la consistencia original con una tonalidad casi blanca y al final se observó una zona de color

gris claro parecido a alguna de las zonas intermedias, esta variación en las características del material corrobora la redistribución de la densidad estructural; Slagle y Hollenberg (46) asociaron estos cambios micro estructurales principalmente a la distribución de la temperatura y no propiamente a los efectos de la radiación. Dentro de sus investigaciones también reportaron el porcentaje atómico del Li6 con respecto al radio de la pastilla después de la irradiación, el cual variaba en forma ascendente desde un porcentaje muy bajo en la zona gris hasta un porcentaje mayor en la zona blanca, es decir aumentaba según se acercaba al extremo. Analizando los datos reportados en principio no se esta totalmente de acuerdo con lo establecido por estos investigadores ya que, si se establece que el principal elemento para la reacción es el Li⁶ y su distribución se encuentra agotada hacia el centro, indica que hubo un mayor quemado (capturas ó reacciones por unidad de volumen) en esta zona, lo que daría lugar a una mayor generación de calor y en consecuencia una mayor temperatura, por lo tanto la distribución de temperaturas si esta relacionada con la irradiación y en consecuencia también con la densidad estructural.

Otro fenómeno a considerar es el que se conoce como swelling, distorsión de las dimensiones del material debido a un aumento del volumen; este crecimiento puede ser de manera ideal es decir que la forma se mantiene teniendo sólo un aumento proporcional; esta situación seria muy aceptable ya que permitiría tener diseños más controlables, pero en la realidad no es así, ya que se pueden obtener deformaciones complejas, como la llamada tipo bambú ó deformaciones sencillas en las que sólo hay una deformación lineal

43

)

(ver Fig. 9c), aunque lo deseable es que no se presentara el fenómeno. Ya que esto último no es posible, es necesario encontrar los parámetros que permitan controlar el fenómeno de manera adecuada; con base en los datos encontrados se establece que el aumento en el volumen en el material cerámico de óxido de litio es debido a la retención de los gases producidos durante la irradiación. principalmente por los micro poros ó cavidades generados por los defectos encontrados a través de la red cristalina, ya que la presión que ejerce la acumulación de estas burbujas sobre el material provoca la deformación del mismo. Por lo tanto el fenómeno estará determinado por la producción de los gases y la expansión de ellos dentro del material; con respecto al primer punto estará determinado por el quemado del material (capturas/m³); para el segundo punto si se tiene en mente la ecuación de estado para un gas, la temperatura es la variable directa para el aumento en el volumen. Tomando en cuenta lo anterior se revisó la información y los datos con los que se contaba y se lograron desarrollar las siguientes expresiones:

Para la deformación volumétrica.

$$\text{SWV} = b_0 + b_1(\text{BP}/10^{26}) + b_2(\text{BP}/10^{26})^2$$
(31)

donde %SWV, es el porcentaje de aumento volumétrico del material; BP, es el quemado del material [capturas/m³]; b₀, b₁, b₂, son constantes cuyos valores son los siguientes:

para una temperatura de irradiación de 773.15 K

 $b_0 = 4.757626$ $b_1 = -1.936647$ $b_2 = 0.110916$

con un r² = 0.9999 en el intervalo $3.8 \times 10^{26} \le BP \le 11.7 \times 10^{26}$

para una temperatura de irradiación de 973.15 K

 $b_0 = -0.689032$ $b_1 = 1.983132$ $b_2 = -0.115701$

con un r² = 0.9998 en el intervalo $3.6x10^{26} \le BP \le 11..3x10^{26}$

para una temperatura de irradiación de 1173.15 K

 $b_0 = 5.155469$ $b_1 = 0.291652$ $b_2 = -0.020683$

con un r² = 0.9999 en el intervalo $4x10^{26} \le BP \le 11..4x10^{26}$

Para una deformación diametral.

)

$$\text{SWD} = 1.236507 \text{ EXP}[0.092128(BP/10^{26})]$$
 (32)

donde %SWD, es el porcentaje de deformación diametral de la pastilla; la expresión es válida para una temperatura de irradiación de 773.15 K en el intervalo $3.8 \times 10^{26} \le BP \le 12.1 \times 10^{26}$ con un coeficiente de correlación (r²) = 0.9999.

 $\text{SWD} = 1.335086 + 0.069091(BP/10^{26}) + 0.010914(BP/10^{26})^2$ (33)

la cual es válida en el intervalo de temperaturas $973.15 \le T \le 1173.15$ y en el intervalo $3.8 \times 10^{26} \le BP \le 12.1 \times 10^{26}$ con un coeficiente de

J

correlación de 0.999. En función con la temperatura se tiene lo siguiente:

$$\text{SWD} = -17.811290 + 0.037499(T_i) - 1.776243 \times 10^{-5}(T_i)^2$$
 (34)

la cual es válida en el intervalo de temperaturas $973.15 \le T_i \le 1173.15$ con un coeficiente r² = 0.998.

Debido a que la deformación volumétrica es el resultado de la producción de los gases de helio y tritio, se puede presuponer que la deformación continuará incrementándose con el avance de los niveles de quemado. En consecuencia los diseños del manto deberán considerar el acomodo de este aumento volumétrico, para evitar el contacto con partes estructurales que pudieran inducir esfuerzos que pudieran generar daños a la estructura del reactor. Así como el buscar generar micro estructuras con ciertas características que permitan reducir la acumulación de los gases, como sería el de buscar materiales con una porosidad abierta con determinadas características que permitan no sólo el flujo adecuado del gas de recuperación del tritio y helio, sino que como avance el quemado del material pueda reestructurarse buscando absorber las micro cavidades producidas por los defectos de la red, las cuales funcionan como porosidad cerrada.

 Los datos sobre los resultados de la integridad y ruptura de las pastillas con respecto a la irradiación son muy variados, pero en general concluyen que éstas no están relacionadas a la radiación como tal sino que son más dependientes de los esfuerzos térmicos. Lo cual se cree que es parcialmente cierto, ya que el parámetro tangible es la

temperatura y la variación de la misma a través del material, pero se debe de entender que la manifestación de dicha temperatura se debe a un proceso de irradiación; por lo tanto se debe de encontrar la forma de vincular las propiedades estructurales con los parámetros de la ingeniería nuclear, para tener un mejor control del comportamiento del material; lo que es el propósito de este trabajo.

5. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN MATERIALES DE Li₂O.

A través de los capítulos anteriores se ha mencionado ya sea de una ó de otra forma que la diferencia de temperaturas, en el material que constituye el manto, debido a la generación de calor que produce la reacción del litio con los neutrones, es un factor que afecta el rendimiento y la vida útil del manto. En consecuencia es fundamental el poder analizar el fenómeno y encontrar la forma de cuantificarlo de manera adecuada y así poder desarrollar diseños óptimos ó más eficientes del manto.

La transferencia de calor a través de un material sólido de manera común está determinada por el proceso de conducción térmica, por lo tanto, la propiedad del material denominada como conductividad térmica ó coeficiente de conductividad térmica es el punto de arranque para el análisis de dicho proceso; la conductividad térmica está definida como la cantidad de calor que se transporta por unidad de área, por unidad de tiempo, por unidad de diferencia de temperatura y es la propiedad del material, que permite medir la habilidad del material para permitir el paso del flujo de calor para un determinado gradiente de temperaturas; pero

47

[#Z-00

temperatura y la variación de la misma a través del material, pero se debe de entender que la manifestación de dicha temperatura se debe a un proceso de irradiación; por lo tanto se debe de encontrar la forma de vincular las propiedades estructurales con los parámetros de la ingeniería nuclear, para tener un mejor control del comportamiento del material; lo que es el propósito de este trabajo.

5. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN MATERIALES DE Li₂O.

A través de los capítulos anteriores se ha mencionado ya sea de una ó de otra forma que la diferencia de temperaturas, en el material que constituye el manto, debido a la generación de calor que produce la reacción del litio con los neutrones, es un factor que afecta el rendimiento y la vida útil del manto. En consecuencia es fundamental el poder analizar el fenómeno y encontrar la forma de cuantificarlo de manera adecuada y así poder desarrollar diseños óptimos ó más eficientes del manto.

La transferencia de calor a través de un material sólido de manera común está determinada por el proceso de conducción térmica, por lo tanto, la propiedad del material denominada como conductividad térmica ó coeficiente de conductividad térmica es el punto de arranque para el análisis de dicho proceso; la conductividad térmica está definida como la cantidad de calor que se transporta por unidad de área, por unidad de tiempo, por unidad de diferencia de temperatura y es la propiedad del material, que permite medir la habilidad del material para permitir el paso del flujo de calor para un determinado gradiente de temperaturas; pero

47

1.02-00

en el caso de materiales porosos no es tan sencillo determinarla ya que, si en principio a simple vista parece completamente sólido, en realidad está conformado por una estructura compleja de dos medios como ya se explicó en la sección correspondiente, lo que da lugar a tener que ser más cautelosos y buscar desarrollar un mejor análisis que permita obtener una mayor compresión del fenómeno, para identificar los factores que lo afectan y en consecuencia obtener las expresiones más adecuadas que lo cuantifiquen.

5.1. Parámetros Característicos para su Cálculo.

Para los materiales porosos se debe de considerar entre otros factores la estructura del material, el tipo de porosidad, el tamaño del poro y grano, el efecto que tienen los componentes de otros tipos de transferencia de calor tales como la convección y la radiación, etc.; lo que da lugar a una situación muy compleja que se debe simplificar de una manera adecuada y fundamentada que permita describir el fenómeno de manera sencilla sin afectar la eficiencia y exactitud de las expresiones que se originen del análisis respectivo.

El flujo del calor a través del material cerámico de óxido de litio se lleva acabo a través de las siguientes zonas del material (ver Fig. 10):

 Conducción del calor en las partículas sólidas; en esta parte se deben de considerar varios elementos tales como el tamaño de la partícula, la composición química de la misma, la estructura cristalina que la conforma, si es monocristal (estructura formada con un único centro de cristalización) ó policristal (estructura formada con varios centros de

L*****

cristalización) ver Fig. 4, qué tipo de celda unitaria tiene y la estructura que la caracteriza, etc. Esto es debido a que el factor que más afecta la conducción de calor en los sólidos es la simetría y el orden de la red cristalina.

- Conducción de calor en el gas que se deposita en los poros; en esta parte se deben de considerar factores tales como, el tipo de porosidad si es cerrada ó abierta, la composición química y las propiedades físicas del gas, así como la posibilidad de que se presente el fenómeno de la convección principalmente en el sistema de poros abiertos.
- Conducción del calor a través de la frontera entre partículas; en esta parte se deben de considerar factores tales como, el porcentaje de contacto entre las partículas, si es completo ó existen fallas (micro cavidades que pueden contener gases), qué tipo de contacto presentan, si este es solamente físico ó existe algún tipo de unión que pudiera implicar otro fenómeno, tal como pudiera ser el sinterizado.
- También es importante considerar dos procesos que son diferentes al de la conducción térmica pero que se pueden presentar y tener la posibilidad de afectar la transferencia de calor a través del material, estos son: la convección y la radiación, los cuales se verán desarrollados en los poros.

Como se podrá observar de los puntos anteriores, el establecer una funcionalidad de la conductividad térmica con todos los factores que pueden intervenir y modificar el proceso se convierte en un trabajo complicado y titánico, por lo que es necesario revisar los diferentes

elementos que se presentan buscando encontrar las consideraciones que permitan simplificar la caracterización del fenómeno, reduciendo los parámetros a tomar en cuenta, sin afectar la descripción real del mismo.

- Con respecto a la estructura del cristal, se considera que una de las consecuencias, debido a la simetría y al orden que presentan los átomos en la red cristalina, es la anisotropía (desigualdad de las propiedades del cristal en distintas direcciones), por lo cual surge la necesidad de establecer perfectamente los parámetros de la red para conocer el comportamiento de la propiedad ó propiedades que se necesitan evaluar; pero debido a que es muy difícil producir materiales con estructura monocristal, en la mayoría de los casos se obtienen materiales policristales lo que en principio se pudiera pensar que complica más el problema al tener que determinar un número infinito de parámetros, pero en realidad no es así ya que se ha observado que en los materiales policristales hay un efecto compensatorio entre las diferentes estructuras que hacen que el material se comporte de manera isotrópica (las propiedades del material varían de igual manera en todas las direcciones, lo que facilita su evaluación considerando al material como una estructura monolítica. En relación con el tamaño de grano, ya se estableció que aunque es un parámetro fundamental para la determinación de la micro estructura del material. éste está vinculado a la porosidad, por lo que su influencia sobre la propiedad queda supeditada a este parámetro.
- Con respecto al gas contenido en el sistema de poros, se tiene que será una mezcla de gases en principio de helio y tritio; pero se encontró



Fig. 10 ESQUEMATIZACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR A TRAVÉS DEL MATERIAL CERÁMICO.

que el tritio se puede combinar (26), y que las formas químicas en las que se libera el tritio durante la irradiación son vapor de agua, hidrógeno y metano, todos con substitución de un átomo de hidrógeno por uno de tritio (ver tabla 2); la temperatura y la presión son los parámetros que caracterizan a la conductividad térmica de los gases, sin embargo en el caso que se analiza la presión no tiene relevancia ya que el número de Knudsen (Kn) para un diámetro de poro de aproximadamente 3.5 µm tiene un valor de 1.7x10⁻¹, el cual está fuera del intervalo (Kn \geq 1) donde la presión tiene influencia sobre la conductividad térmica; ya que el material no ejerce una presión directa

material	Fluencia de neutrones (m ⁻²)	Temperatura (K)	% de TRITIO TOTAL			
			нто	нт	CH₃T	retención
Li ₂ O	5.4x10 ²⁰	873	99.1	0.4	0.3	0.2
	3.6x10 ²⁰	873	98.0	0.9	1.0	0.1
	8.1x10 ²⁰	873	97.6	1.8	0.5	0.1
	8.9x10 ²⁰	873	93.4	5.6	0.8	0.1

TABLA 2. FORMAS QUÍMICAS DEL TRITIO LIBERADO APARTIR DE Li₂O IRRADIADO CON NEUTRONES.

de gran magnitud sobre el gas atrapado en los poros, sólo la temperatura será el parámetro relevante. Con relación a la porosidad es clara su relevancia como parámetro característico del material.

Con respecto a la frontera entre partículas, esta parte es importante ya que de la manera en que estén en contacto las partículas, la conductividad térmica de contacto (k_c) tomará un papel significante y será determinante para considerar la variación de la conductividad térmica en la parte sólida de manera contínua a través de todo el material. Ahora bien, si se toma en consideración la ecuación propuesta por M.G. Kaganer (33) para la conductividad de contacto, es posible establecer los parámetros relevantes en esta zona:

$$k_{\rm c} = 3.12 \, (1 - \varepsilon)^{4/3} P_z^{1/3} / E \tag{35}$$

se tiene que la presión externa (P_z), esta vinculada a la presión efectiva (P_E) y a la porosidad por las ecuaciones (19) y (20), y el módulo de Young (E) esta vinculado a la temperatura y a la porosidad por medio de la ecuación (9). Lo que da lugar a tres parámetros, dos que se han venido estableciendo a lo largo de este análisis (temperatura y porosidad), el tercero se puede considerar como constante ya que es un parámetro de fabricación el cual una vez construida la pieza (pastilla) se espera que no cambie. En relación con las micro cavidades que se pueden encontrar en esta parte del material, se sabe que son producidas por los defectos de la red y estos son generados por la temperatura y la irradiación tal como se analizó en la sección correspondiente.

o Con respecto a los otros dos procesos de transmisión de calor, la convección y la radiación, se puede establecer lo siguiente: ia convección se puede presentar de dos formas, libre y forzada; con relación a la primera, se puede despreciar debido a que los poros y las micro cavidades tienen dimensiones muy pequeñas, lo que evita la formación de corrientes convectivas debido a un gradiente de temperatura; Con relación a la segunda, la transferencia de calor debido a un gradiente de presión (flujo), en principio se debería de considerar ya que va a ser un proceso fundamental para la recuperación del tritio, debido a que ésta se hará por medio de la circulación de una corriente de gas a través del material, pero debido a que este trabajo es una investigación primaria con respecto al desarrollo de la integral de conductividad térmica en estos materiales, el introducir el proceso de la convección forzada haría demasiado

53

b

complejo el problema y no permitiría consolidar el objetivo de este trabajo, poder relacionar las variables de irradiación con las variables de estructura y fabricación del material, por lo que se consideró que el gas permanecería estático a lo largo del sistema de poros ya sean abiertos ó cerrados: aunque el siguiente paso, una vez que se logre el primer objetivo en este campo, es el de realizar trabajos de investigación hacia la solución tomando en cuenta este proceso. Con relación a la transferencia de calor por radiación, primeramente se debe de aclarar, para evitar confusiones posteriores con el término, que este proceso se debe al flujo de calor transportado por los rayos infrarrojos (≈ 0.8µm a 0.8mm) cuyo surgimiento está determinado por la temperatura y las propiedades ópticas del material irradiante (rayos térmicos), por lo que a este tipo de propagación se le denomina radiación térmica; este proceso se considera que tiene relevancia a temperaturas elevadas siendo predominante en materiales cerámicos a temperaturas superiores a 1300 K. En el caso que se estudia el límite máximo de temperatura que se estudia es éste; si se considera además que datos reportados sobre la emisividad de la superficie de los poros por sus dimensiones son muy bajos, se puede concluir que este proceso no interviene ó tiene muy poca relevancia en la transferencia de calor, por lo que se le puede considerar como despreciable.

Del análisis de los puntos anteriores se puede concluir que los principales parámetros para determinar la conductividad térmica, son la porosidad y la temperatura y que la determinación de dicha propiedad se

54

り

debe a diferentes procesos de conductividad, por lo que para un material poroso, la denominación debe ser de conductividad térmica efectiva (k_E).

Con base en las consideraciones hechas en los párrafos anteriores y el análisis de la información de las diferentes fuentes bibliográficas con que se contaba, se seleccionaron las siguientes expresiones:

$$k_{\rm E} = [100/(1.4 + 0.01828(T))][(1 - \varepsilon)/(1 + \varepsilon b)]$$
(36)

donde k_E , está dada en [W/(m-K)]; T, es la temperatura [K] y b, esta definida por la siguiente ecuación:

$$b = 2.14 - 7x10^4 (T)$$
(37)

Otra expresión es la siguiente:

$$k_{\rm E} = 100/[2.2(\rm DR)^{-1.94} + 0.01784(\rm DR)^{-1.94}(\rm T)]$$
(38)

las cuales fueron recopiladas a través del Internet^a, reportando un error de . aproximadamente de ± 4%, considerado en los siguientes intervalos de $300 \le T \le 1200$ y $0 \le \epsilon \le 0.2$. Una expresión más que se propone es la siguiente:

$$k_{\rm E} = 1/(a + bT)$$
 (39)

donde las constantes a y b están dadas por las expresiones siguientes:

$$a = -2.009667 + 4.278566(DR) - 2.354161(DR)^2$$
(40)

,

[•] Op. Cit, p. 2

$b = 3.398214 \times 10^{-4} (DR)^{-1.664466}$

(41)

la cual fue desarrollada con base en el modelo de expresión más utilizado en la literatura para el óxido de litio, y el cual se modifico introduciendo la dependencia con respecto a la porosidad a través de la densidad relativa y se correlacionó recopilando todos los datos reportados que se pudieron obtener (refs. 11, 12, 37 y 48) buscando obtener el valor de las constantes correspondientes; la expresión es válida en los intervalos respectivos, 300< T <1200 y 0.7< DR<1, con un porcentaje de error de ±4%. Para tener una mejor visión del comportamiento de la conductividad térmica efectiva, estas ecuaciones se evaluaron a diferentes temperaturas y con diferentes porosidades (ver Fig.11).

Antes de finalizar con esta sección es conveniente aclarar una situación; en el desarrollo de los puntos correspondientes a los parámetros que intervienen para la determinación de la conductividad térmica efectiva no se mencionó explícitamente el efecto de la irradiación, no se hizo así ya que varios efectos que se analizaron se sobre entendía que estaban relacionados con ello, tal como sería la producción de tritio y helio que son los elementos que conformarán el gas que llenará los poros ó como la formación de defectos a través de la red cristalina. Pero si es conveniente agregar una condición propia sobre el efecto que ocasiona la irradiación sobre la propiedad, la conductividad térmica efectiva se ve disminuida según como avanza la irradiación del material, hasta un punto donde se mantiene constante, tal como lo reporta Ethridge (12) en su artículo, donde él plantea un modelo bastante bueno con base en la Termoestadística de los sólidos, el cual es congruente con los datos

IJ)



c) gráfica de la conductividad térmica en condiciones de irradiación, ec. (42)

Fig. 11 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS ECS. PARA LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DEL MATERIAL CERÁMICO DE ÓXIDO DE LITIO.

5.5 6.5 7.5 8.5 9.5

4.5 quemado [10²⁸capts /m³]

0.8 0.75 0.7 0.65 0.6 0.5 1.5 2.5 3.5

Ŋ

experimentales; aprovechando esta información, mediante un análisis de regresión, fue posible encontrar una expresión que puede ser de ayuda para el desarrollo de este trabajo, ya que se introduce la variable del quemado del material, la expresión es la siguiente:

 $k_{\rm R} = 0.978997 - 0.064094(BP/10^{26}) + 3.560807 \times 10^{-3}(BP/10^{26})^2$ (42)

donde k_{R_i} es la relación entre la conductividad térmica efectiva en condiciones de irradiación y la conductividad térmica efectiva sin irradiar (k_{El}/k_E), la cual es válida para $0 < BP \le 10 \times 10^{26}$ (capts./m³) y una porosidad del 15% (ver Fig. 11c).

5.2. Planteamiento de un Modelo Matemático para su Cálculo.

El modelado matemático consiste esencialmente en traducir ó trasladar los problemas del mundo real en problemas matemáticos, los cuales al resolverse puedan presentar una solución del problema real, cuya solución se debe de interpretar y comparar en el contexto del problema para saber si ésta es adecuada ó no; esta esquematización tan sencilla no es tan fácil de aplicar generalmente debido a que un problema real no puede ser totalmente trasladado a un esquema matemático y si se logra, la solución no es factible ó es muy compleja. Tal como se pudo comprobar en la sección anterior, al establecer los parámetros para conductividad térmica, si se quería tomar en cuenta todos los posibles elementos a contribuir para su determinación, resultaría una labor ardua, casi imposible. Por lo tanto es necesario simplificar el problema o aproximarlo a un esquema muy cercano del mismo, para poder trasladarlo al lenguaje matemático y a continuación resolverlo. En este proceso de

Ŋ

simplificación se deben de retener los elementos realmente esenciales del problema y desechar ó ceder aquellos que no son muy relevantes para la situación que se está investigando, lo cual ya se comenzó a hacer en la sección anterior. Esta secuencia se puede resumir en un pequeño esquema (ver Fig.12), aunque el procedimiento real implica una serie de varios pasos a seguir para alcanzar un buen resultado (Kapur, 22).

Con respecto al problema que se estudia, se siguió el procedimiento establecido en la referencia citada, aunque en esta parte se tratará de presentar sólo los puntos relevantes que permitan comprender los fundamentos del modelo matemático propuesto.



Fig. 12 REPRESENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE MODELADO MATEMÁTICO.

En primera instancia es necesario establecer, un modelo físico que permita visualizar de qué manera es posible que se lleve acabo el proceso a investigar; como ya se ha mencionado, los materiales porosos tienen una micro-estructura aleatoria muy complicada; el poder representar su

S;

comportamiento de manera real es casi imposible; por lo tanto se debe de plantear una estructura simplificada de la misma. Para esto se considera que la estructura del material está compuesta por dos elementos: una parte sólida contínua y una parte vacía (poros); los poros principalmente los abiertos se consideran como tubos cilíndricos cuyo diámetro corresponde al diámetro del poro (ver Fig. 13a), los cuales estarán distribuidos a lo largo y ancho del material; a este modelo se le denomina de capilares sesgados. Aprovechando este modelo se puede plantear que el paso del calor, es decir, la transferencia del flujo de calor a través del material, va a cruzar partes sólidas y poros conteniendo gas los cuales estarán dispuestos de manera aleatoria teniendo cada uno una orientación y orden propio; sin embargo esta situación no permite una descripción predecible de la estructura, por lo tanto si se busca que el sistema de capilares tenga un cierto arreglo con un orden y orientación, es posible establecer estructura geométrica que facilite una su caracterización. Teniendo en cuenta lo anterior se planteó un arregio sencillo en que los poros estuvieran alineados de forma longitudinal y radial (ver Fig. 13b), lo cual permitirá que el flujo de calor que va a pasar a través del material se lleve acabo en condiciones controlables ó predecibles.

Para analizar la conductividad térmica, se estableció que la transferencia de calor se va a llevar acabo a través de canales de calor paralelos al flujo de calor los cuales atravesarán zonas con diferente conductividad térmica, considerándose el material como una secuencia de multicapas ó de zonas homogéneas (ver Fig. 13b). Esta condición establece que se tengan dos procesos: uno en el que los capilares estarán

60

)



ł

Fig. 13 ESQUEMATIZACIÓN DEL MODELO FÍSICO UTILIZADO PARA EL DE-SARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO.

perpendiculares al flujo de calor (lo que dará lugar a una mayor resistencia a la transferencia de calor ocasionando que la conductividad térmica efectiva del material sea mínima) y otro en el que los capilares son paralelos al flujo, lo que facilita la transferencia de calor y por lo tanto la conductividad térmica efectiva será máxima; planteando el proceso y desarrollando las expresiones matemáticas respectivas se obtuvo lo siguiente:

$$k_{\rm E} (\rm min) = k_{\rm S} k_{\rm G} / (\epsilon k_{\rm S} + k_{\rm G} (1 - \epsilon))$$
(43)

$$k_{E}(\max) = \varepsilon k_{G} + (1 - \varepsilon) k_{S}$$
(44)

donde k_s , es la conductividad térmica del sólido [W/(m-K)], que puede ser calculada por medio de las ecuaciones (36) ó (39) (considerando que el material tiene porosidad 0), aunque se recomienda mejor utilizar la expresión (39) debido a que ésta se desarrolló en este trabajo; k_G , es la conductividad térmica del gas [W/(m-K)], para su cálculo se recomienda la expresión propuesta por Wassiljewa (41):

$$k_{G} = \sum_{i=1}^{n} \frac{y_{i} k_{i}}{\sum_{j=1}^{n} y_{ij} A_{ij}}$$
(45)

donde k_{G} , es la conductividad térmica de la mezcla de gases [W/(m-K)]; k_i , es la conductividad térmica del componente puro i [W/(m-K)]; y_i , y_j , son las fracciónes mol de los componentes i y j; A_{ij} , es un factor que se puede calcular por la siguiente expresión:

$$A_{ij} = \frac{[1 + (k_i/k_j)^{1/2}(M_j/M_i)^{1/4}]^2}{[8 (1 + M_i/M_j)]^{1/2}}$$
(46)

donde M_i, M_j, son los pesos moleculares del componente i y j [kg/kmol]. Las ecuaciones anteriores son propuestas debido a que el gas atrapado en los poros es una mezcla de gases de helio, vapor de agua, hidrógeno y metano (ver tabla 2); tomando en cuenta que la producción de helio y tritio es 1:1 y que el tritio se encuentra casi en un cien por cien en el vapor de agua, las ecuaciones anteriores se pueden reducir a una mezcla binaria compuesta solamente de helio y vapor de agua, quedando de la siguiente forma:

J

$$k_{G} = \frac{y_{1} k_{1}}{y_{1} + y_{2} A_{12}} + \frac{y_{2} k_{2}}{y_{1} A_{21} + y_{2}}$$
(47)

$$A_{12} = \frac{\left[1 + (k_1/k_2)^{1/2} (M_2/M_1)^{1/4}\right]^2}{\left[8 \left(1 + M_1/M_2\right)\right]^{1/2}}$$
(48)

$$A_{21} = \frac{[1 + (k_2/k_1)^{1/2} (M_1/M_2)^{1/4}]^2}{[8 (1 + M_2/M_1)]^{1/2}} = A_{12} \frac{k_2 M_1}{k_1 M_2}$$
(49)

donde M_1 y M_2 , son los pesos moleculares del vapor de agua y helio respectivamente; k_1 y k_2 , son las conductividades térmicas del vapor de agua y helio, las cuales pueden ser calculadas por medio de las expresiones reportadas por Yaws (54), en su serie de artículos sobre propiedades:

$$k_i = a + b(T) + c(T)^2 + d(T)^3$$
 (50)

vapor de agua	helio
a = 7.339460 x10-3	a = 3.721647 x10-2
b = - 1.01.3206 x10 ⁻⁵	b = 3.895399 x10-4
c = 1.800324 x10 ⁻⁷	c = -7.494372 x10-8
d = - 9.097916 x10-11	d = 1.293721 x10.11

Aplicando las ecuaciones anteriores para un material cerámico con un 15% de porosidad se observa que existirá un área por arriba de la curva de conductividad térmica mínima y por debajo de la curva de conductividad máxima (ver Fig. 14), en la cual la propiedad podrá desarrollarse durante el fenómeno real; sin embargo, si se analiza que

durante la trayectoria del flujo de calor a través del material, este proceso atravesará un número casi infinito de puntos del material (desde un enfoque microscópico) y que la probabilidad de que estos puntos tengan y las características de la condición máxima ó de la condición mínima de manera aleatoria, es la misma, entonces la descripción de los sucesos y por lo tanto de la propiedad pueda ser representada por medio de la esperanza matemática y en consecuencia por un promedio tal como se observa en la Fig.14a. Esta situación facilita la descripción del fenómeno y puede simplificar las expresiones a desarrollar desde un punto de vista práctico; ahora bien, si a este valor promedio se le compara con las expresiones seleccionadas en la sección anterior, las cuales no consideran el efecto de la irradiación, pero que a cambio tienen un soporte experimental y un desarrollo comprobatorio, es factible a través de ellas poder establecer qué tan alejado de la realidad está el modelo propuesto. Como se puede observar las ecuaciones dan valores superiores a la curva promedio (ya que son expresiones que no consideran la irradiación), lo que confirma los datos reportados que se tienen, en los que la conductividad térmica de los materiales cerámicos de óxido de litio presenta una reducción en su valor cuando estos son irradiados; si a las expresiones (36) y (39) se les aplica la expresión (42) que se desarrolló a partir de la investigación de Ethridge (12), para dos niveles de quemado 1.5 x10²⁶ capts/m³ (BP1) y 10 x10²⁶ capts./m³ (BP2), se observa que las curvas disminuyen sus valores y se acercan a la promedio; en el caso de la ec. (36) esta situación es limitada permaneciendo por arriba de la curva promedio, en cambio la ec. (39) envuelve a la curva satisfactoriamente, lo que permite comprobar que el

64





ر'

temperatura [K]

d) desarrollo de la ec. (39) utilizando la ec. (42).

temperatura (K)

Fig. 14 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS ECS. UTILIZADAS PARA DES-CRIBIR EL MODELO MATEMÁTICO PARA LA CONDUCTIVIDAD TÉR-MICA.

modelo no está tan alejado de la realidad y que puede ser descrito por la siguiente expresión:

$$k_{\text{EI}} = \frac{0.978997 - 0.064094(\text{BP}/10^{26}) + 3.560807x10^{3}(\text{BP}/10^{26})^{2}}{2.009667 + 4.278566(\text{DR}) - 2.354161(\text{DR})^{2} + 3.398214x10^{4}(\text{DR})^{-1.66}(\text{T})}$$
(51)
la cual permite describir la conductividad térmica en condiciones de irradiación a través de tres variables fundamentales: la temperatura, la porosidad (DR = $1 - \varepsilon$) y el nivel de irradiación (quemado del material BP). Por lo tanto, este modelo matemático, será el que se usará en el desarrollo de los capítulos siguientes.

6. INTEGRAL DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

ì

En el capítulo de antecedentes se dio una breve definición de la integral de conductividad térmica, en la cual se establece que su propósito es el de medir la disipación del calor generado dentro del material en determinadas condiciones; por lo tanto surge la necesidad de establecer cómo se genera este calor y qué características lo cuantifican para poder analizar el fenómeno y poder utilizar adecuadamente la integral de conductividad. El calor generado en el manto se debe a las reacciones nucleares que se llevan a cabo entre los neutrones y los átomos de Li, en consecuencia, la energía que se produce por las reacciones por unidad de tiempo y volumen, puede ser descrita por la siguiente expresión:

$$\mathbf{q}^{\prime\prime\prime} = \mathbf{G} \Sigma \boldsymbol{\phi} \tag{52}$$

donde q''', es la potencia de la fuente térmica volumétrica ó densidad de potencia [W/m³]; G, es la energía producida por reacción [W-s]; Σ , es la sección transversal macroscópica (Σ = N_{σ}) [m⁻¹]; N, es la densidad atómica del elemento que reacciona [núcleos/m³]; σ , es la sección transversal microscópica ó sección eficaz [m²] (no confundir con la

la cual permite describir la conductividad térmica en condiciones de irradiación a través de tres variables fundamentales: la temperatura, la porosidad (DR = $1 - \varepsilon$) y el nivel de irradiación (quemado del material BP). Por lo tanto, este modelo matemático, será el que se usará en el desarrollo de los capítulos siguientes.

6. INTEGRAL DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

)

En el capítulo de antecedentes se dio una breve definición de la integral de conductividad térmica, en la cual se establece que su propósito es el de medir la disipación del calor generado dentro del material en determinadas condiciones; por lo tanto surge la necesidad de establecer cómo se genera este calor y qué características lo cuantifican para poder analizar el fenómeno y poder utilizar adecuadamente la integral de conductividad. El calor generado en el manto se debe a las reacciones nucleares que se llevan a cabo entre los neutrones y los átomos de Li, en consecuencia, la energía que se produce por las reacciones por unidad de tiempo y volumen, puede ser descrita por la siguiente expresión:

$$\mathsf{q}^{\prime\prime\prime} = \mathsf{G}\Sigma\phi\tag{52}$$

donde q''', es la potencia de la fuente térmica volumétrica ó densidad de potencia [W/m³]; G, es la energía producida por reacción [W-s]; Σ , es la sección transversal macroscópica (Σ = N σ) [m⁻¹]; N, es la densidad atómica del elemento que reacciona [núcleos/m³]; σ , es la sección transversal microscópica ó sección eficaz [m²] (no confundir con la

notación utilizada para un esfuerzo en propiedades mecánicas); ϕ , es el flujo de neutrones [n/(m²-s)].

En el caso que se analiza de la reacción del Li6 (ec.(2)) con neutrones térmicos, es la que tiene una mayor probabilidad de efectuarse, debido a su mayor sección eficaz, refs. (7) y (40); tomando en cuenta esta situación, surge la pregunta de cómo es posible que se lleve acabo dicha reacción en el manto si se ha establecido que el plasma genera neutrones rápidos de una energía de 14 Mev; lo que se ha planteado para solucionar este problema es la instalación de un material moderador en la estructura del manto, que permita disminuir la velocidad de los neutrones provenientes del plasma (ver Fig. 15) y así poder favorecer esta reacción y aprovechar la energía generada por la misma. Debido a que en el manto el efecto desacelerador del moderador sobre los neutrones no es inmediato ni estrictamente selectivo, en el material cerámico de Li₂O, durante la operación del reactor, se tendrán neutrones de todas las energías (refs. (7), (10), (40)); en consecuencia, se debe de considerar esta situación, por lo que la expresión (52), se puede expresar de la siguiente forma:

$$q^{\prime\prime\prime} = G(\sum_{T} \phi_{T} + \sum_{F} \phi_{F})$$
(53)

$$\sum_{T} N_{Li} \left(\sigma_0 \frac{(\pi)^{0.5} (T_0)^{0.5}}{2 (T)^{0.5}} \right) \quad ; (\pi = 3.1416) \quad (54)$$

$$\sum_{F} \phi_{F} = \int_{0.785 \text{ ev}}^{10 \text{ Mev}} dE = \phi_{F} \int_{0.785 \text{ ev}}^{10 \text{ Mev}} dE$$
(55)

67

donde, \sum_{T} , es la sección macroscópica efectiva para los neutrones térmicos [m⁻¹]; N_{Li}, es la densidad atómica del Li⁶ [átomos/m³]; σ_0 , es la sección eficaz [m²], para neutrones térmicos (velocidad de 2,200 m/s); T₀, es la temperatura de 293.15 K; T, es la temperatura efectiva del neutrón [K]; ϕ_T , es el flujo de neutrones térmicos [n/(m²-s)]; \sum_{F} es la sección macroscópica efectiva para los neutrones epitérmicos [m⁻¹]; E, es la energía del neutrón; ϕ_F , es el flujo de neutrones rápidos [n/(m²-s)].

Aplicando las expresiones anteriores para el óxido de litio, con las condiciones que se establecen en los reactores Triga Mark III del ININ^a y en el INCORE-6D (ref. 37), considerando un quemado del 0.5% se tiene lo siguiente: q'''=1.60 MW/m³ (Triga Mark III), q'''=20.79 MW/m³ (INCORE-6D), valores que serán utilizados más adelante.

El calor generado en el material cerámico es disipado a través del cuerpo de la pastilla por el fenómeno de la conducción térmica; este fenómeno está vinculado estrechamente con la distribución de la temperatura dentro de la pastilla y cuyo mecanismo interno de conducción, se explica con la ayuda de la determinación de su micro-estructura y la interacción energética entre las partículas de Li₂O que conforman el material correspondiente. Por lo tanto el obtener expresiones que permitan calcular la distribución de la temperatura a través del material que se va utilizar para el manto, será de gran ayuda para entender el comportamiento del material durante la operación del mismo así como para poder determinar las características que serán necesarias para su fabricación.

^a Carrera L. M., et. al. ^e TRITIUM RECOVERY FROM NANOSTRUCTURED LIAIO₂.^e, sin publicar, trabajo realizado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.



Fig. 15 GEOMETRÍA ANULAR DEL MATERIAL CERÁMICO DE ÓXIDO DE LITIO FAC-TIBLE DE ENCONTRAR EN EL ÁREA DEL MANTO DE UN REACTOR.

Þ

El planteamiento general para el desarrollo de la integral de conductividad térmica para diversas geometrías, se puede revisar en diferentes fuentes bibliográficas (refs. (7), (10),(27),(28), (33), (43)), por lo que en este capítulo sólo se establecerán puntos relevantes, para su aplicación para el tipo de material que se trata de estudiar. Un planteamiento importante a considerar es el que establece que la generación de calor a través del material será uniforme ya que el flujo de neutrones también lo es, como se puede observar de la ec. (52), pero en la realidad el material funciona como un pozo de neutrones térmicos (ver Fig. 16b), tal como lo plantean J. Lartigue (28) y J. Robertson (43) lo que implica un cierto grado de incertidumbre ó de error, el cual puede ser reducido introduciendo un factor que considere esa desviación (depresión del flujo neutrónico); sin embargo el planteamiento original se puede utilizar en forma aproximada, si se considera que las dimensiones de la sección transversal de la pastilla, en este caso, son extremadamente pequeñas (A= 1.13x10⁴m²) en comparación con las dimensiones totales del manto ($A_{min} \approx 12 \text{ m}^2$) ó de algún reactor donde se intente irradiar la pastilla (Fig. 16c); por lo tanto las desviaciones que pudieran ocurrir son pequeñas en comparación con la magnitud absoluta del flujo, así que el calor generado en las pastillas que se intentan estudiar puede ser calculado con un mínimo de error a partir del flujo teórico; pero además esta simplificación permite facilitar en gran medida la obtención y comprensión de las expresiones que serán de utilidad.

k

Aplicando un balance de calor para una geometría cilíndrica se obtiene la siguiente ecuación diferencial:



Fig. 16 PLANTEAMIENTO SOBRE LA UNIFORMIDAD DE LA GENERACIÓN DE CALOR A TRAVÉS DE LA PASTILLA DE ÓXIDO DE LITIO.

$$-\frac{d(q_r r)}{r dr} + q''' = 0$$
 (56a)

a partir de la cual se obtiene una expresión que es en principio fundamental;

$$-k (T) dt = q'''(r/2) dr$$
 (56b)

de la cual, si se integra con límites, se obtiene la expresión de la integral de conductividad térmica, tal como se conoce:

Þ

$$\int_{T_0}^{T_m} k \, dT = \frac{q''' R^2}{4}$$
(57)

utilizando la expresión (51) para la conductividad térmica del óxido de litio (k_{EI}), con una porosidad del 15%, tanto para el material sin irradiar como con un quemado de $10x10^{-26}$ (capts./m³), se obtuvo la integral de conductividad teórica en ambas condiciones para este material (ver Fig.17). Integrando la ec. (56b) de manera general utilizando el modelo matemático propuesto para la conductividad térmica y la condición a la frontera en el que la temperatura de la superficie se conoce, se obtuvo la siguiente expresión:

$$T = \left(\frac{a}{b} + T_{0}\right) EXP\left[q^{\prime\prime\prime}\frac{R^{2}b}{4 \text{ KR}}\left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{2}\right)\right] - \frac{a}{b}$$
(58)

donde, T, es la temperatura [K] en la posición radial r ; r, es la posición radial en la pastilla ($0 \le r \le R$, geometría cilíndrica) [m]; a, se calcula por medio de la expresión (40); b, se obtiene por la ec. (41); y KR se calcula por la ec. (42). Las expresiones anteriores permitirán determinar la distribución de la temperatura y la diferencia de temperaturas en la dirección radial de la pastilla, considerando los efectos de la irradiación del material; ahora bien si se reconoce que la distribución de la temperatura está relacionada con la micro-estructura y las propiedades del material, entonces es posible determinar el comportamiento mecánico del material que constituye a la pastilla en cada uno de los puntos en la dirección radial, a través de las expresiones desarrolladas en el capítulo 4. Lo que dará lugar a una mejor comprensión del



Fig. 17 GRÁFICA DE LA INTEGRAL DE CONDUCTIVIDAD TEÓRICA PARA EL Li2O, UTILIZANDO EL MODELO PROPUESTO PARA K.

comportamiento del material en condiciones de irradiación y por consecuencia en mejores diseños para la construcción del manto de los reactores termonucleares.

6.1. Desarrollo de la Integral en una Geometría Anular.

La obtención de expresiones para una geometría anular tiene relevancia ya que si se observan la Fig. 1 y la Fig. 15, el material en el manto estará circunscrito a esta geometría, pero además aún teniendo una geometría cilíndrica como sería la de la pastilla, este enfoque será de gran ayuda; ya que como reportaron O. Slagle y G. Hollenberg (46), las pastillas después de ser irradiadas presentan zonas concéntricas con características definidas, que pueden ser analizadas a través de la geometría anular y si a lo anterior se le agrega que en uno de los

experimentos que se plantearán para la medición de la temperatura en el material cerámico se utilizará dicha geometría, queda más que justificado el desarrollo de la integral de conductividad térmica en esta geometría.

ķ

Un primer planteamiento sería el que se puede encontrar en un sistema tal como se describe en la Fig. 15b, donde el calor generado por el material es desalojado por la superficie externa; desarrollando el balance de calor en el material y resolviendo la ecuación diferencial (56a), con la condición a la frontera respectiva se obtiene:

$$-k \frac{dT}{dr} = \frac{q'''}{2} \left(r - \frac{R_a^2}{r}\right)$$
(59)

la cual al resolverse da como resultado las siguientes expresiones:

$$\int_{r_o}^{T_a} k_{EI} dT = \frac{q'''}{4} \left[R^2 - R_a^2 \left(1 + \ln \left(\frac{R}{R_a} \right)^2 \right) \right]$$
(60a)

$$T = \left(\frac{a}{b} + T_{o}\right) EXP \left[\frac{q'''R_{a}^{2}b}{2'KR} \left\{\frac{\ln\left(\frac{r}{R_{a}}\right)}{R_{a}} + \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{r}{R_{a}}\right)^{2}\right]\right\}\right] - \frac{a}{b} (60b)$$

donde, T_o, es la temperatura en la superficie externa del anulo [K]; R_a, es el radio de la primera pared de anulo [m]; r, es la posición radial en el anulo (R_a \leq r \leq R).

Otro planteamiento es el de la reestructuración del material durante la irradiación de la pastilla, donde el material se reacomoda formando zonas anulares, las cuales se diferencian unas de otras de manera más ó menos clara a través de sus propiedades. Esta situación plantea que la conductividad térmica tendrá una variación a través de las diferentes zonas y por lo tanto la distribución de la temperatura será diferente a la que pudiera existir en un material homogéneo. Por lo tanto es necesario obtener las ecuaciones que permitan describir el fenómeno de la transmisión del calor en estas condiciones.

Con base en la información reportada por O. Slagle y G. Hollenberg (46) se establece, como modelo, a una pastilla que presenta cuatro regiones, una zona vacía que se localizará en el centro y tres zonas subsecuentes (A, B y C), ver Fig. 15, las cuales se considerarán como multicapas heterogéneas; para la resolución del sistema se tendrán las siguientes suposiciones:

- La masa original es igual a la suma de la masa de las zonas formadas por la reestructuración en la pastilla irradiada. (desde un punto de vista macroscópico)
- La densidad de potencia se considera proporcional a la densidad de la masa, para un flujo de neutrones uniforme.
- La densidad de potencia de la zona extrema no se verá afectada por la redistribución del material en la pastilla.

Planteando el balance de calor para la zona C, y resolviendo las ecuaciones diferenciales (56a) y (56b), entre los radios R_2 y R, y teniendo en cuenta que se conoce (T₀), se obtuvieron las siguientes expresiones:

- para la integral de conductividad térmica.

$$\int_{T_0}^{T_2} k_{El} dT = q^{\prime\prime\prime} \frac{R^2}{4} \left(1 - \left(\frac{R_2}{R} \right)^2 \right)$$
(61)

- para el perfil de temperaturas:

$$T = \left(\frac{a}{b} + T_{o}\right) EXP\left[q^{'''} \frac{R^{2}b}{4 KR} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{2}\right)\right] - \frac{a}{b}$$
(62)

como se puede observar la expresión es igual que para la geometría cilíndrica ec.(58), sólo que esta se aplica en el intervalo $R_2 \le r \le R$; donde R_2 , es el radio en la interfase entre la zona C y la zona B; y k_{EI} , es la conductividad térmica efectiva irradiada para las condiciones y estructura de la zona C.

Para la solución en la zona B, se toma en consideración que en la interfase, la transferencia de calor es contínua y que la relación entre las densidades de potencia está vinculada a través de sus densidades;

si
$$r = R_2$$
, $T_c = T_B = T_2$ y $q'''_B = \frac{\rho_B}{\rho_c} q'''_c$ (63)

donde ρ_{B} , ρ_{C} , son las densidades de las zonas B y C, después de la

reestructuración; así mismo las densidades de potencia respectivas. La resolución de la ecuación diferencial (56a), para esta zona da como resultado la siguiente ecuación diferencial:

$$-k \frac{dT}{dr} = q_{B}^{""} \frac{r}{2} + (q_{C}^{""} - q_{B}^{""}) \frac{R^{2}}{2} \left(\frac{1}{r}\right)$$
(64)

a partir de la cual se obtienen las siguientes expresiones:

- para la integral de conductividad.

$$\int_{T_2}^{T_1} k_{EI} dT = q_{C}^{\prime\prime\prime} \frac{(R_2)^2}{4} \left[\frac{\rho_B}{\rho_C} \left(1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \right) + \left(1 - \frac{\rho_B}{\rho_C} \right) \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 \right]$$
(65a)

- para el perfil de temperaturas

$$T = \left(-\frac{a}{b} + T_{2}\right) EXP\left[q_{c}^{\prime\prime\prime} \frac{(R_{2})^{2} b}{4 \text{ KR}} \left\{\frac{\rho_{B}}{\rho_{c}} \left(1 - (R')^{2}\right) + \left(\frac{\rho_{B}}{\rho_{c}} - 1\right) \ln(R')^{2}\right\}\right] - \frac{a}{b}$$
(65b)

donde, R₁, es el radio en la interfase entre las zonas A y B; T₁, es la temperatura en la posición R₁; k_{EI} , es la conductividad efectiva para las condiciones y características de la zona B; R', es la relación entre la posición radial y R₂ (r/R₂), variando en el intervalo R₁ \leq r \leq R₂.

En la zona A, se plantea de igual manera que en la zona B, sólo que teniendo como condiciones a la frontera; la temperatura en la interfase entre las zonas A y B, y que el flujo de calor de la parte vacía hacía el material no existe, teniendo en cuenta estos puntos y las condiciones inicialmente propuestas se tiene que la solución es la siguiente:

- para la integral de conductividad térmica:

$$\int_{T_{1}}^{T_{V}} k_{E_{1}} dT = \frac{\rho_{A}}{\rho_{C}} q_{C}^{'''} \frac{(R_{V})^{2}}{4} \left[\left(\frac{R_{1}}{R_{V}} \right)^{2} - 1 - \ln \left(\frac{R_{1}}{R_{V}} \right)^{2} \right]$$
(66)

- para el perfil de temperaturas:

1

$$T = \left(\frac{a}{b} + T_{1}\right) EXP\left[\frac{\rho_{A}}{\rho_{C}}q^{'''}\frac{(R_{V})2b}{c} \left\{\ln(R'')^{2} + \left(\frac{R_{1}}{R_{V}}\right)^{2} \left(1 - (R'')^{2}\right)\right\}\right] - \frac{a}{b}$$
(67)
$$R'' = \frac{r}{R_{1}}$$

donde R_v, es el radio de la zona vacía; T_v, es la temperatura del material en la frontera con el vacío; p_A , es la densidad del material de la zona A después de la irradiación; k_{EI} , es la conductividad en la zona A; el intervalo para la posición radial es R_v \leq r \leq R₁.

Para completar el planteamiento, con respecto a la transferencia de calor en una pastilla, donde el material que lo compone sufre una reestructuración, se puede hacer un balance de masa, que permita encontrar una expresión para determinar el radio del espacio vacío que se forma en el centro del cuerpo por la reestructuración del material de óxido de litio y con ello completar la serie de ecuaciones que permitirán analizar de manera completa la situación desarrollada en la pastilla de material cerámico.

El balance de masa en la pastilla con longitud L ,da como resultado la siguiente expresión:

$$\pi R^2 \rho_{\rm S} = \pi ((R_1)^2 - (R_V)^2) \rho_{\rm A} + \pi ((R_2)^2 - (R_1)^2) \rho_{\rm B} + \pi ((R)^2 - (R_2)^2) \rho_{\rm C}$$
 (68)

donde $\pi = 3.14159$; ahora bien si se considera que alguna de las densidades de las zonas puede ser parecida a la del material antes de ser irradiado, es posible encontrar una expresión más sencilla para el radio del vacío; p. ej. si se considera que $\rho_B \approx \rho_S$, se puede obtener lo siguiente:

$$(R_{\nu})^{2} = (R_{1})^{2} \left(1 - \frac{\rho_{s}}{\rho_{A}} \right)^{2} + (R_{2})^{2} \left(\frac{\rho_{s}}{\rho_{A}} - \frac{\rho_{c}}{\rho_{A}} \right)^{2} + R^{2} \left(\frac{\rho_{c}}{\rho_{A}} - \frac{\rho_{s}}{\rho_{A}} \right)$$
(69)

la aplicación de las ecuaciones anteriores se establecerá en la sección siguiente.

Para finalizar con esta sección es conveniente establecer, ó aclarar que el desarrollo de la integral de conductividad térmica se avocó a la obtención de la distribución de temperaturas en las pastillas, pese a que esta función tiene varios usos de gran utilidad, como bien lo plantea y desarrolla, J. Lartigue en su artículo, " Propiedades y aplicaciones de la integral de conductividad térmica." (28); pero se pensó que, ya que no se han realizado investigaciones de esta función en materiales de óxido de litio, el enfoque del desarrollo debería de ser básico, para que a partir de

> ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

los resultados que se obtuvieran de esta investigación se establecieran las bases para el desarrollo de nuevas aplicaciones del tema.

6.2. Aplicación a Pastillas de Li₂O.

Las ecuaciones planteadas en la sección anterior se aplicaron considerando que se utilizarían pastillas de óxido de litio con dimensiones de 1.2 cm de diámetro por 2 cm de altura, con una porosidad del 15 %; las cuales serían expuestas a dos condiciones de irradiación; una con base en la experiencia que se ha desarrollado en el ININ, para aluminatos de litio; de la información aportada por J. Jiménez Becerrilª en su artículo más reciente, del cual es coautor, se seleccionaron los siguientes datos del flujo de neutrones: 2.05 x 1016 n/(m2-s), para neutrones térmicos $(0 \le E \le 0.4 \text{ ev})$ y 8.17 x 10¹⁵ n/(m²-s), para neutrones con energías superiores a 0.4 ev (0.4 ev $\leq E \leq 10$ Mev); la otra condición de irradiación, fue con base en la información reportada por Nasu (37), en la que se establecieron para el reactor INCORE-6D del JRR-2 los siguientes datos: para neutrones térmicos en el intervalo ($0 \le E \le 0.785$ ev) se tiene un flujo de 5.88 x 1017 n/(m²-s), para neutrones con mayor energía el flujo es de 1.18 x 10¹⁷ n/(m²-s) (0.785 ev < E \leq 10 Mev). Se consideró además que las pastillas sufrirían diferentes porcentajes de quemado, lo que daría un patrón de comparación sobre el comportamiento del material durante Además se consideró establecer el comportamiento de la irradiación. pastillas en las cuales se llevaba a cabo la reestructuración, para lo cual se aprovechó la mayor cantidad de datos posibles del artículo desarrollado por Slagle y Hollenberg (46).

^{*} Carrera loc. cit.

Los resultados se pueden observar en las siguientes figuras (18, 19, 20 y 21).

ř

Con respecto a la Fig. 18, se puede establecer, que entre mayor sea el flujo de neutrones al que se expone el material, se obtiene una mayor diferencia de temperaturas entre el centro de la pastilla y la superficie externa. Lo cual se comprueba por el quemado que sufre el material. Estableciéndose con mayor claridad con la Fig. 19, donde en una misma gráfica se comparan diferentes quemados, para la pastilla de óxido de litio. Con lo que se corrobora, que el desarrollo de la temperatura en el material cerámico no es independiente de los parámetros que caracterizan la irradiación del material; por lo tanto, para tener un mejor conocimiento del comportamiento térmico del manto, se debe de conocer perfectamente ó de una manera más precisa el esquema en el que se lleva acabo el fenómeno de la irradiación dentro del reactor termonuclear, para lograr diseños más eficientes y adecuados a las exigencias del sistema.

A partir de la aplicación de las ecuaciones a una pastilla en la que se espera que se lleve acabo una reestructuración del material que lo compone, es importante tener conocimiento de cómo se lleva acabo este fenómeno; porque aunque en principio, si se observa la distribución de temperaturas en la pastilla de manera integrada ó en su conjunto (ver Fig. 21), se podría pensar que no existe mayor problema, al contrario da a pensar que se tienen mejores respuestas sobre el calentamiento del material; sin embargo cuando se analiza por separado cada zona, se observa que el material tiene un comportamiento diferente en cada zona



Fig. 18 DISTRIBUCIÓN DE LA TEMPERATURA EN PASTILLAS DE ÓXIDO DE LITIO, CON DIFERENTE FLUJO DE NEUTRONES Y PORCENTAJE DE QUEMADO.

Þ



Fig. 19 COMPARACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA TEMPERATURA, CON DIFERENTE PORCENTAJE DE QUEMADO, PARA EL FLUJO DE NEUTRONES DEL REACTOR INCORE-6D.

(ver Fig. 20) y que este comportamiento encuentra puntos donde se pueden generar discontinuidades (interfases), que pudieran ocasionar problemas ó inconvenientes durante la operación del reactor, generando concentración de esfuerzos ó centros de sobrecalentamiento; en este trabajo se consideraron tres zonas pero no se tiene información a ciencia cierta hasta dónde puede llegar el fenómeno. Por lo que es necesario realizar investigaciones al respecto, para obtener información que permita determinar sus parámetros fundamentales y su relación con los parámetros de irradiación que, aunados al planteamiento de multicapas en la integral de conductividad, permitiría una mejor descripción del comportamiento del material que constituiría al manto.





Fig. 21 COMPARACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA TEMPERATURA PA-RA UNA PASTILLA DE ÓXIDO DE LITIO, CONSIDERANDO EL COM-PORTAMIENTO DEL MATERIAL POR LA IRRADIACIÓN.

Con relación a cómo el desarrollo de la integral de conductividad térmica puede ayudar al análisis de la estructura del material cerámico de óxido de litio, durante la operación del reactor, se tiene lo siguiente: Un planteamiento sencillo sería el de analizar el comportamiento de los principales parámetros tales como el módulo de Young y el esfuerzo térmico a través de la pastilla; si se sabe que estos elementos tienen expresiones en función de la temperatura y la porosidad (ecs. (9), (13)), entonces es posible determinar su comportamiento con respecto al radio de la pastilla, debido a que se tiene la distribución de la temperatura con respecto a esta variable y se conoce la porosidad del material. Aplicando este planteamiento al caso que aquí se desarrolló teniendo en cuenta la



Fig. 22 DISTRIBUCIÓN DEL MÓDULO DE YOUNG Y EL ESFUERZO TÉRMICO CON RESPECTO A LA POSICIÓN RADIAL, PARA UN PASTILLA DE Ó-XIDO DE LITIO, CON REESTRUCTURACIÓN DEL MATERIAL Y UN QUEMADO DEL 5 %.

reestructuración del material para las pastillas de óxido de litio, se obtuvieron las gráficas correspondientes, ver Fig. 22.

Como se puede observar el comportamiento del módulo elástico (Young) presenta dos puntos de inflexión, situados en la interfase de las zonas; este efecto se presenta tanto para el módulo como para el esfuerzo térmico, lo que confirma que en ellas se pueden ocasionar daños al material (fracturas), debido a que se tienen dos zonas de material en un mismo punto con un nivel de rigidez distinto (condición indeterminada); por lo que cualquier evento anómalo, como pudiera ser una micro cavidad ó un deslizamiento estructural, ó un cambio de temperatura súbito, el material tenderá a fracturarse ó al menos a debilitarse. Este análisis de determinar cómo varía el módulo de Young a través del material cerámico de óxido de litio, en esencia parece sencillo y trivial pero en realidad es fundamental, ya que si se conoce el comportamiento del módulo y del coeficiente de Poisson ec. (10), es posible determinar casi totalmente el comportamiento mecánico del material, lo que permitirá prever situaciones que pudieran afectar la integridad del material cerámico y disminuir su rendimiento, estableciendo a la vez qué condiciones de fabricación se requieren para evitar estas dificultades, lo que en consecuencia permite lograr una mayor vida útil del material del manto, en condiciones de operación del reactor.

7. PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

Para poder comprender algunos puntos relevantes del análisis que se realizó, se creyó necesario plantear una serie de experimentos que permitieran verificar la aplicación del modelo propuesto de conductividad térmica, así como los planteamientos que están alrededor del mismo.

Las consideraciones generales que se tomaron en cuenta, para el diseño experimental fueron: el obtener pastillas de Li₂O de tres gramos con una porosidad del 15%, con dimensiones de 1.2 cm de diámetro y 2 cm de altura, a partir de las cuales se pudiera corroborar su comportamiento ante la irradiación, su producción de tritio y su conductividad térmica; tomando en consideración la información recopilada, las ecuaciones que describen los procesos estudiados tanto las reportadas como las que aquí se desarrollaron, así como la integración de conceptos propios adquiridos durante este análisis. (p. ej. la temperatura de sinterizado para obtener un material con un 15% de porosidad, sería de unos \approx 1,379 K según ec. (21) y la cual se debe de

87

Ø,

fundamental, ya que si se conoce el comportamiento del módulo y del coeficiente de Poisson ec. (10), es posible determinar casi totalmente el comportamiento mecánico del material, lo que permitirá prever situaciones que pudieran afectar la integridad del material cerámico y disminuir su rendimiento, estableciendo a la vez qué condiciones de fabricación se requieren para evitar estas dificultades, lo que en consecuencia permite lograr una mayor vida útil del material del manto, en condiciones de operación del reactor.

7. PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

Para poder comprender algunos puntos relevantes del análisis que se realizó, se creyó necesario plantear una serie de experimentos que permitieran verificar la aplicación del modelo propuesto de conductividad térmica, así como los planteamientos que están alrededor del mismo.

Las consideraciones generales que se tomaron en cuenta, para el diseño experimental fueron: el obtener pastillas de Li₂O de tres gramos con una porosidad del 15%, con dimensiones de 1.2 cm de diámetro y 2 cm de altura, a partir de las cuales se pudiera corroborar su comportamiento ante la irradiación, su producción de tritio y su conductividad térmica; tomando en consideración la información recopilada, las ecuaciones que describen los procesos estudiados tanto las reportadas como las que aquí se desarrollaron, así como la integración de conceptos propios adquiridos durante este análisis. (p. ej. la temperatura de sinterizado para obtener un material con un 15% de porosidad, sería de unos \approx 1,379 K según ec. (21) y la cual se debe de

mantener por 4 a 6 horas; sin embargo D. S. Applegate y R. Poeppel (4), establecen que calentamientos muy rápidos producen una mayor densificación de la esperada, por lo que proponen programas de calentamiento controlados aunque sus datos reportan que se necesitarían tiempos demasiado prologados; por lo cual aprovechando su información, se propuso un programa de calentamiento en el que se espera obtener la porosidad deseada, sin alcanzar una temperatura demasiado alta y en tiempos más manejables)

7.1. Fabricación e Irradiación de la Pastilla.

En este experimento se proponen dos opciones de terminación del mismo según el objetivo que se desea obtener; una opción sería registrar el daño que le ocasiona la irradiación a la pastilla para lo que se propone un período de un año de exposición y otra sería la de sólo registrar la producción de tritio. Para esta parte se propone un diagrama para seguir la secuencia del procedimiento propuesto, (ver Fig. 23).

Fabricación-

Debido a que el óxido de litio tiende a sufrir hidratación, principalmente de la humedad del aire, se recomienda trabajar en caja de guantes con una atmósfera inerte (Argón), en la mayoría de las etapas, para reducir lo más posible la creación de impurezas sobre la pastilla. Se colocan tres gramos de polvo de óxido de litio en el dado de la prensa y son prensados en frío a una presión aproximada entre 400 MPa (el intervalo usual es de 98 a 490 MPa) ($p_g \approx 60\%$). Posteriormente son caracterizadas las pastillas, registrando sus dimensiones y características



Fig. 23 ESQUEMATIZACIÓN DE LA SECUENCIA DE FABRICACIÓN E IRRA-DIACIÓN DE LAS PASTILLAS DE ÓXIDO DE LITIO.

principales así como su porosidad inicial (método de poro/simetría de mercurio ref. (51)). Posteriormente son introducidas en el horno, ya sea en vacío ó en una atmósfera de O_2 (se ha observado que inhibe la descomposición del Li₂O), para ser sinterizadas según el programa establecido (ver Fig.24) y obtener pastillas con un 85 % de densidad teórica. Una vez obtenidas las pastillas son caracterizadas y almacenadas en una atmósfera inerte para dejarlas preparadas para la siguiente etapa.



Fig. 24 PROCESO DE CALENTAMIENTO PARA LA SINTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS DE ÓXIDO DE LITIO.

Irradiación-

Ņ

Las pastillas antes de ser irradiadas son calentadas por una hora a 770 K y a 970 K por dos horas en vacío (10^{-3} Pa), con el propósito de desgasificar a las pastillas y remover la contaminación residual que pudiera tener de carbonato de litio (Li₂CO₃) y de hidróxido de litio (LiOH).

Las pastillas son introducidas en la cámara interna de la cápsula de irradiación (quedando sujetas por los aditamentos de aislamiento y presión) la cual posteriormente es cerrada con la cámara externa conteniendo helio (ver Fig. 25). La cámara de irradiación será expuesta en un sistema de irradiación fijo del reactor nuclear con un flujo combinado de neutrones térmicos 2.05×10^{16} n/(m²-s) y rápidos 8.17×10^{15} n/(m²-s) a una temperatura de \approx 343 K, en el reactor TRIGA Mark III, en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (Salazar, Edo. de México);



Fig.24 DISEÑO PRELIMINAR DE LA CAPSULA PARA LA IRRADIACIÓN DE LAS PASTILLAS DE ÓXIDO DE LITIO.

durante un periodo^a de 30 días si se establece la opción del registro de tritio y un año si se desea registrar el daño ocasionado por la irradiación sobre el material de la pastilla.

Post-irradiación-

Después de la exposición, la cápsula de irradiación es almacenada en un recipiente con un baño de hielo seco hasta que se realice la recuperación del tritio, procedimiento que se verá en la sección siguiente. Para el caso del registro de daño, la cápsula es manejada y abierta en una caja de guantes con una atmósfera inerte y con un sistema para tratar atmósfera contaminada con tritio; en donde se realizarán las pruebas e inspección correspondiente.

7.2. Identificación del Tritio.

En primera instancia el planteamiento era el de poder simular la extracción del tritio, según un diseño preliminar, en el que las pastillas están dentro de la tubería por la que se hace circular el gas de barrido (ver Fig. 15b); pero posteriormente se pensó que esta forma sólo permitiría conocer el tritio producido en la porosidad interconectada; sin embargo para tener un mejor conocimiento del comportamiento del material de óxido de litio y en consecuencia un mejor control del sistema de recuperación de tritio, también se necesita saber cuánto tritio se retiene en la porosidad cerrada, para poder conocer qué tanto se debe de corregir ó disminuir este tipo de porosidad; por lo tanto se plantearon las dos opciones.

^{*} Éste dependerá ó estará limitado a la programación del tiempo de operación del reactor en el ININ.

Sistema de Recuperación-

El sistema consta de cinco partes de manera general (ver Fig. 26), la primera etapa es el suministro de gas de barrido, que consiste en un gas inerte, ya sea argón ó helio con 0.1 % de hidrógeno, el cual pasa a través de un secador con un tamiz molecular de 5 angstroms, para reducir su contenido de humedad: la siguiente etapa es la extracción del tritio de las pastillas, que consiste en un dispositivo que permita el flujo del gas sobre el material a las temperaturas deseadas; para esta parte se diseñaron dos dispositivos para poder efectuar las opciones planteadas de la mejor manera; el primero consistió en una cámara tubular que permitiera el flujo del gas y a la vez sujetara a las pastillas sin obstruir al mismo (ver Fig. 27a); el segundo consistió de una cámara hermética con un sistema integrado de triturado, lo que permitirá no perder tritio al fracturar la pastilla, asegurando un registro correcto del tritio atrapado en los poros cerrados (ver Fig. 27b) ; la tercera etapa es la recuperación del tritio a través de la absorción del agua tritiada por una trampa de burbujeo conteniendo ya sea agua ó etilen glicol a una temperatura menor a los 278 K (la ventaja del glicol es poder bajar la temperatura más allá de los 0°C); la siguiente etapa es la transformación del tritio reducido (T₂, HT) en agua tritiada; consta de un secador conteniendo una cama de sílica gel y una cámara catalizadora con óxido de cobre (CuO) a una temperatura de 773 K, con lo que se asegura transformar la mayor parte del tritio contenido en el gas; la última etapa es la absorción de esta agua tritiada por medio de dos trampas de burbujeo en serie a las mismas condiciones que la trampa anterior.



N

Fig. 25 ESQUEMATIZACIÓN DEL SISTEMA DE RECUPERACIÓN DEL TRITIO CONTENIDO EN LAS PASTILLAS DE ÓXIDO DE LITIO. Procedimiento-

þ

Las pastillas irradiadas son retiradas del depósito de hielo seco y sacadas de la cápsula en una caja de guantes con una atmósfera inerte y con un sistema para tratar una atmósfera contaminada con tritio; las pastillas son retiradas de la cámara interna y colocadas, ya sea en el dispositivo A, en el cual no hay mayor problema, se cierra y se mantienen cerradas las válvulas; ó en el dispositivo B, donde las pastillas son colocadas en el depósito correspondiente de manera que la compresión se facilite, colocando luego la rejilla de retención (malla 100), se cierra e igual que en el dispositivo anterior se mantienen cerradas las válvulas; para posteriormente ser conectados para cualquiera que sea el caso que se desea estudiar, en el sistema.

Una vez instalado el sistema se establecen las condiciones iniciales, de las distintas etapas: la temperatura del dispositivo de extracción de \approx 773 K, la temperatura de las trampas de burbujeo al menos de 278 K, la temperatura de la cámara catalítica de 773 K. Si se realiza la simulación de la extracción con el dispositivo A, se fija el flujo en 8.333 x 10⁻⁶ m³/s (500 cm³/min.), en el caso del dispositivo B se realizan varias compresiones, para asegurar la mayor trituración del material, y posteriormente se fija el flujo en 1.667 x 10⁻⁶ m³/s (100 cm³/min.).

A continuación se establece en el dispositivo de extracción una velocidad de calentamiento de 2 K/min. hasta alcanzar una temperatura de 1070 K, la cual se mantiene hasta un periodo de 345 minutos ó más tiempo si se desea recuperar la mayor cantidad posible de tritio.



a) dispositivo para simular la extracción continua en el manto de un reactor.

nota; sin escala

5



b) dispositivo para recuperar el tritio depositado en porosidad cerrada

Fig. 27 DISEÑO PRELIMINAR DE DISPOSITIVOS PARA LA EXTRACCIÓN DEL TRITIO DE LAS PASTILLAS DE ÓXIDO DE LITIO.

La identificación del tritio así como el registro del desarrollo de su absorción durante el experimento, se puede llevar acabo mediante la medición de la reactividad de muestras tomadas de las trampas de burbujeo, por medio de un contador de centelleo líquido; método que es considerado, el más adecuado para medir partículas β de baja energía, como es el caso del tritio. La solución de centelleo que se recomiendaª es una mezcla de tolueno y etanol en una relación de cuatro a uno, conteniendo 4 x 10⁻³ g/cm³ de difeniloxazola.

7.3. Medición del Perfil de Temperaturas.

Los experimentos planteados con respecto a esta situación, normalmente consideran solamente dos puntos de medida, lo cual es aceptable cuando la conductividad térmica es constante y se puede establecer que el perfil de temperaturas puede ser descrito por una recta, pero en el caso que se estudia, como se pudo observar, la conductividad térmica no es constante y se obtiene un perfil de temperaturas curvilíneo; por lo cual, matemáticamente, al menos se necesitan tres puntos para establecer la curva que pasa por dichos puntos. Considerando esta situación, se diseñó un dispositivo con el cual se pudiera medir la temperatura en tres puntos de un mismo material sin afectar la integridad del mismo y poder corroborar en realidad qué tan acertado es el modelo propuesto de conductividad térmica que se desarrolló en este trabajo. Al igual que en las secciones anteriores, en este experimento se plantean dos opciones, una en la que la medición se realiza en condiciones de

^{*} Okuno K. "Termal release of tritium produced in sintered Li₂O pellets.", J. Nuc. Mater. 116 (1983), pp. 82-85.

irradiación y otra sin irradiar, condición que permitirá comparar mejor el comportamiento del modelo propuesto, para próximas investigaciones.

Dispositivo de medición-

El dispositivo consta de una cámara interna, formada por dos tubos concéntricos; el interno contendrá pastillas cilíndricas, el externo junto con el anterior contendrán a las pastillas anulares, (ver Fig. 28); las pastillas estarán sujetas por elementos aislantes, además constará de una barra central la cual se introduce a través de las pastillas centrales (cilíndricas). Esta cámara una vez cerrada es introducida y encerrada en una cámara externa, por la cual circulará un gas inerte para mantener una temperatura externa del medio homogénea. Se tendrán dos barras centrales, una con dispositivos de medición y una con un sistema de resistencias con el propósito de generar calor. Se contará con 10 termo pares que estarán colocados en las paredes de los tubos concéntricos y en la barra central alineados en dos líneas diametrales, paralelas a dos centros axiales de las pastillas.

El material de construcción será de acero inoxidable, debido a su fácil disponibilidad y a su razonable compatibilidad con el óxido de litio. Los termopares serán de cromel-alumel con un diámetro de 1.6 mm, cubiertos de acero inoxidable 304. El material aislante será un cerámico de Al₂O₃.

Experimentación-

Se fabricarán 10 pastillas de óxido de litio, 5 cilíndricas y 5 anulares^a, según el procedimiento establecido en la sección correspondiente; las pastillas cilíndricas, serán taladradas para la introducción de la barra central y todas serán maquinadas para ajustar perfectamente en el dispositivo.

Las pastillas son acomodadas junto con los demás elementos; si se plantea estudiar el caso de irradiación se coloca la barra central con los termopares; si sólo se va estudiar la transmisión de calor sin el efecto de la irradiación se introduce la barra con el circuito de calentamiento. Una vez realizado lo anterior, se acomodan las conexiones y se cierra el dispositivo.

Para el caso en el que no se va a irradiar, su aplicación es directa sólo se conecta el dispositivo al sistema de circulación del gas helio, con un flujo de 1.667 x 10⁻⁶ m³/s (100 cm³/min.), y se conecta la barra a un termostato para generar el flujo de calor que se desea analizar; las mediciones se realizarán una vez que se ha estabilizado el sistema.

Con respecto a la otra opción, se deben de establecer las conexiones adecuadas que permitan introducir el dispositivo dentro del corazón del reactor de prueba, tanto para tener lecturas correctas de la temperatura como para no afectar el desarrollo del trabajo operacional del reactor. Si lo anterior es superado, se determinan las condiciones de

^{*} Se necesita utilizar un dado anular, ó se puede consultar la ref.(45) para su fabricación.


irradiación, para establecer la colocación del dispositivo dentro del reactor, y se programa la toma de lecturas.

Como se puede observar, para este diseño experimental, ya se necesita tecnología más sofisticada y la colaboración del personal que opera el reactor donde se vaya a realizar la experimentación.

8. CONCLUSIONES.

þ

Con respecto a la generación y transferencia de calor en el material cerámico de óxido de litio, se puede establecer lo siguiente:

- La expresión para la conductividad térmica, que se desarrolló con base en el modelo físico propuesto, ec. (51), describe adecuadamente el comportamiento de la propiedad en el material cerámico, bajo condiciones de irradiación.
- Las expresiones para la integral de conductividad térmica, como para la distribución de temperaturas (ecs. 57-67), con base en la ec. (51), permiten relacionar las condiciones del proceso térmico con las características del proceso de irradiación, de una manera satisfactoria.
- Las expresiones de la integral de conductividad térmica para una geometría anular (ecs. 61-67), pueden tener mayor utilidad; ya que si se conoce la distribución del material reestructurado en la pastilla, éstas expresiones permiten describir mejor no sólo la transferencia de calor, sino también el comportamiento mecánico del material de Li₂0.

irradiación, para establecer la colocación del dispositivo dentro del reactor, y se programa la toma de lecturas.

Como se puede observar, para este diseño experimental, ya se necesita tecnología más sofisticada y la colaboración del personal que opera el reactor donde se vaya a realizar la experimentación.

8. CONCLUSIONES.

þ

Con respecto a la generación y transferencia de calor en el material cerámico de óxido de litio, se puede establecer lo siguiente:

- La expresión para la conductividad térmica, que se desarrolló con base en el modelo físico propuesto, ec. (51), describe adecuadamente el comportamiento de la propiedad en el material cerámico, bajo condiciones de irradiación.
- Las expresiones para la integral de conductividad térmica, como para la distribución de temperaturas (ecs. 57-67), con base en la ec. (51), permiten relacionar las condiciones del proceso térmico con las características del proceso de irradiación, de una manera satisfactoria.
- Las expresiones de la integral de conductividad térmica para una geometría anular (ecs. 61-67), pueden tener mayor utilidad; ya que si se conoce la distribución del material reestructurado en la pastilla. éstas expresiones permiten describir mejor no sólo la transferencia de calor, sino también el comportamiento mecánico del material de Li₂0.

La generación de calor, así como la transferencia del mismo en el material cerámico de óxido de litio, están en función de las condiciones de irradiación, tanto de la intensidad del flujo de neutrones como del tiempo en el que se ve expuesto. Por lo tanto para realizar un diseño adecuado del manto de un reactor termonuclear, se deberán de conocer de manera precisa, los parámetros principales de la radiación generada en el plasma.

þ

Con respecto a las características físico-mecánicas del material cerámico de Li₂O, en relación con el fenómeno de la transferencia de calor, a las condiciones de irradiación y a la estructura misma, se puede establecer lo siguiente:

- Las expresiones que se lograron obtener, tanto las que se pudieron recopilar de la literatura (ecs. 12-16, 19, 22), como las que se desarrollaron con base en un análisis de regresión de los datos reportados (ecs. 9-11, 18, 20, 21, 23-30, 31-34), para describir las propiedades físico-mecánicas del material de óxido de litio, en función de la temperatura y la porosidad, son bastante aceptables y de suma utilidad para describir el comportamiento del material.
- La conjunción entre las expresiones del módulo de Young (ec. 9), del coeficiente de Poisson (ec.10), del coeficiente de expansión térmica (ec. 14) y esfuerzo térmico (ec. 13) e interrelacionadas con las expresiones de la integral de conductividad térmica, permiten determinar condiciones críticas, en la estructura del material cerámico.

 Las expresiones relacionadas con la fabricación de las pastillas (ecs. 16-30) interrelacionadas con las expresiones de la integral de conductividad térmica, permiten encontrar las condiciones mínimas de fabricación.

ŀ

 Con la funcionalidad de las expresiones establecidas con respecto a la temperatura y la porosidad e integradas por medio del concepto de la integral de conductividad térmica, es posible relacionar el proceso estructural, el proceso térmico y el proceso de irradiación de manera adecuada y aceptable.

Con respecto al diseño experimental, pese a ser sólo un planteamiento, es posible establecer algunos puntos relevantes.

- El programa de calentamiento, es una propuesta poco usual, pero que se cree que permite controlar mejor las características del material.
- El diseño preliminar del dispositivo para recuperar el tritio de la porosidad cerrada y el dispositivo para medir el perfil de temperaturas, se consideran que son propuestas bastante originales, ya que toman puntos relevantes, que no se toman en cuenta en otros planteamientos ó al menos no los mencionan de forma explícita.
- El diseño experimental, se considera que es un planteamiento bastante aceptable, ya que para su realización se tomaron en cuenta, tanto la información analizada en este trabajo, como la experiencia reportada de experimentación relacionada con el tema.

Teniendo en cuenta un enfoque global, se pueden establecer algunas consideraciones de carácter general.

- A pesar de que el interés de la energía nuclear, como una fuente alterna ha perdido fuerza en los últimos años, incluido el concepto del reactor termonuclear, debido a su alto costo y a las perspectivas no tan cercanas de alcanzar el éxito, se cree fundamental seguir realizando investigaciones en el área, no sólo para encontrar una fuente inagotable de energía, sino como un plan de estrategia nacional para lograr la independencia energética (tal como lo plantea J. Lartigue en su artículo; "México: A national energy model." (29)).
- La posibilidad de que México desarrolle un reactor termonuclear, puede que sea muy remota, pero lo que sí es seguro es que debe tener gente preparada sobre los aspectos teóricos y tecnológicos en este campo; así como en áreas en las que pueda tener mayor competencia, como sería el desarrollo de materiales para la producción de tritio.

Para finalizar se pueden hacer unos breves comentarios, con relación a los trabajos que se realizan sobre el tema y que están vinculados a las dos últimas conclusiones.

- En el ININ consciente de las limitaciones de nuestro país y de nuestras necesidades, pudo contar con un reactor Tokamak "Novillo", el cual no tiene las grandes características de los potentes y caros Tokamaks (tales como el JET de Gran Bretaña ó el JT60 del Japón) pero que presenta características muy versátiles que permiten desarrollar una gama de experimentos para poder comprender mejor la conducta del

ķ

plasma. Y tal como se estableció en párrafos anteriores no se busca en sí la fabricación de un reactor termonuclear de gran potencia, sino que con un criterio de planeación oportuna y con ayuda de este reactor se busca acceder a las futuras oportunidades que ofrecerá la fusión, preparando la formación de recursos humanos y materiales indispensables para esta tecnología nuclear.

- Con relación al manto del reactor, también en el ININ se han realizado investigaciones a través del Departamento de Química, buscando materiales adecuados para la producción de tritio, tales como los aluminatos, silicatos entre otros, aunque hasta donde se tiene información no se han producido en pastillas sino sólo en polvos.
- El Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, también cuenta con investigadores, dedicados a este tema de la Fusión Nuclear.
- Con respecto a este trabajo, se pretendió que fuera una contribución en este campo; buscando como propósito siguiente la fabricación de pastillas de óxido de litio con una densidad teórica del 85%, en la Facultad de Química y en colaboración con el ININ ser irradiadas en su reactor TRIGA Mark III, a las condiciones establecidas en el desarrollo de esta investigación.

105

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1. Abramenkovs A. et. al., "Basic study of influence of radiation defects on tritium release processes from lithium silicates.", Journal of Nuclear Materials, Vol. 248 (1997), pp. 116-120.
- Adams M. y A.L. Loeb, "Thermal Conductivity: II, Development of a thermal conductivity expression for the special case of prolate spheroids.", Journal of the American Ceramic Society, Vol.37, No.2 (febrero 1, 1954), pp. 73-74.
- Adams Milton, "Thermal Conductivity: III, Prolate Spheroidal envelope method.", Journal of the American Ceramic Society, Vol.37, No.2 (febrero 1, 1954), pp. 74-79.
- Applegate D.S. y R.B. Poeppel, "Critic-I-Instrumented lithium oxide irradiation: Part 1-Lithium oxide fabrication and characteristics.", Advances in Ceramics, Vol. 25; Fabrication and Properties of Lithium Ceramics, (1989), The American Ceramic Society, Inc., pp. 111-116.
- Arons R.M. et.al. "Preparation, Characterization and chemistry of solid ceramic breeder materials.", Journal of Nuclear Materials, Vol. 103 & 104 [1-3], (Marzo 1982), pp. 573-578.
- Atkinson A.C., "Statistical designs for pilot-plant and laboratory experiments- Part I.", Chemical Engineering, Mayo 9, 1996, pp. 149-154.
- 7. Benedict M. et. al. " Nuclear Chemical Engineering.", 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1981.
- 8. Callister W.D. Jr., "Materials Science and Engineering An Introduction.", 5ta ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- 9. Diamond W.J., "Practical Experiment Designs.", " 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

 El-Wakil, "Nuclear Heat Transport.", The American Nuclear Society, Illinois, 1978.

ì

- Ethridge J.L. y A.D. Miller, "Effects of fast neutron irradiation on the thermal conductivity of Li₂O and LiAlO₂.", Advances in Ceramics, Vol. 25; Fabrication and Properties of Lithium Ceramics, (1989), The American Ceramic Society, Inc., pp. 165-174.
- Ethridge Jerry L., "Thermal conductivity of irradiated LiAlO₂ and Li₂O.", Advances in Ceramics, Vol. 27; Fabrication and Properties of Lithium Ceramics II, (1990), The American Ceramic Society, Inc., pp. 183-197.
- Fischer A.K. y C.E. Johnson, "Thermodynamics of the Li₂O fusion reactor breeder.", Journal of Nuclear Materials, Vol.126, (1984), pp. 268-275.
- Franci J. y W.D. Kingery, "Thermal Conductivity: IX, Experimental investigation of effect of porosity on thermal conductivity.", Journal of the American Ceramic Society, Vol.37, No.2 (febrero 1, 1954), pp. 99-107.
- 15. Hernández de la Torre A., "Introducción a la Ingeniería Nuclear.", Comisión Federal de Electricidad, México.
- Hollenberg G.W. y D.L. Baldwin, "The effect of irradiation on four solid breeder materials.", Journal of Nuclear Materials, Vol. 133 & 134, (1985), pp. 242-245.
- 17. Hunter W.G. y A.C. Atkinson, "Statistical designs for pilot-plant and laboratory experiments- Part II.", Chemical Engineering, Junio 6, 1996, pp. 159-164.
- Ishii Y. et. al., "Volume change of lithium oxide by lithium ion irradiation.", Advances in Ceramics, Vol. 27; Fabrication and Properties of Lithium Ceramics II, (1990), The American Ceramic Society, Inc., pp. 251-262.

- 19. Johnson C.E. el. al., "Advanced understanding of the tritium recovery process from the ceramic breeder blanket.", Journal of Nuclear Materials, Vol. 248 (1997),pp. 91-100.
- Johnson C.E. et.al., "Ceramic breeder materials: Status and needs.", Journal of Nuclear Materials, Vol. 258-263 (1998), pp. 140-148.
- 21. Johnson C.E., "Tritium behavior in lithium ceramics.", Journal of Nuclear Materials, Vol. 270 (1999), pp. 212-220.
- 22. Kapur J.N., "Mathematical Modelling.", Wiley Eastern Limited, India, 1990.
- Kaysser W.A., "Solid State Sintering.", Powder Metallurgy: An Overview, The Institute of Materials, Gran Bretaña, 1991, pp. 168-182.
- Kingery W.D. y M.C. McQuarrie, "Thermal conductivity: I, Concepts of measurement and factors affecting thermal conductivity of ceramic materials.", Journal of the American Ceramic Society, Vol.37, No.2 (febrero 1, 1954), pp. 67-72.
- Kingery W.D. et. al., "Thermal Conductivity: X, Data for several pure oxide materials corrected to zero porosity.", Journal of the American Ceramic Society, Vol.37, No.2 (febrero 1, 1954), pp. 107-110.
- Kudo H., "Fusion Reactor and Hot Atom Chemistry.", Handbook of Hot Atom Chemistry, VCH Publishers, Inc., New York, 1992, pp. 647-662.
- 27. Lamarsh R.J. y , " Introduction to Nuclear Engineering.", Pearson Education, New York, 1999.
- Lartigue J., "Propiedades y Aplicaciones de la Integral de Conductividad Térmica ", Revista Mexicana de Física, Vol. 21 (1972), pp. FA25-FA41.

- 29. Lartigue J., "México: A national energy model.", Hydrocarbon Processing, Septiembre 1976, pp. 70E-
- Lartigue J., "Criticidad e ignición en reactores termonucleares.", Rev. Soc. Quim. Mex., Vol. 31 No. 5, (Septiembre, Octubre 1987), pp. 227-233.
- Lipka J., "Graphical and Mechanical Computation.", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1918.
- Loeb Arthur L., "Thermal Conductivity: VIII, A theory of thermal conductivity of porous materials.", Journal of the American Ceramic Society, Vol.37, No.2 (febrero 1, 1954), pp. 96-99.
- Luikov A., " Heat and Mass Transfer ", Mir Publishers, Moscú, 1980.
- Lyons M.F. et. al., "UO₂ Properties affecting performance.", Nuclear Engineering and Design, Vol. 21 (1972), pp.167-199.
- Miller J.M. et. al., "The effect of material characteristics on tritium release from lithium oxide.", Advances in Ceramics, Vol. 25; Fabrication and Properties of Lithium Ceramics, (1989), The American Ceramic Society, Inc., pp. 53-60.
- 36. Murphy T.D., " Design and analysis of industrial experiments.", Chemical Engineering, Junio 6,1977, pp. 168-182.
- 37. Nasu S. et. al. , " Temperature distribution in Li_2O pellets under neutron irradiation.", Journal of Nuclear Materials, Vol. 91 (1980), pp. 121-126.
- Pepper D.W. y P.A. Watterberg, "Graphics.", Handbook of Numerical Heat Transfer, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988, pp. 835-904.

- Pletcher R.H. et. al., "Overview of basic numerical methods.", Handbook of Numerical Heat Transfer, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988, pp. 1-88.
- 40. Reece J., " Introduction to Fusion Energy.", Ibis Publishing, Virginia, 1988.
- Reid R.C. et. al., "The Properties of Gases and Liquids.", 3er ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1977.
- 42. Rice R.W., "Porosity of Ceramics.", Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
- Robertson J. A. L., " k dθ in Fuel Irradiations ", Reporte CRFD-835, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ontario, Abril 1959.
- 44. Skaupy F., " Cerámica de los Metales ", Editorial Reverté, Barcelona, 1955.
- Slagle O.D., "Fabrication of lithium ceramic pellets, rings, and single crystals for irradiation in BEATRIX-II.", Advances in Ceramics, Vol. 27; Fabrication and Properties of Lithium Ceramics II, (1990), The American Ceramic Society, Inc., pp. 77-93.
- Slagle O.D. y G.W. Hollenberg, "Irradiation performance of Li₂O and LiAlO₂ under large temperature gradients." Advances in Ceramics, Vol. 27; Fabrication and Properties of Lithium Ceramics II, (1990), The American Ceramic Society, Inc., pp. 279-295.
- 47: Stuart J. , "In-Plant Experimentation.", Chemical Engineering, Marzo 28, 1966, pp. 111-118.
- Takahashi T. y T. Kikuchi , "Porosity dependence on thermal diffusivity and thermal conductivity of lithium oxide Li₂O from 200 to 900°C.", Journal of Nuclear Materials, Vol. 91 (1980), pp.93-102.

Þ

 Tanifuji T. et.al., "Tritium release from-irradiated Li₂O sintered pellets: porosity dependence.", Journal of Nuclear Materials, Vol. 283-287 (2000), pp. 1419-1423.

ŕ

- Terai Takayuki, "Tritium release behavior from 14 Mev neutron-irradiated lithium oxide.", Advances in Ceramics, Vol. 27; Fabrication and Properties of Lithium Ceramics II, (1990), The American Ceramic Society, Inc., pp. 263-277.
- 51. Thümmler F. Y R. Oberacker, "Introduction to Powder Metallurgy.", Institute of Materials, Londres, 1993.
- Wachtman J.B., "Mechanical Properties of Ceramics.", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- West A.R., " Solid State Chemistry and its Applications.", John Wiley & Sons Ltd., New York, 1995.
- Yaws C.L., " Correlation constants for chemical compounds.", Chemical Engineering, (No. 24, serie: Physical & Thermodynamics Properties), Nov.22 1976, pp. 153-162.
- Zimmermann H., "Mechanical properties of lithium silicates.", Advances in Ceramics, Vol. 27; Fabrication and Properties of Lithium Ceramics II, (1990), The American Ceramic Society, Inc., pp. 161-172.