

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Procesos alternativos de pulverización, recubrimiento
y colaminación de la aleación uranio-molibdeno
para ser utilizados en la elaboración de
combustibles nucleares (*)**

por Lic. Enrique E. Pasqualini

Directores

**Prof. Alfredo Hey
Dr. Pablo Bruzzoni**

(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*

República Argentina

2017

A mis padres, Rodolfo y Christiane.

A mi esposa Viviana y a mis hijos, Valeria, Laura, Camilo, María Sol y Jesica.

A mis nietos Eva, Ana, Juan, Francisco, Lucía y Clara.

A la tenacidad de Max Planck y la diversidad de Enrico Fermi.

Este trabajo fue posible
gracias a las gestiones de
Pablo Adelfang,
Cristina Cambiaggio
y Norma Boero.

“Voi siete il funzionario del l’umanità che parla a nome della collettività su quel dato argomento. Siate umili e prudenti prima di aprir bocca, ma quando l’avete aperta siate superbi e orgogliosi.” Umberto Eco. Come si fa una tesi di laurea. 2001

“Vosotros (tesistas) sois el funcionario de la humanidad que habla en nombre de la colectividad sobre ese determinado tema. Sed humildes y prudentes antes de abrir la boca, pero cuando ya la hayáis abierto sed altaneros y orgullosos.” Umberto Eco. Cómo se hace una tesis. 2001.

Agradecimientos

Quiero agradecer a quienes colaboraron en las tareas específicas del desarrollo de los trabajos de esta tesis, en particular a los coautores de los diversos trabajos presentados en congresos y publicaciones y a los que me ayudaron en la búsqueda de información histórica. Un agradecimiento en especial a mis directores Alfredo Hey y Pablo Bruzzoni y a quienes, sin cuyo apoyo, no se hubiera podido realizar este trabajo: Pablo Adelfang, Cristina Cambiaggio y Norma Boero

De la Gerencia Ciclo de Combustible

Luis Álvarez, Ana Benítez, Eduardo Canil, Fernando Canil, Facundo Castillo, Enrique Cinat, Rosa Eppis, Adolfo Esteban, Noemí Estrada, Jorge Fabro, José Falcone, José Luis Fioretti, Sergio González, Luis Greco, Javier Helzel García, Martín Hey, Víctor Homberger, Miguel Insegna, Teo Miceli, Julio Migliori, Eduardo Mohiño, Oscar Orlando, Edgardo Orosco, Aldo Pérez, Lidia Pérez, Fernando Pertozzi, Daniel Podestá, Fabricio Pusitanella, Miguel Restelli, Gustavo Rossi, Gabriel Ruggirello, Alejandro Soba, Jorge Spigardi, Jorge Riesgo, Ariel Verboso y Fausto Zinzallari

De la Gerencia de Materiales

Silvia Balart, Claudio Di Grillo, Franco Iorio, Marcela Mirandou y Gonzalo Porta

De la Subgerencia de Ensayos No Destructivos

Alejandro García, Alberto Pastorini, Pablo Pena, José Scopelliti y Claudio Ziobrowski

De la Gerencia Física, CAC

Alicia Petragalli y Daniel Vega

De la Gerencia de Reactores, CAC

Carlos Grant

De CONUAR

Ricardo Lamuedra, Néstor Mosquera, Fernando Reales y Nicolás Rubio

De diversas instituciones nacionales e internacionales

Fundación José A. Balseiro, ARN, Abrasivos Argentinos, Vaccaro Hnos., LAMROBUR, Pastalinda, GTRI y NNSA

De entrevistas, conversaciones, notas informales y búsqueda de información

Carlos Araoz, Carlos Burzomi, Roberto Corcuera, Jorge Castillo, Juan José Gil Gerbino, Domingo Giorsetti, Ángel Gómez, Carlos Hermello, David Parkansky, Hugo Scolari, Néstor Venturini y Alejandro Villanueva

Del extranjero

Curtis Clark, Ross Finlay, Gerard Hoffman, Christopher Jarousse, Chang Kyu Kim, Michael Meyer, James Snelgrove y Daniel Wachs

Resumen

Procesos alternativos de pulverización, recubrimiento y colaminación de la aleación uranio-molibdeno para ser utilizados en la elaboración de combustibles nucleares.

La motivación de esta tesis surge de la necesidad de reconvertir los reactores nucleares que utilizan uranio con alto enriquecimiento (HEU) a uranio de bajo enriquecimiento (LEU) utilizando combustibles con la aleación de alta densidad de uranio molibdeno metaestable (γ -UMo).

Esta tesis comienza con la historia a nivel internacional de la evolución de los combustibles nucleares tipo placas para reactores experimentales de altas densidades de flujo neutrónico (MTR) y la descripción de los combustibles nucleares argentinos de reactores experimentales.

A continuación se describen diversos procesos desarrollados con la aleación γ -UMo que consistieron en la fabricación de polvos por hidruración, molienda y deshidruración (método HMD), el recubrimiento de polvos de la aleación y la fabricación de miniplacas con núcleos con partículas dispersas y monolíticos. Dos miniplacas monolíticas de γ -UMo con revestimiento de zircaloy-4 (Zry-4) fueron ensayadas bajo irradiación y realizados los correspondientes ensayos post irradiación con excelentes resultados.

También se describe el equipamiento específico que se desarrolló para poder hacer tratamientos térmicos a alta temperatura de polvos, junto con otros equipos utilizados o encarados de molienda de bajo impacto, pulverización, atomización y mezclado de polvos de distintas densidades y cálculos adicionales. Se hace una exhaustiva discusión y análisis sobre tres desarrollos alternativos originales para ser aplicados en distintas etapas de la fabricación de combustibles de alta densidad de γ -UMo.

Los tres hallazgos se refieren al descubrimiento del hidruro de uranio molibdeno a raíz del cual se abrió la posibilidad de hidrurar masivamente la aleación γ -UMo y su

posterior pulverización, un método de recubrimiento de partículas por difusión en fase sólida y la colaminación en caliente de Zry-4 con un núcleo monolítico de γ -UMo.

El excelente comportamiento bajo irradiación de las miniplacas irradiadas de γ -UMo con revestimiento de Zry-4 y la sencillez del proceso de fabricación reducen los tiempos de calificación de combustibles de alta densidad para la reconversión de reactores nucleares experimentales que tienen combustibles de alto enriquecimiento. Este tipo de combustibles monolíticos de γ -UMo con revestimiento de Zry-4 o acero inoxidable son posibles candidatos para reactores de potencia compactos.

Palabras clave: uranio, molibdeno, zircaloy, hidruro, recubrimiento, nuclear, combustible, monolítico, colaminación, irradiación

Abstract

Alternative processes of comminution, coverage and colamination of uranium-molybdenum alloy to be used in nuclear fuels production.

The motivation of this thesis arises from the need of converting nuclear reactors using high enriched uranium (HEU) to low enriched uranium (LEU) using fuels with the high density uranium molybdenum alloy in its gamma phase (γ -UMo).

This thesis begins with the international history of the evolution of plate-type nuclear fuels for experimental reactors with high neutron flux densities (MTR) and the description of Argentine nuclear fuels of experimental reactors.

Next, we describe several processes developed with the γ -UMo alloy, which consisted in the manufacture of powders by hydriding, grinding and dehydriding (HMD method), the alloy powder coating and the manufacture of miniplates with dispersed particles and monolithic cores. Two monolithic γ -UMo miniplates with zircaloy-4 cladding (Zry-4) were tested under irradiation and the corresponding post irradiation tests were performed with excellent results.

It also describes the specific equipment that was developed to be able to do thermal treatments of powders at high temperature, along with other equipment used or proposed such as low impact milling, comminution, atomization and mixing of powders of different densities and additional calculations. An exhaustive discussion and analysis is made on three original alternative developments applied in different stages of the manufacture of γ -UMo high density fuels.

The three findings refer to the discovery of the molybdenum uranium hydride that made possible the massive hydriding of γ -UMo alloy and its subsequent comminution, a method of particle coating by solid phase diffusion and the hot colamination of Zry-4 with a monolithic core of γ -UMo alloy.

The excellent irradiation performance of the irradiated γ -UMo mini-plates with Zry-4 cladding and the simplicity of the manufacturing process reduce the qualification times of high density fuels for the reversion of experimental nuclear reactors with high enrichment fuels. These types of γ -UMo monolithic fuels with Zry-4 coating or stainless steel are possible candidates for compact power reactors.

Keywords: uranium, molybdenum, zircaloy, hydride, coverage, nuclear, fuel, monolithic, colamination, irradiation

Prólogo

El desarrollo de combustibles nucleares con uranio de bajo enriquecimiento ($^{235}\text{U} < 20\%$) para la reconversión de reactores que trabajan con uranio de alto enriquecimiento ($^{235}\text{U} > 90\%$) se basa en utilizar compuestos de uranio con mayores densidades. La aleación de uranio 10% p/p molibdeno tiene una densidad de aproximadamente 17 g/cm^3 que se acerca al límite máximo que corresponde a la del uranio metálico de 19 g/cm^3 .

Necesariamente el material a ser utilizado como combustible nuclear debe cumplir una serie de requisitos que son probados en procedimientos de calificación de su comportamiento. A su vez, el combustible está rodeado por otro material que sirve de contención a los productos de fisión. Por lo tanto, se tendrá que contemplar el comportamiento del material circundante y de la interfaz entre ellos.

Una vez encarados los procesos de fabricación del combustible se deberán tener en cuenta, no sólo las propiedades termomecánicas, sino también el comportamiento frente a los neutrones, a las modificaciones metalúrgicas generadas bajo irradiación en el combustible, su interacción con sus alrededores, sus interfaces, y a la capacidad de retener productos de fisión gaseosos evitando que coalezcan, etc. En sus aspectos más obvios, lo que termina sucediendo, es que el combustible se hincha disminuyendo la capacidad de extracción del calor generado por disminución del caudal de refrigerante.

Se presentan aquí cuatro abordajes para contribuir a estos objetivos. El primero es la evolución histórica a nivel internacional del desarrollo de los combustibles para reactores experimentales con alta densidad de flujo neutrónico. Como complemento se detalla el inventario de la Argentina en lo que se refiere a combustibles para reactores de investigación, contemplando fabricaciones y proyectos encarados. El segundo abordaje proviene del descubrimiento del hidruro de uranio molibdeno que posibilita la aplicación de métodos de molienda convencionales a escala industrial, con el consecuente abaratamiento de costos de producción. El tercer desarrollo es una consecuencia directa del equipamiento utilizado y permitió recubrir las partículas de

uranio molibdeno con un método novedoso. Por último, se diseñó y se probó bajo irradiación miniplacas con núcleo monolítico y recubrimiento de zircaloy, que permite resolver los problemas que se generan en la interfaz de la aleación de uranio molibdeno con el aluminio.

Sintetizando se puede decir que los procesos alternativos de pulverización, recubrimiento y colaminación de la aleación uranio molibdeno surgen para resolver problemas tecnológicos y como innovaciones tecnológicas en sí mismas.

Índice

Agradecimientos.....	iv
Resumen.....	vi
Abstract	viii
Prólogo	x
Indice	¡Error! Marcador no definido.
Capítulo 1. Introducción e historia	1
1.1 Introducción	1
1.2 Los comienzos de los combustibles para los MTR, 1948-1978	3
1.3 Comienzos de la reducción de enriquecimiento, 1978-1996.....	7
1.4 Calificación de la aleación de uranio/molibdeno, 1996 hasta el presente	10
1.5 Combustibles nucleares argentinos de reactores experimentales	14
1.5.1 Los combustibles del RA-1 y del RA-0	16
1.5.1.1. Combustible tipo placas del RA-1.....	17
1.5.1.2. Combustibles tipo barras del RA-1, RA-0 y RP-0	20
1.5.2 Combustibles del RA-2, RA-3 y RA-6	23
1.5.2.1. Los combustibles originales del RA-2, RA-3 y RA-6	24
1.5.2.2. Conversión de los combustibles del RA-3	27
1.5.2.3. Conversión de los combustibles del RA-6	27
1.5.3 Combustibles para reactores en el exterior	29
1.5.4 Reactor de entrenamiento RA-4 (SUR-100) y su combustible	30
1.5.5 Proyecto de propulsión naval nuclear y CONCRIT RA-8 y su combustible.....	31
1.5.6 Combustibles de los reactores nucleares proyectados, RA-5 y RA-7, y RA-9	33
1.5.6.1 El RA-5.....	34
1.5.6.2 Reactor de Potencia Intermedia (RPI) o RA-7	36
1.5.6.3 CEPRACO y RA-9	38
Capítulo 2. Hidruración, polvos, recubrimientos y laminación de γ -UMo	39
2.1 Hidruros de uranio y sus aleaciones.....	39
2.2 Hidruración parcial	40
2.3 Hidruro de uranio molibdeno.....	40
2.3.1 Preparación del material, fundición de la aleación y colada	41
2.3.2 Hidruración masiva de la fase γ -UMo.....	43
2.3.3 Molienda del hidruro y su caracterización	45
2.3.4 Deshidruración y pasivado final	49

2.3.5 Diagrama de flujo del proceso HMD e inventario de producción.....	51
2.3.6 Interpretación fenomenológica y detalles del proceso HMD	52
2.4 Recubrimiento de partículas de UMo	58
2.4.1 Consideraciones generales	58
2.4.2 Recubrimientos por inmersión.....	61
2.4.3 Recubrimiento de partículas de UMo con Si	64
2.4.3.1 Recubrimiento por difusión en fase sólida.....	65
2.4.3.2 Recubrimientos por deposición química en fase vapor (CVD).....	66
2.4.3.3 Comparación entre ambos métodos de recubrimiento con Si	70
2.5 Fabricación de miniplacas con polvo de UMo.....	71
2.5.1 Polvo disperso en matriz de aluminio	72
2.5.2 Miniplacas monolíticas con polvo HMD	75
Capítulo 3. Combustibles monolíticos.....	77
3.1 Combustible monolítico de γ -UMo con revestimiento de Zry-4	79
3.1.1 Diseño y ensayos preliminares	79
3.1.2 Fabricación de las miniplacas MZ25 y MZ50.....	85
3.1.2.1 Fundición de γ -U7Mo y preparativos para laminación	85
3.1.2.2 Colaminación en caliente	88
3.1.2.3 Aplanado, desoxidación y cortado	90
3.2 Características de las miniplacas	94
3.3 Irradiación de las miniplacas en el ATR	96
3.4 Examinación después de la irradiación (PIE)	100
3. 5 Cálculos neutrónicos.....	105
Capítulo 4. Equipamiento, licenciamientos, discusión y conclusiones	109
4.1 Equipamiento	109
4.1.1 Partículas en movimiento.....	110
4.1.2 Temperatura y presión	115
4.1.3 Molienda.....	117
4.1.3.1. Molienda con rodillos.....	118
4.1.3.2. Atmósfera con bajo oxígeno	118
4.1.3.3. Molino cónico excéntrico.	120
4.1.4 Laminadoras, prensa hidráulica y enderezadoras.....	123
4.1.5 Terminación superficial de placas	126
4.1.6 Fundición	127
4.1.7 Atomización centrífuga ciclónica.....	128

4.1.8 Segregación por flujo.....	132
4.1.9 Hornos	133
4.2 Seguridad y licenciamientos	134
4.3 Discusiones	136
4.3.1 Hidruración masiva de γ -U7Mo	138
4.3.1.1. Formación del hidruro de γ -U7Mo	141
4.3.1.2. Propiedades termodinámicas del hidruro de UMo.....	144
4.3.1.3 Parámetros estructurales del hidruro de γ -UMo	146
4.3.2 Recubrimientos de polvos	149
4.3.3 Miniplacas con núcleo disperso	152
4.3.4 Miniplacas con núcleo monolítico.....	152
4.3.5 Irradiación y ensayos posteriores.....	156
4.4 Conclusiones.....	160
4.5 Síntesis final.....	164
5. Referencias bibliográficas.....	166
6. Presentaciones, publicaciones y actividades relacionadas a esta tesis	192
7. Proyectos científico tecnológicos.....	198
8. Abreviaturas	199

Capítulo 1. Introducción e historia

1.1 Introducción

La fisión nuclear es la división de un núcleo atómico en dos fragmentos. Una de las formas en que esta reacción nuclear se puede producir es por la captura de un neutrón de baja energía, por un isótopo fisible, como por ejemplo el ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu o el ^{241}Pu . La reacción nuclear de fisión en estos casos libera aproximadamente 200 MeV de energía y entre dos y tres neutrones. Si por cada reacción nuclear se aprovecha más de un neutrón de los producidos para generar nuevas fisiones, se producirá una reacción en cadena con una liberación de potencia muy importante: una bomba atómica. Cuando solamente se aprovecha un solo neutrón por cada fisión producida estamos en presencia de una reacción nuclear controlada. Normalmente se modera la energía del neutrón para que la captura por un isótopo fisible sea más probable. Los reactores nucleares son las instalaciones donde se producen las reacciones nucleares controladas siendo el isótopo más utilizado el ^{235}U [Glasstone, 1963].

En líneas generales se puede decir que existen dos tipos de reactores nucleares: aquellos que se utilizan para producir energía eléctrica y los que son utilizados para otros fines. Los primeros, también llamados de potencia, aprovechan la energía liberada en la fisión de nucleidos fisionables para producir electricidad. El otro tipo de reactores, que denominaremos experimentales, aprovechan fundamentalmente los neutrones producidos en la fisión del ^{235}U , y son utilizados para educación, capacitación, entrenamiento, ensayos de materiales estructurales y de combustibles nucleares, producción de radioisótopos, análisis isotópico por medio de activación neutrónica, difracción de neutrones, transmutación de silicio para la obtención de semiconductores dopados, investigación, terapias médicas, ensayos de seguridad nuclear, etc. [TRS, 2007]. Las irradiaciones con neutrones se pueden hacer en posiciones dentro del núcleo del reactor nuclear, en la periferia de éste, en haces de neutrones o utilizando fuentes secundarias de neutrones.

Sin contabilizar los reactores nucleares utilizados para propulsión naval [Bakic, 2013 y 2016] actualmente hay en el mundo 442 reactores nucleares de potencia en funcionamiento distribuidos en 33 países, mientras otros 66 están siendo construidos [RDS 2, IAEA 2015]. Los modernos reactores nucleares de potencia pueden generar más de 1000 MW eléctricos y los hay de diversos tipos [Cacuci, 2010]. Una característica importante de estos reactores es que funcionan a temperaturas y presiones mayores de 300 °C y 100 atmósferas, respectivamente. La energía liberada se transforma en calor para producir vapor que mueve una turbina conectada a un generador eléctrico y a la red de distribución.

Los reactores experimentales son referenciados por su máxima potencia térmica generada, proporcional a la cantidad de neutrones liberados por unidad de tiempo; los rangos de potencias térmicas van desde prácticamente cero hasta algunas decenas de MW_t, llegando a flujos neutrónicos mayores de 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹. En estos reactores las temperaturas de trabajo pueden ser de algunas decenas de grados por encima de la temperatura ambiente y en el centro de las unidades combustibles, de alta relación de superficie a volumen, no sobrepasa los 200 °C. En el mundo existen actualmente funcionando alrededor de 248 reactores experimentales en 52 países [RRDB, IAEA 2010].

Teniendo en cuenta los requisitos a los que son sometidos los dos tipos de reactores, los combustibles nucleares correspondientes tienen características diferentes. Las densidades de potencia típicas de operación en los reactores de potencia son normalmente superiores a 100 kW/l; en el caso de los reactores experimentales, las densidades de potencia de operación pueden llegar a valores tan altos como 1000 kW/l [Marshall, 2013]. Los reactores de potencia en general tienen su material combustible en forma de óxidos, básicamente UO₂ [Belle, 1961], con un enriquecimiento de ²³⁵U inferior a 5%, en forma de pastillas que llenan una vaina de zircaloy-4. Los reactores experimentales pueden tener combustibles muy diversos; entre ellos los de tipo placa, tubos cilíndricos concéntricos, o agujas, con compuestos de uranio dispersos en una matriz de aluminio y con un revestimiento, también de una aleación de aluminio.

Setenta y seis reactores experimentales utilizan combustibles de uranio altamente enriquecido (HEU > 90% de ^{235}U) [Marshall, 2016; RR, WNA 2016] y los restantes utilizan uranio de bajo enriquecimiento (LEU < 20% de ^{235}U). Hay un interés importante en que los reactores experimentales que funcionan con combustibles con alto enriquecimiento de uranio se conviertan a uranio de bajo enriquecimiento, tratando de no afectar su rendimiento. La razón de realizar estas reconversiones es para disminuir los riesgos de proliferación de armas nucleares, dado que el uranio de alto enriquecimiento es el utilizado para la construcción de armamento nuclear.

Un diseño común de reactor nuclear experimental es el de piletta abierta, donde el núcleo es un conjunto de elementos combustibles alojados sobre una grilla en el fondo del recipiente. Otros diseños de reactores experimentales tienen el combustible nuclear en un tanque que puede o no estar presurizado. Los reactores TRIGA tienen un núcleo con combustible de hidruro de uranio circonio con pastillas de 36 mm de diámetro envainadas. Estos últimos se los utiliza en forma pulsada con niveles de potencia muy alta (25.000 MW) durante fracciones de segundo. Este combustible tiene un coeficiente de temperatura negativo muy grande; el rápido aumento de la potencia es interrumpido por un efecto de reactividad negativa del moderador (el hidrógeno en el hidruro). Otros diseños se diferencian porque son moderados por agua pesada o grafito. Hay unos pocos reactores experimentales que funcionan con neutrones rápidos, sin requerir moderador y pueden utilizar una mezcla de uranio y plutonio como combustible. Los reactores de tipo homogéneo tienen un núcleo que comprende una solución de sales de uranio en forma de líquido o bien partículas en suspensión acuosa [RR WNA, 2016].

1.2 Los comienzos de los combustibles para los MTR, 1948-1978

Una de las primeras necesidades en el desarrollo de los reactores de potencia fue la de adquirir conocimientos sobre el comportamiento de los materiales y dispositivos bajo irradiación con la construcción de los reactores MTR. El interés a principios de los

años 50, era obtener flujos de neutrones térmicos superiores a 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹ y alta reactividad en exceso, con la posibilidad de configurar geometrías rectangulares del núcleo del reactor para obtener espectros de neutrones particulares [Kowarski, 1955; Huffman, 1954]. El núcleo del reactor tenía un volumen de 100 litros con una potencia total de 30 MW. Los elementos combustibles con ²³⁵U eran montajes de 19 placas colaminadas, curvadas y soldadas por “brazing” en las ranuras de placas planas laterales [Cunningham et al., 1955]. Las placas tenían en su interior una aleación de aluminio con HEU configurando una dispersión de precipitados de UAl₄ conformando el núcleo que quedaba revestido con aluminio. El núcleo tenía una densidad de uranio total de 1,6 gU/cm³. El tamaño típico de las placas era de 1,4 x 69 x 555 mm con un espesor de revestimiento de 0,46 mm de aluminio. La separación entre las placas era de 2 a 3 mm por donde circulaba el agua de refrigeración a velocidades del orden de los 10 m.s⁻¹. En la **Figura 1.1** se muestra la sección de un combustible de éste tipo fabricado en ORNL [Frost, 1982].

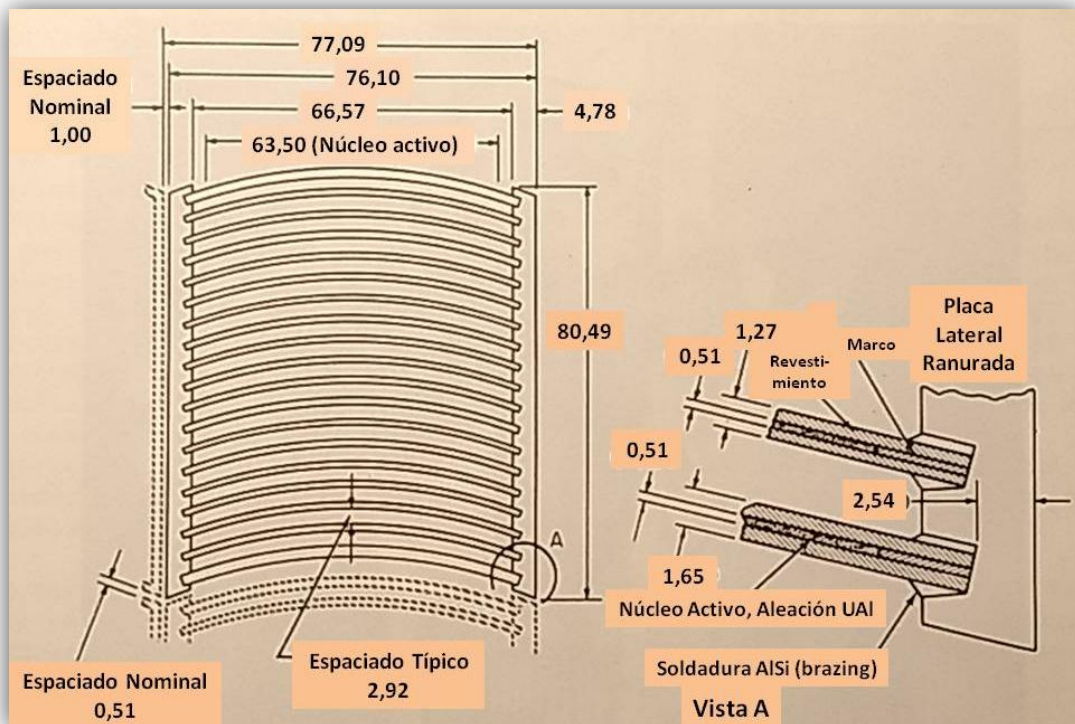


Figura 1.1 Sección de un combustible del tipo MTR (ORNL). Medidas en mm.

También se utilizaron técnicas de pulvimetalurgia para la elaboración de placas combustibles [Weber et al., 1955] con dióxido de uranio disperso en aluminio y en acero inoxidable, obteniendo mayores densidades de uranio y llegando a contener hasta 100 g de uranio total por placa [Cunningham et al., 1955]. Los flujos de calor máximos alcanzados eran de 32 W/cm^2 en el caso de placas de aluminio trabajando a 93°C y, 70 W/cm^2 en el caso de placas de acero inoxidable trabajando a 290°C . Estas densidades de potencia son equivalentes a una potencia máxima específica de 2 kW/g de ^{235}U . Las placas tenían un espesor de 0,7 mm con el revestimiento de acero inoxidable de 0,12 mm de espesor [Howe, 1955]. También se desarrollaron placas combustibles con plutonio y ^{233}U [Wick et al., 1955].

La forma más utilizada y sencilla de fabricación de placas de un elemento combustible es utilizando el método de marco y tapas (**Figura 1.2**). En el marco se posiciona en forma ajustada un cupón que contiene el uranio, que puede ser una aleación o bien partículas de un compuesto de uranio disperso en una matriz metálica. Este último se obtiene por métodos de pulvimetalurgia prensando en frío una mezcla homogénea de polvo del compuesto de uranio y polvo de aluminio. En el primer caso se habla de un núcleo monolítico y en el segundo de un núcleo disperso. Normalmente la matriz metálica es de aluminio puro y el marco y las tapas son de una aleación de aluminio. Una vez posicionado el cupón central, ya sea monolítico o disperso, se posicionan las tapas y se sueldan los laterales. De ésta manera se conforma un sándwich que se colamina en caliente en una laminadora de rodillos*. Después de varias pasadas de deformación se consigue que todas las superficies internas queden soldadas en un 100 %.

Se suele caracterizar la homogeneidad del núcleo sacando una radiografía de rayos X y la soldadura se controla haciendo un barrido de toda la superficie con ultrasonido. También se utilizan técnicas destructivas como metalografía para caracterizar la calidad del proceso de soldadura de las superficies y los espesores del revestimiento de aluminio. Para hacer pruebas se hacen placas más pequeñas,

* Las tapas con el marco y el núcleo soldados forman un paquete que se lo suele denominar sándwich; al núcleo se lo llama por lo tanto “meat”, haciendo referencia al jamón del sandwich.

miniplacas, que son sometidas a pruebas bajo irradiación. Las dimensiones de las miniplacas suelen ser de 25 x 100 mm con el mismo espesor que una placa definitiva.

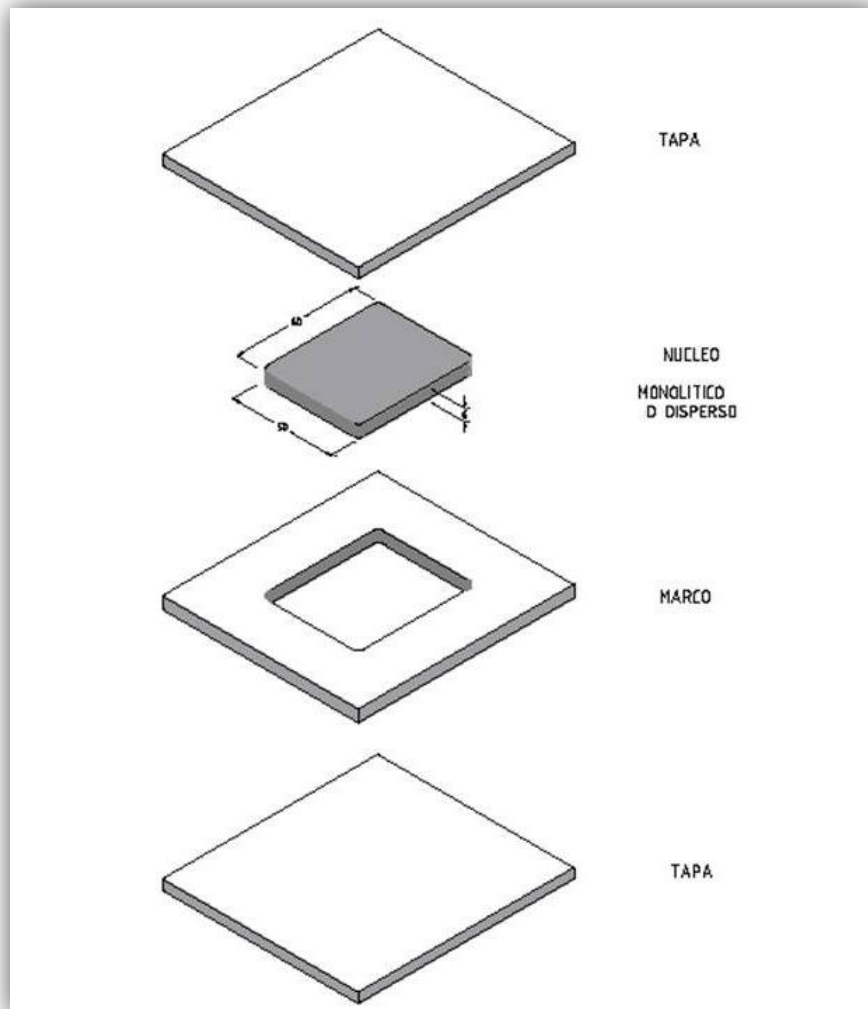


Figura 1.2 Preparación de un núcleo de 60x50x6 mm que va encajado en el marco. Las tapas se posicionan arriba y abajo y se suelda lateralmente el conjunto.

En esos primeros tiempos se propusieron reactores con enriquecimientos del 20% en ^{235}U , mostrando que la masa crítica cuando se utiliza un moderador no aumenta significativamente a cuando se utiliza uranio altamente enriquecido; solamente algunos problemas metalúrgicos tenían que ser considerados en la

fabricación como para obtener las mayores concentraciones de uranio total requeridas para reemplazar el uranio de alto enriquecimiento con la misma cantidad de éste en el de bajo enriquecimiento [Weinberg et al., 1955]. También se utilizaron como combustibles geometrías cilíndricas con tubos concéntricos. Se construyeron reactores tipo pileta o tanque presurizado. Reactores con núcleos asimétricos tenían diferentes posiciones para obtener los flujos de neutrones y espectros deseados, evitando reconfiguraciones de los elementos combustibles. Muchas otras experiencias fueron alentadas pero las que aquí se han mencionado poseen muchos de los elementos básicos que se utilizan hasta hoy en día en la industria de los combustibles nucleares para reactores experimentales.

1.3 Comienzos de la reducción de enriquecimiento, 1978-1996

Después de que la India hizo detonar una bomba atómica en mayo de 1974 se conformó un comité de no-proliferación de Evaluación Internacional del Ciclo de Combustible Nuclear (INFCE) [Waff, 1979]. El Programa de Reducción de Enriquecimiento para Reactores de Investigación y Ensayos (RERTR) fue lanzado en 1978 para "desarrollar la tecnología necesaria que permita la conversión a bajo enriquecimiento de uranio, LEU, las instalaciones civiles que utilizan alto enriquecimiento, HEU, en los combustibles nucleares y blancos de irradiación" [RERTR, 1978]. La razón de adoptar este criterio es que LEU se considera menos proliferante que HEU porque, entre otras razones, la masa crítica de un sistema sin moderación ya es muy grande (mayor a 500 kg) con un enriquecimiento del 20% de ^{235}U . Uno de los primeros combustibles que se desarrollaron como no proliferantes fue el Caramel francés, que consistía en placas con pastillas cuadradas delgadas de UO_2 - con el enriquecimiento de uranio inferior al 10% - colocadas en una rejilla cuadrada de zircaloy y soldadas entre dos hojas de zircaloy [Schwartz, 1978]. La densidad total de uranio de este combustible era de $10,3 \text{ gU/cm}^3$ y aprovechaba la experiencia adquirida en los reactores de potencia de submarinos franceses [Ippolito, 1990]. Debido a la baja conductividad térmica del dióxido de uranio, se desarrollaron estas delgadas pastillas

cuadradas. Los combustibles con óxidos de uranio y siliciuros dispersos en aluminio tenían en ese momento rendimientos y comportamientos menos conocidos. En algunos de los primeros trabajos de revisión que siguieron a la política consolidada de reducción de enriquecimiento ya se mencionaban al U_3Si , al UO_2 y las aleaciones de uranio-molibdeno, UMo , como los combustibles preferidos de alta densidad [TD, IAEA 1980].

Se conoce también la evolución de los combustibles nucleares remitiéndose al diseño de los utilizados para la propulsión naval, donde se revisaron varios compuestos de uranio y enriquecimientos. Como ejemplo se puede mencionar que aleaciones de uranio con un 10 % en peso (21,6% atómico) de molibdeno se utilizaron en reactores rápidos sin que se hubiese sobrepasado el 2% de quemado debido al excesivo hinchamiento inducido por los gases de fisión a temperaturas de trabajo mayores a 400 °C [Ippolito, 1990]. También se menciona que, en comparación con aleaciones de UNb y UZr , a temperaturas más bajas, las aleaciones de UMo son aparentemente más resistentes al hinchado [Kittel et al., 1993].

Era inevitable el pasar a la pulvimetalurgia para incorporar más uranio al combustible para compensar la menor concentración de ^{235}U . Esta tecnología ya era conocida debido a que los elementos combustibles dispersos presentan varias ventajas con respecto a los elementos que contienen el combustible en forma de cerámico homogéneo [Samoilov et al., 1968]. También se pensó en utilizar compuestos de uranio de alta densidad. En el caso de la aleación de uranio donde precipitan el UAl_4 en aluminio no se consigue cargar más de 35 % en peso de uranio (4% atómico), con una densidad final en el núcleo de 1,35 gU/cm³ de uranio total; con mayor cantidad de uranio la distribución de precipitados deja de ser homogénea y se producirían puntos calientes. En el caso de un polvo disperso de UAl_x ($x = 2, 3$ o 4) en una matriz de aluminio con una concentración de entre 40 y 50% v/v, las densidades de uranio total en el núcleo pueden alcanzar valores superiores a 2 gU_t/cm³.

Una de las opciones más simples para aumentar la densidad de uranio total fue el desarrollo de las placas combustible con U_3O_8 - con uranio de bajo enriquecimiento, LEU - dispersado como polvo en una matriz de aluminio. La densidad del U_3O_8 es 8,3

g/cm^3 y la densidad de uranio total en el núcleo puede alcanzar valores superiores a $3,1 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$. El polvo de UO_2 disperso en una matriz de aluminio es menos estable que el U_3O_8 debido al hinchamiento producido por productos de reacción de baja densidad y porosidad formada por difusión [Belle, 1961; Samoilov et al., 1968].

Los compuestos de siliciuro de uranio, U_3Si y U_3Si_2 , tienen un comportamiento diferente bajo irradiación. Mientras que el primero presenta en algunos casos un hinchado descontrolado a baja fluencia (break away swelling) [Hofman et al, 1994], el U_3Si_2 fue finalmente calificado para densidades de uranio total en núcleos combustibles de hasta $4,8 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$ [NUREG-1313, 1988]. La Argentina participó en diversas etapas de la calificación de combustibles dispersos con LEU en base a aluminuros de uranio, U_3O_8 , U_3Si , y U_3Si_2 irradiando en tres oportunidades 29 miniplacas en el reactor ORR de 30 MW_t de ORNL en EEUU (**Tabla 1.1**) [Pérez et al., RERTR 1983; Gómez et al., RERTR 1984; Hofman et al., RERTR 1988]. Vale la pena comentar que la atomización centrífuga fue desarrollada para obtener polvos de U_3Si que es un compuesto dúctil y por lo tanto difícil de obtener en polvo por métodos de molienda; fue la primera vez que se utilizó este proceso en un compuesto de uranio [Kim et al., 1997].

Tabla 1.1 Miniplacas argentinas irradiadas en ORNL en la década de 1980.

29 miniplacas de CNEA de 114 x 51 cm². Núcleo disperso en Al. Revestimiento de Al 6061.										
Irradiación	Tiempo FPD	placas	Com-puesto	²³⁵ U/U inicial	Densidad	Espesor			²³⁵ U final	Referencias
						Placa	Núcleo	Reves-tido		
Fecha	Días (ciclos)	N°	(N° placas)	%	gU/cm³	mm	mm	mm	%	RERTR
7/81-10/82	352 (7)	10	UAl _x (1)	45	1,5	1,27	0,52	0,31	- 87	Perez et al. 1983
			UAl _x (5)	20	2,3 a 2,5	y	a	a		
			U ₃ O ₈ (4)	20	2,5 a 3,1	1,52	0,90	0,40		
2/82-6/83	323 (7)	12	UAl ₂ (4)	20	3,0 a 3,1	1,27	0,53	0,33	- 91	Gomez et al. 1984
			U ₃ O ₈ (5)		3,1 a 3,6	y	a	a		
			U ₃ Si (3)		5,2 y 6,1	1,52	0,77	0,40		
11/85-11/86	272 (6)	7	U ₃ Si (1)	20	4,8	1,27 y	0,56 y	0,38 y	- 81	Hofman et al. 1988
			U ₃ Si ₂ (6)		4,8	1,52	0,78	0,36		

1.4 Calificación de la aleación de uranio molibdeno, 1996 hasta el presente

En 1996 varios compuestos de uranio de alta densidad fueron seleccionados para realizar un estudio sistemático de su comportamiento como combustibles nucleares con la intención de reducir aún más la utilización de uranio altamente enriquecido en reactores de investigación [Snelgrove et al., RERTR 1996; NES, IAEA 2009]. También se buscaba que fuese más fácilmente reprocesable que las dispersiones de U_3Si_2 que presentan problemas químicos en su disolución por la presencia de Si. Algunos de estos compuestos a ser calificados fueron las aleaciones de uranio en fase gamma estabilizada en forma metaestable [Hofman et al., RERTR 1998], en particular las aleaciones de γ -UxMo (fase gamma metaestable). Se estaba aprovechando la experiencia generada en los primeros tiempos de los reactores rápidos reproductores que utilizaban combustibles metálicos de alta densidad de uranio para compensar la menor sección eficaz de captura de los neutrones rápidos [Kittel et al., 1993]. Rápidamente se determinó, en experimentos de irradiación, que la composición necesaria debía tener más de 6 % p/p de Mo ($x > 6$) [Meyer et al., RERTR 1999]; después se observó que esta fase γ -UMo tenía un comportamiento excepcional en la retención de los gases de fisión al formar un ordenamiento periódico de burbujas [Van den Bergue et al., RERTR 2007]. Las aleaciones de γ -UxMo, con una concentración peso en peso entre siete y diez por ciento de molibdeno - $7 \leq x \leq 10$ - (**Figura 1.3**), fueron experimentadas para determinar su comportamiento frente a irradiación. La estabilidad de la fase gamma mejora a medida que aumenta la concentración de molibdeno [Hofman et al., RERTR 1998; Van Thyne et al., 1957], favoreciendo los procesos de fabricación intermedios dado que la fase metaestable tarda más tiempo en descomponerse (**Figura 1.4**). Por otro lado se sabe que bajo irradiación la fase gamma no se descompone [Kittel et al., 1993].

La aleación de uranio, niobio y circonio, en su fase gamma metaestable, también se experimentó bajo irradiación. Después de analizar el comportamiento de varias composiciones se pudo determinar que la cantidad mínima de aleantes para tener un

buen comportamiento corresponde a una aleación U-6Nb-4Zr (6 y 4 % p/p respectivamente) [Meyer et al., Nov. 2001].

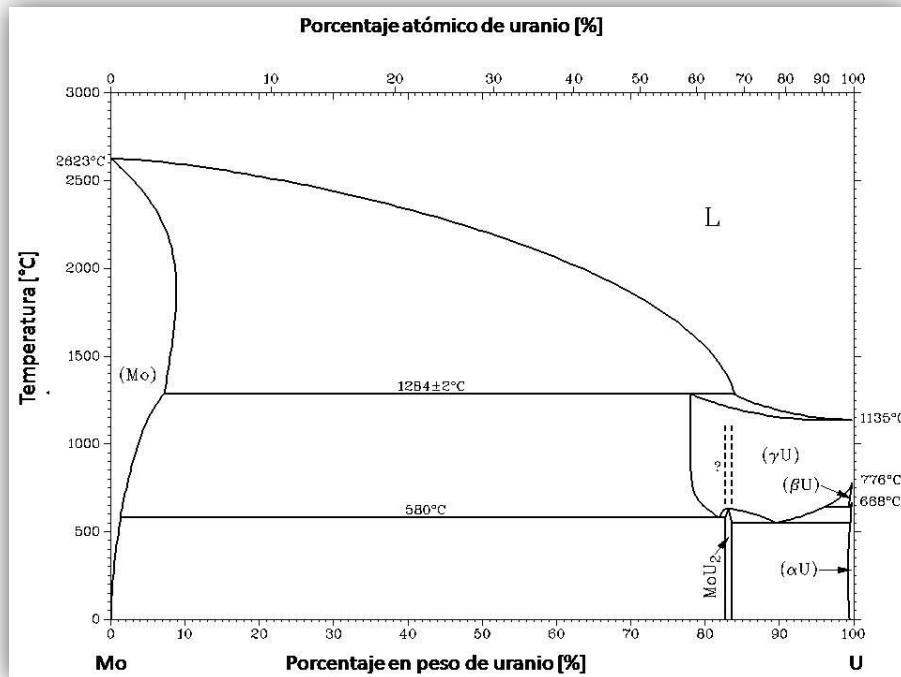


Figura 1.3 Diagrama de fases de uranio molibdeno [Massalski et al., 1990].

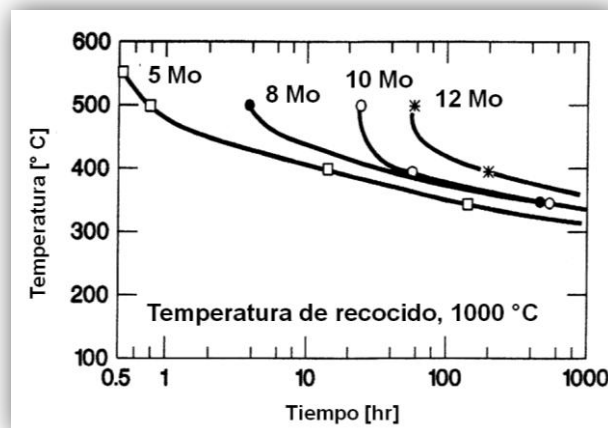


Figura 1.4 Diagrama TTT de la aleación uranio molibdeno donde se indica el comienzo de la descomposición de la fase γ -UMo. [Mo] = % p/p.

La aleación γ -UMo metaestable presenta incompatibilidades en la interfaz con el aluminio a partir de una determinada fluencia, provocando una porosidad inaceptable (**Figura 1.5**) [Hamy et al., RERTR 2003; Hofman et al., RERTR 2003; Hofman et al., RRFM 2004; Leenaers et al., RRFM 2004; Lemoine et al., RRFM 2004]. Desde el punto de vista teórico este comportamiento puede ser interpretado en función de los resultados de la difusión presente entre los átomos de la aleación de UMo en contacto con los átomos de aluminio donde se observan anomalías en la interfase de ambos materiales [Garcés et al., RERTR 2002]. Estos inconveniente se ven disminuidos con la incorporación de silicio a la matriz de aluminio [Hofman et al., RERTR 2004]. La interacción entre el combustible nuclear y el aluminio se piensa que podría ser minimizada recubriendo las partículas con un material que haga de barrera difusional o bien incorporando al UMo, o a la matriz de aluminio, uno o más aleantes adicionales. No se conoce exactamente el origen de este fenómeno que se presenta en condiciones donde la retención de gases de fisión se debilita, posiblemente por amorfización bajo irradiación [Hofman et al., RRFM 2004] con nucleación de poros grandes en alguna fase incoherente con la matriz de aluminio.

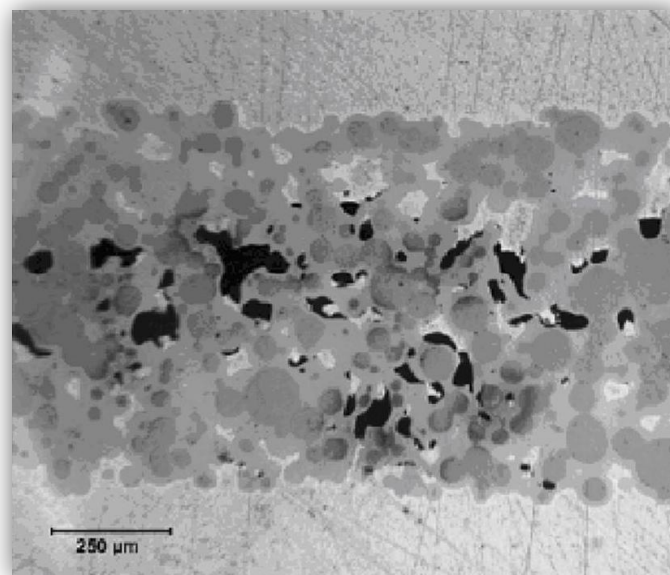


Figura 1.5 Núcleo disperso en aluminio de partículas esféricas de U10Mo de color gris oscuro con revestimiento de aluminio (arriba y abajo) con un quemado de 82%. Se observan poros grandes (negro) entre la zona de interacción (gris clara) y algún resto de la matriz de aluminio (blanca). [Hofman et al., RRFM 2004]

La aleación γ -UMo es dúctil y por lo tanto puede ser utilizada como un combustible monolítico; sin embargo no se puede colaminar con aluminio debido a las diferentes propiedades termomecánicas de ambos materiales. En la **Figura 1.6** se observa los resultados de la colaminación en caliente de un disco de UMo embebido en aluminio, donde se deformó el aluminio y se quebró el núcleo [Wiencek et al., RERTR 2000].



Figura 1.6 Radiografía de la rotura del núcleo monolítico de U10Mo en una placa revestida con Al 6061 después de haber sido colaminada en caliente.

Se han propuesto varias alternativas para obtener un combustible monolítico γ -UMo con revestimiento de aluminio [Clark et al., RRFM 2004]. Estos métodos consisten en una primera etapa en la que el UMo es laminado en caliente a las dimensiones finales. Un segundo paso es la incorporación del revestimiento de aluminio que se puede realizar mediante una soldadura utilizando una fase líquida transitoria (brazing), soldadura por fricción o presión isostática en caliente. Todas estas tres alternativas tienen interfaces de UMo/Al, donde las burbujas de gas de fisión pueden coalescer. Para evitar una interfaz UMo/Al se puede incorporar entre ambos materiales una barrera de difusión de zirconio y prensar en caliente para el revestimiento de aluminio [Moore et al., RERTR 2010]. Los resultados de estas propuestas después de haber sido irradiadas pueden obtenerse en descripciones más detalladas [Robinson et al., 2009; Van den Berghe et al., 2010].

1.5 Combustibles nucleares argentinos de reactores experimentales

La Argentina fabricó combustibles nucleares para reactores experimentales locales y para exportación. Hay un único reactor experimental en la Argentina que no fue fabricado localmente, el RA-4, que es de origen alemán. Los combustibles de todos estos reactores son de tres tipos: barras, placas y homogéneo. Se utilizaron intermetálicos [Goldschmidt, 1967] como UO_2 , U_3O_8 y U_3Si_2 y aleaciones de UAl, con distintos grados de enriquecimiento. Los compuestos de uranio están dispersos en matriz de aluminio, grafito o polietileno; en el caso de los combustibles monolíticos son de pastillas de UO_2 o de placas de aleación UAl donde está precipitado el UAl_4 .

En la Argentina existen actualmente en funcionamiento 5 reactores nucleares experimentales. Ellos son el RA-0 en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba en la Ciudad Universitaria de la capital de la Provincia de Córdoba; el RA-1 en el Centro Atómico Constituyentes de la CNEA en el Partido de General San Martín de la Provincia de Buenos Aires; el RA-3 en el Centro Atómico Ezeiza de la CNEA en el Partido de Ezeiza, también en la Provincia de Buenos Aires; el RA-4 en la Universidad Nacional de Rosario, en la Provincia de Santa Fe y el RA-6 en el Centro Atómico Bariloche de la CNEA a 10 km del centro de la ciudad de San Carlos de Bariloche en la Provincia de Río Negro. Las potencias de funcionamiento de estos reactores van desde prácticamente cero hasta varios MW. Fueron a su vez construidos dos conjuntos o facilidades críticas, el RA-2 que estaba en el Centro Atómico Constituyentes y el RA-8 en el Complejo Tecnológico Pilcaniyeu de la CNEA en la Provincia de Río Negro, que después de haber funcionado durante un tiempo fueron desmantelados [De Dicco, mayo 2013].

Otros tres reactores nucleares experimentales, el RA-5, el RA-7 y el RA-9, cuya localización prevista era respectivamente en el CAC, en Pilcaniyeu, Río Negro, y en el predio de la Central Nuclear Embalse Río Tercero en la Provincia de Córdoba. Fueron proyectados los dos primeros y no se les asignó presupuesto para su construcción, y el tercero fue solamente ideado. En la **Tabla 1.2** se detallan estos reactores diferenciando

con colores los que están operativos (celeste), los desmantelados (rojo), los solamente proyectados o ideados (amarillo) y el RA-10, que está en construcción (gris). En observaciones figura el año de la primera criticidad para los reactores construidos; el año cuando se finalizaron los proyectos de los no construidos y el comienzo de obra del que está en construcción.

Tabla 1.2 Reactores nucleares experimentales en la Argentina.

REACTORES EXPERIMENTALES EN LA ARGENTINA					
Reactor	Estado	Localización	Potencia	Combustible	Observaciones
RA-0	Operativo	UNC	0	UO ₂ /C LEU ?	1958 ?
RA-1	Operativo	CAC	40 kW	UO ₂ /C LEU	1958
RA-2	Desmantelado	CAC	0	UAl HEU	1986
RA-3	Operativo	CAE	10 MW	U ₃ O ₈ /Al LEU	1966
RA-4	Operativo	UNR	0	U ₃ O ₈ /PE LEU	1970 ?
RA-5	Proyectado	CAC	0	UO ₂ natural	Fin: 1975
RA-6	Operativo	CAB	1 MW	U ₃ Si ₂ /Al LEU	1982
RA-7	Proyectado	Pilcaniyeu	100 MW	UO ₂ natural	Fin: 1983
RA-8	Desmantelado	Pilcaniyeu	0	UO ₂ ≈ 3% ²³⁵ U	2010 ?
RA-9	Proyectado	Embalse	Algunos MW ?	MTR ?	Fin: 1989 ?
Ra-10	Construcción	CAE	30 MW	U ₃ Si ₂ /Al LEU	Obra 2015

Con la experiencia adquirida se construyeron reactores nucleares en otros países: en Perú el RP-0 en Lima y el RP-10 en Huarangal, a 42 km de Lima; en Argelia el reactor NUR ubicado en Draria, en la ciudad de Argel; en Egipto el EETR-2 en Inshas a 60 km del Cairo, y en Australia el OPAL en Lucas Heights, a 31 km de Sidney (**Tabla 1.3**). Fueron fabricados en Argentina los combustibles nucleares para el reactor de Argelia y Egipto. El RP-10 de Perú utiliza EECC alemanes siendo que la Argentina fabricó una partida que fueron utilizados en el RP-0. En la Argentina se fabricaron inicialmente

EECC para el reactor Australiano que actualmente utiliza combustibles de procedencia francesa. También se fabricaron en la Argentina elementos combustibles para la reconversión del reactor TRR de 5 MW del Centro de Investigación Nuclear de Teherán (TNCR) en Irán. Actualmente se están fabricando combustibles nucleares para el RP-10.

Tabla 1.3 Reactores nucleares experimentales contruidos por Argentina en otros países.

REACTORES EXPERIMENTALES CONSTRUIDOS POR ARGENTINA					
Reactor	Estado	Localización	Potencia	Combustible	Obseraciones
RP-0	Operativo	Lima, Perú	0	U ₃ O ₈ /Al LEU	1978
RP-10	Operativo	Huarangal, Perú	10 MW	U ₃ O ₈ /Al LEU	1988
NUR	Operativo	Argel, Argelia	1 MW	U ₃ O ₈ /Al LEU	1989
ETRR-2	Operativo	El Cairo, Egipto	22 MW	U ₃ O ₈ /Al LEU	1997
OPAL	Operativo	Lucas Heights, Austalia	20 MW	U ₃ Si ₂ /Al LEU	2006

1.5.1 Los combustibles del RA-1 y del RA-0

Tanto el RA-1 como el RA-0 son reactores nucleares del tipo tanque abierto donde los combustibles nucleares se encuentran entre dos cilindros concéntricos de aluminio con un reflector central de grafito. El RA-1 comenzó funcionando con combustibles tipo placas y después fueron reemplazados por combustibles en barras. La facilidad crítica RA-0 fue construida para utilizar combustibles en barras.

Con los combustibles tipo placa, el RA-1 llegó a funcionar a potencias de 30 kW hasta que fueron retirados en 1964 [Gaspar et al., 1964] para ser reprocesados: en diciembre de 1969 se obtuvieron 450 miligramos de plutonio de alta pureza [CNEA, 1960/1969], finalizando el reprocesamiento en marzo de 1971. En 1965 el RA-0 y el RA-1 comenzaron a funcionar con barras combustibles. El RA-0 inicial se dismanteló debido a excesos de radiactividad y el RA-1 llegó a operar a una potencia de 70 kW [CNEA, 1965].

1.5.1.1. Combustible tipo placas del RA-1

Los primeros combustibles nucleares de la Argentina fueron fabricados por el Departamento de Metalurgia de la CNEA en 1957 para el reactor RA-1 [Kittl et al., 1958] que alcanzó criticidad a las 6 de la mañana del 17 de enero de 1958 [CNEA, 1958; González, 1989]. El RA-1 es un reactor nuclear similar al ARGONAUT (ARGONne Nuclear Assembly for University Training) estadounidense de 10 kW de potencia [Argonaut CP-11; Lennox et al., ANL-5552 1956; Lennox et al., ANL-5647 1956].

Los combustibles en el RA-1 se ubican en una distribución anular entre los dos cilindros concéntricos de aluminio, de eje vertical, y rodeados por agua liviana con reflectores de grafito intercalados (**Figura 1.7**). La altura es de 1,2 m y el diámetro del tanque mayor es de 90 cm. Los combustibles, tipo MTR, son cajas donde se ubican 17 placas planas de 2,75 mm de espesor, 73 mm de ancho y 610 mm de largo [Alsina Fuertes et al., 1958] con polvo de U_3O_8 , con uranio enriquecido al 20% en ^{235}U , disperso en una matriz de aluminio puro (**Figura 1.8**).

El polvo de U_3O_8 fue provisto por EEUU y la granulometría era menor que malla #200 ($< 74 \mu m$). Las placas fueron fabricadas por extrusión en caliente de un compacto de U_3O_8 con aluminio encapsulado en una aleación de aluminio. La temperatura de extrusión utilizada fue de $380^\circ C$ con velocidades de avance de 1 a 2 m por minuto. La lámina extruida, con una longitud de más de 6 m, era cortada al largo de las placas, y una por una, enderezadas. Para eliminar el U_3O_8 expuesto en los cortes se lo disolvía químicamente con ácido nítrico concentrado o bien se recubrían los extremos con pintura de aluminio. La proporción de U_3O_8 y aluminio en el tocho de extrusión era de 45% v/v y las densidades de uranio total variaban entre 2,5 y $3 gU_t/cm^3$ a lo largo de la totalidad de cada extrusión [Domingo, 2003]. La densidad de U_3O_8 por placa se medía pesando cada una y utilizando curvas de calibración preparadas previamente por métodos químicos [Zucal et al., 1958]. La primera medición de masa crítica utilizando entre cinco y siete cajas combustibles en una configuración de sector circular dio un valor de 2200 g de ^{235}U [Alsina Fuertes et al, 1958].

El desarrollo utilizado para la fabricación de las placas combustibles del RA-1, similar al utilizado por EEUU en la fabricación de las placas combustible del ARGONAUT CP-11, fue vendido en noviembre de 1958 a la compañía alemana Degussa-Leybold AG [Revista CNEA, 2008]. En 1959 se reformó el reactor para subir su potencia 10 veces poniendo los combustibles en una disposición anular distinta y agregando placas. Con la nueva configuración se llegó a criticidad el 29 de diciembre.

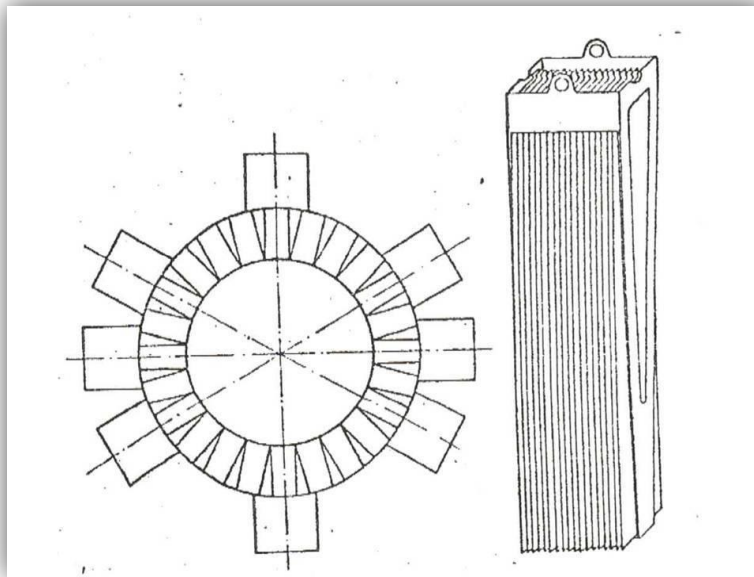


Figura 1.7 Caja combustible y las posibles posiciones dentro del reactor RA-1.

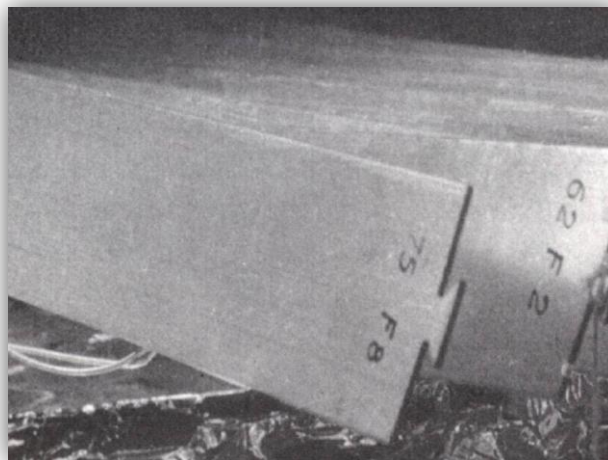


Figura 1.8 Placas combustibles del RA-1, 1958.

Estos combustibles fueron retirados en 1964, probablemente debido a problemas derivados de la precariedad del diseño del cierre de los extremos de las placas. Al momento de su desmantelamiento el núcleo del RA-1 estaba compuesto por 118 placas con un contenido aproximado de 20 gramos de ^{235}U por placa. El RA-1 trabajó a distintas potencias, según la **Tabla 1.3** [Gaspar et al., 1964]. En total los combustibles estuvieron produciendo una potencia promedio de 15 kW durante 8042 horas. Esto significa un grado de quemado del orden del 0,2 % del ^{235}U inicial teniendo en cuenta que 1 Watt es la potencia generada por $3,1 \times 10^{10}$ fisiones. s^{-1} . Estos combustibles fueron reprocesados en la Planta PR1 de Ezeiza [Venturini, 2017] en 15 lotes de 8 placas desde comienzos de 1968 y finalizando el ciclo operativo en marzo de 1970. Las placas combustibles se disolvían en ácido nítrico 14N a 80 °C, presentándose problemas con el Si proveniente de la aleación de aluminio utilizada. Se recuperaron 12 kg de uranio total y 425 mg de Pu de pureza nuclear. Por cada 12,5 átomos de ^{235}U fisionados se obtuvo uno de Pu.

Tabla 1.3 Potencias de trabajo del RA-1 entre 1958 y 1964.

Potencia	Tiempo
kW	horas
1	500
10	1775
15	4000
20	2267
30	42

La PR1 se había emplazado en donde había funcionado la planta de uranio metálico natural que instaló Degussa y que comenzó a funcionar en 1957 produciendo algunas toneladas. Esta planta de calcinotermia se desactivó a raíz de que ya se vislumbraba que los combustibles para reactores de potencia iban a ser en base a óxidos de los actínidos y no de aleaciones metálicas.

1.5.1.2. Combustibles tipo barras del RA-1, RA-0 y RP-0

Las placas combustibles originales del RA-1 fueron reemplazadas por elementos combustibles tipo barras. El Departamento de Reactores de la CNEA fabricó 43 barras combustibles, que con otras 150 que fabricó el Departamento de Metalurgia, completaron la primera nueva carga [Hermello, 2010]. Al poco tiempo esta primera carga de barras fue retirada y actualmente se encuentra en el Área de Gestión de Ezeiza (AGE). Se planificó la fabricación de 400 nuevas barras para una segunda carga en el RA-1 y para el RA-0. Inicialmente se fabricaron 210 barras combustibles. Estas barras son de geometría cilíndrica con un núcleo consistente en polvo de UO_2 de bajo enriquecimiento, LEU, disperso en grafito y carbón contenido en una vaina de aluminio cerrada en ambos extremos similares a las de la primera carga pero con un diseño mejorado (**Figura 1.9**). Cada barra puede disipar una potencia de 500 watts [CNEA, 1964].

El UO_2 LEU con un enriquecimiento de 19,71% fue obtenido a partir de U_3O_8 , que fue molido y reducido en un horno de lecho fluidizado con atmósfera reductora de hidrógeno. El núcleo se fabricó a partir de una mezcla peso en peso de 70% de UO_2 , 15% de grafito y 15% de brea que fue compactada en briquetas que se extrudaron en una prensa para obtener barras de 7,70 mm de diámetro y 560 mm de longitud. Estas barras eran tratadas durante 12 días a 700 °C en atmósfera de hidrógeno con ciclados de vacío para eliminar las sustancias volátiles de la brea [Araoz et al., 1964]. Estos núcleos eran introducidos en vainas de aluminio para conformar la barra combustible soldando los tapones en su extremo de acuerdo al plano indicado en la **Figura 1.10** [Wortman, 1964].

Uno de los tapones posee una perforación central para introducir helio después de un vacío previo. Después de un prensado hidrostático para asegurar una buena conductividad térmica entre el núcleo y la vaina, se mecanizaron los tapones a las dimensiones finales. Por último se realizó un proceso de cromatizado o anodizado de las barras combustibles. La carga de U_t por barra es aproximadamente de 66 g con 13 g de ^{235}U .

El RA-1 empezó a operar nuevamente, con esta segunda carga, el 11 de abril de 1966. Cambios en los circuitos de refrigeración permitieron aumentar la potencia térmica del reactor de 70 kW a 120 kW. El flujo térmico en el reflector central pasó de $1,5 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $2,5 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [CNEA, 1966].

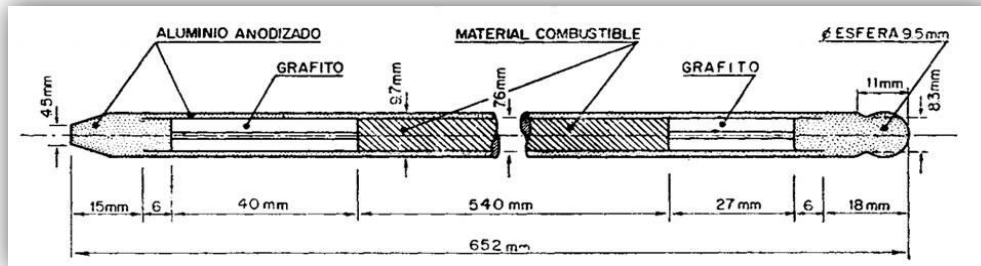


Figura 1.9 Esquema del elemento combustible tipo barra del RA-1 (2ª carga).

En marzo de 1991 se completó una modernización de todos los componentes del RA-1, a excepción de las barras combustibles que siguen siendo las de la modificación de 1966. Una carga típica del núcleo es con 228 barras [Scolari, 2017].

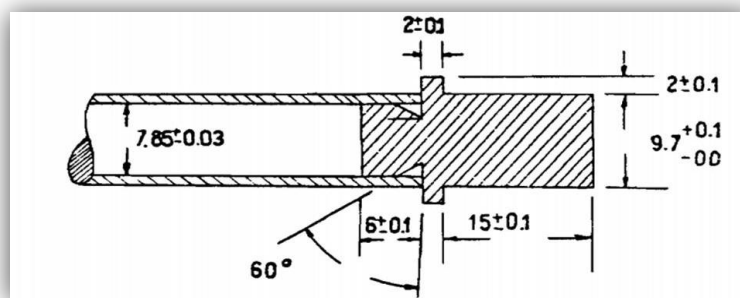


Figura 1.10 Diseño de junta para la soldadura del tapón de las barras. Medidas en mm.

Finalizada la década de 1950, y a instancias de la empresa de energía de Córdoba, la CNEA inicia los estudios de factibilidad para la instalación de una central nucleoelectrica en Córdoba. Previendo la necesidad de formación de técnicos y

profesionales en el área de reactores nucleares, la Universidad Nacional de Córdoba (UNC) y la CNEA firman en 1969 un convenio por el cual el Reactor Nuclear RA-0, que comenzó a funcionar en 1965 en el Centro Atómico Constituyentes, fue trasladado a la capital de la provincia.

En la Universidad Nacional de Córdoba alcanzó criticidad el 20 de julio de 1970 y estuvo operativo hasta fines de 1974. En mayo de 1977 la Argentina suministró a Perú un Reactor de Potencia cero, RP-0. El núcleo de este reactor estaba conformado por las barras combustibles del RA-0. Estas barras permanecieron en el RP-0 casi 11 años para retornar en 1990 a la UNC [UNC, 2006].

El reactor tiene una geometría de corona circular formada por dos tanques concéntricos de aluminio anodizado. El tanque interior es postizo y desmontable para permitir eventuales trabajos laterales que requieran configuraciones cilíndricas o no anulares (**Figura 1.11**).

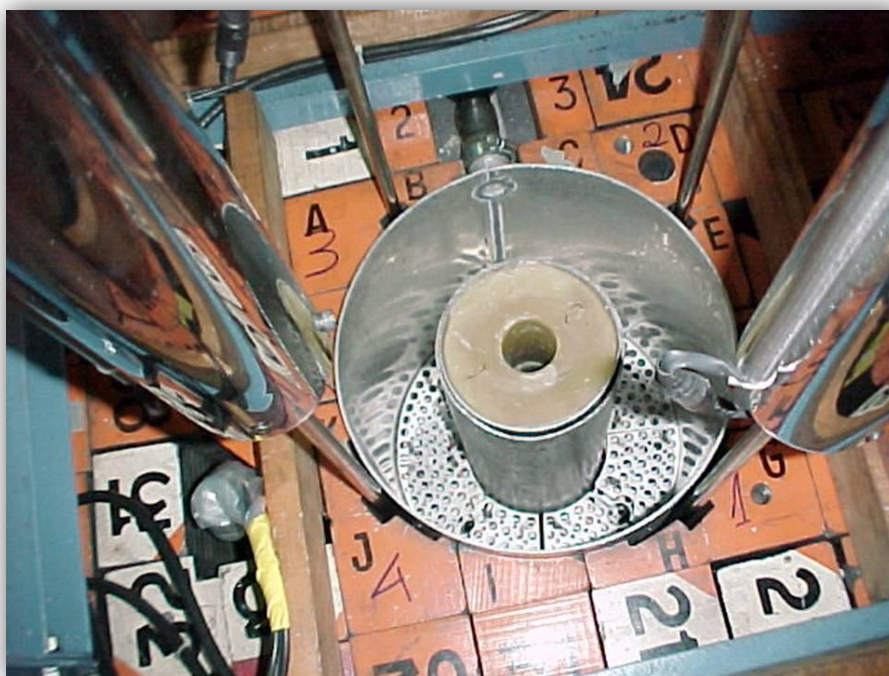


Figura 1.11 RA-0 sin las barras combustibles.

De la fabricación de las barras combustibles utilizadas en el RA-1, RA-0 y RP-0 se obtuvo una gran experiencia que se plasmó en el diseño y construcción de barras combustibles para futuros reemplazos en base a polvo de U_3O_8 LEU en una matriz de aluminio [Araoz et al., 1964]. Los prototipos de barras se fabricaron por extrusiones individuales a partir de un compacto de la mezcla de polvos de Al y U_3O_8 encamisados en aluminio. El diámetro de las barras era de $10 \pm 0,2$ mm y un largo total de 600 mm. El núcleo tenía 500 mm de largo y el espesor del recubrimiento era de 0,6 mm, + 0,2 mm, - 0,0 mm (**Figura 1.12**). Dos de estas barras sin irradiar fueron reprocesadas en el ciclo operativo de la PR1 mencionado en 1.5.1.1 a modo demostrativo [Venturini, 2017].

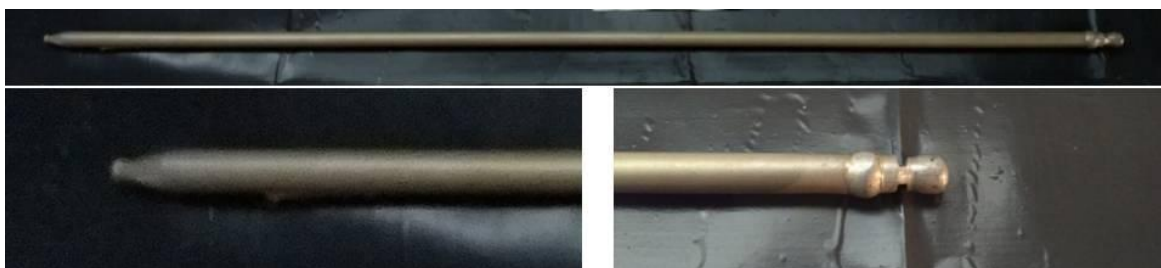


Figura 1.12 Barra combustible prototipo de U_3O_8/Al con 12,2 g de ^{235}U (LEU=19,71%).

1.5.2 Combustibles del RA-2, RA-3 y RA-6

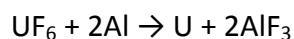
El Reactor Argentino de Experimentación y Producción de Radioisótopos (RAEP) o RA-3 se comenzó a planificar a principios de la década de 1960, concebido [Corcuera, 2016] sobre la base del Reactor Melusine del CEA en Grenoble, Francia, con una amplia piscina abierta y un núcleo compacto [Trioulaire, 1959]. La concepción de su núcleo consistía en combustibles de sección transversal cuadrada con placas curvas para lograr flujos neutrónicos térmicos del orden de 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹ y una alta versatilidad para modificar su geometría.

A fin de estudiar experimentalmente configuraciones del núcleo del reactor RA-3 y otras investigaciones, la CNEA diseñó y construyó el conjunto crítico, RA-2, en el Centro Atómico Constituyentes, que comenzó a operar en 1966; el RA-3 comenzó a operar al año siguiente en el Centro Atómico Ezeiza.

Combustibles gastados del RA-3 fueron utilizados para arrancar el RA-6 en 1982. El RA-2 fue desmantelado a fines de la década del 80. En 1990 se convirtió el RA-3 para funcionar con combustible disperso de U_3O_8 enriquecido al 20% en ^{235}U . El RA-6 fue convertido en 2009 para funcionar con combustible de siliciuro de uranio, U_3Si_2 , con uranio enriquecido al 20%.

1.5.2.1. Los combustibles originales del RA-2, RA-3 y RA-6

Los combustibles iniciales del RA-2 y del RA-3 estaban conformados por placas curvas de aluminio con núcleo monolítico de aleación de aluminio con uranio enriquecido al 90% (HEU) y fue finalizada su fabricación en 1964 [CNEA, 1964]. El uranio enriquecido fue provisto por EEUU, en el marco de acuerdos establecidos en 1957 al construirse el RA-1. La aleación fue fabricada con una idea original de Carlos Martínez Vidal [Araoz, 2017] haciendo burbujear hexafluoruro de uranio enriquecido, HEU, en aluminio fundido, método que fue patentado [CNEA, Patente 1964]. Las pruebas preliminares se realizaron con hexafluoruro de uranio natural [Araoz, 2017]. El procedimiento descrito en la patente específica que en un crisol de alúmina colocado en un horno eléctrico se funde a 850 °C aluminio puro y se lo cubre con una capa de cloruro de sodio, cloruro de potasio y fluoruro de sodio en partes iguales. Bajo la superficie del aluminio fundido se introduce un tubo de alúmina de 10 mm de diámetro a través del cual se hace circular una corriente gaseosa de hexafluoruro de uranio a una velocidad aproximada de 10 g por minuto durante varios minutos. Se saca el tubo de alúmina y se cuela la aleación formada en una lingotera obteniéndose una aleación de aluminio/uranio con un contenido de más de 10 % en peso de uranio total. La reacción involucrada es la reducción del hexafluoruro de uranio por el aluminio:



Una vez obtenidos estos lingotes de liga madre se refunden llevando la aleación a una composición de 15 % p/p de uranio enriquecido al 90 % en ^{235}U . La cantidad de hexafluoruro de uranio disponible para fabricar los combustibles era de aproximadamente 10 kg (6 kg de ^{235}U).

Por colada se hacían lingotes de 155 x 200 x 35 mm que se inspeccionaban por gammagrafía y ultrasonido. Dichos lingotes, que constituirán el material del núcleo, eran homogeneizados a 600 °C y laminados progresivamente hasta obtener placas de 3 mm de espesor que se cortaban en tiras de unos 60 mm de ancho. Para la fabricación de la placa combustible se utilizaba la técnica de marco y tapas soldándolas en frío por medio de presión/deformación. El conjunto se laminaba en caliente a 600 °C hasta llegar a 2,3 mm de espesor y se realizaban pruebas de ampollado a 550 °C. Finalmente se llevaba a la dimensión final de 1,32 mm de espesor por laminación en frío. Se procedía a inspeccionar por gammagrafía y a cortar la placa a dimensiones finales. Finalmente se realizaban ensayos de ultrasonido y se curvan las placas (**Figura 1.13**) [CNEA, 1964; Araoz et al., 1964].

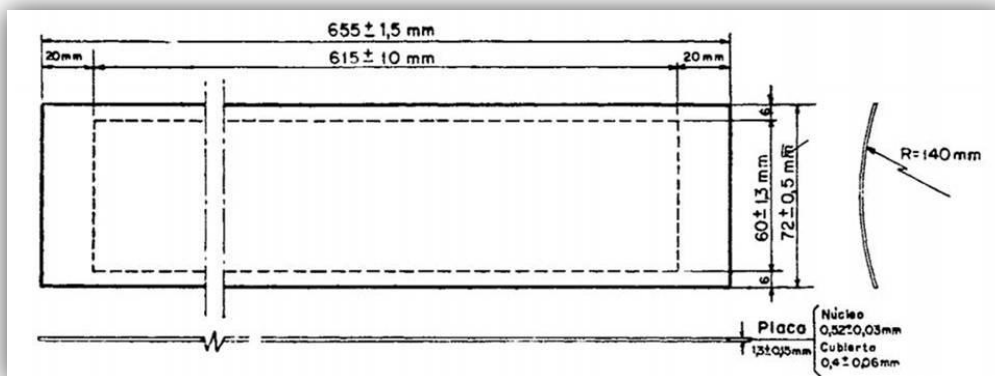


Figura 1.13 Placa combustible del RA-3 con uranio enriquecido al 90% en ^{235}U .

Como se puede apreciar los métodos utilizados son altamente profesionalizados con conocimiento de la literatura y prácticas contemporáneas de la época [Adamson, 1968] y actualmente vigentes. Una de las características del método de obtención de la aleación de aluminio/uranio es que en las sales que forman la escoria protectora del aluminio fundido queda retenido un porcentaje de uranio, que para recuperarlo hay que reprocesar [Araoz, 2017].

Con 19 de estas placas se armaron los combustibles comunes (**Figura 1.14**) y con 15, los de control. Las dos placas externas de los combustibles medían 755 x 71 x 1,3-1,4 mm³; las placas interiores tenían un largo de 655 mm. El núcleo de las placas de la aleación monolítica de aluminio-uranio medía 615 x 60 x 0,52-0,56 mm³ con una densidad total de 0,59 gU_t/cm³; el espesor del recubrimiento de aluminio era de 0,39 mm [Babino et al, 1980]. Las paredes laterales, la boquilla, el espaciador y la barra estaban hechas en aluminio 1100. Las guías internas y sus fijaciones en los combustibles de control eran de acero inoxidable AISI 304. El contenido de ²³⁵U era de 7,8 g por placa o 150 g por combustible común. Las placas se fijaban a las paredes laterales por repujado, salvo en el caso de algunos combustibles del RA-2 donde las placas internas eran removibles. A principio de la década del 80 la masa de ²³⁵U por placa fue incrementada a 10,5 g, con un total de 200 g por combustible. En total se fabricaron alrededor de 200 combustibles para el RA-3 y 24 para el RA-2 [Novara, 2008].



Figura 1.14 Combustible MTR con HEU fabricado para el RA-2 y el RA-3.

Con los combustibles de 150 g de ²³⁵U alcanzaron criticidad la facilidad crítica RA-2 (19 de julio de 1966) y el RA-3 (17 de mayo de 1967). El 23 de setiembre de 1982, 15 años después, alcanzó criticidad el RA-6 en el Centro Atómico Bariloche utilizando 42 combustibles de 200 g de ²³⁵U que habían sido poco utilizados previamente en el RA-3 [Fernández, 2012].

El RA-2 siguió funcionando con uranio altamente enriquecido hasta fines de 1983 y finalmente desmantelado. El RA-3 fue reconvertido en 1990 para operar con combustible de U_3O_8 enriquecido al 20 % en ^{235}U y el RA-6 fue reconvertido en 2009 para funcionar con combustible de U_3Si_2 con un enriquecimiento del 20 % en ^{235}U .

1.5.2.2. Conversión de los combustibles del RA-3

Desde fines de la década del 70 la Argentina fue un miembro activo del proyecto RERTR de reducción de enriquecimiento e irradió una serie de miniplacas con combustible disperso de óxidos y siliciuros de uranio de bajo enriquecimiento en el reactor de Oak Ridge [Pérez et al., 1983; Gómez et al., 1984; Hofman et al., 1988]. Esta experiencia sirvió para el desarrollo de combustibles dispersos tipo placa con uranio de bajo enriquecimiento y con densidades de uranio mayores a $2,95 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$, necesario para reconvertir el RA-3 que venía funcionando con uranio de alto enriquecimiento. Los combustibles del RA-3 fueron reconvertidos a bajo enriquecimiento utilizando una dispersión de partículas de U_3O_8 en aluminio consiguiéndose densidades de $3,1 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$.

El 27 de marzo de 1990 el RA-3 entró en criticidad con un núcleo de elementos combustibles de bajo enriquecimiento diseñado y construido por la CNEA [Briozzo et al., 2007]. Al momento de esta reconversión ya estaba en pleno funcionamiento la planta de Elementos Combustibles de Reactores de Investigación (ECRI) en CNEA y la Fábrica (FECRI) en CONUAR. En base al desarrollo de combustibles de U_3O_8 con uranio de bajo enriquecimiento, LEU, disperso en aluminio, el ECRI también fabricó combustibles para el reactor TRR de Irán, para el RP-0 de Perú y para los reactores construidos por INVAP en el exterior: NUR (Argelia, 1989) y ETRR-2 (Egipto, 1997).

1.5.2.3. Conversión de los combustibles del RA-6

El 20 de enero de 2009 alcanzó criticidad el RA-6 con varias modificaciones y con combustibles de siliciuro de uranio, U_3Si_2 , con uranio de bajo enriquecimiento (menos del 20% en ^{235}U) convirtiéndose así en el primer reactor de investigación argentino que funciona con este tipo de combustible de alta densidad [Larrieu et al., 2009; [Fernandez, 2012]].

La densidad del núcleo de polvo de U_3Si_2 disperso en matriz de aluminio es de $4.8 \text{ gU}_T/\text{cm}^3$ con un enriquecimiento de 19.7% en ^{235}U . El diseño del combustible incluye venenos quemables en forma de alambres de cadmio de 50 cm de largo centrados en los 61.9 cm del núcleo y a ambas costados de placa por medio, en el fondo de la canaleta que se repuja. En la **figura 1.15** se observa la posición de los alambres y las dimensiones del elemento combustible con 19 placas planas. En la misma figura se muestra también los combustibles de control.

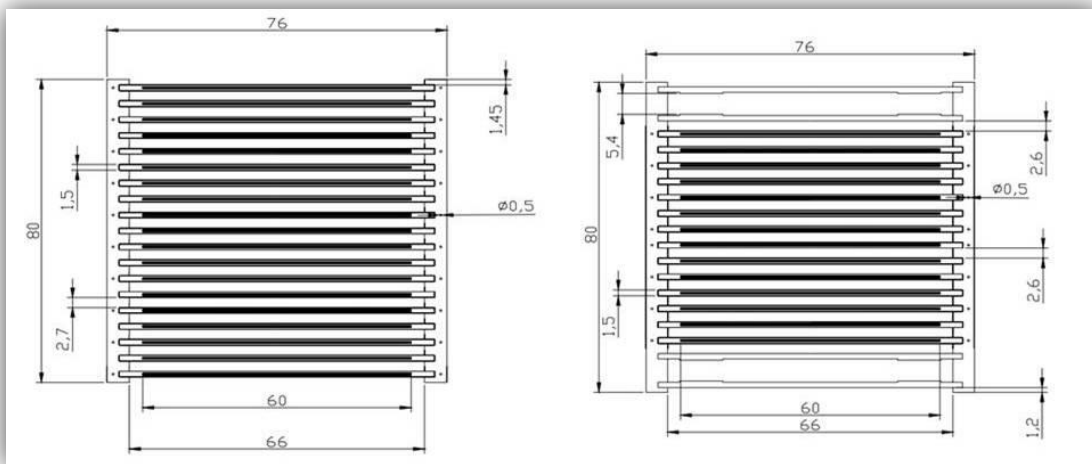


Figura 1.15 Elemento combustible normal (izq.) y de control (der.) del RA-6 con combustible de U_3Si_2 (LEU). Las posiciones de los alambres de cadmio son los puntos en la base de las canaletas. Dimensiones en mm.

La puesta a punto de los combustibles de siliciuro de uranio se realizó a fines del milenio [Pasqualini et al., AATN 2000] para la provisión de combustibles al OPAL. Los combustibles con siliciuro de uranio de bajo enriquecimiento disperso en matriz de aluminio fueron fabricados en el ECRI. Está previsto que el RA-10, en construcción en el Centro Atómico Ezeiza, tenga combustibles nucleares de este tipo.

1.5.3 Combustibles para reactores en el exterior

Se diseñaron, calificaron y fabricaron los combustibles de placas tipo MTR para los reactores NUR de Argelia (1989) con 19 placas y ETRR-2 de Egipto (1998) que están en funcionamiento. Estos combustibles son de U_3O_8 con LEU disperso en matriz de aluminio, similares a los descritos anteriormente para el RA-3 utilizando LEU. Los primeros combustibles que se fabricaron con estas características eran para Perú, en el marco de la construcción del reactor RP-10 por parte de la Argentina. En esa oportunidad se fabricaron 22 EECC normales y 5 de control, estos últimos con 15 placas de un espesor mayor al habitual de 1,5 mm. Los combustibles definitivos del RP-10 fueron fabricados por Nukem de Alemania y los construidos por la Argentina fueron utilizados en el RP-0 [Burzomi, C., 2017]. Los elementos combustibles argentinos fueron fabricados en la Planta de Elementos Combustibles para Reactores de Investigación (ECRI) en el CAC. El ECRI después fabricó elementos combustibles para Irán. Se entregaron en 1993 65 elementos combustibles normales, 12 elementos combustibles de control y 3 conjuntos combustibles con instrumentación con 115,80 kg de uranio total para la reconversión del reactor TRR del Centro de Investigación Nuclear de Teherán (TNCR) [Botta, 2010]. Todos estos combustibles, de Argelia, Irán y RA-3 eran similares, no solo en el enriquecimiento menor al 20% en ^{235}U con U_3O_8 disperso en aluminio, sino también en la geometría rectangular de los EECC de 75 x 80 mm, 19 placas combustibles y la boquilla soldada. En el caso de los combustibles de Irán la penetración de la soldadura de la boquilla y el travesaño era mayor debido a consideraciones relacionadas con la sismicidad de la zona [Fabro, 2017]. Los combustibles para Egipto tenían las mismas características salvo que eran ligeramente más largos, para llegar a la potencia definitiva de 22 MW, y de sección cuadrada de 80 x 80 mm.

La Argentina diseñó los combustibles tipo MTR con 21 placas de U_3Si_2 disperso en matriz de aluminio y venenos quemables de alambres de cadmio para el reactor australiano OPAL. La calificación del proceso de fabricación se realizó con dos prototipos, P06 y P07, en el RA-3 (funcionando a una potencia menor a 10 MW_t), con un quemado de hasta el 75% de ^{235}U , pensando que de esta manera se podía compensar el hecho de que después trabajarían a una potencia mayor (20 MW_t) y

hasta un quemado del 50%. En 2007 fueron fabricados alrededor de 64 combustibles para cuatro recambios del núcleo. Cuando los combustibles fueron sometidos a máxima potencia, hubo deslizamiento de varias placas en los combustibles que trabajaban a mayor temperatura. El diseño original de los combustibles fue modificado por la Argentina en el 2008 incorporando un peine separador y un escalón para evitar el deslizamiento ascendente de las placas [Loy, 2008]. El diseño de los EECC del RA-10 a ser construidos es similar al que se utilizó para la reconversión a LEU del RA-6 y a los del OPAL; el espesor de placas es ligeramente mayor, 1,45 mm vs. 1,35 mm.

Está prevista la fabricación de los combustibles nucleares tipo MTR, con U_3Si_2 disperso en matriz de aluminio para reemplazar los actuales del RP-10, reduciendo el espesor del núcleo y aumentando 1 placa por elemento combustible [Villarino, RRFM 2013]. Los actuales son de U_3O_8 con un enriquecimiento del 19,75% en ^{235}U disperso en aluminio en un núcleo de 1 mm de espesor; con 16 placas por elemento combustible.

La planta ECRI ha fabricado hasta la actualidad alrededor de 700 EECC. En 1992 la fabricación de los elementos combustibles para el RA-3 se comenzó a hacer en CONUAR, en la Fábrica de Elementos Combustibles para Reactores de Investigación (FECRI), a la cual se le transfirió la tecnología de fabricación. En algunos períodos de recalificación se volvieron a fabricar en el ECRI.

1.5.4 Reactor de entrenamiento RA-4 (SUR-100) y su combustible

El Reactor RA-4 fue desarrollado por Siemens AG y donado a la Argentina por la República Federal de Alemania como parte de la contratación para la construcción de la Central Nuclear de Atucha I. El reactor llegó a la Argentina en julio de 1971 y alcanzó criticidad el 31 de agosto de 1971 en el Centro Atómico Constituyentes. En octubre de 1972 fue trasladado e instalado en la Universidad Nacional de Rosario, provincia de Santa Fe. Está destinado a la formación de físicos e ingenieros en el área de la tecnología de reactores en el Instituto de Estudios Nucleares y Radiaciones Ionizantes (IENRI). El nombre original es SUR-100 que corresponde a las siglas de Siemens

Unterrichts Reaktor, reactor Siemens de enseñanza, de una potencia de 100 miliwatt. Es un reactor homogéneo de “potencia cero” con reflector de grafito.

El combustible nuclear son partículas de U_3O_8 , enriquecido al 20 % en ^{235}U . La densidad del óxido de uranio es de $8,39 \text{ g/cm}^3$ y el tamaño de partícula es de 20 micrones. Las partículas de U_3O_8 están dispersas en el moderador de polietileno conformando discos. El polietileno, $(\text{CH}_2)_n$, tiene una densidad a 20°C de $0,92 \text{ g/cm}^3$ y una variación con la temperatura de 1% cada 17°C . La densidad de los discos es de $1,2 \text{ g/cm}^3$ siendo la densidad de uranio total en los discos de $0,3 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$. La distancia promedio entre partículas de U_3O_8 en el polietileno es de aproximadamente 420 micrones, o 20 veces su tamaño. La totalidad de combustible disponible es de 739,54 g de ^{235}U distribuidos en 12 discos. El núcleo es cilíndrico y se conforma con el apilado de estos discos de 240 mm de diámetro de diversos espesores, hasta completar una altura de aproximadamente 265 mm. El volumen crítico del núcleo homogéneo es de aproximadamente 12 litros [CNEA, 2002].

1.5.5 Proyecto de propulsión naval nuclear y CONCRIT RA-8 y su combustible

A comienzos de 1975 se inició en la CNEA el proyecto CARENA, que involucraba los cálculos de un reactor naval. Comprendió los primeros cálculos neutrónicos para un reactor presurizado con uranio enriquecido siendo moderado y refrigerado por agua liviana. El diseño debía ser compacto para ser instalado en un submarino de dimensiones reducidas. Entre sus estudios exploratorios se preveía construir un reactor de potencia cero del tipo PWR compacto. Años después, tal reactor se materializaría en el Reactor RA-8, ya fuera del Proyecto Naval, como conjunto crítico, CONCRIT, del Reactor CAREM [Corcuera, 2016]. El 16 de junio de 1997 el RA-8 alcanzó criticidad en el Centro Tecnológico Pilcaniyeu, CTP, en la provincia de Río Negro. La fecha de la última operación fue el 5 de abril de 1999.

Del procedimiento de traslado de los combustibles, almacenamiento de remanentes de fabricación, cálculos dosimétricos, especificaciones, planillas de caracterización e informes técnicos, surgen los datos que se dan a continuación.

En 2012 los combustibles fueron trasladados al recinto del RA-6 en el Centro Atómico Bariloche [CNEA, 2012] sin necesidad de utilizar blindaje debido a que la tasa de dosis de contacto era menor a $10 \mu\text{Sv/h}$ ya que el reactor solamente operó el equivalente de 4 horas a una potencia de 1 watt.

El núcleo del RA-8 estaba conformado por 1320 barras combustibles (**Figura 1.16**) con pastillas sinterizadas de UO_2 con un enriquecimiento en ^{235}U de 1,80 %.

Había en total disponibles en el CTP, entre las que estaban dentro del reactor y fuera de éste, 1944 barras. De estas barras seis eran desmontables, 15 eran estructurales y 1923 eran normales, con longitudes de 1163 mm, 1125 mm y 1130 mm, respectivamente. La longitud de la columna activa en todas las barras era de 800 ± 5 mm con una cantidad de UO_2 de $367,6 \pm 4,7$ g en cada una de ellas. La cantidad total de UO_2 dentro del reactor era de 716 kg.

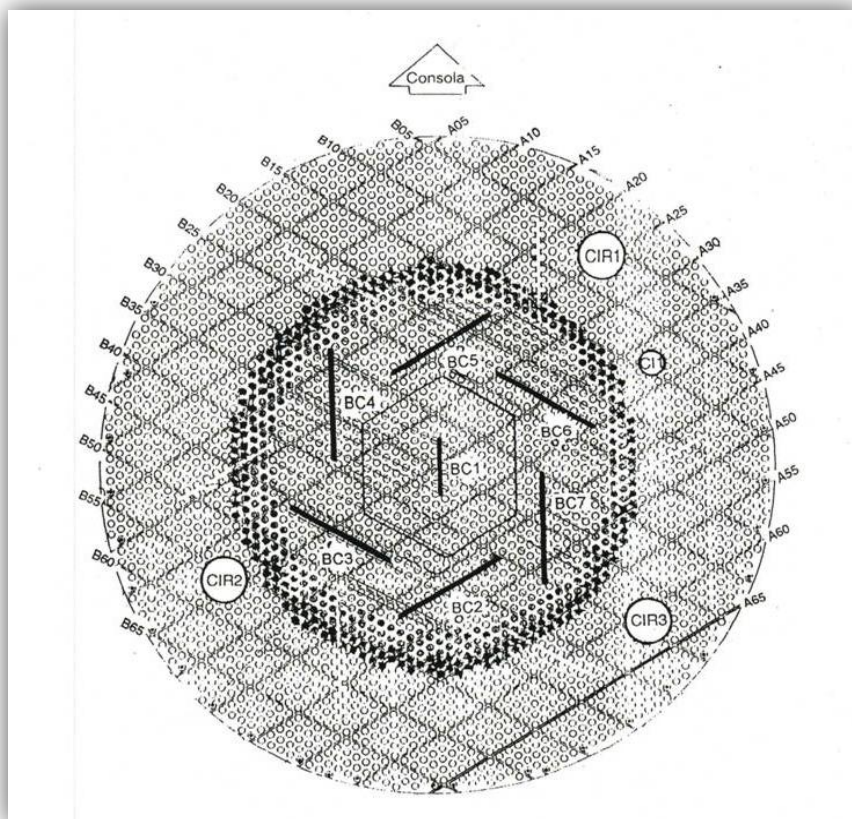


Figura 1.16 Posiciones de barras combustibles, barras de control (BC) y cámaras de ionización (CI) en el núcleo del RA-8.

El diámetro exterior de las vainas de Zry-4 era de 9 mm y 7,75 mm de diámetro interior. Las pastillas eran cilíndricas con un diámetro de 7,50 +/- 0,15 mm y la distancia entre las caras planas era de 9 +/- 1 mm. Las pastillas no estaban rectificadas. La relación estequiométrica entre oxígeno y uranio, O/U, era de 2,10 +/- 0,05. La densidad de las pastillas era de 10,4 +/- 0,15 g/cm³.

El dióxido de uranio enriquecido al 1,8 % se obtuvo a partir de 600 kg de uranio recuperado enriquecido al 3,4 % [Cárdenas et al, 1999] que se compró a Rusia mezclándolo con una partida de 800 kg de dióxido de uranio natural que provenía de la planta de DIOXITEK. En el uranio recuperado es importante tener en cuenta la cantidad de ²³²U presente, que dependerá de la historia de irradiación previa [Yamamoto et al, 2014], dado que en su cadena de decaimiento hay emisión de radiación gamma de alta energía debida fundamentalmente al ²¹²Bi (0,7 MeV) y al ²⁰⁸Tl (2,6 MeV) [IAEA-TECDOC-1529, 2007].

De los remanentes de la fabricación de pastillas y vainas, debidos a pruebas realizadas y sobrantes, quedaron 198 barras con pastillas de UO₂ con un enriquecimiento de 3,4 % en ²³⁵U y 148 con un enriquecimiento de 1,8%. Quedaron, sin envainar, 15 kg de pastillas de UO₂ con un enriquecimiento de 3,4 % en ²³⁵U y 82 kg con un enriquecimiento de 1,8 %. Se fabricaron pastillas con porcentajes de 2, 4, 6 y 8 % p/p de óxido de gadolinio que se prepararon utilizando cooprecipitación y mezclado mecánico.

1.5.6 Combustibles de los reactores nucleares proyectados, RA-5 y RA-7, y RA-9

El RA-5 y el RA-7 fueron proyectos elaborados a los que no se asignó presupuesto para su construcción. El RA-9 fue ideado pero no planificado. La elaboración del proyecto del RA-5 se finalizó en 1975 y consistía en una facilidad crítica para probar combustibles tipo Atucha y Embalse en el Centro Atómico Constituyentes. El proyecto del RA-7 se desarrolló a principios de la década del 80 y era un reactor de 100 MW térmicos multipropósito, para irradiar elementos combustibles, para la producción de radioisótopos, para obtener plutonio (plutonígeno), etc., a ser instalado en Pilcaniyeu.

Su diseño preveía la utilización de combustibles enriquecidos y combustibles de óxidos mixtos de uranio y plutonio. El RA-9 estaba pensado para funcionar en la Provincia de Córdoba.

1.5.6.1 El RA-5

El proyecto del Reactor RA-5 se terminó de elaborar en 1975 y consistía en una facilidad crítica experimental de potencia cero con uranio natural y agua pesada como moderador [CNEA, 1975]. Participaron en su elaboración más de 60 personas organizadas en las áreas: jefatura, coordinación, física de reactores, cálculo neutrónico, componentes y sistemas mecánicos, sistemas auxiliares nucleares, sistemas eléctricos, ventilación, instrumentación nuclear, instrumentación de procesos, seguridad y enclavamiento, obras civiles, diseño de elementos combustibles, fabricación de elementos combustibles, fabricación de UO_2 , suministros y costos, proyectos y dibujos, apoyo administrativo y apoyo de taller. El objetivo principal era la obtención de datos fundamentales en el diseño básico de reactores de potencia de agua pesada estudiando los parámetros de diseño neutrónico de elementos combustibles que se fabriquen para las centrales nucleares de Atucha y Embalse. Hay que recordar que Atucha I recién comenzaba a funcionar y faltarían casi 10 años para que se fabricaran los combustibles en el país y empezase a funcionar la Central Nuclear de Embalse Río Tercero en Córdoba. También se planteaba la prueba de elementos combustibles de avanzada, de tipo experimental, para determinar su calidad neutrónica y la obtención de parámetros de diseño de un reactor de alto flujo de potencia intermedia. El proyecto, en su introducción, también aclaraba que los resultados de estas experiencias deberían ser complementadas con la información de pruebas termohidráulicas y quemado de combustibles a realizarse en facilidades experimentales a construir. La facilidad experimental para las pruebas termohidráulicas se construyó en el CAC pero las capacidades para la irradiación de combustibles no se encararon. El SATI (Servicio de Asistencia Técnica a la Industria) intervendría en la especificación de control de calidad y participaría en las recepciones de combustibles y componentes principales. Para la provisión de elementos combustibles se fijó como criterio, que se realizaran en la CNEA todas las actividades necesarias. La elaboración del polvo de UO_2 se realizaría con la Planta Piloto de

Córdoba reactivada, resultando de utilidad inmediata en la provisión para las centrales de potencia.

El recipiente del reactor era de forma cilíndrica de 2,22 m de diámetro y 5,5 m de altura total (**Figura 1.17**) con una carga de agua pesada de aproximadamente 10 m³.

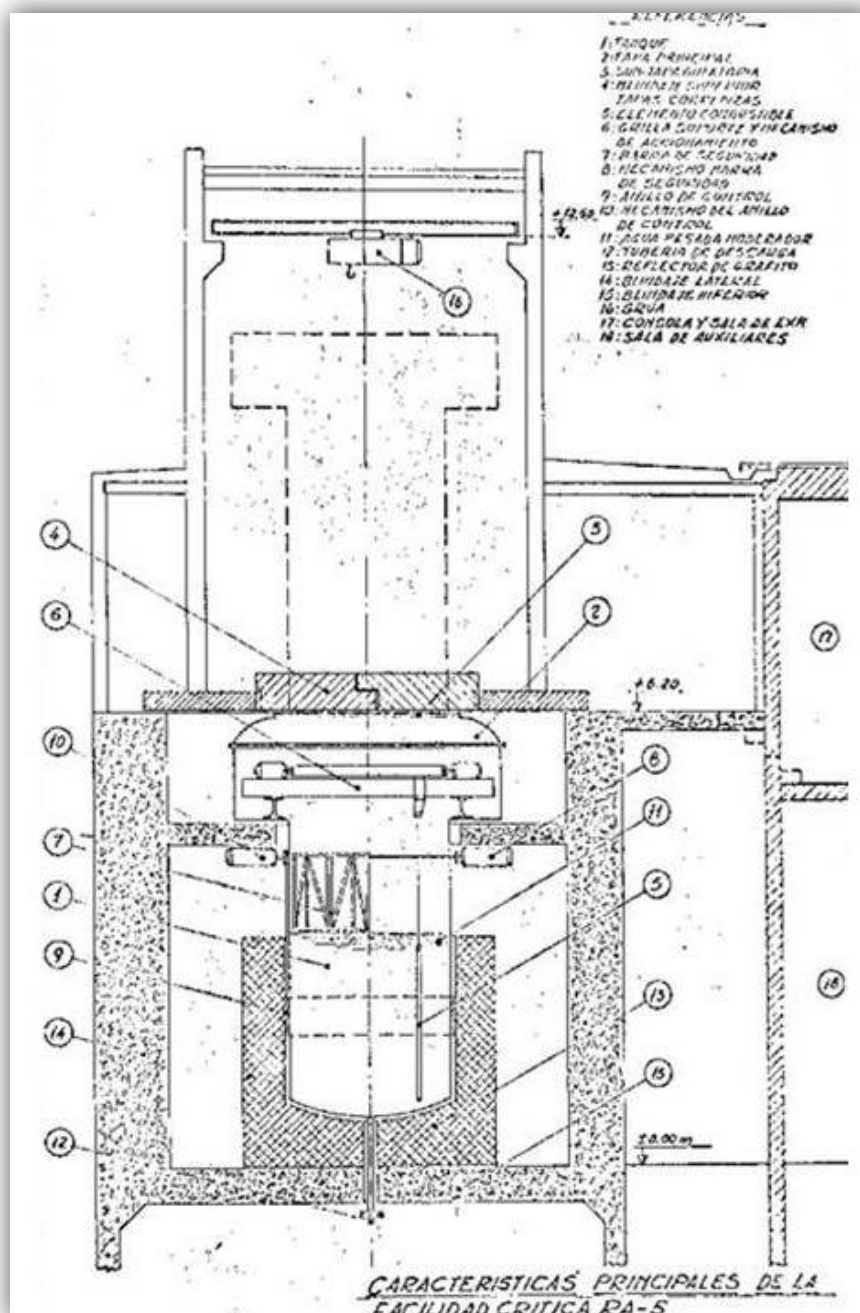


Figura 1.17 Características principales de la facilidad crítica RA-5.

El núcleo del RA-5 estaba diseñado con una longitud activa de 2,3 m y constaba de dos zonas, una central de prueba y otra periférica de base. En la zona de prueba se alojarían hasta 19 combustibles tipo Atucha en una configuración hexagonal o 25 del tipo CANDU en una configuración cuadrada con la misma longitud que el núcleo. Los elementos combustibles de la zona de base tenían 115 pastillas cilíndricas de UO_2 natural sinterizado con una densidad promedio de 10 g/cm^3 , de $29,78 \pm 0,02 \text{ mm}$ de diámetro y 20 mm de largo. La vaina era de aluminio (IRAM 681) de $30 \pm 0,15 \text{ mm}$ de diámetro interior y $1,5 \text{ mm}$ de espesor de pared con tapones de la misma aleación de aluminio. La longitud era de $2,4 \text{ m}$ y la cantidad de elementos combustibles a cargar en la grilla, que admitía hasta 433 elementos, dependería de las configuraciones a estudiar en la zona de prueba. El peso total de cada elemento combustible era de $17,75 \text{ kg}$ con $16,68 \text{ kg}$ de UO_2 . Se pensaba fabricar 200 de estos elementos combustibles en primera instancia, agregando 70 más para etapas posteriores.

Se había concluido gran parte de la ingeniería básica y la ingeniería de detalle estaba en un grado avanzado de realización estimándose, que de contarse con el presupuesto aprobado, serían necesarios dos años para finalizar la construcción y tres meses más para la puesta a crítico y su entrada en servicio.

1.5.6.2 Reactor de Potencia Intermedia (RPI) o RA-7

El Proyecto RA-7 ó Reactor de Potencia Intermedia, RPI, fue desarrollado a partir de 1976, durante el gobierno militar, después de abandonarse el Proyecto RA-5. Este reactor multipropósito era del tipo tanque, con combustibles de dióxido de uranio natural y agua pesada, inspirado en el reactor canadiense National Research Universal, NRU. Estaba diseñado de tal forma que también pudiese utilizar combustibles enriquecidos con plutonio. El núcleo del reactor estaba compuesto por 137 elementos combustibles verticales con un largo de zona de combustible de 275 cm (**Figura 1.18**).

Cada elemento combustible estaba constituido por 19 barras alojadas en el canal de refrigeración que era un tubo de zircaloy de un diámetro interno de $8,26 \text{ cm}$. Las barras tenían una vaina de zircaloy de $1,52 \text{ cm}$ de diámetro externo y un espesor de pared de $0,038 \text{ cm}$. Por los datos de la documentación [RA-7, 1983] se infiere que el

diámetro de las pastillas de UO_2 era de 1,4 cm. El diámetro del núcleo del reactor era de 302 cm con un paso de la grilla cuadrada de 22,89 cm. La temperatura máxima calculada del combustible era de 300 °C con una temperatura del refrigerante de 80 °C y del moderador de 60 °C.

El proyecto del RA-7 fue abandonado a fines de 1983 después que se anunció que se había logrado enriquecer uranio por difusión gaseosa en el Complejo Tecnológico Pilcaniyeu de la CNEA.

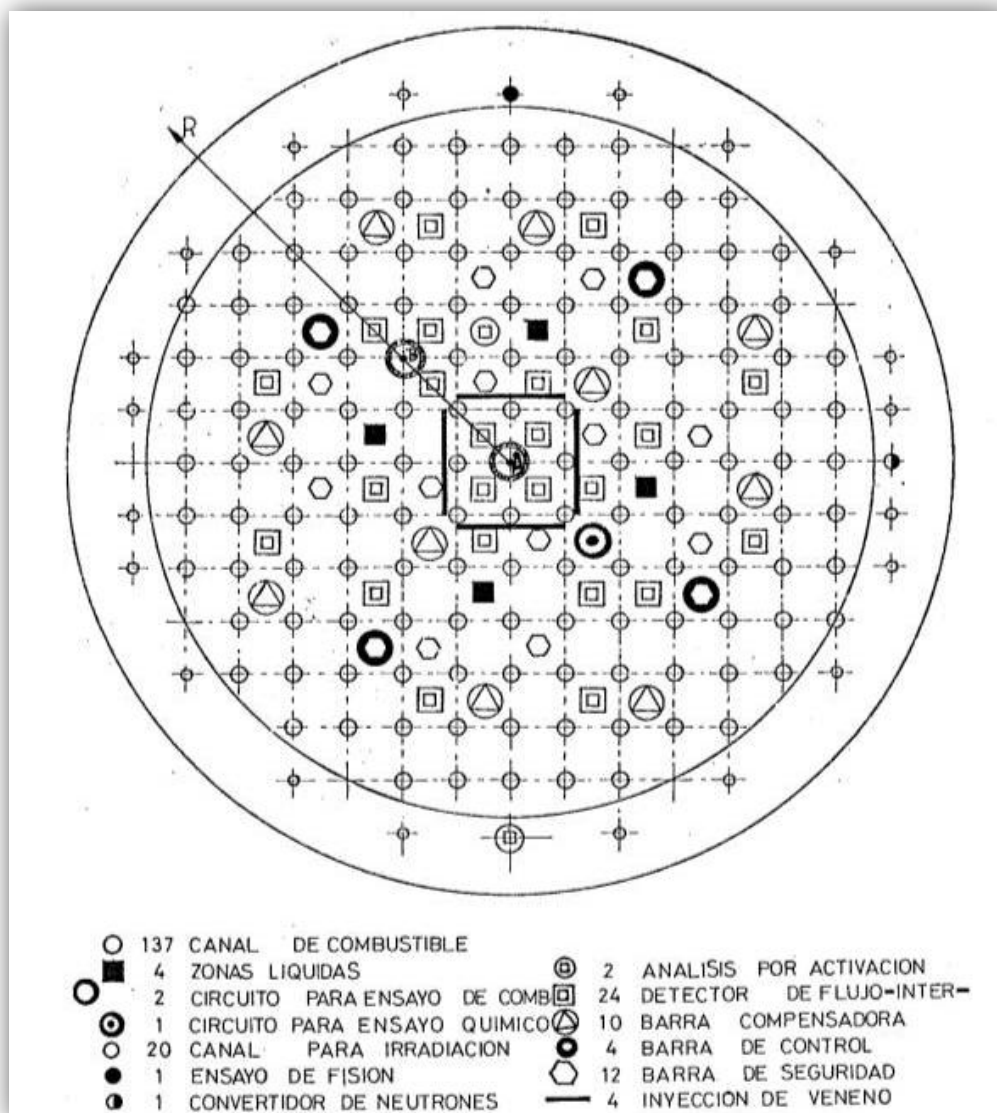


Figura 1.18 Grilla del reactor RA-7.

1.5.6.3 CEPRACO y RA-9

Con el nombre de Centro de Producción de Radioisótopos Córdoba (CEPRACO) se agruparon las obras que implicarían la construcción de las instalaciones requeridas para el proyecto Cobalto-60, un reactor de producción de radioisótopos y los laboratorios para la producción primaria de radioisótopos, que serían emplazadas en cercanías de la Central Nuclear Embalse [CNEA 1985].

En Septiembre de 1985 el Presidente de la Nación, Dr. R. Alfonsín, firmó el Decreto PEN N° 1.777 por el cual se autorizaba a la Comisión Nacional de Energía Atómica a construir un nuevo Reactor Productor de Radioisótopos Primarios (RA-9) en la Provincia de Córdoba. Al año siguiente, 30 de Mayo de 1986, se firmó una Declaración Conjunta suscripta por el Gobernador de la Provincia de Córdoba, el Presidente de la Comisión Nacional de Energía Atómica y el Rector de la Universidad Nacional de Córdoba en Embalse. En base a la Resolución de CNEA. N° 563/86 del 5 de Septiembre de 1986, se delinea el Proyecto LATIN como una propuesta para la utilización de haces de neutrones del Reactor RA-9 en investigación básica y aplicada [Granada, 2008].

La piedra fundamental del RA-9 fue puesta en Embalse antes de 1988, pero el reactor nunca se construyó por falta de asignación presupuestaria [Trámite parlamentario, 2008]. En 1987 es cancelado el proyecto RA-9 [De Dicco, 2013] sin que hayan trascendido detalles del reactor o sus combustibles.

Capítulo 2. Hidruración, polvos, recubrimientos y laminación de γ -UMo

Una de las formas de obtener una aleación dúctil en polvo es molerla en forma de hidruro, ya que estos normalmente son frágiles. Una vez que se ha obtenido el polvo del hidruro, éste se deshidrura recuperando la composición inicial de la aleación.

Las aleaciones de uranio molibdeno nunca antes habían podido ser hidruradas en atmósfera gaseosa de hidrógeno. En aleaciones de 10% p/p de molibdeno en uranio, utilizando la técnica de carga catódica de hidrógeno, solamente se observó la formación localizada de hidruros [Burkart et al., 1958].

El hecho de que bajo irradiación aparecen burbujas en la interfaz del UMo con la matriz de aluminio hace pensar que es de interés estudiar el agregado de otro compuesto para evitar el contacto directo. Es por esta razón que se exploraron alternativas de recubrimiento de las partículas de UMo para intentar mejorar propiedades y minimizar efectos contraproducentes en combustibles dispersos de UMo en matriz de aluminio.

Estos dos objetivos planteados, de obtener polvos de UMo y recubrirlos con otros elementos o compuestos, llevan necesariamente a probar su comportamiento bajo laminación, método que se utiliza habitualmente para fabricar las placas combustibles. A su vez se probó el comportamiento de los polvos obtenidos por hidruración en la confección de núcleos monolíticos.

2.1 Hidruros de uranio y sus aleaciones

Una de las razones por las cuales no se habían podido hidrurar con anterioridad aleaciones de uranio molibdeno es posiblemente al hecho de que el hidrógeno es insoluble en molibdeno, al igual que en el tungsteno; en ambos casos no se conocía que formasen hidruros [Goldschmidt, 1967]. También es sabido que la solubilidad de

hidrógeno en aleaciones de UMo es baja y que unas pocas ppm de hidrógeno lo fragiliza ligeramente [Powell et al., 1976].

2.2 Hidruración parcial

Una posibilidad explorada de molienda de aleaciones dúctiles de UMo es por la descomposición de la fase metaestable γ -UMo en α -U y U_2Mo por tratamiento térmico de una muestra recocida y templada. Cuando una precipitación incipiente celular decora totalmente los límites de grano se interrumpe el tratamiento de descomposición y se hidrura la fase α -U. El hidruro frágil debilita el material que puede ser fácilmente molido a partículas de dimensiones similares al tamaño de grano original; finalmente se deshidrura y se obtiene la fase inicial [Balart et al., RERTR 2000; Solonin et al., RERTR 2000; Vicente et al., 2006]*.

2.3 Hidruro de uranio molibdeno

Al disminuir la temperatura en una atmósfera de hidrógeno, después de haber llevado una muestra de γ -UMo a 550 °C sin llegar a descomponerse, se observó que alrededor de los 100 °C había una absorción de hidrógeno mayor que el límite de solubilidad de hidrógeno [Wilkinson, 1962; Powell, 1976]. Repitiendo este tipo de ciclado térmico y analizando varias muestras que incorporaron hidrógeno a estas bajas temperaturas, se observó que una nueva fase de densidad mucho menor comenzaba a formarse en los lugares donde había tensiones residuales de tracción. En base a estos datos se pudo determinar que la nueva fase era un hidruro. Se pudo desarrollar un método para hidrurar completamente la aleación que permitió su molienda al ser una fase frágil [Pasqualini et al., RRFM 2002].

* Este método de pulverización fue ideado y propuesto por el autor de ésta tesis y puesto en práctica por la Unidad de Actividad Materiales del CAC, CNEA. Al mismo tiempo era desarrollado en Rusia. La Argentina y Rusia lo presentaron simultáneamente en el RERTR 2000 en Las Vegas, Nevada, EEUU.

2.3.1 Preparación del material, fundición de la aleación y colada

El procedimiento de fundición de la aleación de UMo se optimizó para preparar un kilogramo con uranio natural de pureza 99,7%, o bien uranio empobrecido y uranio enriquecido al 20% en ^{235}U , con purezas de 99,9%. Trozos de uranio metálico se decaparon con una mezcla de 50/50 v/v de ácidos nítrico y acético concentrado, lavándolos en agua destilada y secados. Recortes de alambre de molibdeno de alta pureza de un milímetro de diámetro se decaparon en un baño fundido de hidróxido de sodio puro (P. A.) en un recipiente de hierro de espesor de pared de un par de milímetros durante varios minutos. Los recortes de Mo decapados se lavaban con agua destilada y se secaban.

Aleaciones de uranio con 7% p/p de molibdeno se fundieron en un crisol de óxido de magnesio bajo atmósfera de argón en un horno de inducción de alta frecuencia con un inductor de grafito. Los trozos de uranio y los recortes de molibdeno se calentaron hasta $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantuvieron durante más de 15 minutos hasta que el metal refractario flotante fue totalmente disuelto en el uranio fundido. La temperatura se medía por la diferencia en la emisión de radiación infrarroja en dos longitudes de onda diferentes. La temperatura no debía sobrepasar los $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ya que por encima de esta temperatura el MgO era reducido por el uranio liberando vapores de magnesio y oxidando la aleación de uranio. La aleación líquida se coló en un plato de grafito de alta pureza de 13 milímetros de profundidad y 120 mm de diámetro interior para obtener una placa circular de 6, 7 u 8 milímetros de espesor. El molde de grafito mecanizado se limpió previamente con aire comprimido, sonicándolo en etanol para eliminar polvo de grafito residual que pudiese contaminar la aleación y se lo secó mediante calentamiento suave en una estufa. Dado que la solidificación en el molde comenzaba en la base en contacto con el grafito, la placa circular retuvo tensiones de compresión en la parte inferior y tensiones de tracción en la superficie superior. Por último la placa de la aleación de UMo fundido se rompió en varios trozos de aproximadamente 50 gramos cada uno (**Figura 2.1**) en una prensa para permitir la introducción en la cámara para ser hidrurada.



Figura 2.1 Trozos de 50 g de uranio molibdeno de 8 milímetros de espesor listos para ser hidrurados en una atmósfera de hidrógeno a baja temperatura.

La presencia de las tensiones residuales de tracción se comprobó mediante la medición de los desplazamientos de picos de difracción de rayos X antes y después del recocido (**Figura 2.2**). Las mediciones indicaban tensiones de tracción en la superficie que disminuyen la densidad aparente de 17,36 a 17,11 g/cm³. Como se mencionó anteriormente, la presencia de tensiones residuales de tracción en la superficie de la aleación son necesarias para iniciar el proceso de hidruración.

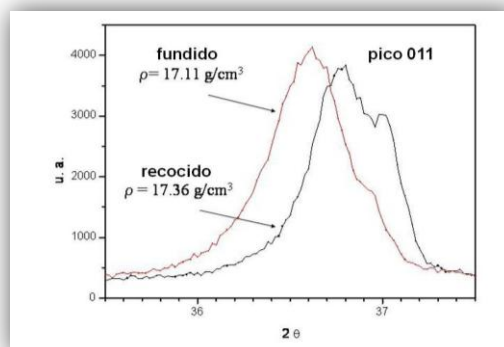


Figura 2.2 Desplazamiento del pico 011 de γ -U7Mo en el espectro de difracción de una muestra recién fundida ($\rho = 17.11 \text{ g/cm}^3$) y la misma muestra después de recocida ($\rho = 17.36 \text{ g/cm}^3$).

2.3.2 Hidruración masiva de la fase γ -U7Mo

La hidruración de los trozos de la aleación de γ -U7Mo se llevó a cabo en una cámara de un litro y medio de volumen de acero inoxidable AISI 310 que puede ser evacuada con una bomba mecánica de vacío y difusora y calentada con un horno de resistencias eléctricas de alambre Kanthal[®]. El procedimiento de hidruración masiva empleado utilizaba un lote de un kilogramo de trozos de aleación γ -U7Mo con tensiones residuales. En presencia de una atmosfera de hidrógeno a temperatura el hidrógeno se aloja en dos sitios diferentes: uno relacionado con la red cristalina distorsionada debido a tensiones residuales de tracción que funcionan como trampas de hidrógeno y otro puramente intersticial responsable de la solubilidad del hidrógeno en el material. La hidruración masiva se obtiene solamente si las trampas son previamente llenadas con hidrógeno.

La cámara se evacuó hasta presiones inferiores a 10^{-3} torr y se subió la temperatura hasta 230 °C en vacío. A esta temperatura, se incorporó hidrógeno de alta pureza en la cámara. La presión de hidrógeno se mantenía en 1000 milibares por medio de una válvula reguladora de baja presión. También se medía el flujo de hidrógeno necesario para mantener la presión constante. A la temperatura de 230 ± 10 °C las trampas se llenaban con hidrógeno [Pasqualini et al., RERTR 2004]. Después de mantener durante una hora esta temperatura, algunos cientos de partes por millón - ppm - de hidrógeno se absorbieron en la estructura de la aleación tensionada. Se bajó la temperatura a 120 °C, donde después de unos pocos minutos la absorción de hidrógeno comenzó a alcanzar valores del orden de 1 litro de gas hidrógeno - NTP- por minuto por kilogramo de aleación U7Mo. El rango de temperatura de hidruración de la aleación γ -U7Mo era de entre 50 °C y 190 °C. La absorción de hidrógeno se mantuvo durante aproximadamente 36 horas o hasta que el flujo de hidrógeno era insignificante. La **Figura 2.3** se muestra una curva típica de la evolución temporal de la absorción de hidrógeno total. Durante la absorción de hidrógeno se utilizaba un flujo de aire de refrigeración externa de la cámara de hidruración para mantener el control sobre el aumento de temperatura en el horno de baja inercia térmica a causa del calor generado por la reacción exotérmica de hidruración.

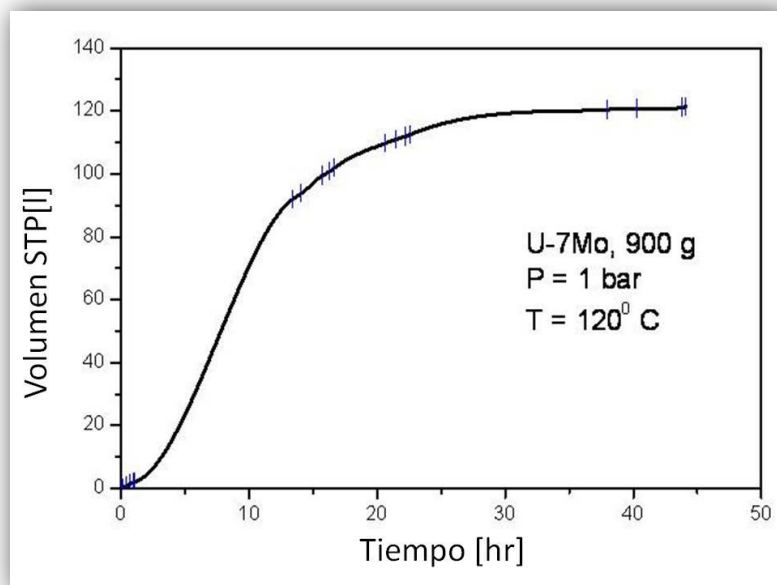


Figure 2.3 *Volumen de hidrógeno gaseoso absorbido (litros en condiciones NTP) por 900 g de γ -U7Mo a 120 °C y una atmosfera de presión en función del tiempo*

Una vez que el material estaba completamente hidrurado a 120 °C, la temperatura se aumentaba a 325 °C y se mantenía durante unos pocos minutos en vacío a fin de eliminar el hidrógeno retenido en las trampas. Este procedimiento hace que el material sea menos pirofórico cuando se lo expone al aire. La cámara se enfría y, finalmente, un procedimiento de pasivación se realiza con incorporación de aire con una velocidad tal que la temperatura medida con una termocupla en contacto con el material no superaba los 40 °C. Este paso final tenía una duración de aproximadamente una hora.

La hidruración de la aleación uranio molibdeno en fase gamma puede asemejarse a la formación del hidruro de uranio puro en fase gamma. Si observamos el diagrama de fases uranio-hidrógeno (**Figura 2.4**) vemos que la fase gamma, estable entre 770 °C y 1120 °C, tiene límite de solubilidad conformando hidruros cuya composición se encuentra entre $\text{UH}_{2,76}$ y $\text{UH}_{2,24}$ respectivamente. En el caso del hidruro de uranio molibdeno formado a 120 °C hemos medido composiciones de hidrógeno mayores a las correspondientes a un hidruro $\text{UH}_{2,8}$.

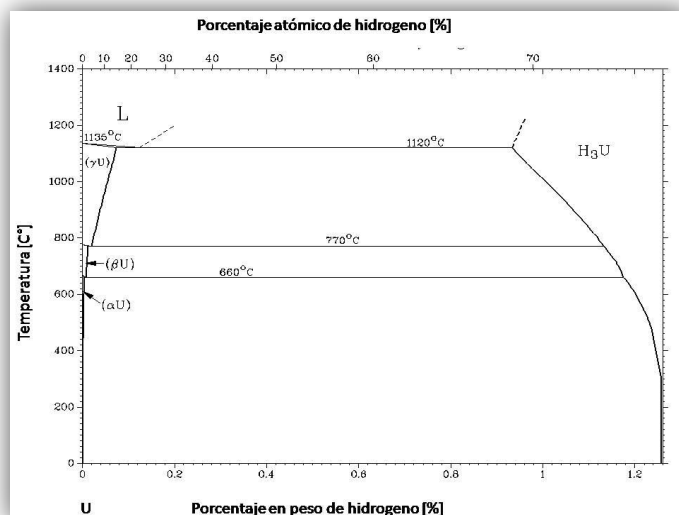


Figura 2.4 Diagrama de fases uranio hidrógeno.

2.3.3 Molienda del hidruro y su caracterización

El aspecto general del material obtenido es de un color gris oscuro fragmentado en plaquetas de algunos milímetros de tamaño (**Figura 2.5**) con pequeñas fisuras transgranulares separadas 30 micrones entre sí. El hidruro es pirofórico y se quema con una llama muy tenue a causa de la liberación de hidrógeno a medida que aumenta la temperatura. Cuando se oxida en el aire vira a un color marrón oscuro.



Figura 2.5 Fragmentos obtenidos después de la hidruración masiva de γ -U7Mo.

El hidruro (U7Mo) H_{3-x} ($0 < x < 3$) tiene un valor de dureza Vickers de aproximadamente 300 VH y se desmenuza fácilmente. El material puede ser molido suavemente al aire utilizando un mortero o en molinos convencionales en una atmósfera empobrecida en oxígeno. La distribución de tamaño depende de la elección del molino utilizado. Cuando se utilizaron molinos de alto impacto, se obtuvo más de 50% en peso de finos (partículas con un tamaño inferior a 45 micrones que pasan una malla #325). Se utilizó preferentemente un molino de dos rodillos y una trituradora de cono oscilante, que se muestran esquemáticamente en la **figura 2.6**, debido a que son del tipo de bajo impacto y producen menos de 30% de polvos finos.

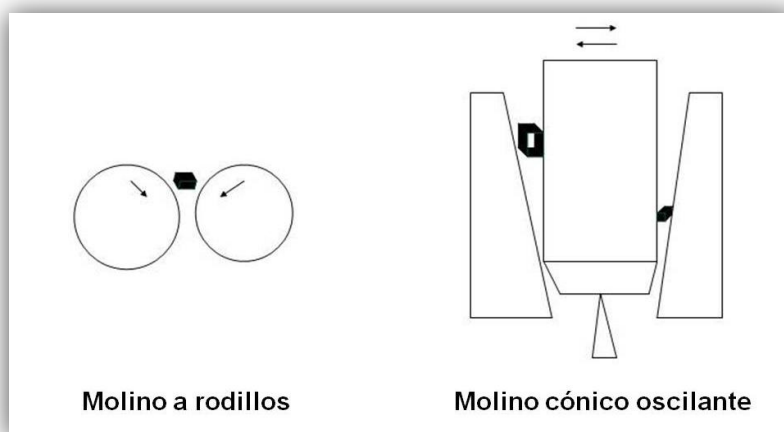


Figura 2.6 Esquemas de dos molinos de bajo impacto utilizados para obtener polvo de hidruro de la aleación uranio molibdeno (U-7Mo) H_{3-x} .

Los fragmentos de hidruro se redujeron primero a un tamaño de 2 mm en un molino de rodillos manual en una caja de guantes en una atmósfera con menos de 5% de oxígeno. Luego fueron reducidas a un tamaño máximo de 125 micrones en una sola pasada a través del molino cónico con una abertura inferior ajustable del orden de 0,1 mm. El molino vibratorio estaba ubicado en una campana con filtro absoluto y se introdujo a través de la abertura inferior un flujo continuo de argón para evitar que se “queme” el material. Se recogió el polvo en un frasco hermético con atmósfera de argón. La trituradora cónica estaba en una campana con flujo de aire y filtros

absolutos. La molienda de un lote de un kilogramo se realiza en menos de dos horas. El polvo obtenido de hidruro de U7Mo de un tamaño medio de 80 μ se muestra en la **figura 2.7**. La pasivación se llevó a cabo eliminando la atmósfera inerte con la lenta incorporación de aire.

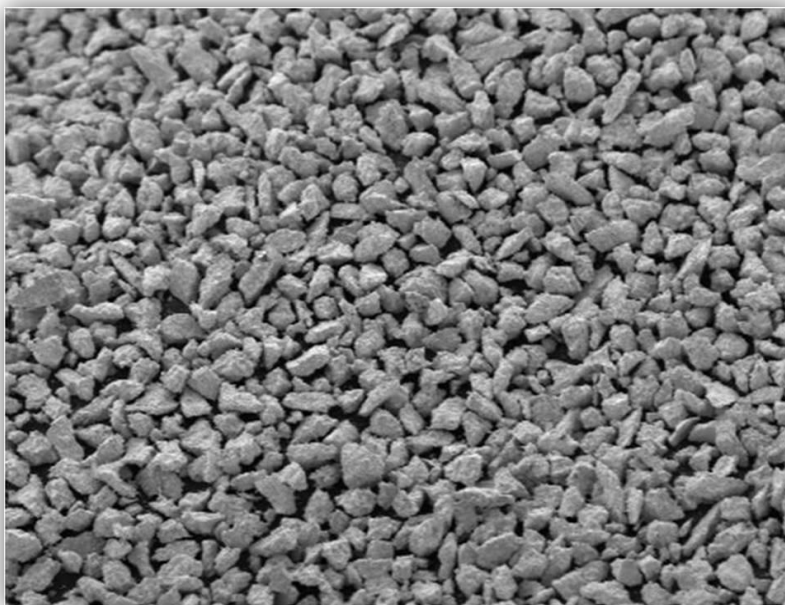


Figura 2.7 Polvo del hidruro de uranio molibdeno $(U-7Mo)H_{3-x}$ con un tamaño medio de partícula de 80 μ . Microscopía electrónica de barrido.

Con el polvo del hidruro se prepararon muestras para obtener el espectro de difracción de rayos X (DRX) que se muestra en la **Figura 2.8**. La presencia de picos anchos evidencia una estructura distorsionada, debida a tensiones generadas durante el proceso de hidruración. Se pudo realizar un refinamiento de los datos utilizando el método de Rietveld que mostró la presencia de una única estructura cristalina cúbica A-15 del prototipo β -W, la misma que la de β -UH₃, con un grupo espacial N° 223 [Hahn, 2002] con ocho átomos pesados en la celda unitaria y un parámetro de red de 6,6598 Å. Los átomos de Mo forman parte de una solución sustitucional, en la cual varias de las posiciones se encuentran vacantes. Se propone una estequiometría de

(U7Mo) H_{3-x} para esta estructura en la que el valor de átomos de hidrógeno ($3 - x$) llega a ser 2,8 ($x = 0,2$). Este valor fue obtenido experimentalmente a partir del aumento de peso del material después de la hidruración. La densidad del hidruro calculada en base al parámetro de red de la DRX es de $10,39 \text{ g/cm}^3$. La densidad de la estructura cristalina cúbica de cuerpo centrado (bcc) inicial del U7Mo, con un parámetro de celda unitaria de $3,4785 \text{ Å}$, era de $17,5 \text{ g/cm}^3$. La diferencia de densidad entre la fase inicial y el hidruro obtenido implica un aumento de volumen del 68% que explica la fragmentación del hidruro a medida que se va formando. La indexación de los picos de la DRX muestra la presencia de la fase original aún sin hidrurar con un ancho de pico 011 que evidencia una estructura tensionada. A su vez, el parámetro de red de la estructura inicial del UMo, es mayor que la de otro trabajo en el cual se lo midió como disminuía a medida que aumentaba el porcentaje de Mo [Dwight, 1960]. Esta diferencia es atribuible a la presencia de vacancias insinuada en el refinamiento Rietveld.

Queda por determinar la posición cristalográfica de los átomos de hidrógeno que no son detectadas en la difracción de rayos X.

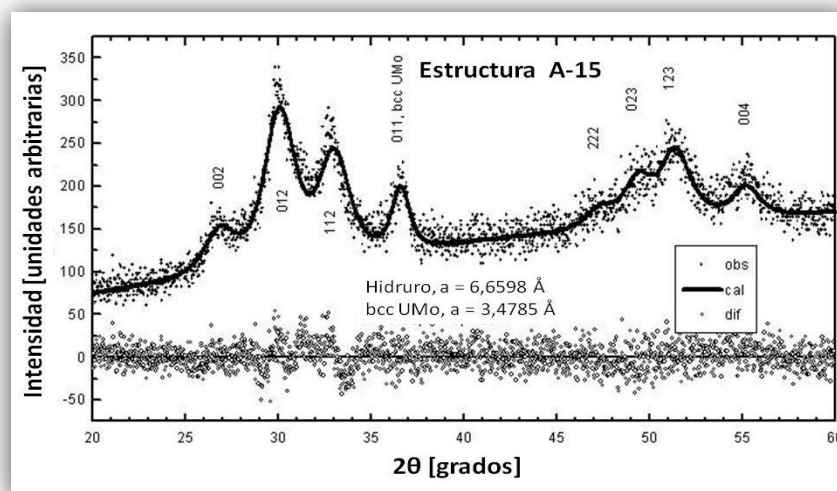


Figure 2.8 DRX y refinamiento Rietveld de la estructura A-15 indicando la indexación del hidruro de uranio molibdeno (U-7Mo) H_{3-x} y el pico 001 de la fase γ -U7Mo.

2.3.4 Deshidruración y pasivado final

La deshidruración del polvo se llevó a cabo en la misma cámara utilizada para el proceso de hidruración. Una disminución del 16% en el tamaño de las partículas de hidruro es de esperar debido a la diferencia de densidad con el polvo final en fase γ -U7Mo. Con la cámara evacuada con bomba difusora a temperatura ambiente la liberación de hidrógeno comienza a 125 °C y continúa hasta más allá de 400 °C en forma cada vez más pronunciada. Si después de la hidruración no se eliminó el hidrógeno en las trampas como se mencionó en 2.3.2, se observa un aumento de la velocidad de liberación de hidrógeno alrededor de 325 °C, como se muestra en la **Figura 2.9**.

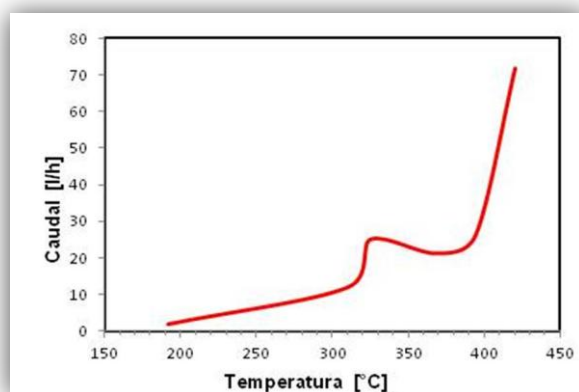


Figura 2.9 Evolución de hidrógeno durante el proceso de deshidruración donde se manifiestan las dos posiciones distintas de comienzo de liberación a 325 °C y 425 °C correspondientes al alojamiento en trampas y en intersticios respectivamente.

Las características de la evolución del hidrógeno durante la deshidruración observada sistemáticamente evidenció los dos sitios diferentes de dónde proviene el hidrógeno, ya sea de las trampas o de los intersticios de la red cristalina. En el primer caso que se manifestó a partir de 325 °C el contenido de hidrógeno es mucho menor que en el segundo caso que comienza alrededor de 425 °C. La liberación de hidrógeno puede ser controlada fácilmente a temperaturas inferiores a 400 °C; a temperaturas más altas se tuvo cuidado de aumentar la temperatura en forma muy lenta para evitar el arrastre de polvo por la corriente de hidrógeno que se genera. Para evitar la

contaminación del equipo de vacío, difusora y bomba mecánica, se utilizó un filtro de polvo de bronce sinterizado a la salida de la cámara. Para obtener un contenido de hidrógeno menor que 50 ppm en el material fue necesario calentar a temperaturas superiores a 700 °C en un vacío dinámico durante dos horas. Para evitar la sinterización del polvo la cámara se vibraba con el golpe externo de una masa con control automático de frecuencia. Al finalizar la deshidruración se introdujo argón para generar un enfriamiento rápido, reteniendo la fase metaestable γ -U7Mo.

La pasivación final del polvo fue realizada en forma controlada con el polvo estando ya a temperatura ambiente. Se introduce aire lentamente de tal forma que en ningún momento el polvo en la cámara supere los 40 °C. El proceso total de deshidruración y pasivado se completa en 5 horas. La **Figura 2.10** muestra el aspecto del polvo final de γ -U7Mo donde las grietas en las partículas formadas durante el proceso de hidruración todavía persisten. El polvo se debe mantener en una atmósfera inerte para evitar su oxidación. La oxidación adicional que se pueda producir baja la densidad del polvo.

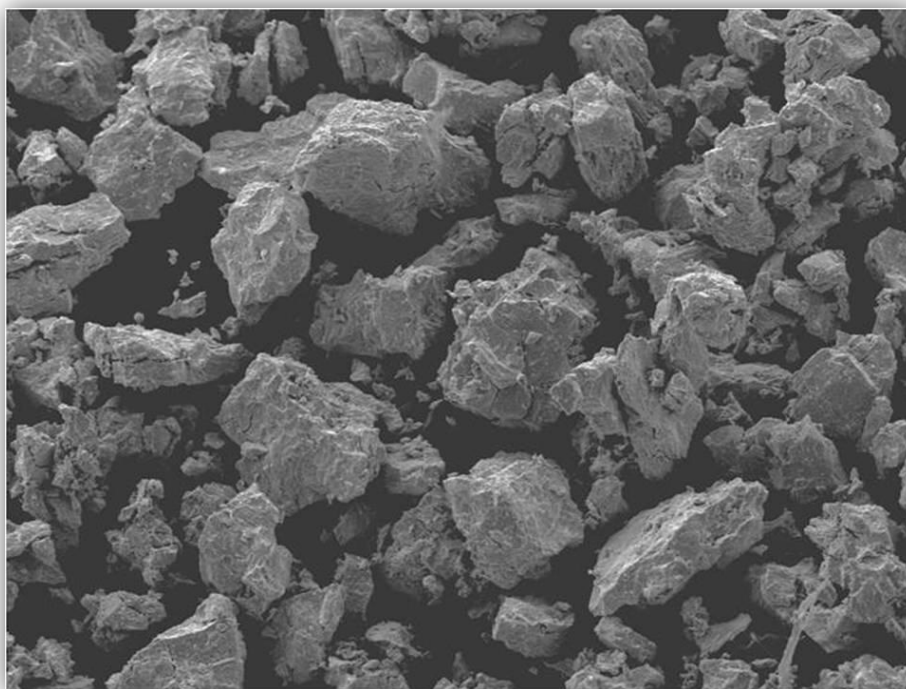


Figura 2.10 Polvo HMD de γ -U7Mo metaestable. El tamaño de las partículas más grandes es de aproximadamente 100 μm (MEB).

2.3.5 Diagrama de flujo del proceso HMD e inventario de producción

El diagrama de flujo que representa el proceso de hidruración-molienda-deshidruración de la aleación γ -U7Mo se muestra en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1 Diagrama de flujo del proceso HMD.

Etapas	Acciones
PREPARACIÓN DE LA ALEACIÓN	Fundición de la aleación U7Mo en atmósfera inerte.
	Retención de la fase γ -U7Mo metaestable e incorporación de tensiones residuales durante la solidificación.
HIDRURACIÓN	Llenado de las trampas de hidrógeno 230 °C, 1000 mbar H ₂ , 1 hr
	Hidruración masiva 120 °C, 1000 mbar H ₂ , varias horas
	Evacuación de hidrógeno de las Trampas 325 °C, vacío, 5 minutos
	Pasivado < 40 °C, incorporación lenta de aire, 1 hr
MOLIENDA	Molienda con molinos de bajo impacto en atmósfera con menos de 5% O ₂
	Pasivado < 40 °C, incorporación lenta de aire, 1 hr
DESHIDRURACIÓN	Incremento lento de temperatura En vacío hasta ~ 400 °C
	Deshidruración con vibrado en vacío dinámico a 700 °C, > 2 hrs
	Enfriamiento rápido en atmósfera de argón para retener la fase γ -U7Mo
	Pasivado < 40 °C, Incorporación lenta de aire, 1 hr
	Almacenamiento final en atmósfera inerte

En la **Tabla 2.2** se detalla el inventario de polvo producidos con uranio natural y una composición nominal de U 7% p/p de Mo. El total fabricado a lo largo de un par de años en 6 lotes fue de 5.245 g. En la tabla se indica para cada lote el porcentaje en peso de la cantidad de polvos finos, correspondiente a tamaños menores de 45 μ m

(<#325). Un lote adicional de menos de medio kilo fue confeccionado con uranio enriquecido al 20% de ^{235}U . Este lote fue utilizado para fabricar miniplacas para ensayos de irradiación en un reactor nuclear (ver 2.5.1).

Tabla 2.2 *Inventario de polvo HMD de U7Mo (Total = 5.245 g).*

Identificación	Peso	Densidad	Finos
	g	g/cm ³	%
PUMA 104	410	16,5	38
F2003	980	16,3	46
PUMA 105	1.290	16,7	45
PUMA 106	985	16,8	43
F2003A	780	16,9	46
F2003B	800	-	-

2.3.6 Interpretación fenomenológica y detalles del proceso HMD

Se realizó una prueba sencilla para demostrar que la hidruración de la fase γ -U7Mo sólo es posible si el material está tensionado. Dos cilindros de 12 mm de diámetro y 50 mm de largo de aleación U7Mo fueron recocidos a 900 °C y enfriados como para retener la fase gamma de alta temperatura sin introducir tensiones residuales. Una de las probetas fue indentada con una punta piramidal de un durómetro Vickers produciendo tensiones debido a la deformación plástica introducida. Durante ciclos de temperatura entre ambiente y 400 °C en una atmósfera de hidrógeno se observó el comienzo de la hidruración en las esquinas de la indentación piramidal, manifestada por la hinchazón del material. A una temperatura alrededor de 100 °C y después de un par de horas, sólo la muestra indentada se hidruró en forma masiva. De acuerdo con los resultados experimentales posteriores se evidenció que la fase γ -U7Mo incorporó hidrógeno en las trampas de las zonas traccionadas a 230 ± 10 °C. La incorporación previa de hidrógeno en estas trampas es

la única manera por la que después se pudo masivamente hidrurar la aleación γ -U7Mo metaestable a temperaturas alrededor de 120 ± 70 °C.

También aparecen tensiones superficiales en ciclos de enfriamiento y calentamiento. Si se enfría un fragmento de γ -UMo calentado por encima de 230 °C en una presión de hidrógeno de una atmósfera, aparecerán tensiones de tracción en la superficie que inducirán la incorporación de hidrógeno, muy por encima de los valores de solubilidad del hidrógeno a esa temperatura. Mientras se sigue enfriando la muestra, en el intervalo entre 190 °C y 50 °C, la hidruración masiva comenzará, después de algún tiempo de retardo. Si esta misma muestra, desde temperatura ambiente se la empieza a calentar, se generaran tensiones de compresión en la superficie debidas al gradiente térmico que se forma. Esta interpretación explica por qué en un ciclo de enfriamiento la velocidad de incorporación de hidrógeno es más de dos veces que en un ciclo de calentamiento [Pasqualini et al., RRFM 2002].

El hidrógeno que se encuentra en las trampas - incorporado a una temperatura de aproximadamente 230 °C - se libera entre 300 y 375 °C de temperatura bajo vacío dinámico, mientras que el hidrógeno en los sitios intersticiales - incorporado a 120 °C - comenzará a ser evacuado recién a temperaturas superiores a 380 °C, como se observa en la **Figura 2.9**.

En la **Figura 2.11** se observa que la velocidad de absorción de hidrógeno para una misma muestra que se comenzó a hidrurar masivamente y se la somete a un ciclado de temperatura, tiene durante el calentamiento un valor máximo de 220 ppm/hr mientras que durante el enfriamiento la velocidad de absorción es casi tres veces mayor, de 650 ppm/hr. De estas experiencias de absorción de hidrógeno durante el enfriamiento y calentamiento de muestras es que se determinó que las condiciones de hidruración a temperatura constante se presentan entre 50 y 190 °C con un valor máximo a 120 °C.

En otros trabajos [Chen et al., 2010; Leal Neto et al., 2014] se puede observar como, por ejemplo, la aleación U10Mo ha sido hidrurada calentando y enfriando consiguiendo tensionar el material con los ciclados térmicos.

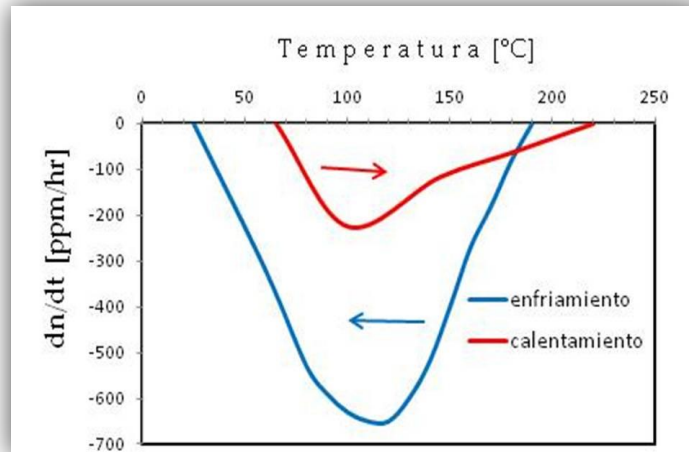


Figura 2.11 Velocidad de absorción de hidrógeno durante el calentamiento (curva roja) y durante el enfriamiento (curva azul) de la aleación γ -U7Mo.

La hidruración de la aleación γ -U7Mo produce fracturas microscópicas transgranulares separadas entre sí unos 30 μm , distinto al caso de la hidruración del uranio puro, α -U, donde la fisuración es tan intensa que se produce un polvo de tamaño nanométrico. Debido a esta fragmentación, la velocidad de incorporación de hidrógeno durante la hidruración masiva de γ -U7Mo, es mayor que una ley proporcional a la raíz cuadrada del tiempo como ocurre en un proceso controlado exclusivamente por difusión. La velocidad de absorción de hidrógeno se midió hasta presiones de dos atmósferas mostrando un incremento proporcional con la presión y ningún cambio significativo en el intervalo de temperatura de incorporación. La hidrogenación total de un lote de aleación de γ -U7Mo preparado con uranio de 20% de enriquecimiento en ^{235}U , exigió 14 horas, menos de la mitad del tiempo necesario para los lotes preparados con uranio natural de igual masa. La diferencia entre las dos aleaciones era fundamentalmente la mayor pureza del uranio enriquecido a partir de la cual se preparó la aleación [Van Houten, 1974].

Las fracturas frágiles transgranulares producidas durante la hidruración y la molienda del hidruro da como resultado partículas de forma poliédrica. Estas fisuras, que quedan después de la deshidruración al final del proceso HMD, pueden ser

sinterizadas con un tratamiento térmico de 8 horas a 1000 °C en vacío y con vibración de la cámara calefaccionada. En la **Figura 2.12** se muestran con microscopía de barrido y metalografía óptica los resultados de este tratamiento en partículas de γ -U7Mo.

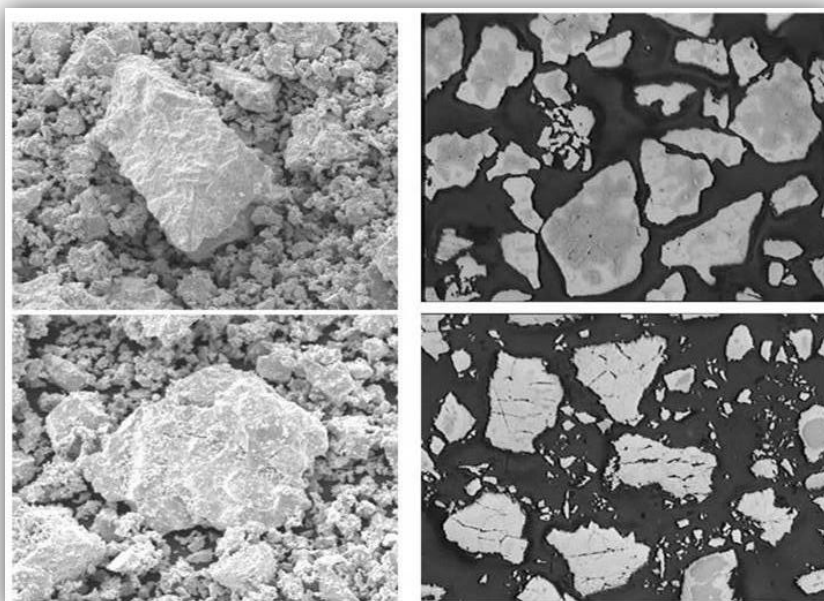


Figure 2.12 MEB (primera columna) y metalografías (segunda columna) de partículas de γ -U7Mo recocidas (1ra fila) y antes (2da fila) del tratamiento térmico de sinterización de fisuras. Las partículas grandes son de 100 μ m.

La cámara de trabajo se hizo vibrar durante la hidrogenación, la deshidruración y las pasivaciones para mover el material interior a fin de tener una mejor interacción con los gases involucrados durante la hidruración, deshidruración y pasivado, y para mejorar la difusión y las tasas de enfriamiento. La vibración también es esencial durante la deshidruración para evitar la sinterización del polvo.

El pasivado superficial de los distintos compuestos de uranio necesitó ser observado en todos los pasos del proceso HMD. El decapado de los metales de uranio y molibdeno se hizo justo antes de la fundición en el horno de inducción. Apenas se introducen los materiales en el crisol de fundición, el horno es evacuado rápidamente.

Si entre la fragmentación de la colada y su introducción en la cámara de hidruración se realizó en un tiempo prudencialmente corto, no había necesidad de decaparlos. Las aleaciones de UMo en fase gamma tienen una cinética de oxidación más lenta que el uranio puro.

Una vez completado el proceso de hidruración se observó que el hidruro puede reaccionar fácilmente con el oxígeno del aire en condiciones ambientales debido a su piroficidad. Este peligro se reducía en gran medida calentando el hidruro a 325 °C en vacío dinámico a fin de eliminar el hidrógeno que se encontraba en las trampas. Después de la eliminación de esta fracción de hidrógeno durante menos de media hora, la cámara se llenaba con argón hasta la presión atmosférica y se dejaba enfriar hasta temperatura ambiente. Nuevamente se evacuaba la cámara y se introducía aire muy lentamente controlando la temperatura de tal manera que los incrementos sean siempre menores a 15 °C, no sobrepasando los 40 °C, hasta que se alcanza la presión atmosférica. El material quedaba pasivado y finalmente se abría la cámara. El proceso de hidruración es exotérmico, la deshidruración es endotérmica y la pasivación es exotérmica. Todas estas etapas se controlaban directamente con una termocupla que estaba casi tocando el fondo de la cámara e inmersa en el material que se estaba procesando. En general, se puede decir que los procesos de pasivado para cantidades de polvo menores a un kilogramo se completaban en una hora, ya sea introduciendo aire a partir de la cámara evacuada previamente o bien reemplazando paulatinamente el argón por aire en otros casos. Los polvos de γ -U7Mo en contacto con el aire disminuyeron su densidad de un año a otro por oxidación superficial. Este era un indicio de la necesidad de mantener los polvos de γ -U7Mo en envases herméticos en una atmósfera inerte.

La absorción en aire del polvo HMD fue estudiada incrementando la temperatura en una cámara cerrada con vibración [Pasqualini, RERTR 2006]. El volumen de la cámara y tubería era de aproximadamente 3 litros y se hicieron rampas de variación de la temperatura con 64 y 130 gramos de polvo HMD de γ -U7Mo. La **Figura 2.13** muestra la disminución de presión desde un valor inicial de 800 mbar de aire en la cámara cerrada después de haber llegado en menos de cinco minutos a un pico de

temperatura de 450 °C y haberse mantenido durante varios minutos. Una primera rampa de temperatura, con 64 g de polvo, muestra que se incorpora aire hasta llegar a una presión de 200 mbar (curva llena). En la segunda y tercera rampas (curvas con guiones y puntos respectivamente) se usaron 130 g de polvo mostrando, ambas, el mismo tipo de comportamiento. En la tercera rampa, usando el mismo material de la segunda rampa, mostró que la absorción necesitó más tiempo para comenzar. El pico inicial en las tres curvas corresponde a la liberación de gases adsorbidos en el polvo.

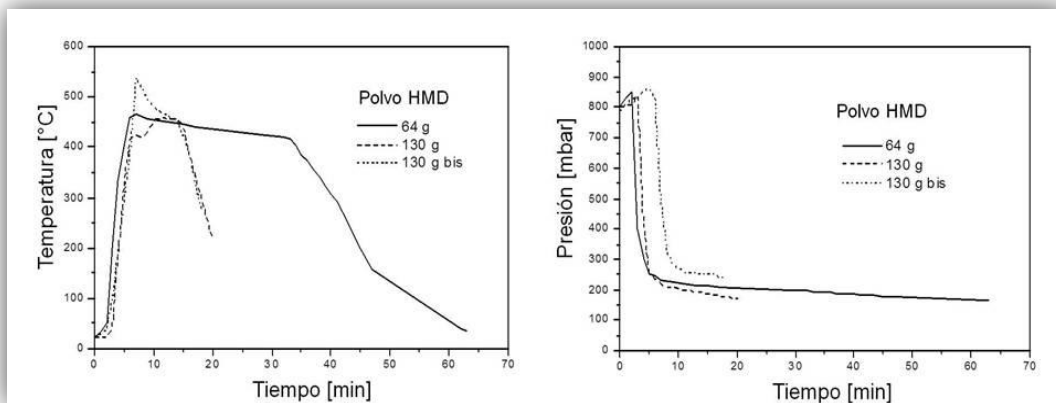


Figura 2.13 Evolución de la temperatura y la presión en una cámara cerrada con aire y polvo HMD de γ -U7Mo.

Este experimento mostró que tanto el oxígeno como el nitrógeno son incorporados a la muestra de polvo de γ -U7Mo hasta llegar a una presión de equilibrio, con independencia de la cantidad absorbida. Lo único que cambia es que a medida que se absorben gases la cinética se va haciendo más lenta. Cuando se llega a una presión de equilibrio la absorción se detiene. Es sabido que la incorporación de nitrógeno en uranio metálico comienza a ser importante a temperaturas mayores de 300 °C [Wilkinson, 1962]. Un escenario similar se presentará en el interior del conjunto de marco y tapas que se utiliza para la colaminación de placas combustibles con núcleo de material disperso o monolítico.

2.4 Recubrimiento de partículas de UMo

El recubrimiento de las partículas de γ -UMo es de interés para tener una protección de barrera metalúrgica difusional contra el crecimiento indeseable de, por ejemplo, la zona de interacción UMo/Al bajo irradiación [Hofman et al., RERTR 2003].

Se recubrieron polvos de tungsteno y de UMo con aluminio, silicio, germanio, magnesio, y con formación de óxidos y nitruros, para probar distintas técnicas de absorción o deposición química en fase vapor, por inmersión o por difusión en fase sólida [Pasqualini et al., RERTR 2004; Pasqualini, RERTR 2005].

La cobertura de partículas dúctiles de UMo con materiales frágiles es termomecánicamente incompatible en capas más gruesas que un par de micrones. Probablemente el níquel, el niobio, el cromo o el circonio son posibles candidatos de recubrimientos dúctiles que se pueden utilizar con técnicas de deposición física en fase vapor [Van den Berghe et al., RRFM 2010].

2.4.1 Consideraciones generales

La hipótesis para recubrir partículas de UMo dispersas en una matriz de aluminio es generar una barrera para reducir la interdifusión de uranio, molibdeno y aluminio. Se desea la deposición o formación de compuestos estables con interfaces de unión coherentes. A su vez se busca que el recubrimiento sea más estable frente a la amortización, para no facilitar la difusión de los productos de fisión gaseosos. Se pueden utilizar métodos de cálculo semi-empíricos para orientar la selección de materiales [Garcés et al., RERTR 2002]. Probablemente una barrera de difusión no es suficiente y se podrían necesitar dos barreras: una para retener tanto como sea posible el uranio en la partícula de combustible nuclear y la otra para evitar la entrada de aluminio.

El laminado de un núcleo con partículas dispersadas puede realizarse fácilmente si el porcentaje en volumen de las partículas recubiertas es menor al 50 % del volumen total del núcleo. La relación de volumen entre un revestimiento de espesor e , v_e , y el

volumen de una partícula esférica de diámetro d , v_d , puede expresarse en función del espesor relativo e/d :

$$\frac{v_e}{v_d} = \left(1 + 2 \frac{e}{d}\right)^3 - 1$$

La fracción volumétrica del revestimiento con respecto al núcleo de la placa combustible, V_e , se puede expresar en función de esta ecuación y la fracción volumétrica del material nuclear dispersado sin recubrir, V_d :

$$V_e = V_d \frac{v_e}{v_d}$$

Se puede admitir a lo sumo una fracción de volumen de recubrimiento, V_e , de aproximadamente 10% (círculo en la **Figura 2.14**) ya que normalmente las partículas nucleares tienen un volumen relativo entre 40 y 44%. Esto dará un espesor de revestimiento relativo, e/d , entre 3 y 5% para partículas de tamaño uniforme de 100 μm de tamaño medio. Estos porcentajes corresponden a espesores de recubrimiento entre 3 y 5 μm . Si todas las partículas fuesen más finas, para el mismo volumen de revestimiento, tendrán un espesor de revestimiento más delgado. El efecto de la porosidad también puede ser considerado y dependerá de la morfología y las propiedades de las partículas recubiertas. La porosidad puede ser inferior al 1% si las partículas no se parten durante la laminación y son relativamente esféricas.

El rango en el cual un producto de fisión pierde su energía en un medio determinado puede derivarse de la ecuación de Bethe-Bloch [Lilley, 2001] y programas de computación [Alurralde, 1995; SRIM-2013]; gráficos y tabulaciones para diferentes iones y materiales también están publicados [Littmark et al., 1980]. Los valores de rango de alcance de los productos de fisión hasta frenarse para la materia condensada son alrededor de 10 micrones. Una relación empírica útil para estimar el rango de

alcance, R , de un ion en diferentes materiales con el número de masa A y la densidad ρ es la regla de Bragg-Kleeman:

$$\frac{R\rho}{\sqrt{A}} \approx \text{constante}$$

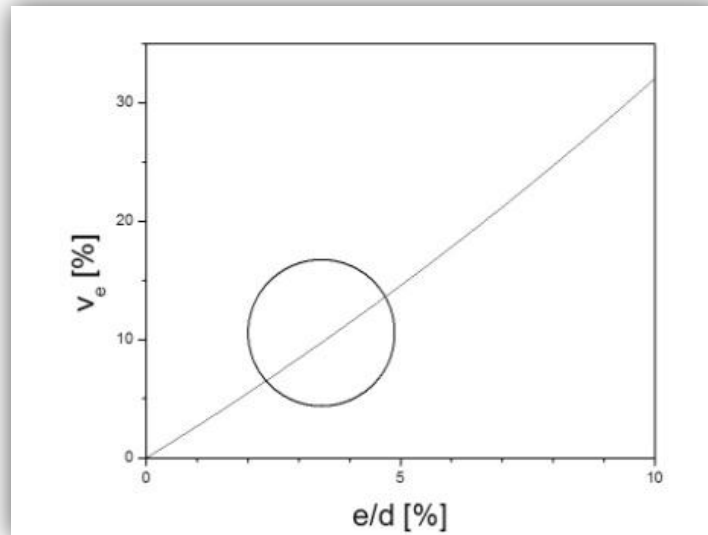


Figura 2.14 Volumen del recubrimiento en función de su espesor relativo al tamaño medio de partículas esféricas y valores admisibles dentro del círculo.

La energía absorbida alrededor de la trayectoria de un producto de fisión produce un pico térmico que alcanza el equilibrio después de la mezcla de iones y la recombinación de defectos [Cheng et al., 1991]. Una zona nanométrica alrededor de la trayectoria es susceptible de transformaciones localizadas rápidas. En un tiempo de escala mucho más largo, las transformaciones pueden tener lugar debido a la concentración de los productos de fisión, la nucleación y la combinación. La cantidad total de material fisionado en el núcleo de un combustible con 50% v/v de partículas dispersas con uranio enriquecido al 20% en ^{235}U con un grado de quemado de 50% será menor a un 5%. Se puede decir que el daño provocado por los productos de fisión sobre un recubrimiento estará localizado en unos pocos micrones. Por otro lado, el proceso de colaminación y el comportamiento bajo irradiación es compatible con

recubrimientos del orden de los pocos micrones [Jarousse et al., RRFM 2008]. Esto se corrobora con las fases estables que se forman en combustibles irradiados de U_3Si_2/Al donde el espesor de la zona de interacción es de pocos micrones.

En líneas generales se puede decir que un recubrimiento de las partículas de un combustible disperso fabricable y compatible con un buen comportamiento termomecánico que no disminuya la densidad de uranio del núcleo debe ser a lo sumo de un par de micrones. La barrera difusional será solamente parcial, dado que la zona afectada por los productos de fisión y la difusión en la interfase normalmente es mayor a estos espesores. El recubrimiento de las partículas para controlar la interfase entre la partícula combustible y la matriz circundante será más efectiva en la medida que las fases metalúrgicas que se formen presenten una mayor estabilidad frente a la radiación que las que se formarían si no estuviese el recubrimiento.

Desde el punto de vista metalúrgico, tanto el silicio, el germanio, como el estaño, son del mismo grupo en la tabla periódica de los elementos y se ha demostrado que inhiben la formación de UAl_4 y estabilizan el UAl_3 . Se espera que pueda tener un efecto similar en la reducción de la porosidad indeseada en los combustibles con partículas dispersas. Una de las razones para ser explorado el germanio es que no forma tantos compuestos como el silicio, y a su vez simplifica el reprocesamiento de los combustibles, comparado con los inconvenientes que conllevan la utilización de Si.

Un eutéctico de 420 °C está presente en el diagrama de fases de Al-Ge y en el proceso de fabricación no se debería sobrepasar esta temperatura. La máxima solubilidad atómica de Ge en Al es ligeramente superior a la del Si y el diagrama de fase U-Ge tiene características similares al diagrama de fase U-Si.

2.4.2 Recubrimientos por inmersión

Se probó recubrir partículas de tungsteno con aluminio fundido en una cámara donde el polvo estaba en agitación. Se utilizó aluminio puro (**Figura 2.15**) y aleación Al 4043 que tiene un 5% de silicio (**Figura 2.16**) utilizando temperaturas mayores a 700 °C en atmosfera inerte. En el caso de la aleación de aluminio con silicio se observa en la

Figura 2.16 un recubrimiento homogéneo de las partículas. Al trasladar esta técnica a partículas de UMo, en lugar de cubrir las partículas, el aluminio líquido disolvió el uranio y no se obtuvo ningún recubrimiento. En el caso de querer recubrir partículas de UMo con alúmina se podría intentar un paso intermedio de formación de hidróxido de aluminio [Samoilov et al., 1968].

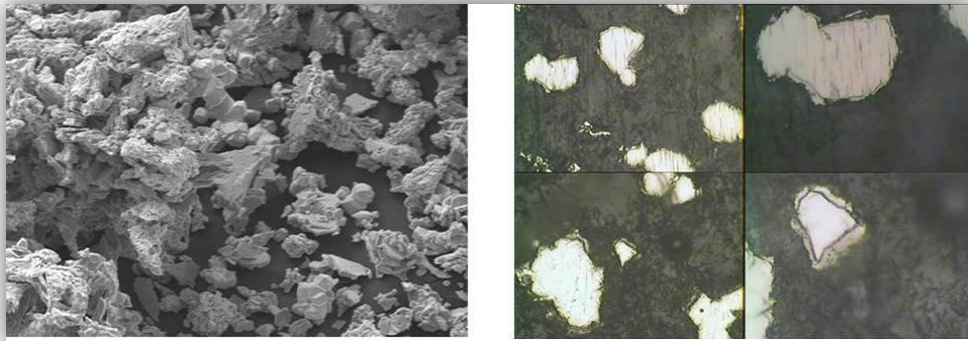


Figura 2.15 Partículas de tungsteno poliédrico de 100 μm recubiertas por inmersión en aluminio fundido. Imagen MEB (izquierda) y metalografías (derecha).

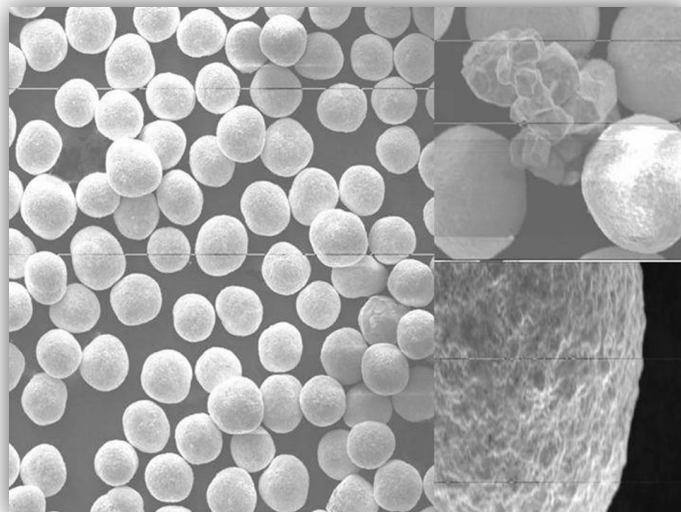


Figura 2.16 Tres imágenes MEB de tungsteno poliédrico recubiertas con Al-5% (p/p) Si. El tamaño de las partículas recubiertas es de aproximadamente 100 μ .

El recubrimiento por inmersión utilizando magnesio con pequeños porcentajes de aluminio (**Figura 2.17**) presenta la dificultad de la alta presión de vapor del magnesio y su evaporación. La composición controlada final de la cobertura es muy sensible a las variables del proceso. Se utilizaron partículas de W y no se llegó a probar recubrir partículas con uranio.

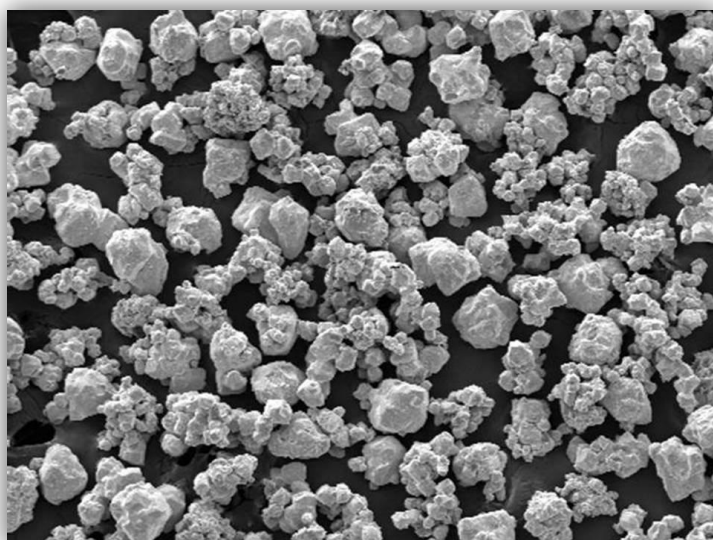


Figura 2.17 Partículas de W de 100 μm recubiertas por inmersión en Mg-5%Al líquido. MEB.

El germanio fundido a más de 938 °C, que es la temperatura de fusión, también se utilizó para recubrir partículas. Aunque se obtuvieron partículas de tungsteno recubiertas con germanio (**Figura 2.18**), no era posible transferir estos resultados a la aleación de UMo debido a la proximidad de los puntos de fusión de ambos materiales.

Los espesores de los recubrimientos obtenidos por inmersión en materiales fundidos estaban entre 0,5 y 2 μm . En algunos casos eran de forma muy irregular (Al) y en otros mucho más parejos (Al-5% Si). El volumen del líquido era de aproximadamente entre 5 y 10% del volumen del polvo a recubrir para evitar la aglomeración de partículas. Normalmente 10 minutos a temperaturas ligeramente por

encima de la fusión con una vibración de 10 Hz de frecuencia eran suficientes para obtener cobertura total de las partículas.

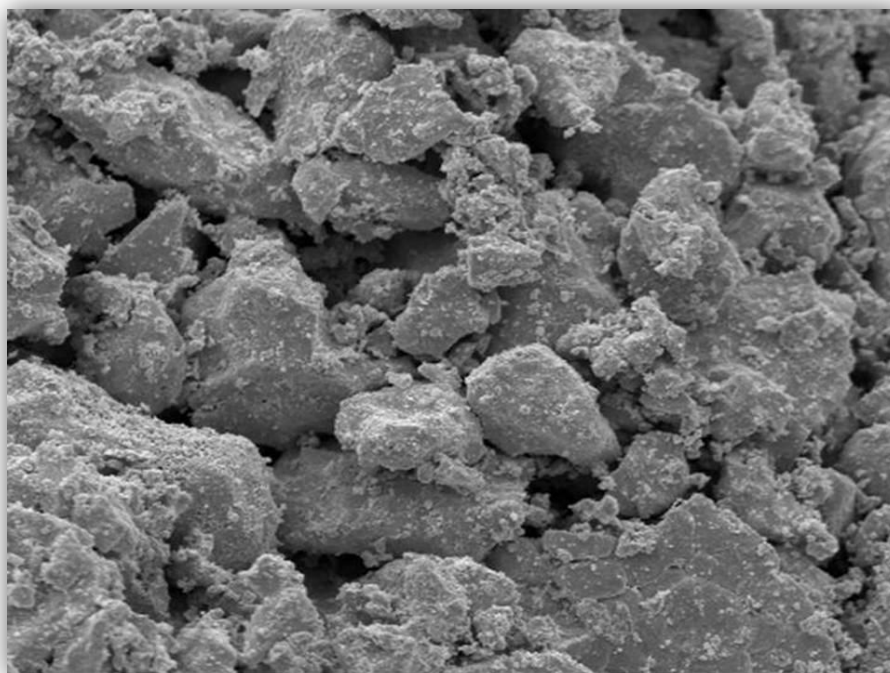


Figura 2.18 Partículas de W de 100 μm recubiertas por inmersión en germanio líquido. MEB.

2.4.3 Recubrimiento de partículas de UMo con Si

Se recubrieron partículas de UMo con Si utilizando dos procedimientos distintos. El primero consistió en poner en contacto con vibración las partículas de UMo con polvo fino de Si a alta temperatura. Este procedimiento resultó exitoso para obtener un recubrimiento parejo. Surgió como una continuación del método de recubrimiento por inmersión al utilizar un material con alta temperatura de fusión. Consistió en una difusión en fase sólida similar a la que sucede en un sinterizado. El segundo método de recubrimiento que se utilizó para recubrir partículas de UMo fue por deposición química en fase vapor, CVD, utilizando silano, SiH_4 , como vehículo.

2.4.3.1 Recubrimiento por difusión en fase sólida

En el recubrimiento de partículas por difusión se buscó que a alta temperatura, en fase sólida, hubiese difusión por contacto entre ambos materiales. La mezcla de polvos se mantuvo en movimiento por vibración para evitar la sinterización de las partículas. La proporción de la cantidad entre ambos materiales era la necesaria para que la cobertura tenga un determinado espesor final. El material de cobertura tenía un tamaño de partícula menor que el del material a recubrir. Con este método se recubrieron partículas de UMo con silicio.

El polvo utilizado para ser recubierto fue obtenido por el método HMD utilizando uranio enriquecido al 20 % en ^{235}U con una composición de $92,41 \pm 0,09$ % de U y $6,99 \pm 0,07$ % p/p de Mo y una densidad de $17,3 \text{ g/cm}^3$. Se seleccionó un intervalo de tamaño de polvo de U7Mo entre mallas # 325 ($45 \mu\text{m}$) y # 120 ($125 \mu\text{m}$) y se trató térmicamente durante 4 horas a 1000°C en la misma cámara usada para el revestimiento posterior. Después de este tratamiento de recocido la densidad fue de $17,1 \text{ g/cm}^3$. A la izquierda de la **Figura 2.19** hay dos micrografías que muestran la apariencia del polvo de UMo después del tratamiento térmico y antes de ser recubierto.

El polvo de UMo se mezcló con 1 % de polvo de Si con un tamaño menor de malla #400 ($38 \mu\text{m}$). La mezcla de polvos se introdujo en una cámara vibrante con una camisa de zircaloy-4 oxidada previamente para evitar reacciones indeseadas entre los polvos y las paredes del recipiente. El proceso de recubrimiento se realizó con la cámara vibrando y vacío de difusora durante 2 horas a 950°C . La composición final de las partículas recubiertas fue de $91,58 \pm 0,09$ % de U; $6,77 \pm 0,07$ % de Mo y $0,82 \pm 0,01$ % de Si. La densidad de las partículas recubiertas fue de $16,3 \text{ g/cm}^3$. En las fotografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la **Figura 2.19** se muestran los resultados del recubrimiento en las dos columnas de más a la derecha.

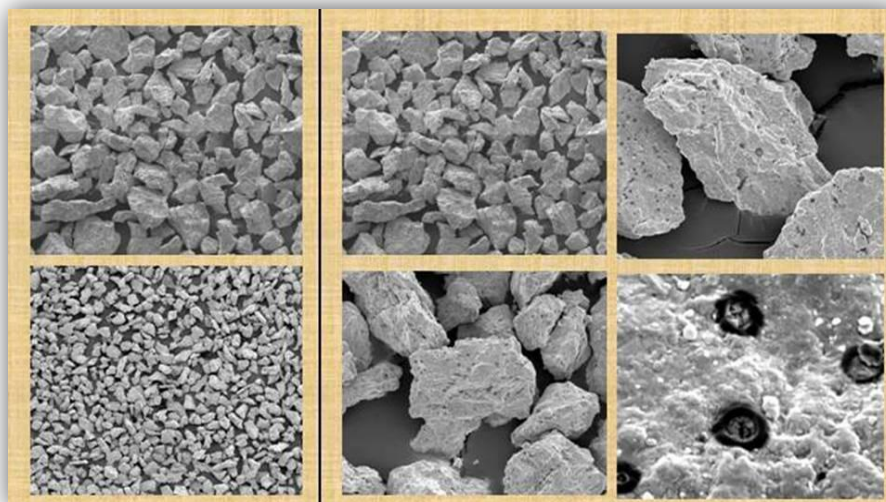
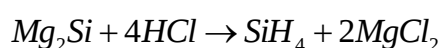


Figura 2.19 MEB de polvo HMD de 80 μm de $\gamma\text{-U7Mo}$ sin recubrir (izquierda) y recubierto (derecha) con silicio por difusión en fase sólida a alta temperatura.

2.4.3.2 Recubrimientos por deposición química en fase vapor (CVD)

La deposición química en fase vapor (CVD) de silicio es una tecnología conocida empleada en la industria electrónica [Ohring, 1992; Hammond, 2001]. El silano (SiH_4), los silanos superiores y los silanos halogenados se descomponen por pirólisis a temperaturas y presiones accesibles. Pueden obtenerse recubrimientos de silicio amorfo o cristalino hasta varios micrones de espesor, o incluso milímetros (**Figura 2.20**). El gas silano fluyendo sobre partículas en movimiento a presiones de 0,5 torr a temperaturas superiores a 500 ° C es una técnica experimental probada y sencilla. El silano se combustiona espontáneamente en concentraciones en aire superiores al 1,4%, se debe emplear un cuidado extremo para la liberación y el escape de los gases y productos de reacción. El silano fue sintetizado in situ a partir de la reacción



en un reactor de vidrio de borosilicato de 3 litros a una temperatura menor a 40 °C y en una campana con extracción de aire.

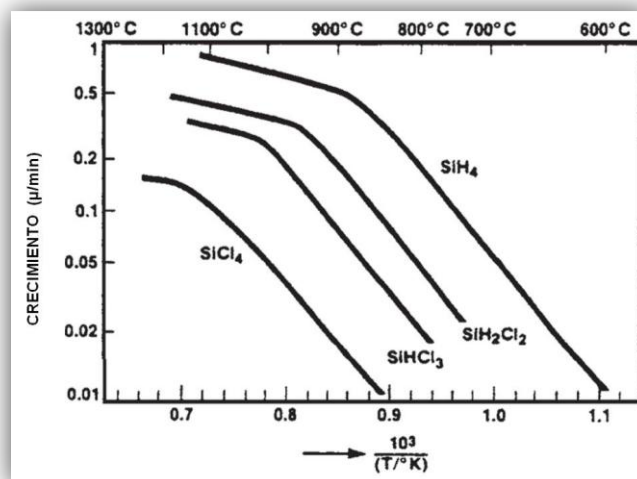


Figura 2.20 Dependencia con la temperatura de la velocidad de crecimiento de la capa de silicio por CVD utilizando distintos compuestos de Si-H-Cl.

La reacción se controló haciendo un goteo sobre el polvo de siliciuro de magnesio agitado con un buzo magnético en el reactor refrigerado externamente con hielo para mantener una baja cantidad de vapor de agua. La presión se mantuvo inferior a 25 mbar utilizando una bomba mecánica de vacío y condensando los vapores en una trampa de hielo seco (CO_2). La cámara de deposición, previamente evacuada, estaba a una temperatura de 750 °C y una presión de trabajo de 0,5 mbar (**Figura 2.21**) donde se encontraban partículas de U7Mo, sacudidas y vibradas, que eran recubiertas. En la reacción de deposición, se libera hidrógeno:



La cantidad total de gas silano en el reactor de vidrio se mantuvo siempre a concentraciones inferiores al 1,4%, evitando cualquier condición explosiva en caso de fuga o rotura [MSDS Silane]. Antes del escape, el exceso de silano y derivados, y los productos de reacción después de la deposición, eran evacuados de la cámara a través de filtros absolutos diluyéndolos en aire proveniente de un compresor.

La velocidad de deposición se controló mediante el sistema de bombeo a presiones programadas en el recipiente de reacción y en la cámara caliente. Con el

equipo utilizado se generaba medio litro de solución de MgCl_2 en el reactor en aproximadamente 2 horas.



Figura 2.21 Reactor refrigerado para la producción de silano y filtro de hielo seco. El tubo rojo está conectado a la cámara donde se recubre el polvo de UMo.

Se recubrieron partículas de U_7Mo HMD (**Figura 2.22**) con capas de aproximadamente 1 micrón de espesor después de 2 horas a 700°C y 0,5 torr con un rendimiento de deposición de Si en las partículas de 15%. Se detectó presencia de silicio por análisis químico (91,3% de U, 6,8% de Mo, 0,4% de Si) y espectros de dispersión de energía (EDS). La caracterización de estructuras mediante difracción de rayos X detectó la presencia de silicio y óxidos.

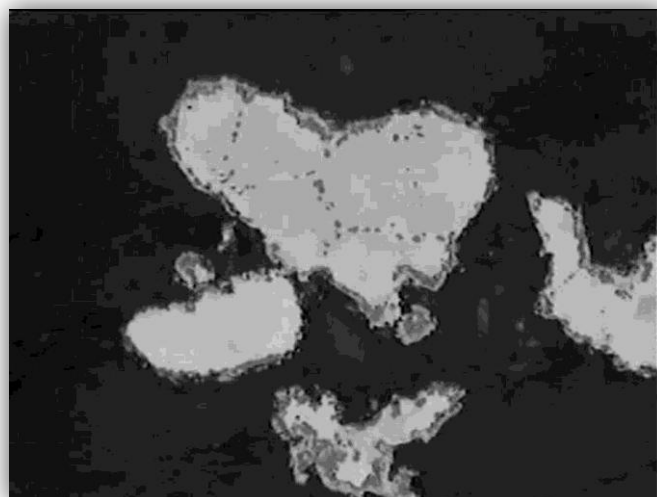


Figura 2.22 Metalografía de partículas de U7Mo HMD recocidas y recubiertas con Si por deposición química en fase vapor (CVD). Los bordes de granos de 30 μm son dibujados por segregaciones en el interior de las partículas de mayor tamaño.

También se recubrió con este método polvo esférico atomizado por centrifugación, de origen coreano (KAERI). En la **Figura 2.23** se muestra el polvo sin recubrir en la columna de la izquierda y recubierto con silicio en las dos columnas de más a la derecha. Las partículas tienen un tamaño medio de 80 μm y el silicio total después del análisis químico es 0,4% p/p. La presencia de silicio también fue corroborada por análisis semicuantitativo con espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS). Se puede estimar un espesor de revestimiento uniforme, ligeramente inferior a 1 μm a partir de observaciones metalográficas y cálculos. La fotografía electrónica en el centro de la fila inferior muestra que algunos recubrimientos están rotos. Esto se puede atribuir a las diferentes propiedades termo-mecánicas de los materiales de revestimiento y núcleo. En las tres fotografías de mayor aumento de las partículas recubiertas se puede observar claramente precipitados que crecen a expensas del material circundante o que evitan que se deposite material alrededor. Esta fase no pudo ser identificada usando análisis semi-cuantitativo sin poderse dilucidar si era un óxido mixto de uranio o la formación de un compuesto de siliciuro de uranio, por ejemplo.

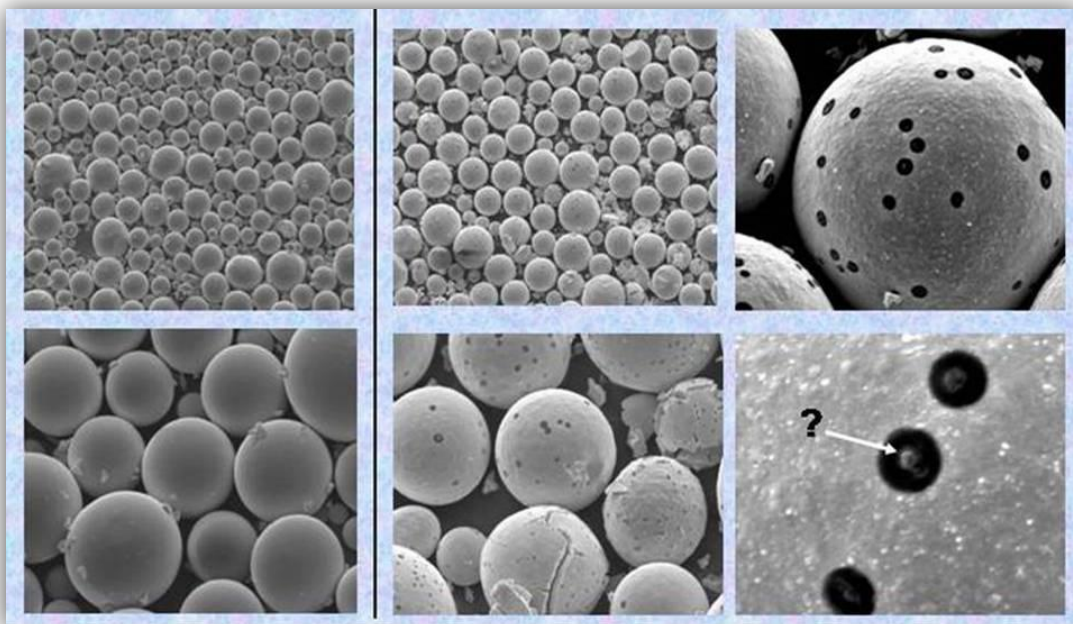


Figura 2.23 MEB de polvo atomizado por centrifugación de γ -U7Mo de 80 μm sin recubrir (izquierda) y recubierto (derecha) a baja presión con silicio por deposición química en fase vapor (CVD). El tamaño medio de las partículas es de 80 μm .

2.4.3.3 Comparación entre ambos métodos de recubrimiento con Si

Con los dos métodos empleados para la cobertura con silicio de partículas de UMo, difusión en fase sólida y CVD, se obtuvieron espesores de revestimiento de casi un micrón. La difracción de rayos X (DRX) de las partículas recubiertas por los dos métodos (**Figura 2.24**) muestra la presencia de dióxido de uranio atribuida a la contaminación durante el proceso de recubrimiento. Estas contaminaciones fueron menores en el caso de la cobertura de difusión sólida debido a un mejor control de la estanqueidad del equipamiento utilizado. Algunos picos no identificados están presentes en los espectros. No se detectó que estuviese presente el intermetálico U_3Si_2 u otro compuesto de U-Si. La apariencia general de los resultados muestra que no hay gran diferencia entre los dos métodos empleados. Se necesita una caracterización adicional para corroborar qué tipo de estructura poseen los recubrimientos. En los dos métodos de recubrimiento, por difusión en fase sólida y CVD, se observó la aparición de precipitados superficiales similares, ver **Figura 2.19** y **Figura 2.23** que no fueron identificados.

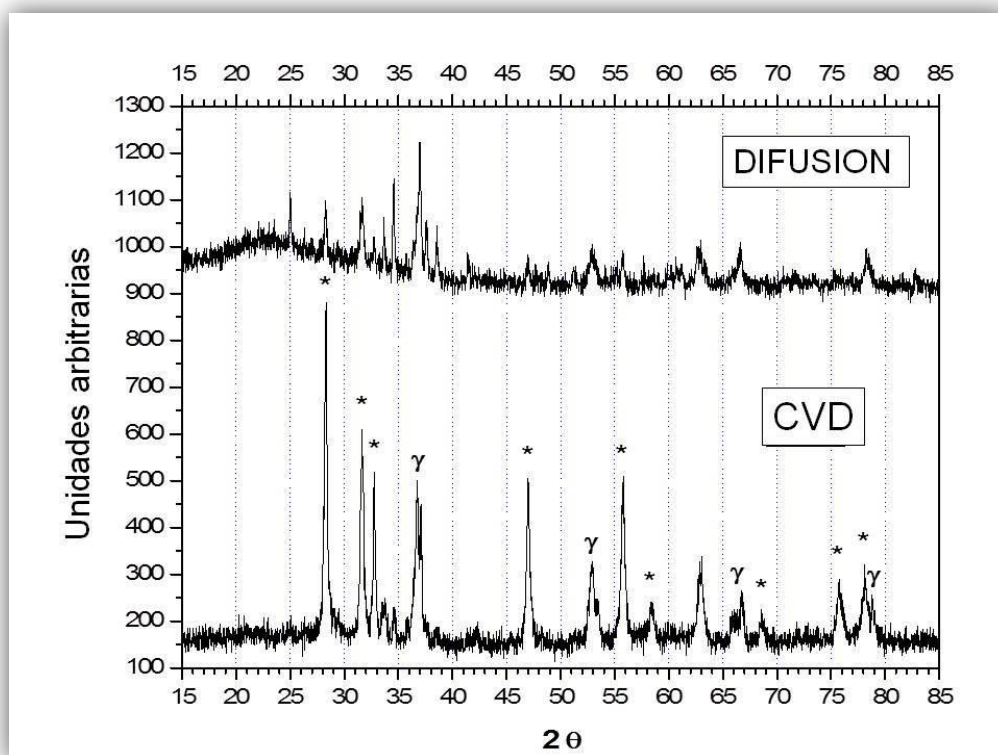


Figure 2.24 DRX de partículas de γ -U7Mo recubiertas utilizando métodos de difusión en fase sólida y deposición química en fase vapor. Los picos indicados con la letra γ corresponden a la fase de la aleación metaestable y el asterisco * a la estructura del UO_2 ; otros picos no fueron identificados.

2.5 Fabricación de miniplacas con polvo de UMo

Se fabricaron prototipos de placas combustibles utilizando polvos dispersos en matriz de aluminio. Se mezcló el polvo de UMo con polvo de aluminio y se prensó en frío una pastilla o compacto. La pastilla se posicionó en un marco de aluminio y se soldaron lateralmente dos tapas de aluminio. Posteriormente se colaminó en caliente durante varias pasadas para obtener la soldadura total de todas las superficies. El espesor final se obtuvo por una laminación en frío. Como últimos pasos se aplanaron las placas y se cortaron los laterales para obtener las dimensiones finales.

Se laminaron miniplacas con polvos de γ -U7Mo, con uranio natural y con uranio enriquecido al 20% en ^{235}U , sin recubrir y recubiertos, dispersos en matriz de aluminio

y con revestimiento de aluminio. También se laminó un compacto monolítico prensado en frío de solamente partículas HMD de UMo enmarcadas y revestido con acero inoxidable.

2.5.1 Polvo disperso en matriz de aluminio

La **Figura 2.25** muestra una metalografía del núcleo laminado de una miniplaca con polvo HMD de γ -U7Mo disperso en una matriz de aluminio. La forma irregular de las partículas HMD favoreció la mezcla con el polvo de Al, disminuyó la segregación por flujo -en comparación con partículas esféricas- y los compactos en verde prácticamente no tuvieron desagregación en los bordes. Se observa que las grietas originadas durante el proceso de hidruración no se propagaron durante el proceso de laminación; esto era de esperarse ya que la aleación γ -UMo es una aleación dúctil. La porosidad final del núcleo de la miniplaca es normalmente entre 5 y 10% v/v; el polvo HMD permite una porosidad inicial mayor que en el caso de utilizar partículas esféricas.

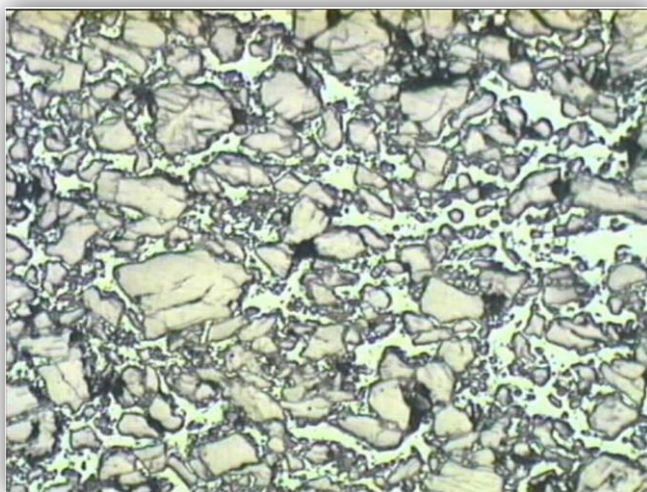


Figura 2.25 Metalografía del núcleo de una miniplaca con polvo de γ -U7Mo HMD disperso en matriz de aluminio. El tamaño de las partículas más grandes es de aproximadamente 100 μm .

Los agujeros entre las partículas son desprendimientos de material durante el pulido de la muestra.

El conjunto de cada miniplaca fue soldado lateralmente con electrodo de tungsteno y gas inerte (TIG) y se colaminaron a temperaturas entre 440 y 455 ° C en 6 pasadas con calentamientos intermedios de 5 a 7 minutos para obtener una dimensión de espesor final de 1,5 mm. Todo el laminado se realizó en menos de una hora para evitar la descomposición de la fase metaestable de UMo . Las placas laminadas en caliente finalmente se laminaron en frío (**Figura 2.27**) y se enderezaron. No se detectaron defectos en las radiografías.

Se colaminaron distintas miniplacas con partículas dispersas de γ -UMo en matriz de aluminio con distinto tipo de recubrimientos de Si. Los núcleos compactados tenían una dimensión lateral de 21,0 x 28,6 mm y un espesor de aproximadamente 1,9 mm. Las tapas y los marcos de Al-6061 fueron cortados mediante chorro de agua con polvo abrasivo (**Figura 2.26**).

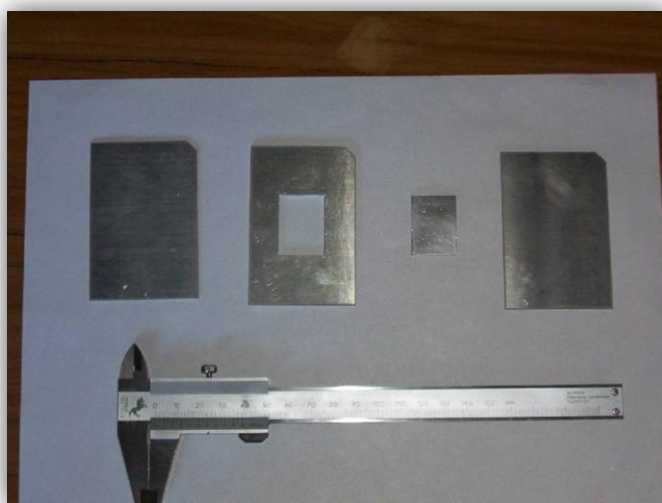


Figura 2.26 Tapas, marco y núcleo que conforman el conjunto a ser soldado lateralmente.

En la **Tabla 2.3** se indican las características de las tres placas finales distintas laminadas con uranio enriquecido al 19,86 % en ^{235}U . En la primera columna se indica la procedencia o proceso de fabricación el polvo de γ -U7Mo. En la segunda columna se indica el proceso de incorporación de Si, ya sea por recubrimiento en los primeros dos

casos o por mezcla de polvo de Si con el polvo de Al. La tercera columna indica la densidad de los polvos con uranio, siendo menor en los casos de los polvos recubiertos. En las tres últimas columnas se indica la proporción de los elementos en las partículas con uranio medidos por análisis químicos. El espesor del recubrimiento de Si era de aproximadamente de 1 μm , ya sea para las partículas de procedencia coreana como las obtenidas con el proceso HMD.

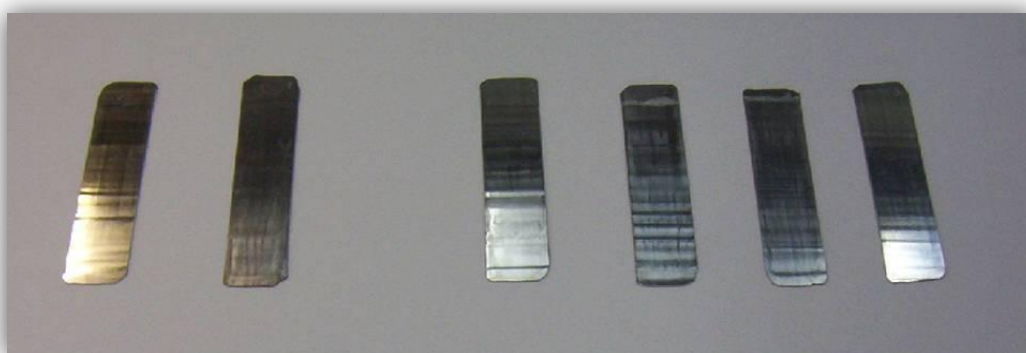


Figura 2.27 *Los tres pares de miniplacas de 50 mm de ancho elaboradas con material disperso y conteniendo Si.*

El polvo HMD utilizado fue recocido previamente 4 horas a 1000 °C en atmósfera controlada, y el recubierto por difusión en fase sólida fue sometido 2 horas adicionales a 950 °C en contacto con polvo de Si.

Estas miniplacas fueron desarrolladas y fabricadas con uranio enriquecido al 20% en ^{235}U para ser irradiadas en el reactor ATR de Idaho, EEUU. Dos de ellas, las laminadas con polvo HMD recubierto y con polvo de Si en la matriz de aluminio, fueron enviadas sin cortar a las dimensiones finales. Cuando se las cortó en el Complejo de Materiales y Combustibles del Idaho National Laboratory, se desoldaron en los costados, posiblemente debido a la cercanía de los bordes del núcleo con los bordes de la miniplaca. Por esta razón no pudieron ser irradiadas ya que el núcleo con las partículas de uranio quedó expuesto.

Tabla 2.3 Características de los núcleos con Si de los tres pares de miniplacas laminadas.

Nombre	Polvos	Proceso	ρ	U	Mo	Si
			g/cm^3	$p/p \%$	$p/p \%$	$p/p \%$
KS	Kaeri con Si	CVD	16.38	91.72	6.82	.34
HMDC	HMD con Si	difusión	16.3 ± 0.1	91.58 ± 0.09	6.77 ± 0.07	$.82 \pm 0.01$
HMDS	HMD+Al+Si	mezcla	17.1 ± 0.1	92.41 ± 0.09	6.99 ± 0.07	5,1 (en Al)

En la **Tabla 2.4** se indican las características de las dos miniplacas fabricadas con polvo HMD de γ -U7Mo enviadas a EEUU para ser irradiadas.

Tabla 2.4 Características de las miniplacas HMDC y HMDS con polvo de γ -U7Mo disperso (LEU, 19,86 % ^{235}U)

Miniplaca	HMDC	HMDS
Espesor de la placa [mm]	1,45	1,45
Espesor del núcleo [mm]	0,64	0,65
Ancho del núcleo [mm]	21,4	21,9
Longitud del núcleo [mm]	80,7	87,0
U total [g]	7,50	8,34
Densidad del núcleo [gU_i/cm^3]	6,8	6,7
Relación U/área [gU_i/cm^2]	0,22	0,22
Porosidad [%]	5	7

2.5.2 Miniplacas monolíticas con polvo HMD

Otro desarrollo que se encaró fue el de obtener un núcleo monolítico prensando en frío solamente polvo HMD de γ -UMo y colaminar un conjunto con marco y tapas de acero inoxidable AISI 304 (**Figura 2.28**). La forma irregular del polvo HMD favorece la compactación en frío sin producir desagregaciones en los bordes. Se armó el núcleo compactado en un marco con tapas soldadas por TIG para obtener una miniplaca por laminación en caliente.

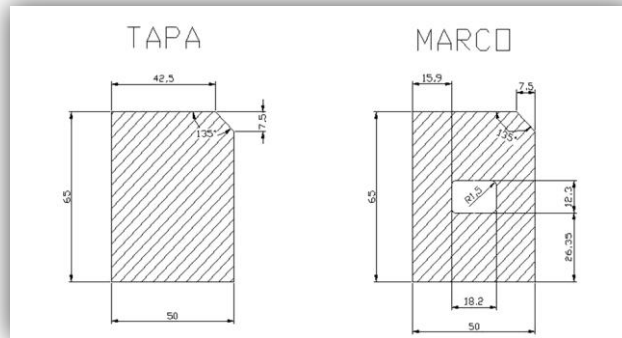


Figura 2.28 Tapa y marco utilizados para laminar un núcleo monolítico de polvo HMD de γ -U7Mo prensado en frío.

La colaminación del conjunto se realizó a 675 °C, una temperatura en la zona estable de la fase gamma del U7Mo, en atmósfera de nitrógeno. Se tuvo la precaución de que en la última pasada el enfriamiento fuese lo suficientemente rápido como para retener la fase metaestable. En la **Figura 2.29** se muestra la miniplaca ya terminada con un largo de 410 mm, un ancho de 58 mm y un espesor de 1,4 mm. Se alcanza a vislumbrar la posición del núcleo.

En la **Figura 2.30** se muestra una radiografía donde no se ven irregularidades ni plegamientos en la zona central y tampoco partículas de UMo fuera del núcleo.



Figura 2.29 Miniplaca monolítica de γ -U7Mo con revestimiento de acero inoxidable.

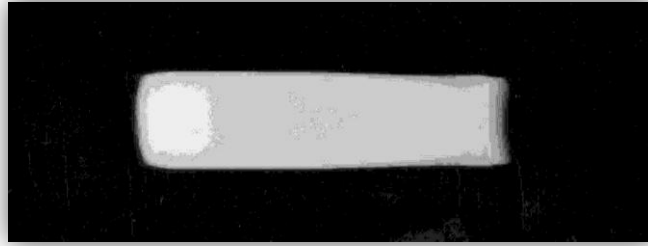


Figura 2.30 Radiografía de la miniplaca de γ -U7Mo/AISI 304.

Capítulo 3. Combustibles monolíticos

La aleación γ -UMo metaestable es dúctil y una de las primeras ideas que surgen en base a la experiencia previa en el diseño de combustibles nucleares es obtener placas con un núcleo monolítico, sin necesidad de dispersar un polvo en una matriz de aluminio. Cuando se intentó colaminar en caliente la aleación con un recubrimiento de aluminio [Wiencek et al., RERTR 2000] no fue posible obtener una placa en condiciones aceptables debido a las grandes diferencia en propiedades termomecánicas de las aleaciones de uranio, duras, y aluminio, blandas, utilizadas. Mientras el aluminio se deformaba plásticamente, la aleación central de γ -UMo se partía en dos o más fragmentos (ver **Figura 1.6**). A raíz de estos inconvenientes es que inicialmente se propusieron tres métodos alternativos de conformar placas monolíticas [Clark et al., RRFM 2004; Clark et al., RERTR 2005; Pace et al., RERTR 2003]. Los tres métodos propuestos requieren que primero se lamine una placa de γ -UMo con las dimensiones finales y después se le aplique un recubrimiento de aluminio. Para evitar la rápida oxidación de la placa de la aleación de uranio durante la laminación en caliente se la empaqueta en acero de baja aleación con algún agregado para evitar que se suelden. Una vez laminado el conjunto se separa el núcleo de UMo y se procede al recubrimiento. La primera de las variantes de recubrimiento consistía en una soldadura por difusión entre el núcleo y el revestimiento de aluminio utilizando un aporte de aleación de aluminio y silicio en una composición cercana al eutéctico; la segunda era soldar la placa de aluminio por fricción y la tercera consistía en soldar ambas superficies, del revestimiento y del núcleo, con un prensado isostático en

caliente (HIP). En ninguno de estos métodos se evita el contacto entre la aleación de uranio y el aluminio, corriéndose el riesgo de que se presenten los problemas de nucleación de burbujas de gases de fisión en la zona de interacción de ambas aleaciones. Una propuesta para subsanar este inconveniente fue la de recubrir la placa de γ -UMo con una aleación de circonio, en particular Zry-4 [Moore et al., RERTR 2010], que a su vez evitaba hacer la empaquetadura de acero de baja aleación. Este método de colaminación de UMo con Zry-4 ya se había probado varios años antes con buenos resultados [Pasqualini et al., RERTR 2004].

El Zry-4 es utilizado en la industria nuclear y su aplicación más extendida es en los tubos que alojan las pastillas de dióxido de uranio en los combustibles de los reactores nucleares de potencia. Barras de uranio molibdeno con un revestimiento de Zircaloy-2 ya habían sido fabricadas hace muchos años por extrusión [Snyder, 1956] sin que se hayan presentado inconvenientes en la interfase soldada de ambos materiales [Wilkinson, 1962]. Recientemente se demostró mediante cálculos que existe una baja interacción entre el Zr y las aleaciones de UMo [Garcés et al., 2011].

Las aleaciones de UMo aceptan solamente pequeñas deformaciones. Si se desea colaminar en caliente se requerirán varios pasos de laminación con tratamientos térmicos intermedios de recocido. Por otro lado el Zry-4 acepta deformaciones de 75 % en frío sin necesidad de recocidos intermedios. El inconveniente que se presenta para su colaminación es que el UMo y el Zry-4 poseen coeficientes de dilatación térmica muy diferentes. Esto resultó en que los métodos convencionales de colaminación en caliente no fuesen aplicados exitosamente. En los pasos intermedios, en los cuales el material se enfría, se rompen las soldaduras parciales que se hayan podido producir. El coeficiente de dilatación térmica del Zry-4 ($6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) es menos de la mitad del coeficiente del UMo [Rest et al., 2006; Burkes et al., 2010].

Se pudo desarrollar una técnica novedosa de fabricación por colaminación en caliente evitando estos inconvenientes [Pasqualini, RERTR 2005]. Se laminaron varias miniplacas [Pasqualini et al., RRFM 2006] y dos de ellas fueron irradiadas y realizados los ensayos posteriores (PIE). [Pasqualini, RERTR 2006; Robinson et al., 2007; Pasqualini, RRFM 2008; Perez et al., 2011].

3.1 Combustible monolítico de γ -UMo con revestimiento de Zry-4

Una alternativa para evitar incompatibilidades termomecánicas y de defectos que se presentan bajo irradiación entre un núcleo monolítico de UMo y el revestimiento de aluminio es cambiar este último material. Así como se probó la colaminación de una placa monolítica con un revestimiento de acero inoxidable, se desarrolló la técnica de utilizar un revestimiento de Zry-4 que se detalla a continuación.

3.1.1 Diseño y ensayos preliminares

El Zircaloy-4 tiene una composición base de circonio y aleantes en las siguientes cantidades: entre 1,2 y 1,7 % de estaño, hierro entre 0,12 y 0,18 %, cromo entre 0,05 y 0,15 % y níquel menor que 0,007 %, siendo todos los porcentajes en peso [Whitmarsh, 1962]. De acuerdo al diagrama de fases Zr-Sn (**Figura 3.1**), el Zry-4 estará en la fase alfa a temperaturas por debajo de 865 °C. Esta será la temperatura máxima de trabajo ya que en la fase beta el Zry-4 incorpora oxígeno en forma masiva. Si el núcleo del combustible es de composición U7Mo (7% Mo p/p) la fase gamma estable está por encima de los 600 °C (**Figura 1.3**). En base a estas consideraciones las temperaturas de trabajo para colaminar ambos materiales se eligieron entre estos dos límites, 600 y 865 °C.

Las primeras pruebas que se realizaron fueron las de la colaminación en caliente de placas de Zry-4 entre sí. Se prepararon cupones de Zry-4, limpiándolos con papel abrasivo, y se los soldó lateralmente de a dos y de a tres con electrodo inerte de tungsteno (TIG) y corriente continua. La colaminación de estas dos y tres plaquitas de Zry-4 apiladas y con distintos pasos de reducción cercanos al 20% no presentó problemas mecánicos a distintas temperaturas probadas entre 650 °C y 850 °C. En la **Figura 3.2** se observan estos cupones, algunos de los cuales fueron cortados y pulidos, verificando que la soldadura era total.

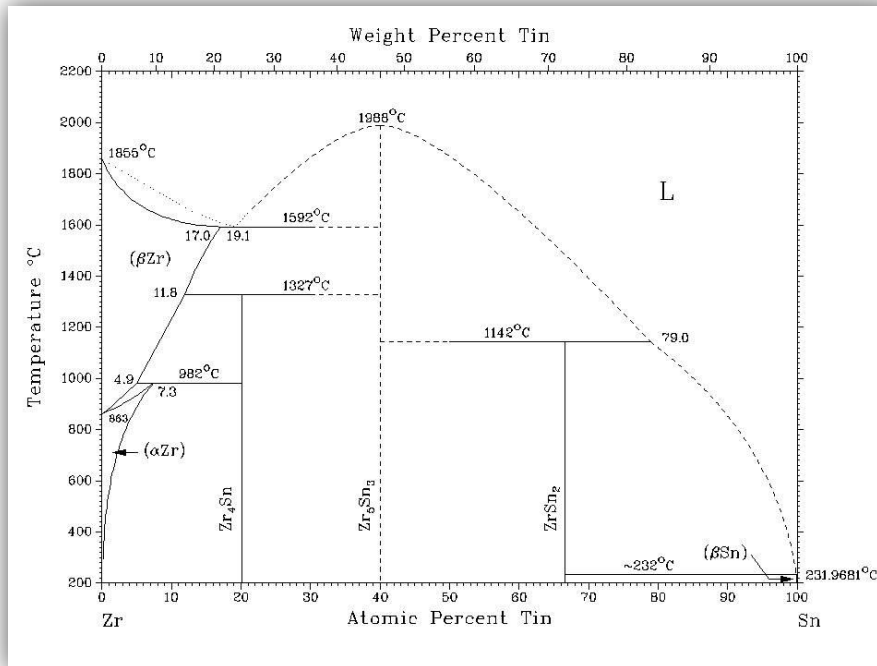


Figura 3.1 Diagrama de fases del circonio estaño, Zr-Sn (ASM).



Figura 3.2 Placas apiladas, soldadas lateralmente y colaminadas de Zry-4.

La siguiente prueba que se realizó fue la interdifusión entre pares de U7Mo y Zry-4 ensayados bajo presión a 800 °C durante varias horas en una atmósfera inerte. Después de la preparación metalográfica se observó que parte de las interfaces

estaban soldadas (**Figura 3.3**) y otras desgarradas (**Figura 3.4**). Las zonas soldadas tenían una pequeña interfase de interacción y las zonas desgarradas se atribuyeron a la rotura debida a la dilatación térmica diferencial entre ambos materiales del par difusional al ser retirada del horno y enfriada la muestra.



Figura 3.3 Interfase soldada entre U7Mo y Zry-4. Metalografía óptica, 1000 x.

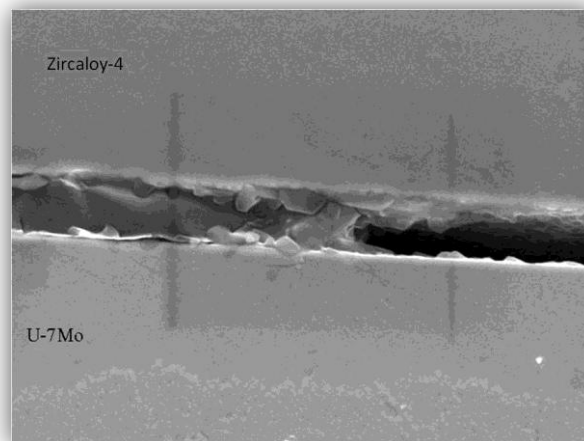


Figura 3.4 Par difusional de U7Mo/Zry-4 fracturado en la interfase. La superficie irregular da indicio de la rotura durante el enfriamiento después de haber sido soldadas parcialmente por difusión. MEB, 5000 x.

Para realizar las pruebas de colaminación en caliente entre UMo y Zry-4 se coló en una lingotera de grafito en forma vertical placas de 3 mm de espesor de aleaciones de U con 7% p/p de Mo utilizando uranio natural y uranio empobrecido en ^{235}U . Las placas recién fundidas tuvieron que ser mecanizadas con arranque de viruta en forma manual (**Figura 3.5**) dado que al intentar trabajarlas con guillotina se partían. Para utilizar la técnica de tapas y marco se prepararon placas de Zry-4 de distintos espesores y se las cortó con chorro de agua y abrasivo a presión en forma automatizada. Los marcos y tapas eran limpiados con papeles abrasivos en vía húmeda. Los cupones de la aleación $\gamma\text{-U7Mo}$ se decapaban y se colocaban en los marcos, se apilaban las tapas y se soldaban los laterales. Previamente se determinaron las corrientes necesarias para la soldadura TIG siendo de aproximadamente 40 amperes.



Figura 3.5 Herramientas manuales para conformar el núcleo de $\gamma\text{-U7Mo}$.

En una laminadora manual se colaminaron en caliente varios de estos apilamientos soldados con el núcleo de $\gamma\text{-U7Mo}$. Se seleccionó trabajar con una aleación con un 7% de Mo p/p (U7Mo) para maximizar el contenido de uranio. Varias

miniplacas de unos pocos centímetros de ancho se laminaron en caliente utilizando uranio natural y empobrecido con la técnica de tapas y marco. Se ensayaron temperaturas de colaminación en el intervalo entre 650 °C y 850 °C. El comportamiento termomecánico en este rango de temperaturas fue muy similar. Se optó por trabajar a la temperatura más baja -650 °C- para minimizar el crecimiento de la capa de óxido dado que la fabricación de miniplacas no fue planeada para ser realizada en una atmósfera inerte. Por otro lado el crecimiento de la interfase a esta temperatura más baja queda minimizado. Se observó que es necesario un buen ajuste entre el núcleo de γ -U7Mo y el marco para evitar la formación de ampollas que se evidenciaron en pruebas de temperatura (**Figura 3.6**).

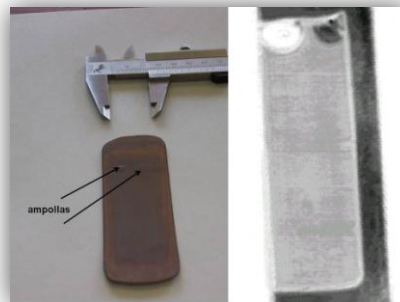


Figura 3.6 Ampollado en una miniplaca observada directamente y por ultra sonido.

También se cortaron y doblaron miniplacas para apreciar la calidad de la soldadura y ver su resistencia al doblado (**Figuras 3.7**).

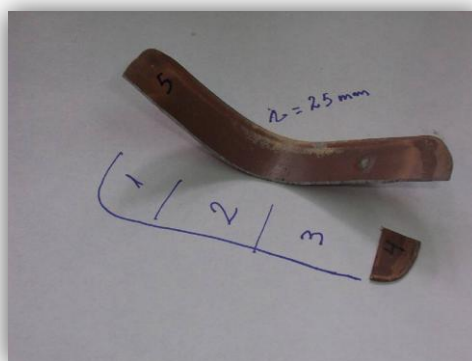


Figura 3.7 Miniplaca de γ -U7Mo/Zry-4 cortada y doblada.

Una regla básica en colaminación es que se pueden soldar dos superficies muy limpias cuando la deformación es mayor al 50 %. Dado que las aleaciones de UMo sólo permiten pequeñas deformaciones, la soldadura total sólo se puede lograr a través de varias pasadas. Después de cada paso de laminación solamente se consiguen soldaduras parciales y al enfriarse la muestra desde la temperatura de trabajo, las tensiones producidas a causa de la contracción diferente de los dos materiales, hace que se separen las zonas de soldadura parciales. Este efecto no se manifestará si las placas no se dejan enfriar entre los pasos de laminación en caliente. El proceso de extracción del horno, la laminación y la colocación de nuevo en el horno se llevó a cabo lo más rápidamente posible, minimizando los contactos con las superficies frías de las tablas de entrada y salida a la laminadora y precalentando los rodillos. Las mediciones de espesores fueron reemplazadas por una medición muy rápida de la longitud de la placa con una regla a partir de la cual se calcula el paso de reducción.

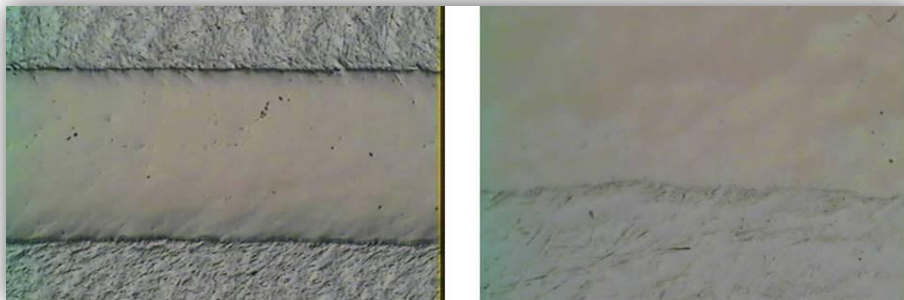


Figura 3.8 Corte metalográfico de la interfase Zry-4/ γ -U7Mo en una miniplaca colaminada a 850 °C en un proceso de una hora de duración. A la izquierda el espesor del núcleo es de 0,5 mm. El espesor de la interacción visible a la derecha es menor a 5 μ m. MEB.

Si la reintroducción en el horno no es lo suficientemente rápida, se escucha una secuencia de ruidos "crics", que indica la rotura de las soldaduras parciales que se habían formado durante la laminación. Después de varios pasos, las superficies de contacto están totalmente soldadas y la diferencia en la contracción de ambos materiales son del orden de 1%. Las tensiones generadas debidas al enfriamiento son

absorbidas por deformación plástica, tal como sucede en experiencias exitosas de extrusión ya mencionadas. Muy diferentes sonidos se escuchan cuando se dejan caer sobre una mesa o se golpea una placa bien soldada o una mal soldada: un sonido apagado tipo “plaf” significa superficies no totalmente soldadas, mientras que un sonido metálico se escucha cuando las superficies están totalmente soldadas. Las soldaduras entre el núcleo monolítico de γ -U7Mo y el revestimiento de Zry-4 fueron observadas con técnicas metalográficas (**Figura 3.8**) y evaluadas con ultrasonido.

3.1.2 Fabricación de las miniplacas MZ25 y MZ50

Dos placas con combustible monolítico γ -U7Mo y revestimiento de Zry-4, que se denominaron MZ25 y MZ50, fueron fabricadas para ser irradiadas en el Advanced Testing Reactor (ATR) en Idaho, Estados Unidos, con la colaboración del Complejo de Materiales y Combustibles del Idaho National Laboratory (INL). La letra M corresponde al núcleo monolítico y la letra Z al revestimiento de Zry-4; los números indican el espesor del núcleo, 0,25 y 0,50 mm, respectivamente. El tamaño de las miniplacas era de 100 x 25 mm y el espesor total de las placas fue de 1 mm. Se utilizó uranio metálico de bajo enriquecimiento (LEU) para las dos miniplacas, aleado con alambre de molibdeno de alta pureza para conformar el núcleo por fundición y Zry-4 de calidad nuclear para el revestimiento.

3.1.2.1 Fundición de γ -U7Mo y preparativos para laminación

La aleación de U7Mo para las miniplacas MZ25 y MZ50 fue preparada de una sola fundición en un horno de inducción de alta frecuencia con inductor de grafito. Se fundieron 500 gramos de la aleación U7Mo con LEU (19,86 % ^{235}U) de la misma manera que se describió en 2.3.1 para obtener la aleación a ser hidrurada. La aleación fundida se coló en una lingotera vertical de grafito para obtener una placa de 2 mm de espesor, 75 mm de ancho y 100 mm de alto. La placa colada de γ -U7Mo presentaba una superficie brillante y una composición de $92,91 \pm 0.09$ % p/p de U y 7.04 ± 0.07 % p/p Mo.

Se utilizó la técnica de tapas y marco para preparar los dos conjuntos a ser colaminados en caliente. Se prepararon lacas de Zry-4 de tres espesores diferentes: 1, 1,5 y 2 mm, por laminación en frío con recocidos intermedios en un horno de vacío, para conformar los dos marcos y los dos pares de tapas. El espesor total de ambos paquetes fue de 4 mm. Las tapas de la miniplaca MZ25 tenían un espesor 1,5 mm y el bastidor de 1 mm; MZ50 tenía tapas de espesor 1 mm y el marco de 2 mm. Las dimensiones finales de las tapas y marcos de Zry-4 se obtuvieron usando una máquina de corte por chorro de agua y abrasivos. En la **Figura 3.9** se muestra de frente las dimensiones finales de los dos marcos antes de armar los dos conjuntos. Las tapas tienen las mismas dimensiones externas que el marco, sin el agujero. El agujero rectangular de los marcos de ambas miniplacas es de $18 \times 20 \text{ mm}^2$ con la dimensión más larga paralela a la dirección de laminación. Las piezas de Zry-4 se limpiaron usando papel abrasivo de carburo de silicio humedecido. El ajuste entre el núcleo de γ -U7Mo y los marcos deben garantizar un buen contacto lateral para evitar la formación de ampollas durante la colaminación.

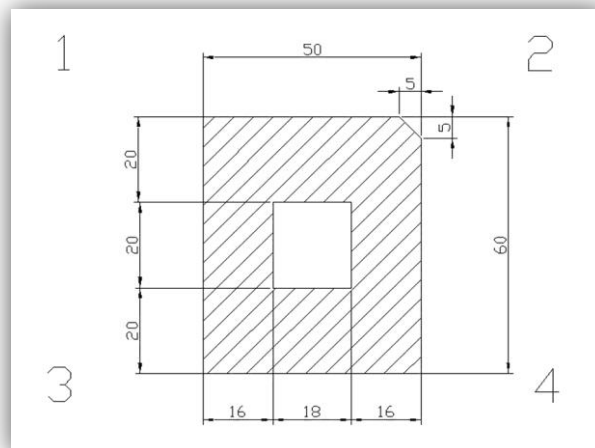


Figura 3.9 Dimensiones laterales en mm de los marcos para armar los paquetes de las miniplacas MZ25 y MZ50

El núcleo de γ -U7Mo para armar el paquete para la miniplaca MZ50 se cortó a mano con una sierra y se suavizaron los laterales con lima manteniendo el espesor de la chapa fundida original de 2 mm sin ningún tratamiento térmico con las herramientas

de la **Figura 3.5**. El espesor de la placa de 2 mm se redujo a 1 mm por laminación en caliente en varias pasadas para obtener el núcleo de la miniplaca MZ25. La placa se calentó en un horno sin control de atmósfera (**Figura 3.10**) realizando decapados intermedios entre pasadas de la laminación en caliente. Estos decapados se realizaron con una mezcla 50/50 % en volumen de ácidos nítrico y acético hasta eliminar el óxido de la superficie. La laminación se realizó en la zona de estabilidad de la fase gamma, o sea, por encima de 650 °C.

Una vez más, la dimensión final de 18 x 20 mm² se cortó con sierra de mano y los laterales suavizados con lima para conseguir un buen ajuste con el marco. Los espesores finales de ambos núcleos γ -U7Mo fueron ligeramente mayores (0,1 mm) que el espesor del marco. Por último, los dos paquetes fueron soldados con TIG a lo largo de toda la periferia aislando completamente el núcleo de γ -U7Mo de la atmósfera externa.

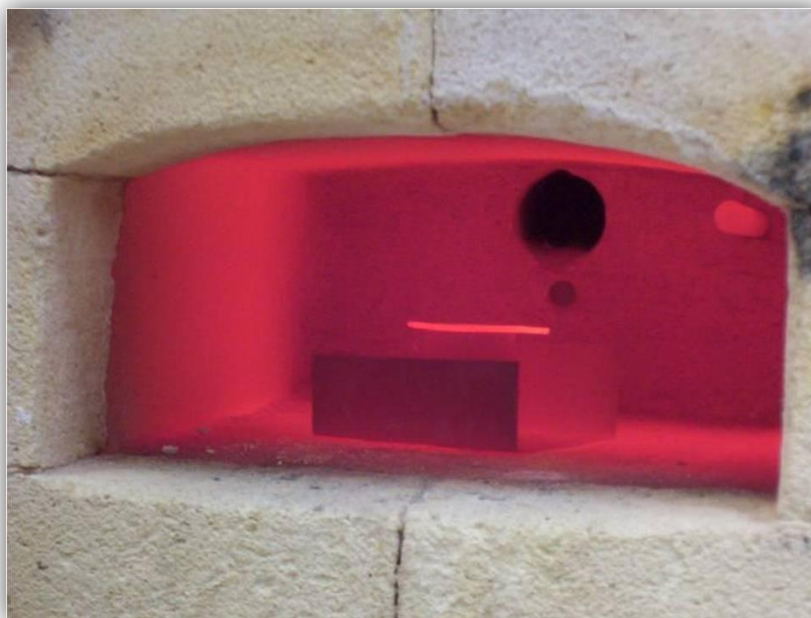


Figura 3.10 Calentamiento de una placa de U7Mo a 700 °C durante pasos intermedios de laminación del núcleo para la miniplaca MZ25. La oxidación superficial exotérmica hace que la temperatura de la placa sea mayor que la del horno

3.1.2.2 Colaminación en caliente

Las miniplacas MZ25 y MZ50 fueron fabricadas por colaminación en caliente de los conjuntos apilados de Zry-4/U7Mo/Zry-4 (**Figura 3.11**). Se utilizó una laminadora Stanat de 15 HP con rodillos de 150 mm de diámetro con guías de entrada para localizar rápida y correctamente la pieza a laminar. La temperatura del horno se fijó en 675 °C y se trabajó en atmósfera de aire. El tiempo de calentamiento en el horno entre pasadas se redujo lo más posible para minimizar el crecimiento de la capa de óxido, pero el tiempo suficiente como para aliviar las tensiones y recrystalizar la estructura de UMo endurecida por deformación. Se realizaron ocho pasadas para alcanzar la reducción deseada con interfaces totalmente soldadas.



Figura 3.11 *Conjunto de marco y tapas soldados lateralmente por TIG de miniplaca monolítica de γ -U7Mo/Zry-4.*

En la **Tabla 3.1** se muestra un esquema representativo de cada etapa de laminación que indica temperaturas de calentamiento y tiempos entre pasadas, la orientación de la entrada del paquete de placas apiladas, longitud medida y el porcentaje de deformación. La muesca a 45° presente en el conjunto consolidado

(Figura 3.9) es la referencia para identificar la posición de la pieza en cada pasada de laminación. Los números de orientación -1, 2, 3 y 4- en la **Tabla 3.1** son las posiciones de la muesca que se ubicarán en la posición de entrada lateral derecha delantera del paquete en esa pasada de laminación. Las temperaturas de calentamiento estaban entre 650 y 675 °C, los tiempos de calentamiento entre pasadas eran de 6/7 minutos, con la excepción del tiempo inicial de 16 minutos, donde el conjunto tuvo que ser calentado desde temperatura ambiente. Las pasadas de reducción estaban entre 15 y 23 %, con excepción de la primera pasada que fue de 8,3 %. La longitud inicial, ancho y espesor de los conjuntos eran de 60 mm, 50 mm y 4 mm, respectivamente. El espesor final, en este caso de la laminación fue de 1,11 mm que corresponde a una reducción total del 72 %. El tiempo total de calentamiento fue de alrededor de 1 hora. Las temperaturas y los tiempos involucrados en todo el proceso también garantizan un crecimiento mínimo del espesor de la interfaz U7Mo/Zry-4. El enfriamiento después del último paso de laminación en caliente es suficientemente rápido a fin de retener la fase metaestable γ -U7Mo de alta temperatura.

Tabla 3.1 Pasos de laminación típicos utilizados para la fabricación de miniplacas monolíticas γ -U7Mo/Zry-4.

Pasada	Temp.	Tiempo	Orient.	Largo	Largo Δ
<i>n</i>	<i>°C</i>	<i>min</i>	-	<i>mm</i>	%
1	670	16	2	65	8.3
2	655	6	3	75	15.4
3	660	6	1	92	22.7
4	675	7	4	111	20.6
5	670	6	2	134	20.7
6	660	7	3	161	20.2
7	650	6	1	189	17.4
8	660	6	4	217	14.8
Σ	662 $\pm$ 13	60	-	-	362

3.1.2.3 Aplanado, desoxidación y cortado

Una vez que el proceso de colaminación en caliente se terminó, las placas se enderezaron a temperatura ambiente en una máquina de rodillos múltiples con varias pasadas muy lubricadas y oblicuas. El proceso de enderezado de las placas de γ -UMo/Zry-4, a pesar de ser más finas que las habituales de aluminio, requiere más potencia debido a la mayor dureza de los materiales.

La eliminación de óxido y el pulido de las miniplacas se realizaron con papeles abrasivos malla #320 y #400 y utilizando agua como refrigerante. Era importante que el enderezado de la miniplaca se hubiera hecho teniendo en cuenta que con la abrasión cualquier falta de planitud se traduce necesariamente en un adelgazamiento localizado del revestimiento del núcleo. La eliminación de la capa de óxido y terminación de la superficie redujo el espesor total de la miniplaca en 0,1 mm. En la **Figura 3.12** se observan distintas miniplacas monolíticas ya laminadas y enderezadas en distintas etapas de fabricación y utilizadas para hacer pruebas de remoción de la capa de óxido y metalografías.

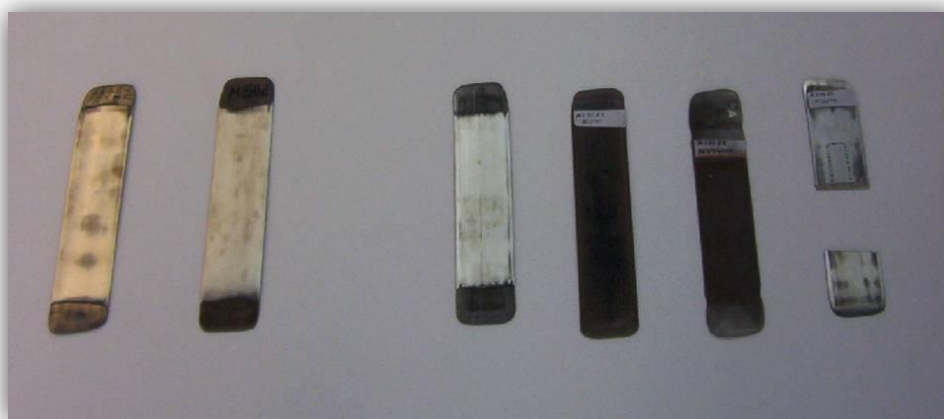


Figura 3.12 Miniplacas monolíticas de γ -UMo/Zry-4 ya laminadas y enderezadas. Las tres de la izquierda ya están pulidas y la derecha se corto para análisis metalográfico.

En la **Figura 3.13** se muestran tres de las miniplacas utilizadas de prueba. Una de ellas se cortó para hacer metalografía, la del medio estaba hecha con uranio enriquecido (MZ50E1) y estaba con una ampolla (blíster), y la de la derecha estaba hecha con uranio empobrecido y un espesor de núcleo de 0,5 mm.



Figura 3.13 Miniplacas de γ -UMo/Zry-4 de prueba

Después de pulir las superficies eliminando la capa gruesa de óxido proveniente del proceso de laminación en caliente alcanzado el espesor final, se controló que la soldadura de todas las superficies de cada miniplaca fuera del 100 % con mediciones de ultrasonido. El equipo de ultrasonido permite fijar la miniplaca en una batea con agua y desplazar el cabezal en forma motorizada en las direcciones X e Y en forma paralela a la superficie plana (**Figura 3.14**).

La detección de fallas de soldadura se realizó sintonizando las señales reflejadas en las distintas interfaces. En la **Figura 3.15** se muestran las señales de ultrasonido provenientes de la segunda interfase y del fondo de las miniplacas mostrando que no hay discontinuidades y por lo tanto concluyendo que la soldadura es total. En una quinta muestra, la de más a la derecha, se observan defectos de falta de continuidad de la soldadura en una de las interfaces.

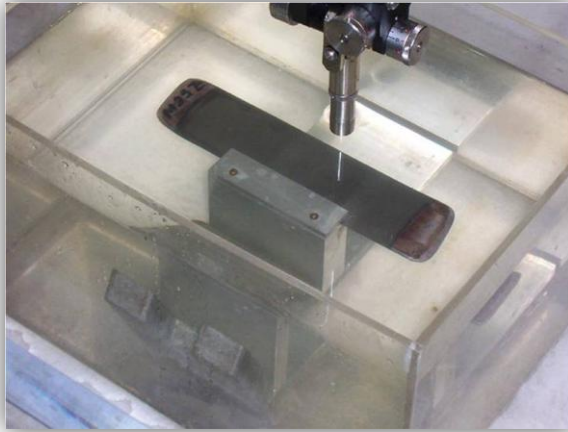


Figura 3.14 *Ensayo por ultrasonido de una miniplaca sumergida en agua para controlar el 100 % de superficies soldada.*

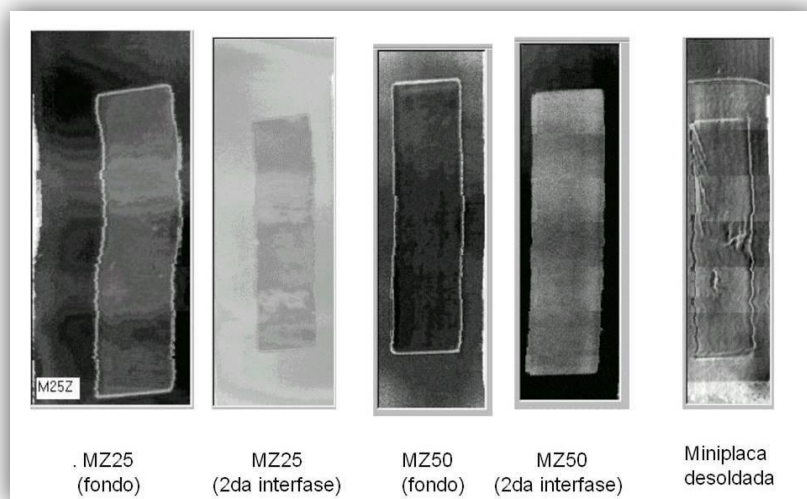


Figura 3.15 *Resultados de ultrasonido de las dos placas en distintas interfaces. La de más a la derecha era una placa de prueba con defectos en la soldadura.*

Las miniplacas fueron también radiografiadas utilizando rayos-X para tomar las dimensiones del núcleo monolítico de γ -UMo y localizar su posición para el proceso posterior del corte por guillotina de los costados, y para comprobar la calidad de la miniplaca. Lo que se controlaba habitualmente era que no hubiera partículas de

tungsteno provenientes de la soldadura por TIG de los laterales, que la densidad del núcleo fuera homogénea para evidenciar que no hay variaciones de espesor o plegamientos con solapamientos durante la laminación en caliente, etc. Si las miniplacas no poseían defectos de fabricación se cortaban con guillotina a las dimensiones finales de 100 mm de largo y 25 mm de ancho. Los remanentes del corte final con guillotina se utilizaron para controlar la calidad de la soldadura realizando pruebas de flexión en forma manual. Los bordes de la miniplaca se suavizaron con papel abrasivo fino en seco. El paso final de fabricación fue la indentación de las miniplacas para su identificación utilizando una punta vibrante.

En la **Figura 3.16** se muestra una de las miniplacas de prueba γ -U7Mo/Zry-4 totalmente terminada con un núcleo de 0,5 mm de espesor de uranio empobrecido.

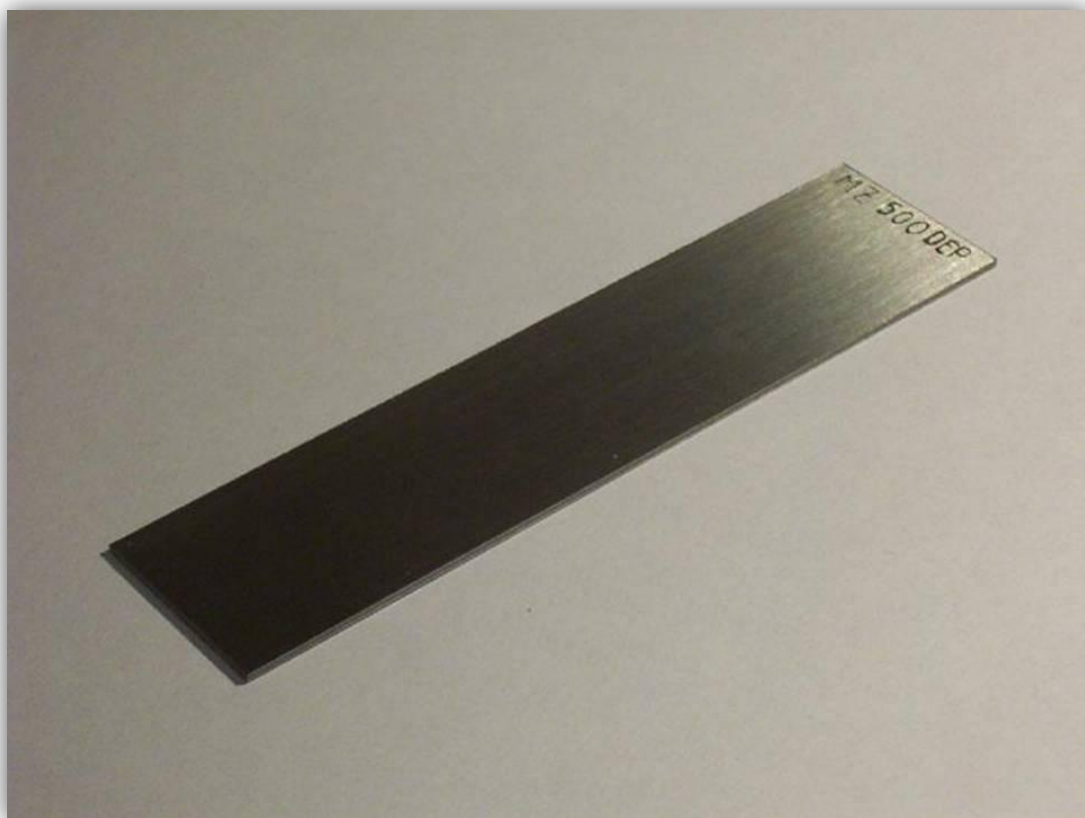


Figura 3.16 Miniplaca terminada de γ -U7Mo/Zry-4. Dimensiones 100 x 25 x 1 mm³.

3.2 Características de las miniplacas

Las características finales de las miniplacas MZ25 y MZ50 se resumen en la **Tabla 3.2** donde se muestra el espesor de las placas, del núcleo y del revestimiento, las dimensiones y densidad del núcleo monolítico de γ -U7Mo y el uranio total con el volumen y densidad de uranio por unidad de superficie. La composición de la aleación UMo del núcleo monolítico medida por métodos químicos era de 92.91 ± 0.09 % de U y 7.04 ± 0.07 % p/p de Mo; el porcentaje de enriquecimiento del U era de 19,86 % de ^{235}U (LEU).

Tabla 3.2 Características de las miniplacas MZ25 y MZ50. El tamaño de las miniplacas era de $100 \times 25 \text{ mm}^2$.

MINIPLACA	Unidades	MZ25	MZ50
Espesor	mm	0.99	1.01
Espesor revestimiento	mm	0.36	0.25
Espesor núcleo	mm	0.26	0.51
Ancho núcleo	mm	18.8	18.6
Largo núcleo	mm	73.0	71.0
Superficie núcleo	cm^2	13,72	13,21
Densidad del núcleo	g/cm^3	17.7	17.3
U total	g	5.9	10.9
Densidad U núcleo	gU_t/cm^3	16.5	16.2
Relación U/superficie	gU_t/cm^2	0.21	0.41

Estas dos miniplacas, conjuntamente con las de material disperso mencionadas en el capítulo anterior, fueron empaquetadas y embaladas en una lata de 20 litros (**Figura 3.17**) y fueron enviadas al Idaho National Laboratory de EEUU.

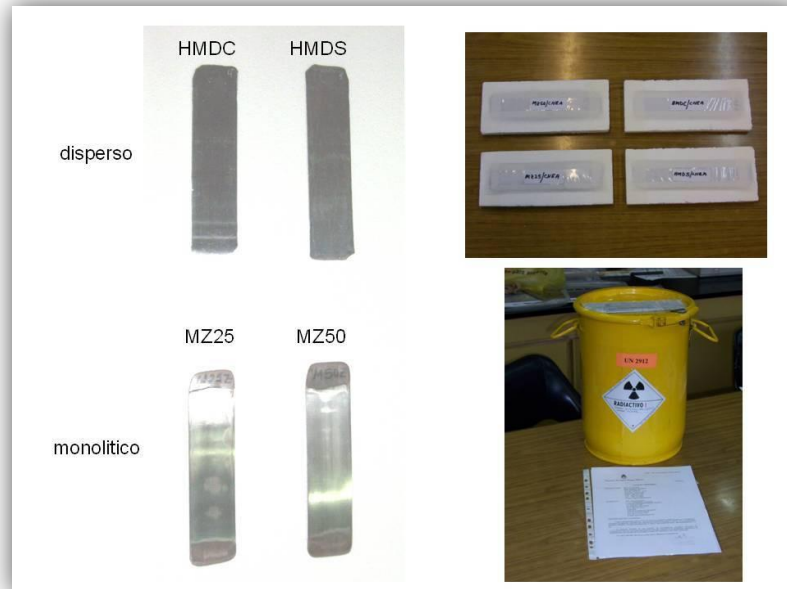


Figura 3.17 Cuatro miniplacas, su empaquetamiento y embalaje final. Fueron enviadas a EEUU, al INL para su irradiación en el ATR.

El envío fue llevado en avión hasta Miami y de allí fue recogido por gestión del INL (Figura 3.18).



Figura 3.18. Trayectoria en avión de las miniplacas desde Ezeiza hasta INL.

3.3 Irradiación de las miniplacas en el ATR

Las cuatro miniplacas fueron cortadas a dimensiones finales en el Complejo de Materiales y Combustibles del INL. Al ser analizadas con barridos de ultrasonido (**Figura 3.19**) se observó que las dos miniplacas con polvo disperso y revestimiento de aluminio presentaban zonas con el material del núcleo expuesto. La de polvo recubierto con silicio, HMDC, presentaba una zona desoldada en uno de los laterales y aquella con silicio en la matriz, HMDS, tenía la zona desoldada en uno de los extremos. Estos defectos impidieron su introducción en el reactor. Las miniplacas monolíticas con γ -U7Mo y revestimiento de Zry-4 no presentaron problemas.

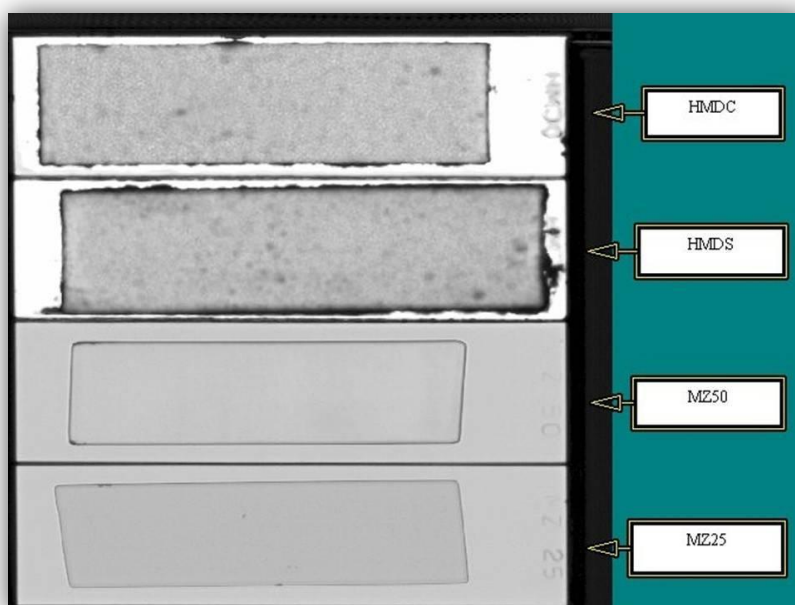


Figura 3.19 Barrido de ultrasonido de las cuatro miniplacas cortadas a dimensiones finales.
Obsérvese en las dos superiores que el núcleo está expuesto al exterior

La irradiación de las miniplacas MZ25 y MZ50 fue realizada en el experimento RERTR-7A en el reactor ATR funcionando a una potencia de 100 MW. Se tuvo que acondicionar la grilla a las dimensiones de estas miniplacas ya que lo habitual eran miniplacas de 1,4 mm de espesor. Estos experimentos utilizan cuatro canales de

irradiación del reactor. En la **Figura 3.20** hay una foto del ATR funcionando y una vista de arriba de una sección del núcleo donde se indican las posiciones de los cuatro canales habitualmente utilizados para la irradiación de miniplacas. El diseño del ATR permite que sus cuatro cuadrantes, donde están ubicados los canales de irradiación utilizados en los lóbulos que conforman los combustibles, sean operados con diferentes potencias. La posición de irradiación de cada miniplaca es por lo tanto cuidadosamente seleccionada para cada experimento para lograr el deseado flujo neutrónico y térmico.

En cada uno de estos canales se pueden ubicar dos cápsulas que tienen una grilla con posiciones para 4 miniplacas. En estos experimentos se pueden ensayar un total de 32 miniplacas. Es importante, para realizar los cálculos finales de dosis recibida, no sólo saber en qué cápsula se encontraba la muestra, sino también su orientación [Wachs et al., RERTR 2005].

En la **Tabla 3.3** se muestra la grilla de irradiación del experimento, donde ya está establecida la posición de las dos miniplacas enviadas, B8 y C4. No todas las posiciones de miniplaca fueron utilizadas. Obsérvese la diversidad de ensayos realizados evidenciados por la identificación de cada miniplaca.

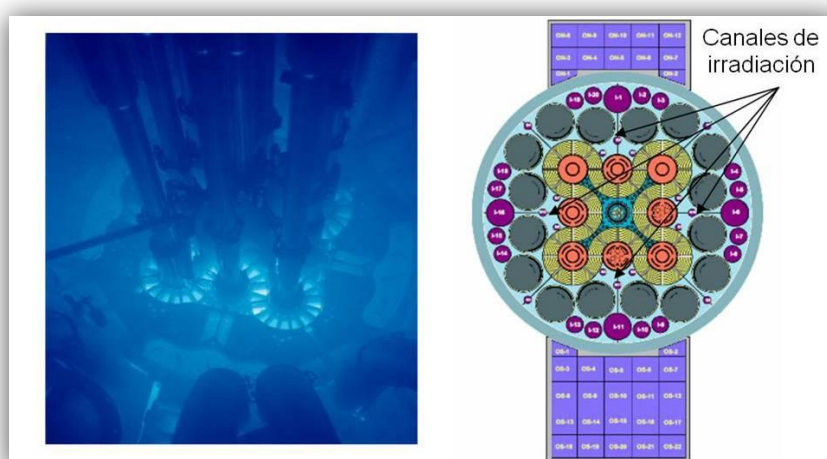


Figura 3.20 Reactor ATR en funcionamiento y posición de los canales de irradiación de miniplacas

Tabla 3.3. Grilla experimental de las posiciones de irradiación de miniplacas en el ensayo RERTR-7A. En B8 y C4 están las miniplacas MZ25 y MZ50 enviadas [Clark, 2005]. Están indicadas como U-10Mo Roll cuando debiera decir U-7Mo Roll.

RERTR-7A Experiment Matrix				
Capsule	Column 1	Column 2	Column 3	Column 4
A-Top	A1	A2	A3	A4
	BLANK	BLANK	BLANK	BLANK
A-Bottom	A5	A6	A7	A8
	R3R040	V5R040	R5R030	H1F020
	U-7Mo Roll	U-7Mo Roll	U-10Mo Roll	U-12Mo FSW
	Al 4043 Matrix	Al-0.5Si Matrix	Al-0.5 Si Matrix	0.010" Foil
B-Top	B1	B2	B3	B4
	R1R040	R2R040	R0R010	H1T010
	U-7Mo Roll	U-7Mo Roll	U-7Mo Roll	U-12Mo TLPB
	Al 6061 Matrix	Al-2Si Matrix	Pure Al Matrix	0.010" Foil
B-Bottom	B5	B6	B7	B8
	L1F01L	V5R050	L1F140	MZ 25
	U-10Mo FSW	U-7Mo Roll	U-10Mo FSW	U-10Mo Roll
	Holed Foil	Al-0.5Si Matrix	0.010" Foil	Zr Clad CNEA
C-Top	C1	C2	C3	C4
	H1F030	L1T020	L1F110	MZ 50
	U-12Mo FSW	U-10Mo TLPB	U-10Mo FSW	U-10Mo Roll
	0.010" Foil	0.010" Foil	0.010" Foil	Zr Clad CNEA
C-Bottom	C5	C6	C7	C8
	L1F120	H1T020	R3R050	R5R040
	U-10Mo FSW	U-12Mo TLPB	U-7Mo Roll	U-10Mo Roll
	0.010" Foil	0.010" Foil	Al 4043 Matrix	Al-0.5 Si Matrix
D-Top	D1	D2	D3	D4
	R1R050		R0R020	
	U-7Mo Roll	BLANK	U-7Mo Roll	BLANK
	Al 6061 Matrix		Pure Al Matrix	
D-Bottom	D5	D6	D7	D8
	BLANK	L1F160	L2F040	R2R050
		U-10Mo FSW	U-10Mo TLPB	U-7Mo Roll
		0.010" Foil	0.020" Foil	Al-2Si Matrix

La irradiación del ensayo RERTR-7A se llevó a cabo durante un total de 90 días efectivos en dos ciclos de 51 y 39 días. El grado de quemado en la miniplaca MZ25 fue entre el 28,5 y el 53,3% y en la miniplaca MZ50 entre el 25,2 y 48,3 % [Robinson et al., 2007]. Esta diferencia de quemado es debida a la posición más central, en altura, de la primera y también por apantallamiento neutrónicos. El promedio de quemado total de las miniplacas MZ25 y MZ50 fue de 37,5% y 33,1%, respectivamente. Las condiciones térmicas al principio de la irradiación están descriptas en la tabla 3.4 [Wachs et al., RERTR 2006].

Tabla 3.4 Condiciones térmicas al principio de la irradiación (BOL) para las miniplacas MZ25 y MZ50 en el experimento RERTR-7A

Miniplaca	MZ25	MZ50
Posición de la miniplaca	B-8	C-4
Flujo de calor [W/cm ²]	127	209
Potencia en la miniplaca [W]	4.595	7.539
Temperatura del refrigerante [°C]	61	64
Temperatura superficial [°C]	79	93
Temperatura superficie del revestimiento [°C]	82	98
Temperatura núcleo/revestimiento [°C]	86	104
Temperatura en el centro del núcleo [°C]	90	133

Los parámetros de funcionamiento, el flujo de calor máximo en la superficie, la densidad de potencia generada en el comienzo y el final de la irradiación, el total de quemado de ²³⁵U [Chang et al., 2004] y las temperaturas máximas y mínimas de la superficie del revestimiento [Pérez et al., 2011] de las placas MZ25 y MZ50 se muestran en la Tabla 3.5 [Robinson et al. 2007].

Parámetros tales como la densidad de fisiones, grado de quemado, temperaturas internas y externas, flujos de calor e hinchado total, también fueron calculados con programas alternativos arrojando resultados consistentes [Denis et al., RRFM 2007].

Tabla 3.5 Parámetros operacionales en el experimento RERTR-7A de irradiación de las miniplacas MZ25 and MZ50

Miniplaca		MZ25	MZ50
Flujo máximo de calor [W/cm ²]		135	217
Densidad de potencia [W/cm ³]	al principio (BOL)	10.800	8.500
	al final (EOL)	8.300	6.900
Quemado de ²³⁵ U [%]		37,5	33,1
Densidad de fisiones [10 ²¹ f/cm ³]		2,7	2,3
Flujo neutrónico promedio [10 ¹³ n.cm ⁻² .s ⁻¹]		0,9	1,5
Temperatura del revestimiento [°C]	máximo	83	97
	mínimo	80	57

3.4 Examinación después de la irradiación (PIE)

La examinación de las miniplacas después de la irradiación (Post Irradiation Examination, PIE) se llevó a cabo en la celda caliente (Hot Fuel Examination Facility) - **Figura 3.21**- del Complejo de Materiales y Combustibles (Material and Fuel Complex) del Laboratorio Nacional de Idaho (INL) [Robinson et al., 2007; Pasqualini, AATN 2007; Pérez et al., 2011].

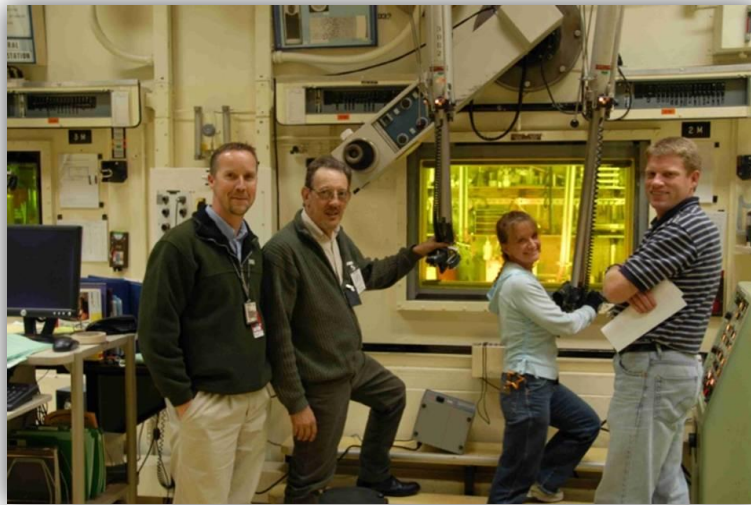


Figura 3.21 En la celda caliente en INL. De izquierda a derecha: Ross Finlay (ANSTO), Enrique Pasqualini (CNEA), Julie Jacobs (INL) y Curtis Clark (INL).



Figura 3.22 Movimiento de miniplacas en la celda caliente. La de la derecha es la MZ25.

En la **Figura 3.22** se observa a través del vidrio blindado de la celda caliente una de las miniplacas a ser procesadas después de haber sido irradiada y dejado decaer más de seis meses para bajar el nivel de actividad remanente.

Las placas, de a una, fueron posicionadas para tomar medidas de espesor (**Figura 3.23**).

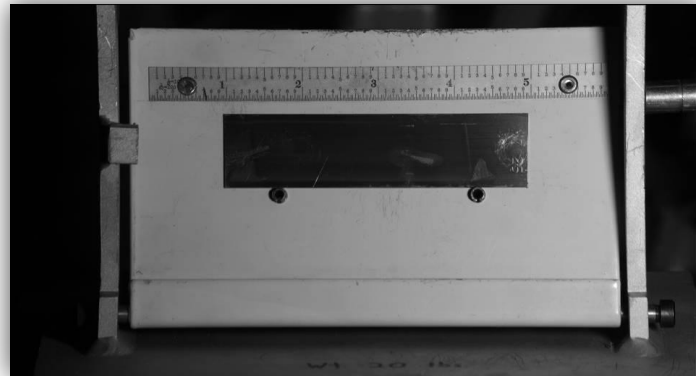


Figura 3.23 Posicionamiento de la placa MZ25 en la celda caliente para ser medida.

En la **Figura 3.24** se muestran las posiciones de medición que se realizaron antes y después de la irradiación de espesores totales y de la capa de óxido. Las posiciones 1 y 6 están por fuera del núcleo de la miniplaca.

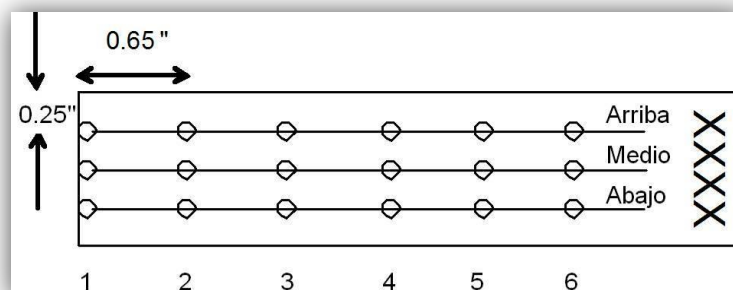


Figura 3.24 Posiciones donde se midieron los espesores de las miniplacas y de la capa de óxido

En la **Figura 3.25** se grafican los espesores de la miniplaca MZ25 antes y después de la irradiación. Se observa el hinchado de las placas en las zonas del núcleo. El hinchado es uno de los factores determinantes en el grado de quemado admisible en una miniplaca, ya que se va obstruyendo la sección por donde circula el agua de refrigeración.

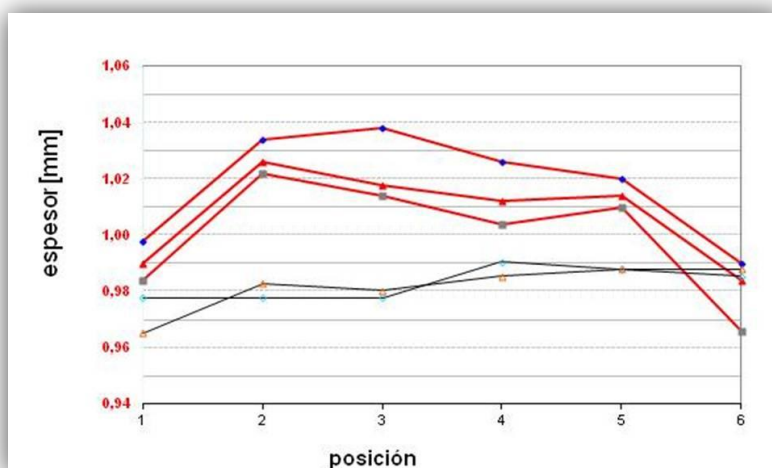


Figura 3.25 Curvas de espesores medidos antes (negras) y después (rojas) de la irradiación de la placa MZ25

El hinchado promedio para la miniplaca MZ25 fue del 3,6 % y para la MZ50 fue ligeramente superior al 4 %. El hinchado es coherente con otras miniplacas monolíticas de UMo con revestimiento de aluminio irradiadas en los experimentos anteriores RERTR-6 [Finlay et al., RERTR 2006] y RERTR-7 a un nivel similar de quemado. El hinchado promedio del núcleo de la miniplaca MZ25 fue de un 15%, mayor que el 12% de la miniplaca MZ50, de acuerdo a la mayor densidad de fisiones de la primera.

El espesor de la capa de óxido se midió utilizando una sonda de corrientes parásitas (HELMUT FISCHER modelo Delta Ámbito MP30) modificada para su uso en celda caliente. La calibración del cero de las mediciones del espesor de la capa de óxido se realizó utilizando los recortes laterales de las miniplacas. El promedio de las

mediciones del espesor de la capa de óxido de las miniplacas MZ25 y MZ50 después de la irradiación fueron 2,6 y 3,2 +/- 0,5 micrones respectivamente.

Después de las mediciones del espesor y de la capa de óxido las miniplacas fueron cortadas transversalmente y pulidas para su observación (**Figura 3.26**).



Figura 3.26 Cortado de la miniplaca MZ25 en la celda caliente.

La **Figura 3.27** muestra un montaje de imágenes metalográficas que fueron tomadas de una sección transversal de la miniplaca MZ25. La flecha indica la dirección en la cual se encuentra el centro del núcleo del reactor ATR. En el extremo más cercano al núcleo recibió un flujo de neutrones más alto logrando un quemado de 53,3% del ^{235}U inicial. El gradiente de quemado a través del ancho de la miniplaca es de 1,85.

En las **Figuras 3.28 y 3.29** se muestran la interfaz entre el núcleo de UMo y el revestimiento de Zry-4 de la miniplaca MZ25. La apariencia es de una interfaz adherente indicando el crecimiento que se produjo durante el proceso de laminación en caliente y la irradiación posterior. No hay evidencia de burbujas de gases de fisión en la zona de interacción. El aumento de espesor o hinchado evidenciado por la medición de espesores de las miniplacas se puede considerar bajo y uniforme.

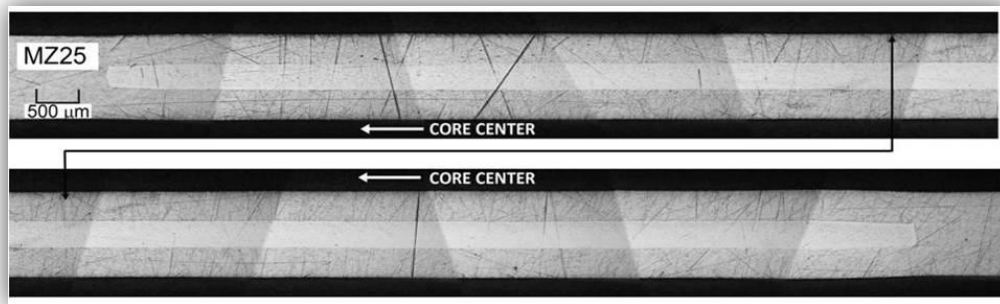


Figura 3.27 Montaje de metalográficas del corte transversal y pulido de la miniplaca MZ25. La flecha apunta a la dirección del centro del núcleo del reactor.

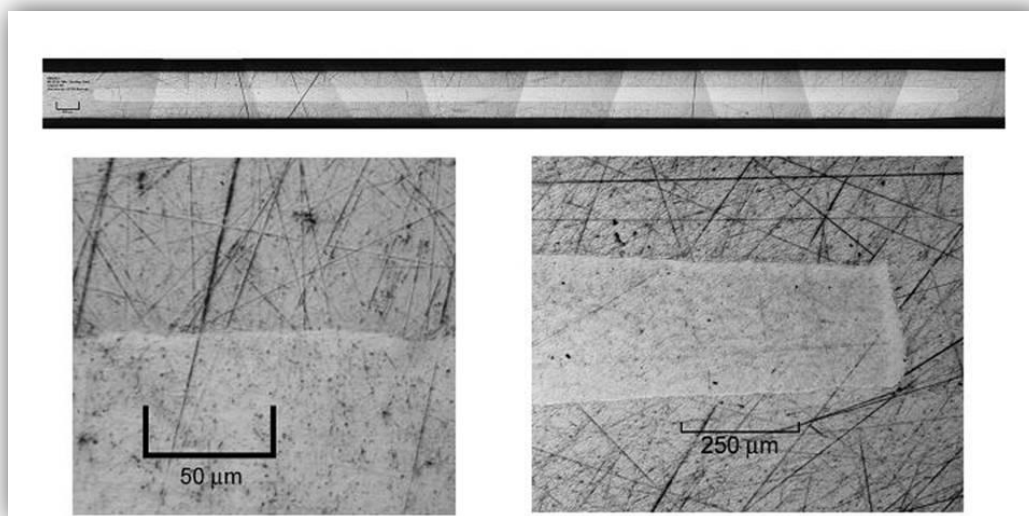


Figura 3.28 Corte metalográfico a lo ancho de la miniplaca MZ25 de γ -UMo/Zr-4 después de la irradiación.

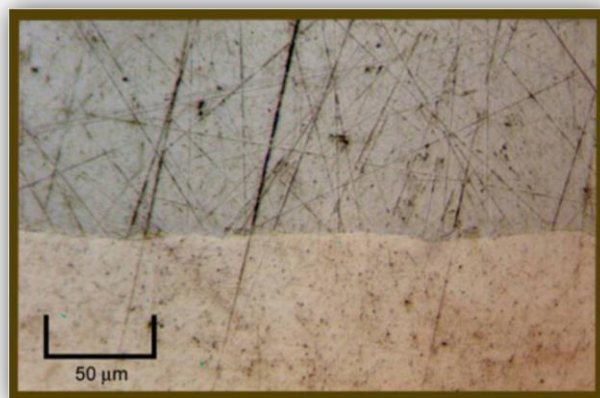


Figura 3.29 Metalografía de un corte de la miniplaca MZ25 donde se muestra la zona de interacción entre el núcleo monolítico de UMo (abajo) y el revestimiento de Zry-4 (arriba).

La **Figura 3.30** muestra un montaje de gran aumento de la imagen óptica de la interfaz del núcleo con el revestimiento de la miniplaca MZ50. Este es el extremo final del ancho, o el borde de la miniplaca que da a la línea central del núcleo del ATR; esta parte de la miniplaca está sometida a la tasa de densidad de fisiones más alta y por lo tanto a la temperatura más alta llegando a un 48,3% de quemado final. La zona de interacción extremadamente delgada entre el combustible de γ -U7Mo y el revestimiento de Zry-4 casi no se ve. El hinchado de la miniplaca era uniforme y la soldadura entre ambos materiales está intacta. No hubo burbujas de gas de fisión visibles en el combustible. Los informes posteriores a la irradiación afirman que en las dos miniplacas la soldadura parece ser excelente y las miniplacas eran planas y uniformes.

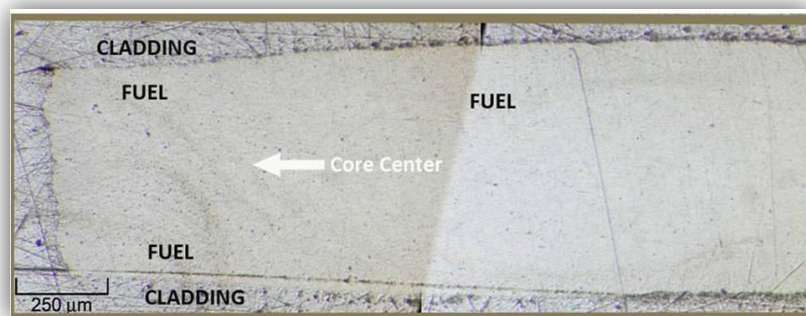


Figura 3.30 Corte transversal de la miniplaca MZ50 donde se visualiza el extremo del núcleo.
Las flechas indican la dirección hacia el centro del núcleo del reactor.

3. 5 Cálculos neutrónicos

El aspecto relevante de las aleaciones de UMo para ser utilizadas como combustible nuclear es su alta densidad. Sin embargo, a raíz del desarrollo de placas combustibles monolíticas con revestimientos que no sean de aluminio, se abren otras perspectivas que influyen en el diseño de los combustibles para un reactor nuclear [Pasqualini, RERTR 2006]. La referencia es a la disminución del espesor del revestimiento al ser este de una aleación de circonio o bien de acero inoxidable. Estos

materiales presentan mayor resistencia mecánica que el aluminio y por lo tanto, permiten que el espesor del revestimiento pueda llegar a valores menores. Cuando un revestimiento de aluminio en un combustible tipo placa es habitualmente de 0,35 a 0,4 mm, el revestimiento de Zry-4 en la miniplaca MZ50 era de 0,25 mm. Podría esperarse que estos revestimientos pudiesen llegar a valores aún menores, de 0,1 a 0,15 mm, de espesor ya que de por sí el núcleo monolítico de UMo tiene propiedades mecánicas también robustas. El espesor del recubrimiento estaría limitado solamente por la necesidad de retener los productos de fisión, o sea unas pocas decenas de micrones. Es por lo tanto de interés ver de qué manera se optimizan el diseño si es agregando más material combustible o mayor cantidad de moderador; o por decirlo de otra manera, cual sería en un combustible monolítico con revestimiento de bajo espesor, la relación óptima de ^{235}U /moderador. El conocimiento de estas variables permite el acercamiento a uno de los objetivos centrales de la calificación de los combustibles de muy alta densidad, como ser la reconversión de los reactores nucleares que funcionan con uranio de muy alto enriquecimiento, HEU. Hay que tener en cuenta que en el combustible monolítico de γ -U7Mo se llega a densidades de uranio total de 16,5 gU_t/cm³ [Boning, RRFM 2002].

Se puede decir que para llegar a criticidad en un reactor nuclear habrá una relación óptima en la relación de moderación para diferentes enriquecimientos. Se puede realizar un cálculo simple de k infinito (k_{∞}) para el caso de reactores homogéneos con agua liviana como moderador para diferentes enriquecimientos. La relación de moderación puede expresarse como el cociente entre los átomos de hidrógeno y los átomos de ^{235}U ($N_{\text{H}}/N_{\text{U}}$). Esta dependencia se muestra en la **Figura 3.31**, donde los cálculos se realizaron para los casos de enriquecimientos de uranio de 93 %, 28 % y 20 %. El 93% de enriquecimiento se calculó para un combustible de U_3Si_2 y los enriquecimientos menores corresponden a los combustibles de U-7Mo calculados con el código HUEMUL [Calabrese et al., 1991; Grant, 2012].

En la **Figura 3.31** se observa que a medida que disminuye el enriquecimiento, el máximo valor de k_{∞} corresponde a valores más altos de moderación. La explicación directa de este efecto es la absorción resonante de los neutrones en las energías

intermedias debido a la mayor abundancia de ^{238}U cuando el enriquecimiento disminuye. En la curva de enriquecimiento del 93 % se indica explícitamente el valor correspondiente a la relación de moderación del reactor de Múnich FRM-II que es 34 [FRM II]. La relación es tal que el reactor está sub-moderado y tiene un coeficiente de temperatura negativo. Los puntos obtenidos por los cálculos de Glaser [Englert et al., RRFM 2006], se identifican también en la **Figura 3.31** para los casos correspondientes al 28 % de uranio enriquecido.

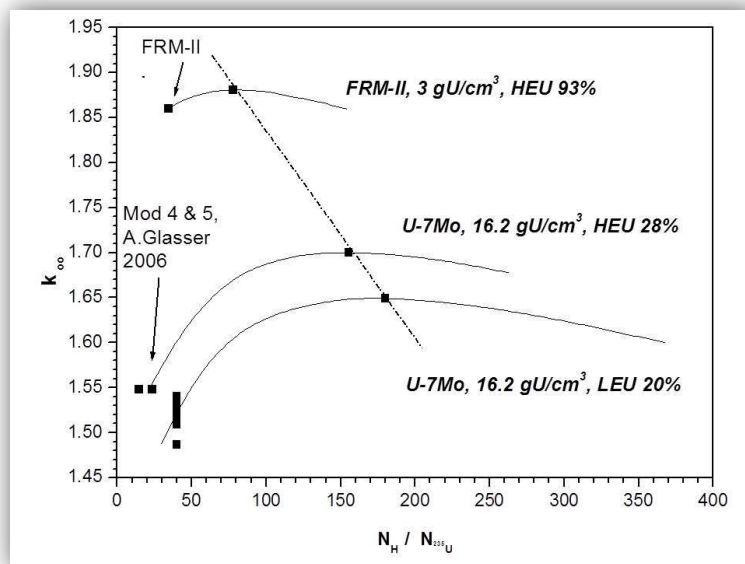


Figura 3.31 Dependencia de k_{∞} con la relación de moderación para distintos enriquecimientos y densidades de uranio.

Los puntos alineados en la **Figura 3.31**, que corresponden a una relación de moderación de 40, se expanden en la **Figura 3.32** para una periodicidad de placas planas paralelas y canal de agua similar al del combustible del reactor FRM-II, que tiene 113 placas curvas [Glaser, 2002]. Se muestra la dependencia con el espesor del núcleo de UMo monolítico para un espesor de revestimiento de Zry-4 fijo de 0,15 mm; la dimensión del canal de agua varía entre 1 y 5 mm. Obviamente, el número de placas debe cambiar y se indican en números en la curva de la **Figura 3.32**.

Surge de la **Figura 3.32** que son necesarias relaciones de moderación más altas en el diseño de combustibles de bajo enriquecimiento para compensar la baja en el k_{∞} . A partir de la **Figura 3.32** se observa que los efectos de apantallamiento no son evidentes en rangos donde normalmente se usan las periodicidades de diseño habituales entre espesores de placa y agua.

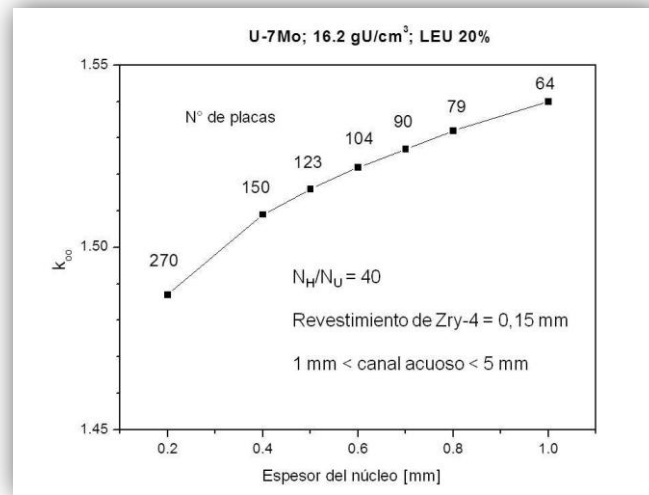


Figura 3.32 Dependencia de k_{∞} con el espesor del núcleo monolítico de γ -U7Mo para una relación de moderación N_H/N_U de 40.

La reducción del espesor del revestimiento es una variable importante que puede ser considerada en la conversión de los combustibles de alto enriquecimiento a bajo enriquecimiento liberando espacio para aumentar la moderación. Se pueden extrapolar estos cálculos de k infinito a un k equivalente, demostrando que con un espesor de revestimiento de 0,15 mm se optimiza una mejor relación moderador/combustible. La relación entre el espesor total del revestimiento y el espesor del núcleo, que suele ser superior a 1 ($\sim 1,27$) para los combustibles tipo placa, puede reducirse a valores inferiores a 1 ($\sim 0,5$), aumentando la moderación de neutrones. Tecnológicamente, los espesores de revestimiento sólo pueden reducirse al utilizarse aleaciones de acero inoxidable o de circonio en el caso de combustibles monolíticos, por ser de mayor dureza que el aluminio.

Capítulo 4. Equipamiento, licenciamientos, discusión y conclusiones

Varias de las tareas realizadas fueron posibles con la utilización de equipamiento especialmente preparado para afrontar desafíos técnicos. Algunos de ellos fueron de elaboración trivial y otros permitieron el desarrollo de técnicas novedosas. Es por lo tanto importante mencionarlos dado que pueden tener utilidad para otros trabajos. También se puntualizan cálculos particulares relacionados con el equipamiento utilizado incluyendo una serie de comentarios a los fines de ilustrar la resolución de inconvenientes que se tuvieron que afrontar y que hacen a entender con mayor detalle las tareas realizadas.

Se describen también aspectos de licenciamiento encarados debido a la utilización de material bajo salvaguardias y condiciones de trabajo con el uranio y con hidrógeno.

Se discute el tema de la hidruración de aleaciones de γ -UMo desde el punto de vista de la existencia de trampas de hidrógeno y de barreras energéticas. Se mencionan aspectos que surgieron durante el recubrimiento de partículas de UMo. En el caso de los combustibles de γ -UMo monolítico con revestimientos de Zry-4 y AISI 304 se puntualizan las dificultades presentes en su desarrollo. Por último se hace mención a las conclusiones finales de este trabajo.

4.1 Equipamiento

El equipamiento al que se quiere hacer referencia es al que fue desarrollado y fabricado especialmente para resolver problemas de la realización de tratamientos térmicos de polvos para evitar su aglomeración y sinterizado, la realización de moliendas para obtener polvos con bajo porcentaje de finos, la producción in situ de silano para recubrir las partículas de UMo con silicio con métodos de deposición química en fase gaseosa, la terminación superficial del revestimiento de placas

combustibles monolíticas de Zry-4, etc. También se mencionan equipos que se comenzaron a realizar y que no se finalizaron, fundamentalmente por falta de fondos.

4.1.1 Partículas en movimiento.

Las primeras pruebas que se realizaron de hidruración masiva de la fase γ -U7Mo y de deshidruración del hidruro, γ -U7MoH_{3-x}, se hicieron en un equipo que consistía en un tubo de cuarzo de 6 cm de diámetro y 2,5 l de volumen, horno eléctrico corredizo, bomba mecánica y difusora para hacer vacío, y válvula de aguja para la introducción de gases, hidrógeno o argón (**Figura 4.1**). El volumen total del sistema considerando los volúmenes fuera de la zona de calentamiento era de 6,8 l. Las muestras a hidrurar eran barras fundidas de UMo -coladas en un molde de grafito- de media pulgada de diámetro y algunos centímetros de largo que eran colocadas en una navicilla de cuarzo con tapa elaborada a tales fines. Las barras comenzaban a hidrurarse por el extremo donde estaba el rechupe de colada donde quedaban retenidas tensiones residuales; no se hidruraban si se habían recocido previamente. La deshidruración del polvo, después de la molienda a un tamaño del orden de los 100 μ m comenzaba alrededor de 400 °C y en forma abrupta, dejando cráteres en el lecho del polvo y arrastrando partículas. Este efecto se controlaba regulando la presión de hidrógeno y la temperatura para reducir la velocidad de deshidruración. Para evitar el arrastre de partículas a las bombas de vacío, se colocó en el circuito de salida del tubo de cuarzo, un filtro de polvo de bronce sinterizado. De todas formas, cuando se terminó la campaña de utilización de este equipamiento, las bombas mecánica y difusora, tuvieron que ser descontaminadas.

Con una termobalanza con análisis térmico diferencial se detectó que para obtener muestras con una cantidad de hidrógeno menor a 50 ppm había que calentar el polvo de hidruro de UMo durante por lo menos 2 horas a 700 °C. Durante las mediciones se notaba un incremento de peso al comienzo de la deshidruración debido al empuje del hidrógeno saliendo hacia arriba de la cápsula de platino donde se alojaba el polvo.

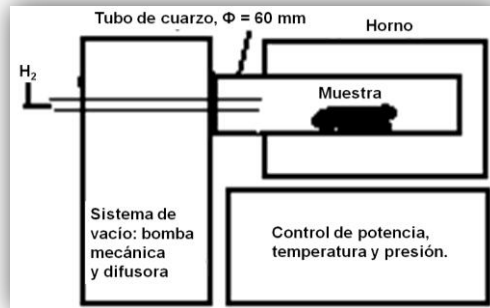


Figura 4.1 Esquema del primer equipo utilizado para la hidruración masiva y deshidruración de la aleación de UMo.

Un segundo equipo se armó con un horno eléctrico de valija (**Figura 4.2**) de 2675 W de potencia instalado verticalmente y con un tubo de acero inoxidable de 50 mm de diámetro de AISI 310 cerrado en un extremo por un casquete soldado y en el extremo abierto se lo conectaba con brida y abrazadera de vacío de 50 mm de diámetro.



Figura 4.2 Horno eléctrico, equipo de vacío, refrigeración y control de gases utilizado para hidrurar y deshidrurar masivamente aleaciones de UMo.

La conexión al tubo vertical de acero inoxidable poseía refrigeración por serpentina con agua y la entrada de gases se regulaba con válvulas de membrana y se medía el flujo con un caudalímetro. Poseía sistema de vacío con bomba mecánica y difusora. La válvula de membrana resultó ser más adecuada para mantener la presión constante durante la hidruración que un sistema electrónico con control de caudal probado previamente.

Las altas temperaturas necesarias para deshidrurar el polvo de UMo y los tiempos prolongados de permanencia tenían como resultado que el polvo se sinterizase parcialmente. Este efecto es evitable vibrando el polvo. Los sistemas vibrantes normalmente consisten en una plataforma montada sobre resortes y accionada con masas excéntricas movidas con motores eléctricos. Dado que no era posible hacer vibrar el horno por la fragilidad de los materiales refractarios utilizados, se ideó un sistema en el cual sólo vibrase la cámara con el material a deshidrurar. El sistema consistió en tener la cámara sujeta desde arriba a un fuerte electroimán que al ser accionado golpeaba una masa contra un tope generando la elevación del polvo. La efectividad de este sistema fue puesta a punto utilizando polvos de carburo de tungsteno (**Figura 4.3**) y probando distintas frecuencias de golpeteo.



Figura 4.3 El polvo de WC quieto (izquierda) es fuertemente agitado (derecha) con un rápido movimiento ascendente impartido por un electroimán en frascos de 0,5 l de volumen.



Figura 4.4 Cámara de AISI 310 para hidrurar trozos de UMo y, deshidrurar y recubrir polvos, afuera (izquierda) y posicionada (derecha) en el horno eléctrico.

Se construyó una cámara con acero inoxidable AISI 310 con forma de botella de 1,6 litros de volumen para favorecer el movimiento del polvo y poder procesar de una sola vez aproximadamente un kilo de material. En la **Figura 4.4** a la izquierda se ve esta cámara lista para ser utilizada y a la derecha ya posicionada en el horno valija. La cámara se utilizó para hidrurar trozos de γ -UMo, deshidrurar polvos de hidruro de γ -UMo y recubrir polvos de ésta y otras aleaciones por métodos de CVD, inmersión o difusión en fase sólida.

En los recubrimientos de partículas con aluminio fundido la cámara de acero inoxidable se picaba en el interior debido a reacciones exotérmicas del tipo aluminio térmicas con el óxido superficial llamadas comúnmente reacción termita. En la **Figura 4.4**, en la foto de la izquierda, se ve un tubo de zircaloy que se usaba como “getter” para cuando se realizaban recubrimientos a altas temperaturas y se requería minimizar la presencia de oxígeno.

En la **Figura 4.5** se ve el montaje definitivo del sistema vibrante con un potente electroimán “tragante” y sus controles abajo a la derecha. El electroimán era controlado por un sistema de estado sólido que accionaba un relé de potencia. Los contactos del relé estaban protegidos de la erosión de las chispas que se producían con un circuito capacitivo. El sistema de potencia del horno no se muestra y está

ubicado debajo de éste. En la foto de la izquierda puede verse el electroimán tragante sujeto de una estructura de tubo cuadrado de 100 mm de lado en forma de “L” invertida. El electroimán “chupa” la cabeza cilíndrica saliente que impacta con fuerza y sacude la cámara que está montada a través de varillas roscadas con resortes. En la parte superior de todo el sistema, entre dos placas triangulares, hay un pequeño frasco con partículas de WC que, con su movimiento solidario durante el golpeteo, indica si el sistema está funcionando o no. La frecuencia de chupada del electroimán puede ser aumentada hasta 10 Hz. Normalmente se utilizaban frecuencias menores a 1 Hz, o sea menos de un golpe por segundo. En la doble “T” de abajo a la izquierda se puede ver la conexión hacia las bombas de vacío y las válvulas de inyección de gases y regulación de la presión, y el tubo que conecta a la cámara que está refrigerado con agua que circula por la serpentina. Entre la “T” y el flexible está el filtro sinterizado para evitar el pasaje de partículas al exterior de la cámara. En la boca superior de la “T” va conectada una termocupla envainada, que puede verse en la fotografía de la misma **Figura 4.5** a la derecha, que mide la temperatura casi tocando el fondo de la cámara, donde está el material a ser tratado térmicamente. La boca de la derecha de la “T” es utilizada para la introducción de gases para el recubrimiento de partículas, tal como se ve en la misma fotografía. Al sistema hubo que conectarle un ventilador, tipo extractor de aire de baño, para refrigerar el electroimán. El sistema de golpeteo estaba lubricado con grasa grafitada. También se ve en la **Figura 4.5** a la derecha otro ventilador de pie, con regulación en altura, utilizado para enfriar rápidamente la cámara de tratamientos térmicos, con la puerta del horno valija abierta, para retener la fase γ -UMo metaestable después del tratamiento de deshidruración. También era posible en el horno cerrado, mantener una circulación de aire alrededor de la cámara, manteniendo aberturas arriba y abajo, para poder controlar la temperatura durante la hidruración exotérmica del material.

Durante la hidruración de los trozos de la aleación de UMo, prácticamente no se utilizaba vibración, ya que no era necesario. Sí era utilizada durante todos los otros casos mencionados, y también durante los tratamientos de pasivado de las partículas. Estos tratamientos de pasivado que son exotérmicos, eran controlados in situ con la termocupla sumergida en el polvo que era vibrado. La introducción de aire durante el

pasivado se realizaba de tal manera que en ningún momento la temperatura del polvo superase los 40 °C.



Figura 4.5 Sistema vibrante y de refrigeración de la cámara de tratamientos térmicos de polvos.

4.1.2 Temperatura y presión

Para correlacionar la temperatura y la presión de hidrógeno dentro de las cámaras utilizadas era necesario tener en cuenta los volúmenes del equipo que se encontraban a temperatura dentro del horno y los volúmenes de las conexiones exteriores a temperaturas menores [Pasqualini et al, RRFM 2002]. Se considera que el volumen total tiene dos zonas a distintas temperaturas promedio y que los gases son ideales [Powell, 1976]. Llamamos n al número de moles de hidrógeno en el sistema cerrado total $V' = V + V_0$ donde V es el volumen de la zona caliente y V_0 es el volumen de la zona que se considera a temperatura ambiente. La presión y temperatura de la zona caliente son respectivamente, P y T , y R es la constante de los gases ideales. Utilizando esta nomenclatura y utilizando la ley de los gases ideales podemos expresar las siguientes ecuaciones:

$$n(t) = \frac{V}{R} P(t) \left(\frac{1}{T(t)} + \frac{V_o}{V T_o} \right)$$

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{V}{R} \left[\left(\frac{1}{T(t)} + \frac{V_o}{V T_o} \right) \frac{\delta P(t)}{\delta t} - \frac{P(t)}{T^2(t)} \frac{\delta T(t)}{\delta t} \right]$$

Las variables dependientes del tiempo (t) están explícitamente identificadas y los subíndices que corresponden a V_o y T_o corresponden a la parte del volumen que se encuentra a temperatura ambiente. Los valores de $V_o/V.T_o$ y V/R se obtienen usando rangos de temperaturas y presiones variables donde no hay fenómenos de absorción.

A modo ilustrativo se muestra en la **Figura 4.6** el procesamiento de los datos experimentales para identificar reacciones exotérmicas y procesos durante el calentamiento de una muestra de γ -U7Mo parcialmente hidrurada.

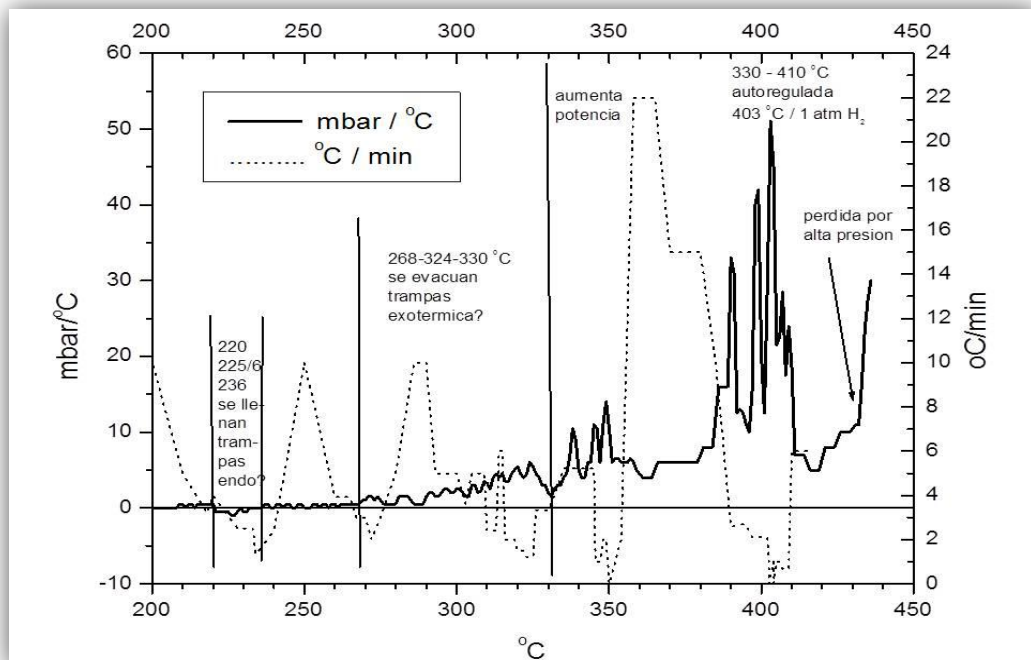


Figura 4.6 Evolución de la presión y la temperatura en una deshidruración de una muestra de γ -U7Mo parcialmente hidrurada. La curva punteada corresponde a la temperatura externa a la cámara.

La gráfica muestra fundamentalmente las variaciones de presión en la cámara para una muestra de varias decenas de gramos en función de la temperatura interna. La curva punteada indica el aumento de la temperatura externa de la cámara que era medida con la termocupla de control adicional cerca de la resistencia calefactora. Alrededor de 225 °C hay una absorción de hidrógeno en las trampas que comienza a liberarse en 300 °C. Se evidencia por encima de 350 °C el aumento de potencia necesario para deshidrurar la muestra.

4.1.3 Molienda

Las primeras moliendas de la aleación γ -U7Mo hidrurada se realizaron manualmente en mortero en caja de guantes con atmósfera controlada. El hidruro es pirofórico y se debe moler en una atmósfera con menos de 5 % de oxígeno. Los primeros intentos de molienda automática fueron en una cámara estanca con atmósfera inerte con un sistema de molienda por paletas de alto impacto. Se observó que la cantidad de finos que se obtenían superaba ampliamente el 50 % en peso del total de polvo obtenido.



Figura 4.7 En ambas fotos se muestra la Pastalinda® con rodillos de acero cementado utilizada para la primera reducción de tamaño del hidruro de γ -U7Mo (ver siguiente título).

Se encaró la molienda utilizando molinos de bajo impacto, esto significa que la energía entregada durante la molienda a cada partícula era sólo suficiente para dividirla en dos o tres partes (ver **Figura 2.6**).

4.1.3.1. Molienda con rodillos.

Para fraccionar los trozos hidrurados se comenzó reduciendo la distribución de tamaño hasta 2 mm utilizando un molino de rodillos cementados. Estos rodillos fueron montados sobre la estructura de una máquina de amasar pastas, marca Pastalinda (**Figura 4.7**), a la cual se le colocaba una bandeja inferior para recoger los polvos molidos. La graduación de la abertura entre rodillos se iba reduciendo paulatinamente hasta llegar a una separación de un par de milímetros. La molienda se realizaba en una caja de guantes a la que se le disminuía el contenido de oxígeno haciendo barridos previos con nitrógeno. La proporción de oxígeno se medía con un detector de estado sólido.

4.1.3.2. Atmósfera con bajo oxígeno

La cantidad de nitrógeno necesaria para bajar la concentración de oxígeno en la caja de guantes se calculó resolviendo una ecuación diferencial que contempla la introducción continua de nitrógeno. Para ello se consideró que la caja de guantes tiene un volumen V inicialmente llena con aire, que el mezclado era completo y que no hay zonas estancas. El volumen en todo momento de nitrógeno es $V_N(t)$ y el volumen de oxígeno es $V_O(t)$. Se puede hacer un balance de masa del nitrógeno puro ingresante y el saliente como mezcla. La cantidad instantánea de nitrógeno que se introduce es su caudal por el diferencial del tiempo, Qdt ; la cantidad de nitrógeno saliente será proporcional a la ingresante y a la que exista en ese momento en la caja de guantes, $(V_N/V) Qdt$. La diferencia entre el nitrógeno ingresante y el saliente es la cantidad de nitrógeno que se incorpora a la caja de guantes, dV_N . Todos estos cálculos se hacen considerando que el volumen de nitrógeno es proporcional a la masa de éste, o sea que no hay variaciones de presión o temperatura. Podemos entonces expresar lo mencionado con las siguientes ecuaciones:

$$V = V_N(t) + V_O(t)$$

$$Qdt - \frac{V_N}{V} Qdt = dV_N$$

Las concentraciones de nitrógeno - C_N - y de oxígeno - C_O - se las puede representar como:

$$C_N = \frac{V_N}{V} ; C_O = \frac{V_O}{V} ; C_N + C_O = 1$$

Reagrupando términos queda la expresión:

$$\frac{dC_N}{1 - C_N} = \frac{Q}{V} dt$$

Reemplazando y sabiendo que $dC_N = -dC_O$

$$\frac{dC_O}{C_O} = -\frac{Q}{V} dt$$

Integrando la ecuación diferencial se obtiene la expresión de la concentración de oxígeno en la caja de guantes.

$$\int_{C_{O_0}}^{C_O} \frac{dC_O}{C_O} = -\frac{Q}{V} \int_0^t dt$$

Donde C_{O_0} es la concentración inicial de oxígeno en la caja de guantes.

Resolviendo la integral y reemplazando términos se obtiene la expresión de la concentración de oxígeno en la caja de guantes:

$$C_O = C_{O_0} e^{-\frac{Q}{V}t}$$

Si expresamos el valor de la cantidad de nitrógeno que entra como la cantidad n de renovaciones que se necesitan hacer del V de la caja de guantes tenemos la siguiente expresión:

$$Qt = nV$$

Reemplazando esta expresión en la anterior obtenemos:

$$C_o = C_{o_0} e^{-n}$$

o bien,

$$n = \ln \frac{C_{o_0}}{C_o}$$

Por ejemplo, para llegar a una concentración de oxígeno de 5% ($C_o = 0,05$) partiendo de la concentración en aire de 21% ($C_{o_0} = 0,21$) se requiere introducir una cantidad de nitrógeno equivalente a 1,43 veces el volumen V de la caja de guantes. Si se quisiese llegar a una concentración de 1% de oxígeno habría que introducir un volumen de nitrógeno equivalente a 3 veces el volumen de la caja de guantes.

Estos cálculos son válidos para cualquier cámara en la cual se quisiese bajar la concentración de oxígeno con un barrido de nitrógeno. En algún caso se utilizaron globos grandes (globos de piñata) inflados con nitrógeno dentro de la caja de guantes para reducir la cantidad de nitrógeno utilizada. Una vez que los globos desplazaron el aire, se los pincha dentro de la caja de guantes. Estos mecanismos eran necesarios dado que la gran superficie de las paredes de las cajas de guantes apenas soportan diferencias de presión pequeñas con el exterior, y por lo tanto no pueden ser evacuadas del gas en su interior haciendo vacío.

4.1.3.3. Molino cónico excéntrico.

El proceso de molienda con los rodillos es lento dado que hay que hacerlo en varias pasadas y en caja de guantes. Por eso es que se lo utilizaba para reducir el tamaño de partículas hasta 2 mm. Una vez que se llegaba a estos tamaños las partículas se podían seguir moliendo con un molino cónico oscilante de giro excéntrico (**Figura 4.8**) cuyo principio de molienda es similar al de una trituradora de mandíbulas. El molino cónico oscilante, una vez regulado para optimizar su funcionamiento, requiere una sola pasada para llegar a los tamaños finales de partículas.

El molino cónico oscilante consiste en una masa central con doble conicidad montada sobre dos rodamientos sellados de bolas a rótula con agujero cilíndrico de 35 mm de diámetro exterior y 14 mm de altura. La masa tiene un diámetro máximo de 50 mm y una altura de 135 mm. El rodamiento inferior sirve de apoyo y el superior tiene montado un eje excéntrico que provoca el giro y la oscilación que acerca y separa la masa central de la camisa cónica que la rodea. La camisa y la masa es conveniente que tengan sus superficies endurecidas por tratamiento térmico sobre una base de acero duro. La altura del apoyo de la masa es variable agregando arandelas suplementarias para hacer más grande o chica la abertura de salida del material molido. El polvo pasa a través de agujeros en la base del cono exterior para ser recogido por un embudo en el frasco inferior. Todas las aberturas tienen tapa para canalizar un gas inerte a través del molino desde abajo hacia arriba para evitar la oxidación del polvo. La salida del gas se hace por medio de un filtro que no deja que pasen partículas arrastradas.

El molino está impulsado por el motor de una agujereadora sobre la cual va montado (**Figura 4.9**, izq.). El proceso de molienda del hidruro se hace en una campana con extracción de aire y filtro de aire absoluto (**Figura 4.9**, der.). El excéntrico montado en el mandril de la agujereadora se hacía girar a 430 RPM para moler 50 g de material en 5 minutos con un porcentaje de finos ($< \#325$) del orden del 35 % p/p. Con mayor cantidad de revoluciones el porcentaje de finos aumentaba y si se carga más rápido el material a moler, el molino se atasca.

La abertura de salida del molino cónico se regulaba en un valor medio de 100 μm . La construcción para conseguir un centrado donde la abertura inferior fuese menor de una centésima de milímetro no fue algo sencillo de obtener. La masa oscilante era inicialmente de acero inoxidable con un tratamiento superficial de endurecimiento por nitruración. Con el uso se fue resquebrajando y eliminando la capa superficial dura debido a que el material base de acero inoxidable era mucho más blando. El polvo molido se recogía por debajo en frascos herméticos con válvula esférica. El hidruro molido era trasvasado en la caja de guantes con bajo contenido de oxígeno a la cámara de deshidruración.

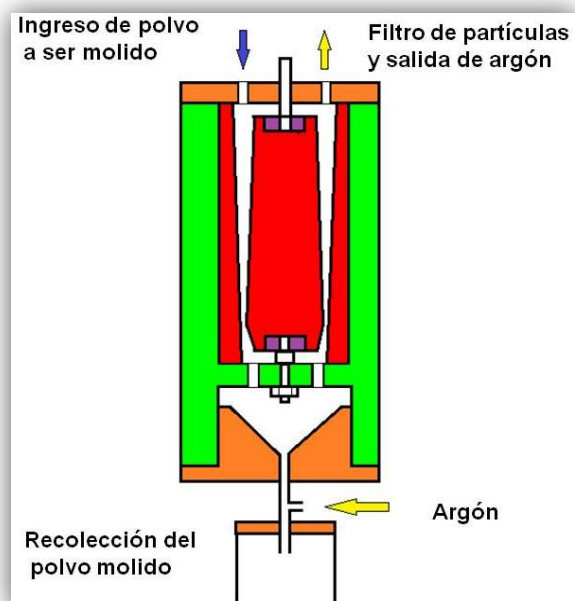


Figura 4.8 Esquema del molino cónico oscilante para la molienda final del hidruro de γ -UMo.



Figura 4.9 Molino cónico oscilante montado en una agujereadora vertical y en funcionamiento en la campana con filtro absoluto.

4.1.4 Laminadoras, prensa hidráulica y enderezadoras

Para poder realizar pruebas de laminación con aleaciones de uranio fue necesario disponer de una laminadora dedicada a trabajar con material radiactivo sin recubrimiento. A estos fines es que se adquirió una pequeña laminadora manual de joyero con cilindros de 45 mm de diámetro, a la cual posteriormente se la automatizó con un motor de 1 HP (**Figura 4.10**).



Figura 4.10 Laminadora manual para procesar UMo y su motorización posterior.

Esta laminadora fue fundamentalmente utilizada para analizar las propiedades termomecánicas de la aleación UMo. Se evaluó en las aleaciones que se preparaban la mayor deformación posible en función de la temperatura para poder diseñar los porcentajes de deformación en las colaminaciones de las placas monolíticas. Las deformaciones permitidas fueron del orden del 10% y por más que se aumentase la temperatura por encima de 600 °C no se aumentaba demasiado la deformación máxima y tampoco disminuía la potencia necesaria para su laminación. Era curioso notar que muestras laminadas hasta un límite máximo en el cual no se notaban fisuras laterales, al día siguiente, aparecían rajadas. Indudablemente quedaban tensiones residuales; seguramente evitables con un tratamiento térmico posterior a la

laminación. Esto no se realizaba habitualmente dado que el calentamiento se hacía al aire y no se utilizaban hornos con control de atmósfera, indispensables en un tratamiento térmico que supere unos pocos minutos a temperaturas elevadas. Esta laminadora se la utilizó también para reducir el espesor de planchas fundidas de 3 mm a 2 mm para fabricar el núcleo a ser enmarcado y colaminado de la miniplaca MZ25.

Para laminar miniplacas de aluminio con UMo disperso y las monolíticas con revestimiento de Zry-4, donde no está expuesto el uranio, se utilizó una laminadora Stanat (**Figura 4.11**, izq.) con rodillos de 150 mm de diámetro. Se compró una laminadora de mayor potencia con rodillos de 400 mm de diámetro (**Figura 4.11**, der.) que fue utilizada para la laminación de miniplacas de acero inoxidable con núcleo monolítico de U7Mo y pensada para ser dedicada a la laminación de placas con las dimensiones finales para ser utilizadas en la calificación de combustible nucleares de UMo, dispersos y monolíticos.

Se instaló en el Laboratorio de Nanoestructuras una prensa hidráulica de poco uso a la cual se le incorporó un motor hidráulico. Con esta prensa hidráulica se prepararon los compactos de polvo HMD de UMo. Estos compactos fueron revestidos, con el método de marco y tapas, y laminados en caliente con la laminadora más grande.



Figura 4.11 Laminadoras utilizadas para laminar miniplacas de UMo disperso y monolítico.

Para enderezar las placas después de la laminación se utilizaron las planchadoras de varios rodillos que se usan para las placas de aluminio. Se presentó la dificultad que con los revestimientos de Zircaloy y más aún, los de acero inoxidable, la potencia de estas máquinas era insuficiente; hubo que hacer muchas pasadas para poder obtener un resultado satisfactorio.

Para el enderezado de las miniplacas se utilizaron las enderezadoras utilizadas normalmente para las placas de aluminio. Estas enderezadoras consisten en dos planos de rodillos de distancia regulable, doblando las placas hacia un lado u otro hasta plancharlas. En el caso de las miniplacas monolíticas con revestimiento de zircaloy o acero inoxidable la potencia no era suficiente para realizar un enderezado con pocas pasadas y se busco la forma de adquirir una enderezadora de mayor potencia como la que se muestra en la **Figura 4.12**.



Figura 4.12 Enderezadora de placas con rodillos de 50 mm de diámetro.

4.1.5 Terminación superficial de placas

Después del enderezado final de las miniplacas, ya sea con material disperso o monolítico, son sometidas a una terminación superficial. En el caso de las miniplacas con revestimiento de aluminio se utilizó el método químico tradicional de decapado y lavado. La terminación superficial de las miniplacas con Zry-4 requirió de un desarrollo particular.

Los primeros intentos de eliminación del óxido formado durante la laminación a temperatura de placas con revestimiento de Zry-4 fueron utilizando métodos químicos. Se intentó la disolución del óxido con ácido fluorhídrico sin resultados aceptables ya que también se atacaba la aleación; posiblemente se habrían obtenido mejores resultados realizando la disolución a temperaturas cercanas a 0° C. De todas formas la utilización de ácido fluorídrico no es recomendable dado que es difícil su eliminación total. Tal es el caso de las vainas combustibles de Zry-4 de los reactores de potencia, donde la terminación final se realiza con lijas abrasivas.

Se intentó la remoción del óxido utilizando una arenadora. Las pruebas se hicieron con arena y aire comprimido. El resultado no fue satisfactorio debido a que la superficie recalentada se volvía a oxidar sin obtenerse superficies brillantes. Se consideró que esto se podía evitar si se utilizaba un gas inerte pero no se avanzó en esta dirección.

Finalmente se desarrolló un sistema de lijado húmedo. Para ello se adaptó una lijadora de banda invirtiendo el lado abrasivo. Se agrandaron los diámetros de los rodillos y la miniplaca a ser lijada se la sujetaba con mordazas por debajo de la cinta y en los extremos. El proceso de lijado se realizaba haciendo presión con un rodillo y con agua (**Figura 4.13**). La cantidad de material a remover entre las dos superficies era de aproximadamente una décima de milímetro.

El proceso de lijado en el caso de las miniplacas requiere que la superficie sea suficientemente plana como para no disminuir en exceso el espesor del revestimiento en una zona elevada. Una alternativa posible es utilizar cepillos con abrasivos montados sobre una fresadora. Otra posibilidad es remover la capa de óxido haciendo

un barrido controlado con chorro de agua con abrasivos, una especie de arenado en vía húmeda.



Figura 4.13 *Lijadora con banda invertida y mordazas para el pulido de miniplacas con revestimiento de Zry-4.*

La capa de óxido formada durante la colaminación en caliente de las miniplacas monolíticas con Zry-4 se minimizaba utilizando temperaturas por debajo de 700 °C. Indudablemente, la formación de la capa de óxido se disminuiría aún más si los calentamientos intermedios a la colaminación se hiciesen en atmósfera inerte.

4.1.6 Fundición

Normalmente se utilizan crisoles de alúmina o de óxido de circonio estabilizados con itria (óxido de itrio) para la fundición de aleaciones de uranio [Condon et al, 1977; Pasqualini et al, AATN 2000]. Estos crisoles tienden a ser reducidos por el uranio fundido a temperaturas mayores a 1400 °C en atmósfera inerte de Argón de algunos cientos de milibar, incorporando a la aleación fundida ya sea aluminio o circonio,

respectivamente. El óxido de uranio que se forma a las altas temperaturas a las cuales se reduce el material del crisol termina evolucionando como escoria, ya que la solubilidad de oxígeno en uranio fundido es muy baja [Massalski et al, 1990]. Los crisoles que presentaron mejor resultado para la fundición de las aleaciones de UMo fueron los de óxido de magnesio (MgO), que empiezan a reducirse a los 1550 °C. La característica de la reducción del MgO que comienza a estas temperaturas es que el Mg reducido a esa temperatura evoluciona en forma gaseosa y no es soluble en el uranio fundido. A estas altas temperaturas el uranio oxidado pasa a formar parte de la escoria.

Los crisoles de MgO podían ser utilizados más de una vez, ya que las temperaturas utilizadas para realizar las fundiciones no superaban normalmente los 1300 °C. Los tiempos necesarios para formar la aleación estaba determinado por la cinética de disolución de los alambres de Mo utilizados como materia prima.

Los moldes donde se colaban todas las aleaciones de UMo -ya sean de uranio natural, empobrecido o enriquecido en ^{235}U , o bien para obtener los polvos o los núcleos monolíticos, eran de grafito de alta pureza.

Todas las fundiciones se realizaron en un horno de inducción de alta frecuencia, con acople sobre un crisol de grafito dentro del cual se colocaba el crisol de MgO. Algunas pruebas de caracterización se realizaron con botones fundidos en horno de arco.

La determinación de la temperatura de la fundición se hacía a través de una ventana de observación con mediciones de emisión en dos longitudes de onda diferentes, con lo cual la medición era independiente de la emisividad superficial.

4.1.7 Atomización centrífuga ciclónica

La obtención de polvos de aleaciones metálicas es una necesidad creciente debido a las diversas aplicaciones que van surgiendo en pulvimetalurgia, ya sea para obtener altas homogeneidades en aceros especiales o bien para su utilización en

sistemas de impresión tridimensional. Los tamaños de partícula requeridos pueden ser desde unos pocos micrones hasta dimensiones de aproximadamente 50 μm donde los polvos tienen mayor fluidez. Si a su vez estos polvos son esféricos, su fluidez se maximiza. En el caso de las aplicaciones para combustibles nucleares dispersos se buscan tamaños de partícula óptimos entre 50 y 100 μm .

En el caso de la fabricación de polvos de aleaciones dúctiles los métodos tradicionales son la atomización gaseosa, la atomización centrífuga y la molienda del hidruro, que normalmente es frágil. En el caso de las dos primeras, se pulveriza el material fundido ya sea por una fuerte corriente gaseosa o bien por fuerza centrífuga en un disco giratorio, respectivamente. En estos casos el tamaño del equipamiento necesario está condicionado por la distancia necesaria para enfriar las partículas fundidas, que habitualmente es de más de medio metro. El tamaño de un equipo de atomización gaseosa para obtener partículas de algunas decenas de micrones necesita de una distancia de vuelo del polvo fundido de alrededor de 90 cm y en el caso de la atomización centrífuga la distancia de vuelo necesaria para refrigerarlas es de 75 cm. En el caso de partículas pirofóricas es necesario evacuar previamente la cámara de enfriamiento para introducir un gas refrigerante inerte, haciendo que las cámaras sean extremadamente robustas. Si además el polvo es tóxico, habrá que agregar ciclones y filtros para eliminar los gases sin polvo o bien reciclarlo. Estas dos razones, aplicables a polvos nucleares [Kim et al, RERTR 1991], hacen que este tipo de equipamiento sea necesariamente muy costoso.

Para los métodos mencionados los rangos de los tamaños de partículas serán también dependientes del material a ser pulverizado. En la atomización gaseosa se pueden obtener polvos desde tamaños de unos pocos micrones mientras que en la atomización centrífuga [Zhao, 2004. Part I & II] los tamaños que se pueden obtener son mayores que algunas decenas de micrones. En los métodos de hidruración hay una fuerte dependencia del material ya que al formarse el hidruro el material se puede ir fraccionando. Previamente se comentó que la hidruración de $\gamma\text{-U7Mo}$ presentaba fisuras distanciadas 30 micrones; en el caso de la hidruración de uranio puro, el hidruro obtenido llega a ser de tamaños submicrónicos.

Debido a estas consideraciones es que se comenzó a desarrollar un equipo de atomización centrífuga ciclónica. La idea básica consistía en generar una corriente gaseosa dentro de la cámara donde las partículas centrifugadas se enfriasen describiendo una trayectoria curva. De esta manera se conseguía disminuir el diámetro de la cámara y con ello todo el tamaño del equipamiento. La cámara tenía un diámetro máximo de 60 cm (**Figura 4.14**) con motor eléctrico que podía regularse hasta llegar a 40.000 RPM con un disco de grafito de 4 cm de diámetro acoplado al eje y sobre el cual se vertía la vena líquida. Por debajo del disco giraba una turbina solidaria que tomaba aire de la zona inferior al motor, generando una corriente ciclónica dentro de la cámara. En la tapa, sobre el disco de grafito, se podía acoplar al horno de inducción que se utilizó para la preparación de aleaciones de UMo (**Figura 4.15**) que tiene la posibilidad de inclinar el crisol de fundición y verter su contenido a través de una abertura inferior.



Figura 4.14 *Gustavo Labala, especialista en altas revoluciones, junto a la cámara de atomización centrífuga ciclónica.*

Se realizaron pruebas con aleaciones de bajo punto de fusión (base estaño, plomo, cinc) para observar la trayectoria de las partículas dentro de la cámara. Se colocaron tiras de papel en distintas posiciones para identificar el movimiento gaseoso dentro de la cámara. Al verter el material fundido desde un crisol externo se observó que las partículas eran desviadas y realizaban una trayectoria curva en los primeros 5 cm alejándose del disco pero continuaban en forma recta, impactando sin haberse enfriado en las paredes de la cámara y dando como resultado partículas aplastadas de tamaño por debajo del milímetro.

En base a estos resultados se determinó que era necesario colocar un plano separador justo por debajo de la turbina, dejando una abertura entre este y la pared lateral, de forma tal que se formase sobre este la circulación adecuada de los gases antes de ser chupados por la parte inferior del motor. Esta parte del trabajo no pudo completarse por falta de fondos.



Figura 4.15 *Gustavo Rossi, encargado de la fundición de aleaciones de uranio en la Planta ECRI en el Centro Atómico Constituyentes, junto al horno de inducción.*

4.1.8 Segregación por flujo.

La idea de recubrir partículas con la proporción de aluminio en el núcleo combustible tiene como finalidad obtener con mayor facilidad compactos homogéneos. De esta forma se evita tratar de homogeneizar dos polvos de muy distinta densidades que necesariamente se segregan por flujo.

Otra forma que se probó de minimizar la segregación por flujo después del mezclado, que se puede presentar en el traslado hacia el molde de la matriz de compactación o en el llenado de ésta, fue la de unificar el sistema de mezclado y de llenado. El método que se estudió consistió en un procedimiento de mezclado independiente del tamaño y densidad de las partículas que a su vez servía para llenar la matriz de compactación.

Se planteó utilizar el principio del tablero de Galton (**Figura 4.16**). El dispositivo consiste en un tablero vertical con varias filas de clavos equidistantes desfasados media separación entre filas consecutivas. Si se tiran bolillas desde la parte superior chocarán sucesivamente con clavos teniendo una probabilidad de $1/2$ de ir a la izquierda o hacia la derecha, y a medida que continúan va teniendo varios caminos a donde ir, desviándose aleatoriamente. Si se colocan casilleros, en la parte inferior debajo de cada espacio entre clavos, se acumularan bolillas con una distribución gaussiana. Si las bolillas tuviesen distinta densidad la distribución final sería similar.

Se implementó un sistema de mallas de tamiz apiladas entre sí. La abertura de las mallas era del mismo orden de magnitud que el tamaño máximo de las partículas y la separación entre ellas algunas veces mayor. El llenado de las partículas de diferentes densidades se realizaría desde varias boquillas sobre la primera malla. Con enmascaramientos de las mallas se puede conseguir que la distribución de partículas sea homogénea en toda la superficie del molde a llenar.

Se llegó a probar un sistema con bolillas, a construir el sistema de mallas apiladas, y a comenzar a calcular la ubicación de las boquillas y forma de las máscaras para obtener un llenado parejo al final de todo el recorrido, en la matriz de compactación. El sistema no se terminó de desarrollar.

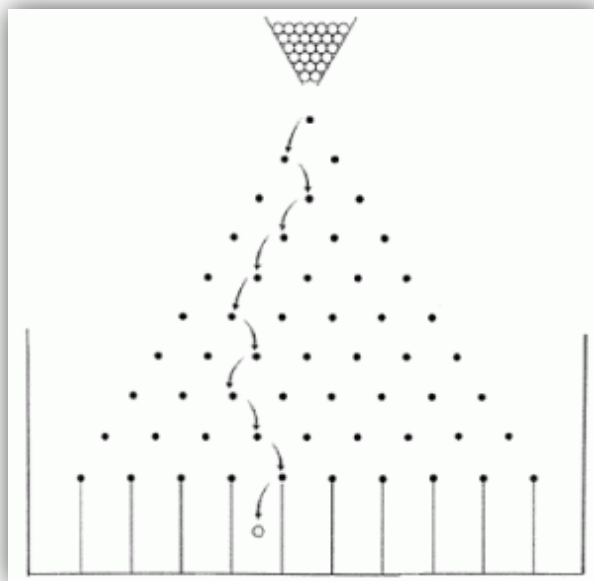


Figura 4.16 Tablero de Dalton. Bolillas de distinta densidad caen teniendo igual probabilidad de ir a la izquierda o a la derecha del clavo con el cual chocan llenando en forma aleatoria los casilleros inferiores.

4.1.9 Hornos

La mayoría de los hornos utilizados en la realización de esta tesis fueron mencionados oportunamente. Para la fundición de las aleaciones de UMo se utilizó el horno de inducción de la Planta ECRI (**Figura 4.15**). Para el calentamiento del UMo para reducir su espesor fue utilizado un horno de resistencia eléctrica tipo mufla con ladrillos refractarios en la zona controlada del Laboratorio de Nanoestructuras (**Figura 3.10**). Las primeras hidruraciones se realizaron en un horno eléctrico con tubo de cuarzo montado sobre un riel en la zona controlada de hornos de pastillas en CONUAR. Para las hidruraciones posteriores, tratamientos térmicos y recubrimiento de partículas fue utilizado un horno eléctrico de valija puesto en posición vertical con control externo y medición interna de temperatura dentro de una cámara (**figura 4.2 y 4.4**). Para las laminaciones de las miniplacas con combustible disperso y las monolíticas con recubrimiento de zircaloy se utilizó una mufla con resistencia eléctrica y solera cerámica de la Gerencia de Materiales. La miniplaca monolítica con revestimiento de acero inoxidable fue calentada con un horno eléctrico con tubo horizontal de acero

inoxidable con entrada y salida de gases que permitió la introducción de nitrógeno como gas inerte para evitar el crecimiento excesivo de la capa de óxido.

Los hornos utilizados para poder laminar las miniplacas no se encontraban en zona controlada dado que el material nuclear estaba totalmente confinado. Finalmente se prepararon, para ser instalados en CONUAR, en una zona destinada a la fabricación de combustibles de UMo en el FECRI, un horno de inducción para fundir aleaciones de UMo de por lo menos 4 kg (**Figura 4.17**) y se empezó a diseñar un horno con cámara más grande para el proceso de hidruración y deshidruración.



Figura 4.17 Horno de inducción en la Planta FECRI de CONUAR para fundir aleaciones de UMo.

4.2 Seguridad y licenciamientos

El uranio metálico es pirofórico, y sus diversos compuestos, en mayor o menor cuantía, también. La única excepción es el U_3O_8 que es el compuesto de uranio con mayor estado de oxidación. La manipulación de polvos debe ser realizada con las necesarias precauciones de seguridad. Al menor indicio de que la muestra se está calentando hay que reducir de alguna manera la reacción con oxígeno. Normalmente

se tiene a mano arena o algún polvo para materiales pirofóricos. En el caso de los polvos de hidruro de UMo, si se calientan liberan hidrógeno, que arde con una llama que prácticamente no se ve.

Los polvos de uranio eran trabajados bajo campana o en caja de guantes. Si se consideraba necesario también se utilizaban máscaras con filtro de aire.

Para el caso de la manipulación de gases combustibles, como ser el hidrógeno y el silano, se planificaron los experimentos teniendo la precaución de siempre estar con concentraciones en aire por debajo de la ignición o autoignición.

La mayoría de los experimentos realizados involucraron la utilización de uranio. Se utilizó uranio natural de una pureza de 99,7 % para hacer las pruebas preliminares, uranio empobrecido cuando se requirió mayor pureza y uranio con un enriquecimiento menor al 20% en ^{235}U cuando hubo que preparar muestras para ser irradiadas. Todos estos materiales están bajo salvaguardias, con lo cual hay que trabajar bajo las reglamentaciones vigentes y en instalaciones habilitadas o bajo autorizaciones de práctica, de acuerdo a los criterios vigentes y los establecidos por la Autoridad Regulatoria Nuclear, ARN.

Los trabajos de fundición de la aleación de uranio molibdeno se realizaron en la Planta de Elementos Combustibles para Reactores de Investigación, ECRI, en el Centro Atómico Constituyentes, CAC. Esta planta estaba habilitada para realizar fundiciones de aleaciones en base a uranio y con diversos grados de enriquecimiento.

Los primeros trabajos realizados de hidruración requerían que fuesen hechos en una instalación o facilidad licenciada para trabajar con uranio y con hidrógeno. Es por esta razón que los primeros trabajos de hidruración del UMo fueron realizados en CONUAR, en la sala de hornos donde se sinterizaban las pastillas de UO_2 en una atmósfera reductora de hidrógeno.

Cuando hubo que trabajar a una escala mayor en base a los resultados auspiciosos obtenidos y con uranio de un enriquecimiento del 20 % en ^{235}U fue necesario buscar otra instalación. No fue posible trabajar en la planta ECRI ya que el

trabajo con hidrógeno podía entorpecer las tareas habituales de producción de la planta.

Se licenció el Laboratorio de Nanoestructuras, en el CAC, tarea que llevó varios meses, pero que finalmente permitió darle un impulso importante a las tareas cuando se retomaron. La licencia contemplaba el procesamiento de aleaciones y compuestos de uranio, bajo salvaguardias, y la utilización de hidrógeno. En este Laboratorio de Nanoestructuras de la Unidad de Actividad de Combustibles Nucleares es donde se desarrolló la cámara de tratamientos térmicos con vibración, se instaló una campana con extracción y filtro absoluto EPA, caja de guantes con control de atmósfera, prensa hidráulica, laminadora, balanzas, horno, estufa, molinos, tamizadoras, lijadoras y elementos para la preparación de muestras metalográficas. El hecho de contar con una instalación de base donde se puedan realizar los trabajos de desarrollo favorece enormemente cualquier emprendimiento tecnológico que se desee encarar.

Para las pruebas de irradiación se recurrió al Advanced Testing Reactor, ATR, del Idaho National Laboratory, INL. Este reactor de 200 MW_t, el más potente de EEUU, permitió que las muestras fuesen irradiadas en altos flujos neutrónicos hasta altos porcentajes de quemado del ²³⁵U presente en las miniplacas, en el término de tres meses funcionando a la mitad de su potencia máxima. Estas irradiaciones, contemplaban la realización de los ensayos post irradiación, PIE, en las instalaciones de celdas calientes del Complejo de Combustibles y Materiales, también del INL.

4.3 Discusiones

La aleación metaestable γ -UMo tiene alta densidad y un comportamiento óptimo frente a la retención de los productos de fisión gaseosos. Prueba de ello son las observaciones realizadas con microscopía electrónica de transmisión (**Figura 4.18**) en las cuales se ve el alojamiento de los gases en una super red cristalina coherente con la estructura cúbica de la aleación [Van den Bergue et al., RERTR 2007] en una muestra de γ -U7Mo con uranio de bajo enriquecimiento con un quemado de extracción del 29 % del ²³⁵U presente [Leenaers et al., RRFM 2004]. Por otro lado se ha mostrado que las

densidades del orden de $16 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$ en γ -UMo con uranio de bajo enriquecimiento, LEU, son suficientes para la reconversión HEU $\rightarrow$ LEU de los reactores nucleares experimentales de mayor flujo neutrónico existentes. Estos flujos neutrónicos máximos ya no están limitados por la densidad de ^{235}U existente en el núcleo combustible, sino esencialmente por las limitaciones impuestas por la capacidad de extracción del calor generado.

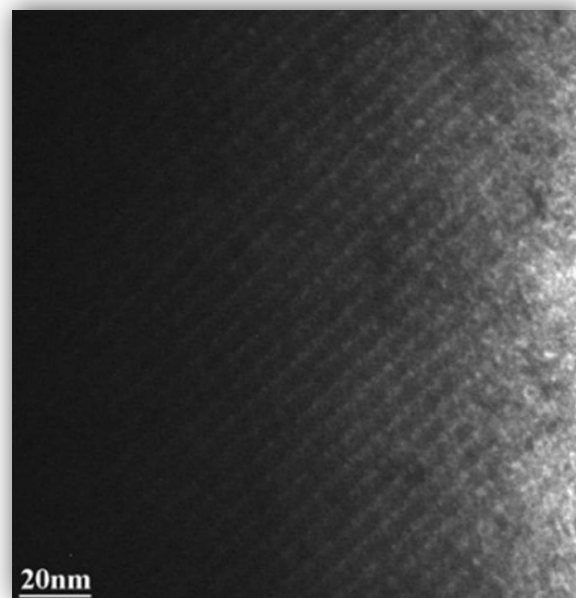


Figura 4.18 Red tridimensional ordenada de burbujas de 2 nm con un espaciado de 7 nm en la estructura de la aleación γ -U7Mo (LEU) con un 29% de quemado.

Estos dos criterios son los que siguen motorizando, aún después de más de 15 años, la calificación de esta aleación para su uso como combustible nuclear para la reconversión de reactores y para una nueva generación de combustibles tipo MTR para reactores de investigación o bien, reactores de potencia compactos. La razón por la cual se ha demorado la calificación general de los combustibles de γ -UMo tipo placas para su uso han sido los inconvenientes que se presentan en la zona de interacción entre el UMo y el Al, cuando se llega a una densidad de $2 \cdot 10^{21}$ fisiones/ cm^3

en el núcleo combustible. La explicación primaria de este defecto es la amorfización de la zona de interacción que disminuye la capacidad de alojar a los gases de fisión e incrementa la difusión de todos los productos de fisión. Ya sea porque se acumulan estos productos en la interfaz con el aluminio de la matriz que genera un contacto incoherente, o bien porque comienza a precipitar una fase incoherente, los productos de fisión condensan formando burbujas e hinchamientos inaceptables de la placa combustible. Este efecto se consigue disminuir con el agregado de silicio estabilizando fases cristalinas intermedias. Los primeros intentos de utilizar combustibles con UMo son los de la propuesta de reducción de HEU de los combustibles dispersos de U_3Si_2 del FRM II y el de los combustibles de UMo disperso del reactor coreano KJRR en Ki-Jang en construcción [Seo et al., RRFM 2013]. A raíz del primer caso se ha conformado un grupo de trabajo europeo [Heracles WG, 2014] que estima en no menos de 10 años el tiempo para poder tener un sistema de combustible de UMo calificado [Breitkreutz et al., RRFM 2013].

Curiosamente esta situación es muy diferente a la calificación del siliciuro de uranio, U_3Si_2 , que después de haber comenzado el programa RERTR de reducción de enriquecimiento en 1978 [RERTR, 1978] ya tenía un combustible calificado menos de 10 años después [NUREG 1313, julio 1988].

Como se puede apreciar, los trabajos continúan en una línea que trata de presentar alternativas a la conversión de los reactores nucleares experimentales que utilizan combustibles nucleares con uranio de alto enriquecimiento, HEU.

4.3.1 Hidruración masiva de γ -UMo

El descubrimiento de la forma de hidrurar masivamente aleaciones de UMo y el descubrimiento del hidruro masivo $UMoH_3$ permitieron fabricar con el proceso HMD más de 5 kilos de polvo de γ -UMo y firmar un contrato de venta con CERCA de Francia para la provisión de un kilo de este material con uranio natural. El proceso de obtención del polvo de la aleación γ -UMo por hidruración, molienda y deshidruración es mucho más económico que el método de atomización centrífuga. Las razones son

fundamentalmente debidas a que la cámara en el proceso HMD puede ser chica y la de atomización centrífuga necesariamente requiere de un recorrido de 75 cm para que se formen y enfrien las partículas expulsadas como venas líquidas pulsantes del disco rotatorio. Al ser más grande la cámara tiene que ser mucho más robusta para poder ser evacuada previamente para introducir un gas inerte y evitar la oxidación del material. La ventaja que tiene el proceso de atomización centrífuga es que se pueden obtener unos 4 kilos de polvo ya terminado en pocos minutos. Para centrifugar más cantidad de material habría que considerar condiciones especiales para evitar problemas de seguridad que pudieran involucrar una masa mayor que la crítica. De todas formas, entre dos procesos de centrifugado hay que preparar el equipo y difícilmente se puedan procesar más de 10 kilos por semana. En el caso del proceso HMD, que involucra varios pasos, se puede también trabajar con lotes de 4 kilos y hacer el proceso escalonado en más de un equipo, con lo cual se podría superar la cantidad obtenida de polvo por semana. Se puede decir a grandes rasgos que el costo del equipamiento necesario para el proceso HMD es un orden de magnitud menor que el de atomización centrífuga y que el seguimiento de las diferentes etapas del proceso HMD requiere de un control más estricto por parte de personal más especializado.

Dada la gran diferencia de morfología de las partículas de UMo obtenidas en el proceso HMD y en el de atomización centrífuga se pueden mencionar algunas de las propiedades que conllevan.

El polvo esférico ofrece una menor superficie de interacción en la matriz de aluminio a igualdad de densidad de uranio comparada con la que presenta el polvo HMD. Esta característica podría favorecer, a igualdad de quemado, un menor hinchado de la placa.

Si bien ambos polvos, el esférico y el HMD, presentan segregación por flujo al estar mezclados con polvo de aluminio de densidad mucho menor, en el caso del polvo HMD va a ser menor la ruptura de homogeneidad. Después de compactado, el núcleo disperso en aluminio de polvo HMD presenta mucho menos desgranado que el esférico.

Una característica interesante del polvo HMD es que las fisuras internas introducen desde el comienzo una porosidad mayor en el núcleo laminado, resultando esto favorable pues hace menor el hinchado de la placa a igualdad de fisiones comparado con un núcleo con menos porosidad. La ductilidad del material hace imposible que estas fisuras se propaguen durante la laminación y provoquen la rotura de las partículas. Este efecto es totalmente en sentido opuesto al caso de los combustibles dispersos de U_3Si_2 en aluminio, donde, durante la laminación en caliente, por el hecho de que el siliciuro es extremadamente frágil, las partículas se parten, generando una porosidad inicial mayor que en otros combustibles dispersos dado que el hueco que se forma entre los fragmentos rotos no es rellenado con aluminio.

No se probó compactar polvo esférico de UMo sin polvo de aluminio, y tampoco es imaginable dada la alta fluidez del material, teniendo que tomar precauciones al respecto. En el caso del polvo HMD, la compactación del polvo puro, sin aluminio, no tuvo inconvenientes, sin apreciarse que el material compactado en frío se desgranase con facilidad. Esta característica hace posible la conformación de núcleos compactos por pulvimetalurgia de diversas formas geométricas, o con agregado de venenos quemables u otros materiales inertes en el núcleo, en forma más sencilla que en el caso de un polvo esférico.

Se puede terminar diciendo que las mejores características del polvo esférico se presentan durante su utilización, mientras que las ventajas del polvo HMD se presentan en la etapa de fabricación.

Existe equipamiento comercial que genera un plasma de muy alta temperatura por acoplamiento inductivo de radiofrecuencia [Boulos, 2012] con el cual se pueden fundir partículas y esferoidizarlas. Con un equipamiento de estas características se podría, si fuese de interés, esferoidizar y/o eliminar defectos superficiales de las partículas HMD. Un equipo de 15 kW puede llegar a procesar del orden de 1 kg de material por hora.

Se presentó para su aprobación una patente del método HMD [Pasqualini et al, Patente 2002] al Instituto Nacional de la Propiedad Industrial, INPI. Debido a un par de

deficiencias en su confección, que no pudieron ser salvadas, no fue otorgada. Cabe mencionar que las primeras publicaciones con respecto a la hidruración del UMo en forma masiva fueron a nivel nacional en noviembre de 2001 [Pasqualini et al, AATN 2001] y a nivel internacional en marzo de 2002 [Pasqualini et al, RRFM 2002].

4.3.1.1. Formación del hidruro de γ -U7Mo

La incorporación de hidrógeno en metales ha sido extensamente estudiada desde el punto de vista de entender la fragilización por hidrógeno de metales y aleaciones metálicas. Es sabido que los efectos producidos por el hidrógeno son diferentes si está incorporado inicialmente en el material o si está presente como una atmósfera externa [Pressouyre, 1980]. En este último caso la molécula diatómica de hidrógeno, H_2 , es fisisorbida por la superficie metálica por fuerzas de Van der Waals. Si se vence una energía de activación, la molécula se disocia y se forma un enlace metal hidrógeno. Los átomos individuales de hidrógeno son quimisorbidos y difunden dentro del material [Züttel, 2003].

En el caso del UMo quedó evidenciada la presencia de hidrógeno en solución y en trampas. La solubilidad del hidrógeno es intrínseca a la estructura cristalina del material y las trampas pueden tener orígenes diferentes. Una trampa de hidrógeno se puede definir como un sumidero en el cual se almacena hidrógeno y normalmente están producidas por precipitados, bordes de grano, dislocaciones o como en el caso del UMo, por tensiones residuales de tracción. Las energías involucradas a estas trampas pueden ser del orden de algunas décimas de eV. Dadas las bajas energías involucradas algunas trampas tendrán un carácter reversible e intercambiarán hidrógeno con trampas de mayor energía, pasando a actuar como fuentes de hidrógeno. A su vez, la absorción de hidrógeno en el material producirá cambios en la estructura y podrá generar nuevos defectos o trampas en el material.

Es desconocida la energía de las trampas que se han generado por tensiones residuales en el UMo. Es lógico pensar que esos valores serán muy variables dada la heterogeneidad de su origen [Castaño, 2015]. Lo que se puede medir es el valor de saturación de las trampas como una forma de caracterización.

El proceso desarrollado para posibilitar la hidruración del UMo consiste en tres etapas. La primera es la generación de trampas en el material, que por lo que hemos visto se producen por tensiones residuales. No se ha notado que defectos asociados a precipitados o bordes de grano tengan efecto alguno; difícilmente las dislocaciones puedan existir sin que existan tensiones residuales. De todas formas se pueden introducir tensiones residuales por medio de ciclados térmicos donde la aparición de dislocaciones puede estar muy disminuida. En la segunda etapa en la cual ya interviene el hidrógeno, se llenan las trampas a una determinada temperatura. Se puede inferir que a esa temperatura el hidrógeno tiene una energía que supera la barrera para localizarse en la red cristalina traccionada. En la tercera etapa, también en una atmósfera de hidrógeno externo y a una temperatura menor, primero en forma lenta y después más rápido, comienza la hidruración masiva de la fase metaestable γ -UMo. Con la disminución de temperatura el material se contrae y en los lugares donde se ha alojado hidrógeno comienza a formarse el hidruro. Esta transformación está asociada a un importante aumento de volumen y generación de nuevas tensiones que permiten que el material se siga hidrurando.

También se generan tensiones residuales cuando una muestra se enfría suficientemente rápido. Si este enfriamiento se realiza en presencia de hidrógeno, desde una temperatura superior a la necesaria para llenar las trampas que se van generando, al llegar a la temperatura de llenado de las trampas, estas acumularán hidrógeno. Al seguir bajando la temperatura se llega a la temperatura a la cual el material comienza a hidrurarse masivamente. Si antes de calentar el material hubiese trampas con hidrógeno, la velocidad de hidruración, debido a este efecto de llenado adicional de trampas, hace que la velocidad de hidruración sea mayor durante el enfriamiento que durante el calentamiento como se mostró previamente en la **Figura 2.11**. Este efecto de ciclado térmico en presencia de hidrógeno, entre la temperatura de llenado de las trampas y la temperatura de hidruración, fue utilizado para hidrurar la aleación γ -U10Mo [Chen et al, 2010]. La interpretación sintética de este proceso es que en presencia de una atmósfera externa de hidrógeno, el hidrógeno almacenado en las trampas, a la temperatura de hidruración, funciona como fuente de hidrógeno permitiendo la hidruración masiva.

Resumiendo se puede decir que la dilatación de la red cristalina del UMo, en fase gamma metaestable, en zonas de la muestra donde existen tensiones residuales de tracción, admite la incorporación de hidrógeno en mayor grado que los límites de solubilidad a esa temperatura. Se interpreta que esta mayor cantidad de hidrógeno está localizado en estas zonas dilatadas a las cuales denominamos trampas. En el caso de la aleación de composición de uranio con un 7 % en peso de molibdeno, U7Mo, con tensiones residuales, la incorporación de hidrógeno en estas trampas se produce a los 230 ± 10 °C, y es liberado a partir de los 325 °C. Se ve que es necesaria una determinada temperatura para superar la barrera de incorporación a las trampas. A una temperatura mayor, el hidrógeno no es retenido. Estas temperaturas están por debajo de las temperaturas de recocido del material y con los tiempos involucrados dentro de los límites de estabilidad de la curva TTT de la aleación metaestable. Estando el hidrógeno en las trampas, en valores que pueden considerarse de saturación, y en una atmosfera de hidrógeno, a una temperatura de 120 ± 70 °C, comienza a precipitar hidruro. La precipitación del hidruro progresa con el tiempo hasta transformar la totalidad del material inicial en la medida que se mantengan las condiciones de temperatura y presión de hidrógeno gaseoso. Se puede interpretar que el hidrógeno en las trampas, al bajar la temperatura, llega a un nivel de sobresaturación debido a la contracción del material, no alcanza a difundir, y por lo tanto comienza a precipitar.

En base a esta interpretación de la forma en que se hidrura el UMo surge que difícilmente pueda ser realizado si la muestra inicialmente se encuentra en forma de polvo. En estas condiciones se dificulta la formación de tensiones residuales importantes dentro del material. Este resulta un tema abierto dado que no se hicieron pruebas de intentar de hidrurar polvo de UMo o buscar otra forma de conseguir que la aleación se pueda hidrurar.

Una forma sencilla de preparar muestras tensionadas es mediante la fundición de botones de la aleación en un horno de arco, con un crisol de cobre refrigerado. En este caso, si el tamaño de los botones es tal que se pueden introducir fácilmente en la cámara de hidruración, el fraccionamiento de la aleación fundida no es necesario. No

sólo se gana tiempo sino que también se evitan las posibilidades de contaminación con el molde de colada que en el caso del horno de arco es de cobre refrigerado.

Probablemente, una muestra de γ -UMo con tensiones de tracción puede ser cargada catódicamente con hidrógeno con el fin de preparar la aleación para su hidruración masiva, sin necesidad de calentar la muestra a 230 °C en una atmósfera de hidrógeno para llenar inicialmente las trampas.

4.3.1.2. Propiedades termodinámicas del hidruro de UMo

El desarrollo tecnológico de obtener polvo de UMo por el método de hidruración-molienda-deshidruración, HMD, no requirió de un análisis profundo del hidruro descubierto. Una de las tareas pendientes es la medición de las propiedades termodinámicas, en particular la entalpía y la entropía de formación del hidruro de γ -UMo y su variación con la concentración de molibdeno. Para poder obtener estos valores se deben medir las presiones de equilibrio de la aleación con determinada proporción de molibdeno en función de la composición del hidruro a distintas temperaturas [Dornheim, 2011]. Para tener consistencia en los datos experimentales se pueden tomar distintas muestras con similar cantidad de tensiones residuales y someterlas, a distintas temperaturas, para medir las presiones de equilibrio en una cámara cerrada, sabiendo la cantidad de hidrógeno que se va introduciendo para mantener el equilibrio. Esta aclaración es a los fines de señalar la importancia del tratamiento inicial de la muestra en la posibilidad de ser hidrurada ya que difícilmente se puedan realizar varios ciclos de hidruración/deshidruración. La temperatura a la cual comienza la deshidruración a baja presión es del orden de los 400 °C, cercana a la descomposición de la fase gamma. Una vez tomados los datos experimentales a distintas temperaturas con distintas muestras se continúa con el método habitual de graficar los resultados en una recta del tipo Arrhenius para obtener los parámetros termodinámicos (**Figura 4.19**).

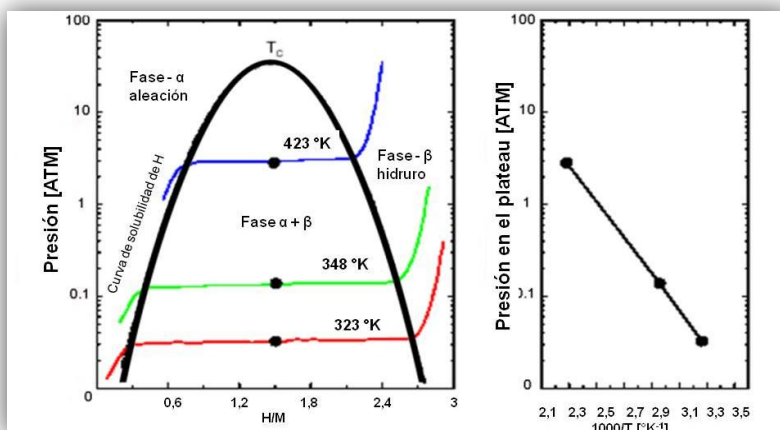


Figura 4.19 Presión de equilibrio en función de la concentración de hidrógeno en la fase metálica (M) a distintas temperaturas típicas de un hidruro hipotético. A la derecha se grafican los valores de presión y temperaturas del “plateau” para obtener los valores de entalpía y entropía de formación del hidruro

De la gráfica de la derecha se puede obtener, utilizando la ecuación de van't Hoff

$$\ln \left(\frac{P_{eq}(T)}{P_{eq}(T_0)} \right) = \frac{1}{R} \left[\Delta S - \frac{\Delta H}{T} \right]$$

Donde los valores de entalpía ΔH y entropía ΔS de formación del hidruro en base a la pendiente de la recta y su ordenada al origen. R es la constante de los gases, P son las presiones de equilibrio en el “plateau”. La dependencia con la temperatura, T , está explícita en la ecuación. Se considera que ΔH es independiente de la temperatura.

De mediciones de este tipo con aleaciones con distinto contenido de molibdeno se pueden obtener datos adicionales relacionados a las propiedades termodinámicas de la aleación UMo. Por ejemplo saber cómo varía la distancia de 30 μm observada entre las fisuras que se forman durante la hidruración de la aleación UMo al variar la proporción de los aleantes.

Algunos datos experimentales adicionales se pueden obtener de las velocidades de absorción de hidrógeno durante ciclados térmicos en muestras donde previamente se les incorporó hidrógeno en las trampas. En la **Figura 4.20** están graficadas con mayor detalle que previamente (**Figura 2.11**), las velocidades de absorción de hidrógeno, dn/dt , con sus barras de error, a medida que una muestra con hidrógeno incluido en las trampas era calentada desde temperatura ambiente hasta 250 °C (izquierda), o enfriada después de haber llegado a una temperatura de por lo menos 575 °C, en una atmosfera de hidrógeno. Como se mencionó previamente, son notorias las diferentes escalas donde las velocidades de absorción son tres veces mayores durante el enfriamiento que durante el calentamiento debido a que en el primer caso las tensiones que se generan en la superficie son de tracción y en el segundo caso son de compresión.

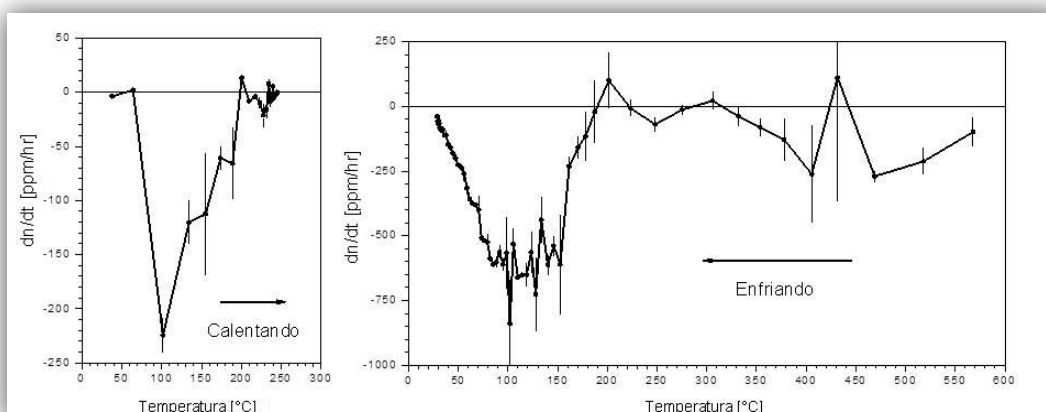


Figura 4.20 Velocidad de absorción de hidrógeno durante el calentamiento o enfriamiento de una aleación de γ -U7Mo en atmósfera de hidrógeno.

4.3.1.3 Parámetros estructurales del hidruro de γ -UMo

Indexando el espectro de difracción de rayos-X se pudo determinar que la estructura cristalina del hidruro de γ -U7Mo con respecto a los átomos pesados U y Mo era una A-15 y que la cantidad máxima de hidrógeno que se incorpora tiene una relación con la estructura metálica de $H/M \leq 3$. Los átomos de Mo en la aleación inicial

están ubicados al azar en la estructura bcc. En la estructura cúbica A-15 del hidruro, la ubicación de estos átomos es en el centro, en los vértices y dos átomos sobre las caras laterales del cubo. Los átomos en las caras están alineados en forma paralela a las aristas y orientados entre sí en direcciones ortogonales.

Si se quisiese determinar la posición cristalográfica de los átomos de hidrógeno se puede deuterar la aleación y levantar un espectro de difracción de neutrones [Rundle, 1947]. Utilizando deuterio la estructura cristalina sería la misma que la del hidruro y el parámetro de red del orden de 0,2 % menor que con hidrógeno [Rundle, 1951]. Se llegó a comprar un tubo de 2 kg de deuterio pero no se concretó ninguna deuterización ya que no se pudo financiar el ensayo de difracción en una facilidad adecuada en el exterior. Es conveniente que la aleación sea deuterada con uranio empobrecido dado que la muestra se activaría durante la irradiación de acuerdo a la cantidad de ^{235}U presente.

Otra alternativa para determinar la posición de los átomos de hidrógeno es con la utilización de la técnica de resonancia magnética nuclear, RMN. Se miden los tiempos de relajación del acoplamiento del spin de los protones con los electrones de la red cristalina que van a depender de la localización de los átomos de hidrógeno. Esta técnica fue utilizada incluso para obtener la localización y movilidad de átomos de hidrógeno en solución en estructuras A-15 [Skripov et al., 1992].

De mediciones de fricción interna surgen también similitudes de comportamiento de átomos intersticiales en estructuras bcc y A-15 que están relacionados con la relajación de Snoek [Nowick et al., 1972]. De estos trabajos se pueden inferir los análisis en los cuales se ven como estas estructuras se convierten unas en otras: por ejemplo, el Nb puro tiene una estructura bcc y cuando se cambian algunos átomos de niobio por estaño formando el compuesto con la relación estequiométrica Nb_3Sn , la estructura cristalina pasa a ser A-15 [Berry et al., 1983].

El hidruro de uranio tiene dos fases alotrópicas denominadas $\alpha\text{-UH}_3$ y $\beta\text{-UH}_3$ [Mulford et al., 1954] cuyas estructuras se muestran en la **Figura 4.21**, de baja y de alta temperatura respectivamente [Zhang et al., 2011]. La posición de los átomos de uranio

en la estructura de baja temperatura, sitios 2(a) (0, 0, 0), corresponde a una estructura bcc; los átomos de hidrógeno ocupan posiciones que terminan conformando una estructura A-15, sitios 6(c) (1/4, 0, 1/2). En el caso de la estructura β - UH_3 , que es la de alta temperatura, los átomos de uranio ocupan las posiciones correspondientes a las de una estructura A-15, sitios 2(a) (0, 0, 0) y la 6(c) (1/4, 0, 1/2), y los átomos de hidrógeno los sitios 24(k) (0, 0.156, 0.313).

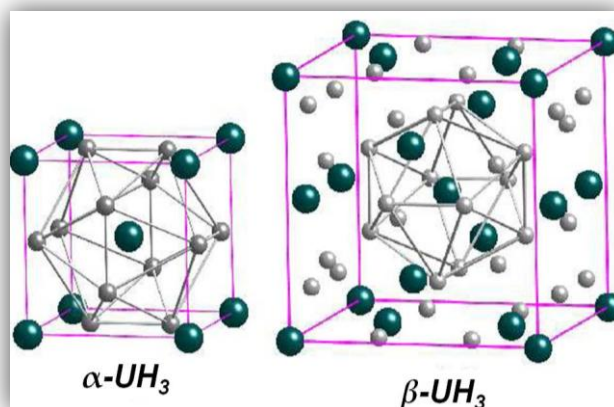


Figura 4.21 Estructuras cristalinas de las dos formas alotrópicas del hidruro de uranio, UH_3 . Las bolas grandes corresponden a las posiciones del uranio y las pequeñas a los hidrógenos.

Estos dos ejemplos de modificación de estructuras cambiando unos átomos de niobio, Nb, por algunos de estaño, Sn, o bien por cambios de temperatura en el caso de las formas alotrópicas del hidruro de uranio, UH_3 , indican que ambas estructuras requieren poca energía para ser transformadas unas en otras. En el caso del hidruro de UMo se puede pensar que el hidrógeno se incorpora inicialmente en la estructura bcc de los átomos pesados y se va transformando en la estructura A-15 de los átomos pesados a medida que se va hidrurando. Posiblemente las posiciones de los átomos de hidrógeno en la estructura de alta temperatura sean las de los hidrógenos en el hidruro de UMo.

Dado que los espectros de difracción del hidruro muestran picos muy anchos, atribuibles a las importantes tensiones generadas por el cambio de volumen involucrado durante la hidruración del material, es deseable recocer al material para eliminar tensiones. En condiciones normales de presión y temperatura no es posible dado que las temperaturas de deshidruración son menores a las de relajamiento de tensiones del material. Por esta razón, y suponiendo que la estructura del hidruro es estable en un determinado rango de temperatura, se intentó recocer el hidruro en una cámara con alta presión de hidrógeno. La cámara se diseñó para alojar unos pocos gramos de hidruro en polvo suficientes para después obtener una muestra representativa y medible. La cámara debía tener conexiones de tal forma de poder ser evacuada y permitir la entrada de hidrógeno a presión. Las temperaturas y los tiempos de permanencia debían ser optimizados. Por el comportamiento del material base se podría pensar que las temperaturas de recocido podrían estar por encima de los 575 °C.

Los parámetros termodinámicos del hidruro o del deuteruro no se conocen y esto dificulta la planificación de un ensayo de estas características [Puszekiel, 2012] ya sea para medir difracción de neutrones con una muestra deuterada, utilizar la técnica de fricción interna o bien RMN.

4.3.2 Recubrimientos de polvos

Para los recubrimientos de las partículas de UMo fue fundamental la posibilidad de mover las partículas dentro de la cámara a temperatura para evitar la sinterización y conseguir recubrimientos homogéneos. Las primeras pruebas realizadas para recubrir partículas fueron utilizando aluminio fundido mezclado con los polvos a recubrir. Esto dio resultado cuando se trató de recubrir partículas de tungsteno pero no se pudieron recubrir partículas de UMo. Obviamente no se trató de recubrir las partículas con magnesio dado que con el uranio no se forma ningún compuesto intermedio y son inmiscibles. El recubrimiento con aluminio en la proporción de la cantidad de aluminio que tendría el núcleo combustible evita la segregación por flujo en el mezclado de polvos de diferentes densidades como son el UMo y el Al.

Las condiciones de revestimiento por inmersión deben tener en cuenta la frecuencia y amplitud de vibración de la cámara, evitar la aglomeración de partículas, la tensión superficial, la fluidez del líquido, las temperaturas de fusión, las capacidades de soldadura, la formación de eutécticos, la solubilidad y otras condiciones que limitan su aplicabilidad. Sin embargo, en casos particulares, se pudieron obtener propiedades interesantes con este proceso de deposición muy rápido.

El recubrir polvo de U-Mo con aluminio y luego oxidarlo no genera una capa de alúmina ya que el aluminio difunde en el UMo más rápido de lo que difunde el oxígeno a través de una capa muy delgada de alúmina. Si se desea recubrir con alúmina se tendrá que utilizar otra metodología, como por ejemplo, formar un óxido hidratado en autoclave y después deshidratarlo.

Las pruebas realizadas para recubrir las partículas de UMo con silicio por métodos de deposición química en fase vapor no presentaron mayores problemas utilizando técnicas conocidas a partir de la descomposición de silano, SiH_4 . El hecho de sintetizar el silano en el laboratorio permitió ahorrar un tiempo importante por las demoras de su provisión si se tuviese que importar, dado que debe ser transportado en barco por razones de seguridad.

El método que también dio resultados satisfactorios para el recubrimiento de partículas de UMo con Si fue mezclando polvos de ambos materiales y llevarlos a temperatura para permitir la interdifusión en fase sólida. Mezclando las proporciones como para realizar recubrimientos de pocos micrones de Si se recubrieron las partículas de UMo a pesar de tener una temperatura de fusión menor y probablemente una presión de vapor mayor. Se considera que esto fue posible precisamente por las proporciones iniciales que se utilizaron de cada material.

Es importante en estos recubrimientos, especialmente con los de silicio, eliminar totalmente el oxígeno presente para que no se formen precipitados indeseados. Como se mencionó anteriormente, se utilizaba un getter para eliminar el oxígeno durante el tratamiento. También, en el caso de que el material del recubrimiento sea frágil,

espesores mayores de 1 μm pueden provocar que no tengan una buena adherencia si la interfaz no es coherente y que haya desprendimientos.

La idea básica de recubrir las partículas de UMo con Si radica en la posibilidad que en la interdifusión de ambos materiales bajo irradiación pueda haber una transformación metalúrgica para obtener una cobertura de U_3Si_2 que se sabe tiene un buen comportamiento bajo irradiación.

La cobertura de las partículas de UMo con silicio facilitaría implementar un revestimiento adicional por inmersión de la aleación Al 5 % Si en las proporciones adecuadas para evitar las mezclas de polvos de diferentes densidades que se segregan por flujo [Ottino et al., 2000].

Los productos de fisión generados en las partículas con uranio poseen energías entre 60 y 90 MeV, suficientes para recorrer antes de frenarse distancias del orden de los 10 micrones. Esto significa que si se quisiera recubrir una partícula de combustible con un espesor menor, la barrera difusional será solamente parcial. Este enfoque hace necesario tener en cuenta para el diseño de una barrera de este tipo las cinéticas y el daño causado en los materiales que se encuentran en la interfaz, ya sea con el compuesto de uranio como con la matriz circundante, generalmente de aluminio. Se puede pensar en recubrimientos con materiales más dúctiles, como níquel, niobio o circonio, donde es posible pensar en recubrimientos gruesos y han sido probados previamente en otros desarrollos de combustibles nucleares. En este caso posiblemente se deba apelar a recubrimientos realizados por procesos de deposición física en vacío sobre partículas de UMo en movimiento.

Otra prueba que tampoco se realizó, pero que posiblemente hubiese sido exitosa, sería el recubrimiento de las partículas de UMo con germanio por el método de difusión en fase sólida.

4.3.3 Miniplacas con núcleo disperso

La fabricación de miniplacas con partículas de UMo disperso se realizó a 450 °C, una temperatura de laminación menor que las habitualmente utilizadas con óxidos, aluminuros o siliciuros de uranio, para evitar la descomposición de la fase metaestable. A su vez los tiempos de recocido entre pasada y pasada tienen que ser disminuidos lo más posible por la misma razón. En términos generales se puede decir que todas las pasadas en caliente no se deben demorar más de una hora. Respetando estos requisitos no se presentaron problemas en la retención de la fase metaestable.

4.3.4 Miniplacas con núcleo monolítico

Los combustibles nucleares de UMo presentan la alternativa de fabricar núcleos dispersos y, considerando la ductilidad de la aleación, núcleos monolíticos. La opción de núcleos dispersos requirió poner a punto técnicas de preparación de polvos por distintos mecanismos. Se puede afirmar que solamente dos métodos de obtención de polvos pueden ser factibles de llevar a una escala de producción en aleaciones dúctiles: el método de atomización centrífuga y el de hidruración, molienda y deshidruración, HMD. El método de atomización gaseosa nunca fue probado con aleaciones de uranio y se considera que el equipamiento sería más voluminoso que el de atomización centrífuga.

Los calificativos monolíticos y dispersos de los núcleos de las placas combustibles están asociados a los procesos de fabricación. En el primer caso el núcleo es una aleación metálica, como por ejemplo la de UAl con HEU, que se trabaja por conformado mecánico. En el segundo caso se refiere a los combustibles cuyos núcleos son fabricados utilizando técnicas de pulvimetalurgia, mezclando dos polvos, prensándolos en frío, para finalmente ser enmarcados, tapados, soldados los laterales y laminados.

Si bien el UMo es dúctil, las diferentes propiedades termomecánicas no hicieron posible la colaminación con aluminio. Esto llevó a que se plantearan distintas alternativas de las cuales solamente dos demostraron ser factibles: recubrimiento del

núcleo monolítico con aluminio ya sea utilizando la soldadura por fricción interna o por alta presión isostática, HIP. Ambos métodos requieren que sea previamente laminado el núcleo de UMo a los largos finales y después aplicar el procedimiento de recubrimiento. Pero ninguno de estos dos métodos resuelve el problema de la zona de interacción entre el UMo y el aluminio.

La introducción de Si para retardar la condensación de burbujas en la interfase UMo/Al surgió de observaciones donde la interfase crece menos en las partículas en contacto con el Al-6061 del revestimiento. A raíz de esto es que se irradiaron miniplacas monolíticas para ver los efectos en la interfase. En la **Figura 4.22** se muestran los resultados de la irradiación en el ensayo donde definitivamente se descartó esta alternativa [Robinson et al., 2007].

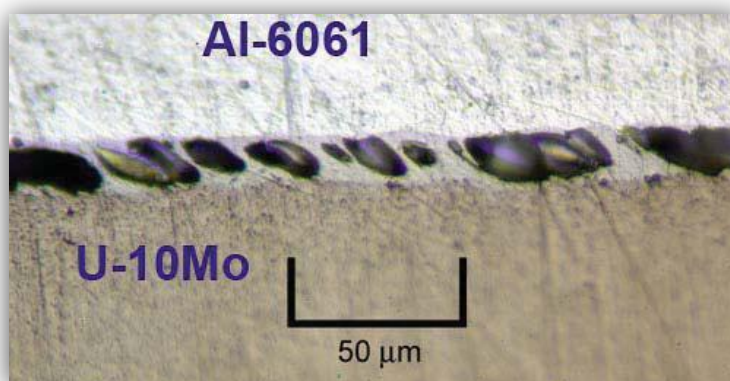


Figura 4.22 Formación de burbujas en la zona de interacción entre un núcleo monolítico de U10Mo y Al-6061.

La laminación previa a las dimensiones finales de la placa requería encapsular entre chapas de hierro común el UMo para evitar su oxidación. Para evitar que el hierro se soldase al UMo se le agregaba alguna pintura refractaria. El encapsulado con chapas de hierro fue reemplazado con placas de zircaloy, reduciendo su espesor a 25 μm y dejando soldado el material al UMo formando una barrera difusional para

después ser recubierto con aluminio por alguno de los métodos previamente desarrollados [Moore et al, RERTR 2010].

El planteo del combustible monolítico de UMo revestido con Zry-4 fue más simple que todas estas alternativas. Se resolvieron los desafíos que se presentaron ya que nunca antes habían sido colaminados estos dos materiales. Las experiencias que se conocían de extrusión de estos dos materiales, que fueron probados bajo irradiación y en pares difusionales, mostraron que no debería haber problemas en la zona de interacción. Tuvieron que ser resueltos los problemas de diferencias en los coeficientes de dilatación de ambos materiales, demostrar que las tensiones residuales remanentes debidas a estos coeficientes distintos no influirían durante la irradiación, desarrollar un método de terminación superficial y ensayar bajo irradiación dos de las muchas miniplacas que se fabricaron.

Los coeficientes de dilatación térmica normalmente aumentan con la temperatura. El coeficiente de dilatación térmica de aleaciones de UMo entre temperatura ambiente y 600 °C varía entre 12 y $18 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$ [Rest et al., 2006]. El Zry-4 tiene una estructura hexagonal y por lo tanto tiene un comportamiento anisotrópico con coeficientes de dilatación térmica diferentes de acuerdo al grado de orientación cristalina que pueda tener. Se puede estimar valores del orden de $6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$ [MATPRO, 2001] que son la mitad de los de aleaciones de UMo. El coeficiente de expansión térmica del aluminio entre 20 y 500 °C es de $27,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$, el doble que el de las aleaciones de UMo; sin embargo, debido a sus muy distintas propiedades termomecánicas no es posible su colaminación.

Se desarrolló una estrategia para que los diferentes coeficientes de dilatación térmica de U7Mo y Zry-4 no afectasen la soldadura de las superficies de las miniplacas. Esta estrategia consistió en no permitir el enfriamiento de las miniplacas entre pasos sucesivos de laminación en caliente utilizando procedimientos de operaciones rápidas, hasta la soldadura total después de cuatro o cinco pasadas. La colaminación se realizó en la zona donde la fase gamma del UMo es estable y el Zry-4 se encuentra en la fase alfa. El único recaudo que se tuvo para evitar la descomposición de la fase UMo fue un enfriamiento rápido al aire después de la

última pasada de laminación en caliente. Las tensiones residuales remanentes son absorbidas por la deformación plástica del Zry-4 y son parcialmente eliminadas durante las etapas de pulido final, enderezado y durante la irradiación; no requirieron un tratamiento especial.

La limpieza de las superficies de Zry-4 de las miniplacas se llevó a cabo mecánicamente. Se intentó remover el óxido superficial con ácido fluorhídrico pero no se pudo controlar que no se atacase la base metálica. No se probó realizar esta operación en un baño a baja temperatura como podría ser lo aconsejable. No se insistió con el decapado químico utilizando ácido fluorhídrico ya que es difícil de remover totalmente y puede generar inconvenientes durante la irradiación.

Contaminaciones superficiales de cualquier tipo previas a la colaminación deben ser evitadas. Después de la laminación en caliente del núcleo de U7Mo para reducir su espesor, pequeños precipitados aparecieron en la superficie que se podían observar con una lente de 40X de aumento. Estos precipitados, posiblemente carburos mixtos que se formaron por contaminación proveniente del molde, dificultan la soldadura entre el U7Mo y el Zry-4 durante la colaminación en caliente. Los precipitados que afloraban a la superficie fueron removidos con vapor de agua a 100 °C a presión atmosférica.

Otro tema al que se le prestó especial atención mencionado anteriormente fue que hubiese un buen ajuste entre el núcleo de U7Mo y el marco de Zry-4, para evitar la formación de ampollas durante la colaminación en caliente. Se puede estimar las tolerancias entre compacto y marco en base a las absorciones de oxígeno y nitrógeno que fueron medidas teniendo en cuenta que la reacción superficial genere espesores submicrónicos.

El enderezamiento de las miniplacas requiere equipamiento más robusto que el utilizado para placas de aluminio con combustible disperso. La limpieza final de la superficie de las placas de Zry-4 para remover la capa de óxido debe utilizar equipamiento que siga las pequeñas irregularidades de las placas para no disminuir en forma localizada el espesor del revestimiento. Esto se puede conseguir con cepillos

abrasivos en una fresadora o bien un escaneo de un chorro de agua con abrasivo. Son preferibles los métodos de remoción de óxido en vía húmeda para evitar que se forme nuevamente una capa de óxido en forma no controlada. En este aspecto se intento remover el óxido superficial con un arenado a temperatura ambiente sin control de atmósfera. Seguramente se hubieran conseguido mejores resultados si se utilizaba una atmosfera inerte.

El espesor de las miniplacas irradiadas era de un milímetro, más pequeño que lo habitual en placas de aluminio que suele variar entre 1,35 y 1,5 mm. El espesor del revestimiento de Zry-4 para la miniplaca MZ25 era de 0,37 mm y para la miniplaca MZ50 era de 0,25 mm; este último valor es mucho menor que los habituales de entre 0,35 y 0,40 mm de los espesores de los revestimientos de aluminio. La posibilidad de utilizar espesores tan pequeños en los revestimientos de acero inoxidable o Zry-4 en los combustibles monolíticos de UMo compensa la menor conductividad térmica de estos en comparación con las aleaciones de aluminio. Las propiedades mecánicas del Zry-4 y, con más razón las del acero inoxidable, permiten que se puedan utilizar espesores de revestimiento de 250 micrones (10 mils) como en MZ50 y seguramente más pequeños, de 150 micrones. La reducción del espesor de revestimiento permite extender los valores de la relación entre cantidad de moderador de neutrones y de material físil en las estrategias de conversión de los reactores nucleares de alto a bajo enriquecimiento.

4.3.5 Irradiación y ensayos posteriores

Los programas de colaboración internacional han favorecido el acercamiento suficiente como para encarar estudios conjuntos. Los ritmos de ensayos encarados en el Programa de Reducción de Enriquecimiento en el ATR del INL contemplaban la irradiación de 32 miniplacas en 8 cápsulas por ensayo. Estos ensayos programados debían ser alimentados con 32 propuestas distintas, con lo cual era previsible que se pudiesen obtener posiciones de irradiación. Tal fue el caso del experimento RERTR 7A donde se irradiaron las miniplacas MZ25 Y MZ50, y solamente se utilizaron una tercera parte de las posiciones disponibles. El hecho de que se irradien tantas miniplacas hace

que se forme un cuello de botella en los ensayos post irradiación, donde las prioridades en el análisis las tengan las miniplacas que fallaron frente a las que no tuvieron inconvenientes. En el caso de las miniplacas MZ25 y MZ50 contribuyó a acelerar los ensayos post irradiación, después de 6 meses de decaimiento, el hecho de viajar a presenciar los ensayos. Esta visita modificó la agenda de los ensayos post irradiación en la celda caliente dado que se iba a presenciar precisamente esos ensayos que se debían estar haciendo.

En el caso de irradiaciones más complejas, como ser el caso de la irradiación de una placa completa, las posibilidades de acceder a posiciones prestadas seguramente serían más complicadas. Es por estas razones que ensayos de este tipo, por más que lleven mucho más tiempo, es interesante poder realizarlos en las facilidades locales.

Las dos miniplacas de UMo con recubrimiento de Zry-4 fueron irradiadas exitosamente durante 90 días en el reactor más potente de EEUU, funcionando a una potencia de 100 MW térmicos, y llegando a quemados mayores al 50 %. Para comparar, las miniplacas argentinas que se mandaron a irradiar a ORNL en la década del 80 en el ORR funcionando a plena potencia, 30 MW_t, durante 272 días llegaron a quemados del 81 % [Hofman et al., 1988]. Los ensayos post irradiación, PIE, mostraron cabalmente un excelente comportamiento del material, sin ninguna generación de defectos en la zona de interacción UMo/Zry-4. El crecimiento de la capa de óxido del revestimiento de Zry-4 durante la irradiación tiene una cinética mucho más lenta que en el caso de los revestimientos de aluminio. El escalamiento de miniplacas a placas de tamaño final para los combustibles del tipo MTR, utilizando la técnica de tapas y marco en el proceso de colaminación en caliente de UMo con Zry-4 ó acero inoxidable, no debería presentar problemas.

El desarrollo de la colaminación de UMo con Zry-4 y acero inoxidable no fue patentado ni nacionalmente o internacionalmente. Si se le dio suficiente difusión como para que quedase claro que este tipo de propuesta fue iniciada desde la Argentina, en la CNEA, en el año 2003.

El desarrollo de la colaminación del UMo con Zry-4 descripto, y sus resultados auspiciosos, generó en forma directa o indirecta más de una decena de trabajos que fueron presentados internacionalmente [Taboada; Balart 2008; López; Picchetti; González] y la orientación de una tesis de doctorado [Komar Varela, 2016].

El enfoque de cambiar el revestimiento de aluminio por otro de Zry-4 o de acero inoxidable abre una serie de interrogantes con respecto a su aplicabilidad. En general, dentro de los reactores tipo MTR para los cuales son de mayor utilidad los combustibles tipo placa, ya sean de piletta abierta o de tanque, se utilizan diversos materiales, aluminio, acero inoxidable, zircaloy, y no se presentan problemas de corrosión debido a formación de pares galvánicos. Desde el punto de vista de la estabilidad de la fase γ -UMo es sabido de decenas de ensayos de miniplacas que la radiación tiende a estabilizar y no a desestabilizar la fase metaestable. Estas consideraciones son válidas para las temperaturas de trabajo normales de estos combustibles que difícilmente superan los 200 °C en el centro del núcleo de las placas.

Los diseños de nuevos reactores de investigación con combustibles tipo MTR de siliciuros de uranio, U_3Si_2 , con LEU, contemplan seguramente la posibilidad de su futura reconversión a UMo. Indudablemente hace falta una gran fuerza impulsora o motivación para terminar de calificar alguna variante plausible de este tipo de combustibles para aprovechar su total potencialidad.

Cabe mencionar que, en estas propuestas de combustibles tipo placas de γ -UMo con revestimientos de Zry-4 y/o acero inoxidable, es necesario avanzar en la fabricación de placas de tamaño final, en la fabricación de prototipos de combustibles, su irradiación y los ensayos post irradiación.

Desafíos similares fueron encarados por la Argentina en distintos momentos del desarrollo de los combustibles nucleares para los reactores de investigación.

La fabricación de núcleos monolíticos de UMo con técnicas de pulvimetalurgia permite la elaboración de combustibles nucleares tipo placas que posean propiedades específicas [Pasqualini, RERTR 2006]. Dada la alta densidad del núcleo se puede pensar

en utilizar enriquecimientos de ^{235}U menores al 20%, introducir venenos quemables en forma de polvos o moderadores como hidruro de circonio, ZrH_2 , planificar una porosidad inicial a los fines de permitir mayores quemados con hinchados menores de las placas con incorporación de material inerte nano poroso para la retención de gases de fisión [Pasqualini, RRFM 2008], etc.

Para ejemplificar este último caso podemos decir que en un núcleo de γ -UMo con una densidad de $17 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$ con 50% de quemado libera un equivalente de cuatro veces el volumen del núcleo en productos de fisión gaseosos -en condiciones normales de temperatura y presión (NTP)-. Estos gases de fisión serán retenidos en la matriz cristalina y difundirán por bordes de grano, nucleándose y creciendo en sitios heterogéneos. Estos gases de fisión, el xenón y el kriptón, son las fuerzas impulsoras que generan el hinchado de la placa combustible. Si estos gases de fisión pudieran ser adsorbidos en un material de alta superficie específica, la cinética de hinchado sería menor. Un material de posible utilización es alúmina porosa de alta superficie específica [Mondino, 1990]. La alúmina porosa puede ser incorporada como polvo mezclado con el polvo de UMo previo al compactado en frío.

Surge la pregunta si este tipo de combustibles son útiles para reactores de potencia. Los dos aspectos a tener en cuenta es que son del tipo placa y metálicos. El combustible Caramel, que consiste en placas con plaquitas cerámicas de UO_2 emplazadas en una malla de zircaloy con tapas de este mismo material (**Figura 4.23**) [Ma et al., 2001], es utilizado por la marina de Francia para la propulsión de submarinos nucleares. En este caso el combustible tipo placa es utilizado para llegar a altos niveles de quemado [Ippolito, 1987]. Curiosamente los combustibles nucleares metálicos cilíndricos y coextrudados con vainas de Zircaloy o acero inoxidable con aleaciones de uranio en la fase gamma (Zr, Mo, Nb) fueron desarrollados para reactores de potencia rápidos y reproductores [Kittel et al., 1993] donde se busca que el combustible tenga una alta estabilidad y quemados mayores al 20% del ^{235}U [Frost, 1982; Soares et al., INAC 2015]. A pesar de que la temperatura de fusión del combustible metálico es menor que la de los cerámicos, es mucho más difícil que la temperatura suba debido a que la conductividad térmica es un orden de magnitud

mayor [Chang, 2007]. Para evitar un hinchado excesivo y en base a ensayos de irradiación el núcleo combustible no debe exceder la temperatura de 650 °C o operar en el rango de temperaturas entre 480 y 580 °C con una tasa de fisiones por debajo de 8×10^{13} fisiones. $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ [Kittel et al., 1993]. Combustibles de este tipo se muestran en trabajos más recientes [Carmack et al., 2017].

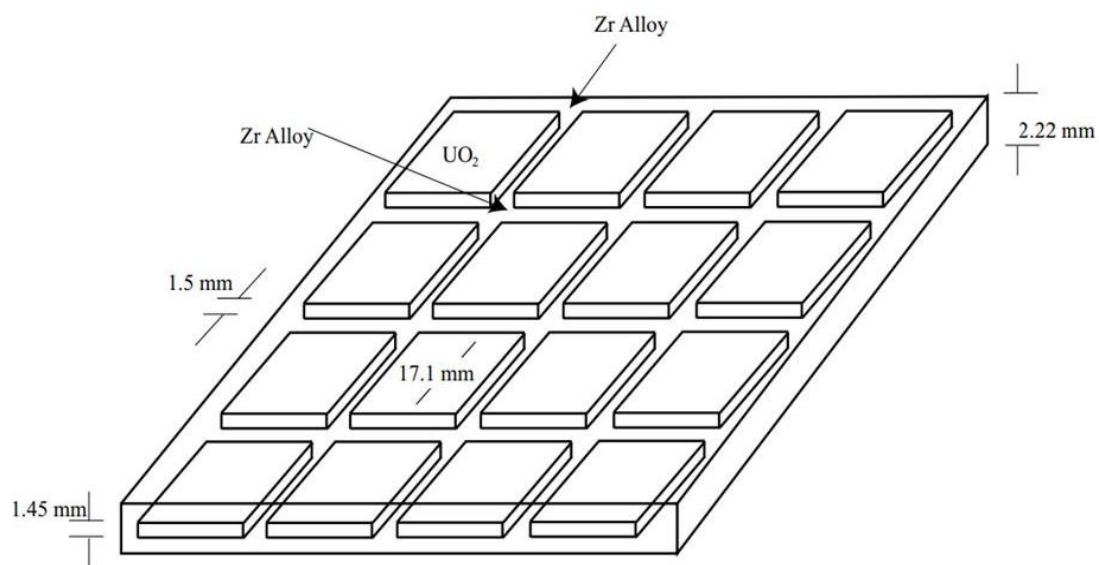


Figura 4.23 Placa combustible Caramel utilizada en reactores de potencia.

Bajo estas condiciones es posible utilizar los combustibles tipo placas también para reactores de potencia compactos. Indudablemente se obtendrían ciclos de quemado más extendidos con altas densidades de potencia

4.4 Conclusiones

Los combustibles nucleares del tipo de ensayo de materiales, MTR, surgen de la necesidad de probar materiales y combustibles nucleares bajo condiciones de altos flujos neutrónicos. Para obtener altos flujos neutrónicos, es necesario tener densidades de potencia altas, y para extraer la cantidad de calor que se genera en un

combustible nuclear la geometría que más se adapta a esta necesidad es la de una placa. En este aspecto se puede decir que tanto un combustible cilíndrico como uno esférico, al reducir su radio, va disminuyendo la superficie de intercambio de calor con su entorno. En el caso de una placa, al reducir su espesor no disminuye su superficie. Comparado con los combustibles de un reactor de potencia, se busca extender el período de recambio de los combustibles, y la superficie de intercambio de calor es ya de por sí grande debido a la gran cantidad de combustible que se introduce de entrada. Esta es la razón por la cual en los reactores de potencia priman más aspectos estructurales que los de la superficie de intercambio de calor de los elementos combustibles. Hay que tener en cuenta que en un reactor del tipo MTR los combustibles se pueden estar cambiando uno o dos por mes.

En los combustibles MTR las placas conforman un combustible nuclear. Si bien estos combustibles han sido diseñados para obtener altas densidades de flujo neutrónico, y por ende altas densidades de potencia, por extensión se habla de combustibles tipo MTR a aquellos que están constituidos por placas, aunque sea en reactores de muy baja potencia, como ser una facilidad crítica

Hacia 1978, al comienzo del programa de reducción de enriquecimiento propuesto por EEUU, había tres tipos de combustibles tipo MTR funcionando con uranio de alto enriquecimiento, HEU. Placas monolíticas curvas de aleación UAl con precipitados de UAl_4 en un núcleo de $1,6 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$ de densidad y revestimiento de aluminio, los combustibles con núcleo de U_3O_8 disperso en matriz de aluminio con una densidad de $1,3 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$ y el hidruro de uranio circonio, UZrH_x , para los reactores tipo Triga, con una densidad de $0,5 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$. Utilizando uranio de bajo enriquecimiento, LEU, se llegaron a densidades de $2,3 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$ para los combustibles de aluminuro de uranio disperso, UAl_x , en matriz de aluminio, $3,2 \text{ g U}_t/\text{cm}^3$ para los de U_3O_8 y $3,7 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$ para los de UZrH_x [Traveli, RERTR 1985]. Para julio de 1988 se había conseguido calificar el combustible disperso de siliciuro de uranio, U_3Si_2 , en matriz y revestimiento de aluminio, con una densidad del núcleo de $4,8 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$ (NUREG 1313, 1988). Este tipo de combustible es el que se utiliza mayoritariamente en el diseño de nuevos combustible tipo MTR o en la reconversión de los de alto enriquecimiento.

La propuesta de combustible tipo Caramel surgió como alternativa previa a esta última calificación, donde el mayor espesor del núcleo cerámico era compensado por un enriquecimiento menor del 20 % en ^{235}U . La densidad de uranio total en el núcleo de estos combustibles es de $9,6 \text{ gU}_t/\text{cm}^3$.

Actualmente, y desde hace 20 años, se está intentando calificar combustibles de mayor densidad, fundamentalmente los que se basan en la aleación UMo. Se vienen proponiendo alternativas de solución para los problemas técnicos existentes agregando un tercer aleante a la aleación de uranio, incorporando recubrimientos a las partículas dispersas, buscando alternativas a la fabricación de combustibles tipo placas con núcleo monolítico, etc. Los ensayos y pruebas que se realizan van considerando distintas alternativas y necesariamente llevan tiempo de preparación de las miniplacas a ser irradiadas, el tiempo de irradiación, un período de prueba y los ensayos post irradiación. Para estas pruebas se utilizan los reactores experimentales más potentes del mundo; incluso se ha llegado a preparar miniplacas con un enriquecimiento de uranio mayor al 50 % en ^{235}U a los fines de reducir los tiempos de irradiación para llegar a un determinado quemado equivalente a si estuviesen hechas con uranio de bajo enriquecimiento, LEU.

Los primeros combustibles que se fabricaron en la Argentina fueron de placas para el RA-1, con polvo de U_3O_8 y uranio enriquecido al 20 % en ^{235}U , disperso en una matriz de aluminio y con revestimiento de aluminio. Después se fabricaron combustibles con placas monolíticas de la aleación UAl, con uranio de alto enriquecimiento y recubiertas con aluminio. Estos combustibles también se utilizaron para el RA-2 y el RA-6. El diseño de las barras de aluminio con UO_2 de bajo enriquecimiento, LEU, disperso en grafito y envainados en aluminio, que todavía se utilizan en el RA-1, resolvieron los temas de fuga de productos de fisión de las placas extrudadas.

La Argentina participa en los desarrollos internacionales de los combustibles de reactores experimentales estando presente desde los primeros momentos del lanzamiento de los programas de reducción de enriquecimiento. Resultado de estas participaciones ha sido la reconversión del combustible del RA-3 a bajo

enriquecimiento en 1990, y la implementación de blancos de irradiación con uranio de bajo enriquecimiento para la obtención de ^{99}Mo a partir del año 2000, motivo por el cual en 2016 la Argentina (CNEA e INVAP) recibió en la Cumbre de la Industria Nuclear en Washington D.C. [NIS, 2016] el premio a la innovación industrial otorgado por el Instituto de Energía Nuclear.

En la Argentina actualmente se utilizan combustibles tipo placas en el RA-3 y en el RA-6, y en un futuro cercano los tendrá también el RA-10 cuando se termine de construir. Los tres tienen combustible disperso en matriz de aluminio con uranio de bajo enriquecimiento; en el primer caso con U_3O_8 , y en los otros dos de U_3Si_2 .

El descubrimiento del hidruro de UMo permitió abrir un camino factible para la obtención de polvo de la aleación $\gamma\text{-UMo}$. Una vez dominada la técnica de pulverización por el proceso de hidruración, molienda y deshidruración, HMD, se pudo tratar térmicamente los polvos obtenidos y recubrirlos con diversos materiales.

Se pudo caracterizar parcialmente el hidruro, $\gamma\text{-U}_7\text{MoH}_x$, obteniendo su estructura cristalina y rangos de trabajo necesarios para su hidruración. Se pudo determinar y discutir las cinéticas de formación y dar una explicación del porque nunca antes se había podido hidrurar masivamente esta aleación. No se midieron las variables termodinámicas y no se determinaron las posiciones de los átomos de hidrógeno ya sea por razones de tiempo, falta de equipamiento o características del material.

La construcción de una cámara vibrante fue fundamental para llevar adelante la deshidruración del polvo y también para los tratamientos superficiales de pasivado o recubrimiento. Se utilizaron técnicas de recubrimiento por deposición química en fase vapor, inmersión líquida o difusión en fase sólida. Se demostró que es factible el recubrimiento de las partículas con silicio. Lamentablemente las muestras de miniplacas dispersas que se prepararon con polvo HMD recubierto con Si no pudieron ser irradiadas para obtener resultados de su comportamiento.

El diseño y desarrollo de una alternativa de placa monolítica de UMo con un revestimiento de Zry-4 que puede llegar a tener un espesor de 150 μm es una variante totalmente novedosa disponible para ser utilizada en los reactores experimentales. Esto se demostró con las irradiaciones de las dos miniplacas, MZ25 y MZ50, en el reactor ATR, en el contexto de una colaboración internacional. El hecho de haber podido llevar adelante estas irradiaciones con sus excelentes resultados le han dado visibilidad internacional a esta propuesta siendo reforzada su divulgación con la publicación de varios trabajos en revistas especializadas.

El hecho de combinar el polvo HMD con la obtención de núcleos monolíticos utilizando pulvimetalurgia y un revestimiento de acero inoxidable, cubre un gran vacío existente que permite diseñar combustibles tipo MTR de muy altas densidades de flujos neutrónicos y la reconversión a bajo enriquecimiento de reactores de este tipo. La fabricación de núcleos monolíticos utilizando pulvimetalurgia permite facilitar la construcción de placas con núcleos irregulares, la incorporación de venenos quemables y moderadores, materiales inertes para controlar porosidades iniciales y densidades de uranio extendiendo la vida de los combustibles.

La continuación lógica de estos trabajos es la fabricación de placas de tamaño final y la irradiación de prototipos de combustibles nucleares especialmente con núcleos de γ -UMo monolíticos.

Los combustibles monolíticos tipo placas de UMo, con revestimiento de Zry-4 ó acero inoxidable, pueden ser utilizados en reactores nucleares de potencia compactos.

4.5 Síntesis final

Cómo síntesis de estas conclusiones se puede decir que se han descrito a lo largo de esta tesis los siguientes hallazgos. A saber.

En primer término se hace mención por primera vez en forma pública y explícita, con documentación respaldatoria, lo que fueron los proyectos de la facilidad crítica RA-

5 para simular comportamientos de los reactores nucleares Atucha I y Embalse y el reactor experimental RA-7 del tipo NRU Canadiense de 100 MW_t. Con respecto al RA-9 se puede afirmar que solamente fue una expresión de deseos. A su vez, es la primera vez que se describe en forma secuencial la historia de los combustibles nucleares de los reactores experimentales existentes en la Argentina y los que fueron exportados.

El descubrimiento del hidruro de gamma UMo permitió desarrollar la técnica HMD para la fabricación de polvos de la aleación UMo y placas con núcleos dispersos y monolíticos.

A raíz del desarrollo de equipamiento vibrante para la realización de tratamientos térmicos de polvos evitando su sinterización se inventó un método de recubrimiento de partículas de UMo con Si por difusión en fase sólida a altas temperaturas.

Finalmente se fabricaron por primera vez en el mundo, con la técnica de laminación en caliente de marcos y tapas, miniplacas monolíticas de UMO con revestimiento de Zry-4. Después de haber sido irradiadas hasta altos quemados mostraron un excelente comportamiento.

La finalidad inmediata de estos conocimientos y desarrollos es contribuir a la calificación y fabricación de combustibles de alta densidad para la reconversión de reactores que tienen combustibles con uranio de alto enriquecimiento.

5. Referencias bibliográficas

(Las páginas web corresponden a otoño de 2017)

1. Adamson, Jr. G. M. 1968. Fabrication of Research Reactor Fuel Elements. ORNL-TM-2197. June. <http://web.ornl.gov/info/reports/1968/3445603232892.pdf>
2. Alsina Fuertes, F. y Gamba, O. O. 1958. Construcción y puesta en marcha del primer reactor argentino RA-1. Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Ginebra. Vol. 10. P/1584. 978-989.
3. Alurralde, M. A. 1995. Interacción ion-materia: métodos de caracterización de la composición química y de la estructura de defectos. Tesis de Doctorado. Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo.
4. Araoz, C., 2017. Comunicación personal.
5. Araoz, C., Martinez Vidal, C. M., Mazza, J., Morando, R. y Wortman, O. 1964. Fabricación de elementos combustibles para reactores de investigación. Tercera Conferencia Internacional sobre la Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos. Ginebra. P/837, Vol. 10, 56-61.
6. Argonaut, CP-11. USA. Primera criticidad, 1 febrero, 1957. Cierre definitivo, 1 de febrero, 1972. <https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/HeaderInfo.aspx?RIId=355>
7. Babino, J., Madariaga, M. y Testoni, J. 1980. Neutron Studies on the Conversion of the RA-3 Reactor to LEU Fuel. Appendix E-1. Research Reactor Core Conversion From the Use of Highly Enriched Uranium to the Use of Low Enriched Uranium Fuels. Guidebook. IAEA-TECDOC-233, Viena. 401-410.

http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_233_web.pdf
8. Bakic, O. G. Reactores nucleares para submarinos. Recopilación L. Guimaraes. http://www.academia.edu/6108977/Reactores_Nucleares_para_Submarinos

9. Bakic, O.G. Reactores nucleares para submarinos. Parte 1/3, 2016.
<http://www.elsnorkel.com/2016/06/reactores-nucleares-para-submarinos.html>
10. Balart, S., Bruzzoni, P., Granovsky, M., Gribaudo, L., Hermida, J., Ovejero, J., Rubiolo, G and Vicente, E. RERTR 2000. U-Mo Alloy Powder Obtained by a Hydride-Dehydride Process. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Las Vegas, Nevada, EEUU.
<http://www.rertr.anl.gov/Web2000/PDF/Balar00.pdf>
11. Balart, S., Hermida, J. D., López, M., Mirandou, M. and González, A. G. RERTR 2008. Research and Development of Very High Density Fuels. 30th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Washington, D.C. USA.
12. Belle, J. 1961. Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications. United States Atomic Energy Commission. Washington, USA.
13. Berry, B. S, Pritchett, W. C. and Bussiere, J. F. 1983. Hydrogen Related Internal Friction Peak in the A15 compound Nb₃Sn. Scripta Metallurgica, Vol. 17, 327-332.
14. Boning, K. RRFM 2002. Use of Highly Enriched Uranium at the FRM-II. Transactions 6th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Ghent, Belgica. 73-77. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm/pdf/RRFM%202002.pdf>
15. Botta, P. 2010. La cooperación en el ámbito nuclear entre Argentina e Irán (1986-1997) Cuadernos Política Exterior Argentina. CEROIR, Rosario. N° 101.
http://www.cerir.com.ar/admin/_cerir/archivos/cuadernos/0000116/cupea%20101.pdf
16. Boulos, M. 2012. New Frontiers in Thermal Plasmas From Space to Nanomaterials. Nucl. Eng. & Tech. 44, 1. <http://www.kns.org/jknsfile/v44/JK0440001.pdf>
17. Breitskreutz, H., Jungwirth, R., Röhrmoser, A., Petry, W., Van den Bergue, S., Leenaers, A., Koonen, E., Lemoine, P., Ripert, M., Palancher, H., Anselmet, M. C., Jarousse, C., Stepnik, B., Geslin, D., Calzavara, Y. and Guyon, H. Heracles Working Group. RRFM 2013. The Development of Disperse UMo as a High Performance Research Reactor Fuel

in Europe. Transactions Transactions International Topical Meeting Research Reactor Fuel Management. St. Petersburg, Russia. 7-17.

<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2013/transactions/RRFM2013-fuel.pdf>

18. Briozzo, F., Scaffoni, M. M., Quilici, D. y Harriague, S. 2007. A 40 años de la inauguración del RA-3: anécdotas, historias y algunas enseñanzas. Revista CNEA. Año 7, N° 27-28, julio / diciembre. 30-37
<http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/inaguracion.pdf>
19. Burkart, M. W. and Lustman, B. Feb. 1958. Trans. Metalurgical Soc. AIME., 27.
20. Burkes, D. E., Mickum, G. S. y Wachs, D. M. 2010. Thermophysical Properties of U-10Mo Alloy. INL/EXT-10-19373.
<https://inldigitallibrary.inl.gov/sites/sti/sti/4702554.pdf>
21. Burzomi, C. Comunicación personal.
22. Cacuci, D. G. 2010. Handbook of Nuclear Engineering. Springer Reference.
23. Calabrese, C. R. y Grant, C. R. 1991. HUEMUL, A Two Dimensional Collision Probability Code for General Geometry. Annals of Nuclear Energy 18 (2), 63-73.
24. Cárdenas, H., Pérez, A., Luna, M. y Becerra, F. 1999. Evaluación de riesgo radiológico con uranio recuperado. Reunión Anual AATN. Bariloche.
<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/32/054/32054441.pdf>
25. Carmack, W. J., Hayes, S. L., Harp, J. M. Fielding, R. S., Maloy, S. A. and Saleh, T. A. 2017. Overview of the U.S. DOE Fast Reactor Fuel Development Program. International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17). 26-29 June. Yekaterinburg, Federación Rusa. IAEA-CN245-207.
26. Castaño, P. 2015. Efecto de las tensiones y la deformación plástica en la difusión de hidrógeno en un acero API 5L X60. Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Instituto Sábató. Universidad Nacional de San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica.

27. Chang, G. S. and Lillo, M. A. 2007. RERTR-7A As-Run Physics Analysis and Test Train Isocoveres Radiological Characterization Versus Cooling Time. EDF-6857, rev. 2, INL.
28. Chen, M., Xiong, Y., Jing, W., Jia, J. and Zhang, P. 2010. Characterization of γ -U-10 wt. % Mo Alloy Powders Obtained by Hydride-Milling-Dehydride Process. Journal of Nuclear Materials. Volume 400, Issue 1, 69-72.
29. Cheng, Y. T., Auner, G. W., Alkaisi, M. H., Padmanabhan, K. R. and Karmakar, M. M. 1991. Morphological stability of Cu-Nb nanocomposites under high-energy collision cascades. Nuclear Instruments and Methods. B59, 509.
<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4817785?journalCode=apl>
30. Clark, C. nov. 2005. Comunicación personal.
31. Clark, C. R., Hayes, S. L., Meyer, M. K., Hofman, G. L. and Snelgrove, J. L. RRFM 2004. Update on U-Mo Monolithic and Dispersion Fuel Development. International Topical Meeting Research Reactor Fuel Management. Munich, Alemania. 41-45.
<http://www.euronuclear.org/pdf/RRFM%202004%20Session%202.pdf>
32. Clark, C. R., Hayes, S. L., Meyer, M. K., Hofman, G. L. and Snelgrove, J. L. RRFM 2004. Update on U-Mo Monolithic and Dispersion Fuel Development. Transactions 8th International Topical Meeting Research Reactor Fuel Management. Munich, Alemania. . 41-45. <http://www.euronuclear.org/pdf/RRFM%202004%20Session%202.pdf>
33. Clark, C. R., Knighton, G. C., Meyer, M. K. and Hofman, G. L. RERTR 2003. Monolithic Fuel Plate Development at Argonne National Laboratory. The 25th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Chicago, Illinois, EEUU. <http://www.rertr.anl.gov/RERTR25/PDF/Clark.pdf>
34. Chang, Y. I. 2007. Technical rationale for metal fuel in fast reactors. Nuclear Engineering and Technology, 39 (3), pp.161-170.
35. CNEA, 1958. Boletín Informativo, Año II, N° 2.
<http://bdcies.cnea.gov.ar/greenstone/collect/boletines/index/assoc/HASH0146.dir/cicacBINFOCNEAII21958ocr.pdf>

36. CNEA 1960/1969 ¿Qué es la CNEA? Historia.
http://www2.cnea.gov.ar/que_es_la_cnea/historia.php
37. CNEA. 1965. Memoria Anual.
<http://www2.cnea.gov.ar/cac/ci/memorias/cicacMemoriaCNEA1965ocr.pdf>
38. CNEA. 1966. Memoria Annual.
<http://www2.cnea.gov.ar/cac/ci/memorias/cicacMemoriaCNEA1966ocr.pdf>
39. CNEA. 2012. Memoria y balance.
<http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/memoria-balance-2012.pdf>
40. Condon, J. B. and Holcombe Jr, C. E. 1977. Crucible Materials to Contain Molten Uranium. Y-2084. Y-12 Plant. Oak Ridge, Tennessee. EEUU.
41. Corcuera R. agosto 2016. Nota no publicada.
42. Cunningham, J. E. and Boyle, E. J. 1955. MTR- Type Fuel Elements. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Vol. IX, 203-207. Geneva.
43. De Dicco, R. Mayo 2013. Breve historia de los reactores nucleares de investigación y producción de radioisótopos de la CNEA.
http://www.cienciayenergia.com/Contenido/pdf/020513_rad_tn.pdf
44. De Dicco, R. Mayo 2013. Breve historia de los reactores nucleares de investigación y de producción de radioisótopos de la CNEA. Centro Latinoamericano de Investigaciones Científicas y Técnicas.
http://www.cienciayenergia.com/Contenido/pdf/020513_rad_tn.pdf
45. Denis, A. and Soba, A. RRFM 2007. Transactions 11th International Topical Meeting Research Reactor Fuel Management. Lion, Francia. 473-477.
<http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2007/transactions/rrfm2007-transactions.pdf>

46. Dispersion-Fuel Nuclear Reactor Elements. A. G. Samoilov, A. I. Kashtanov and V. S. Volkov. Israel Program for Scientific Translations Ltd. 1968.
47. Domingo. C. 2003. Breve historia del reactor RA1. Revista CNEA, Año 3, N° 11/12, julio-diciembre, 29-31. <http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/RA1.pdf>
48. Dornheim, M. 2011. Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials. Chapter 33. Thermodynamics; Interaction Studies; Solids, Liquids and Gases. Ed. J. C. Moreno-Pirajan. <https://www.intechopen.com/books/thermodynamics-interaction-studies-solids-liquids-and-gases/thermodynamics-of-metal-hydrides-tailoring-reaction-enthalpies-of-hydrogen-storage-materials>
49. DT CNEA 2012. Documento técnico. CNEA.C.RCN.IES.004. 12 de junio.
50. Dwight, A. E. 1960. The Uranium-Molybdenum Equilibrium Diagram Below 900 °C. Journal of Nuclear Materials, 2, 81-87.
51. E. Pasqualini, E., Echenique, P., Rossi, G., Canil, E., Esteban, A., López, M. y Adelfang, P. AATN 2000. Puesta a punto y fabricación de material nuclear U_3Si_2 . Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires. <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/32/046/32046431.pdf>
52. Englert, M., Liebert, W. and Glaser, A. RRFM 2006. Optimization Calculations for the Use of Monolithic UMo Fuel in High-Flux Research Reactors. Transactions 10th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. 284-288. <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/37/062/37062791.pdf>
53. Fabro, J. 2017. Comunicación personal.
54. Fernández, C. 2012. 30 Años RA-6. El Reactor Escuela del Centro Atómico Bariloche. 1a edición. San Carlos de Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica.
55. Fernandez, C. 2012. 30 años RA-6. Publicación realizada por el Centro Atómico Bariloche. 1ra edición, 28.

56. Finlay, M., Wachs, D., Hofman, G. RERTR 2006. Post Irradiation Examination of Monolithic Mini Fuel Plates from RERTR-6. The 28th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Ciudad del Cabo. Republica de Sur Africa.
http://www.rertr.anl.gov/RERTR28/PDF/S11-1_Finlay.pdf
57. FRM II. Fuente de neutrones para investigación Heinz Maier-Leibnitz de la Universidad Técnica de Munich (TUM) en Alemania.
<https://www.frm2.tum.de/en/the-neutron-source/reactor/fuel-element/>
58. Frost, B. R. T. 1982. Nuclear Fuel Elements: Design, Fabrication and Performance. Pergamon Press.
59. Garcés, J. E. and Bozzolo, G. 2011. Science and Technology of Nuclear Installations. Volume 2011, ID 531970. <http://www.hindawi.com/journals/stni/2011/531970/>
60. Garcés, J. E., Marino, A. C. and Bozzolo, G. RERTR 2002. Atomistic Modelling of the Interdiffusion of Al in the UMo Based Fuel. The 24th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. San Carlos de Bariloche, Argentina.
<http://www.rertr.anl.gov/Web2002/2003Web/FullPapers-PDF/Garces.pdf>
61. Garcés, J.E., Marino, A.C. y Bozzolo, G. RERTR 2002. Atomistic Modelling of the Interdiffusion of Al in the UMo Based Fuel. The 24th International Meeting On Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. San Carlos de Bariloche, Argentina. <http://www.rertr.anl.gov/Web2002/2003Web/FullPapers-PDF/Garces.pdf>
62. Gaspar, R. y Hermelo, C. M. 1964. Traslado a Ezeiza de los elementos combustibles del RA-1. Informe CNEA.
63. Glaser, A. 2002. The Conversion of Research Reactors to Low-Enriched Fuel and the Case of the FRM-II. Science and Global Security. 9; 61-79.
<http://scienceandglobalsecurity.org/archive/sgs10glaser.pdf>
64. Glasstone, S. and Sesonske, A. 1963. Nuclear Reactors Engineering. Van Nostrand.
65. Goldschmidt, H. J. 1967. Interstitial Alloys. London. Butterworths.

66. Gomez, J., Morando, R., E. E. Perez, E. E., Giorsetti, D. R., Copeland, G. L., Hofman, G. L. and Snelgrove, J. L. RERTR 1984. Postirradiation Examination of High-U-Loaded Low-Enriched U_3O_8 , UAl_2 and U_3Si Test Fuel Plates. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. October. Chicago, EEUU.
67. González, A. W. 1989. El RA-1: A 30 años de una silenciosa hazaña. Anexo 2. Energía Nucleoeléctrica en la República Argentina. Martín, H. R.
http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/22/064/22064319.pdf
68. Gonzalez, A. G., Muñoz, C. A. and Arnaldo, G. J. RRFM 2014. Metallographic Study on Alloy Zircaloy-4 Used in the Manufacture of Nuclear Use. Transactions Research Reactor Fuel Management. 756-763. Ljubljana, Slovenia.
<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2014/transactions/RRFM2014-transactions.pdf>
69. Granada. J. R. Marzo 2008. Ideas y motivaciones para la construcción de un reactor nuclear argentino de investigación.
<http://www.apcnean.org.ar/arch/77e42631bb26f26dd2d20dd7ea929585.pdf>
70. Grant, C. R. 2012. Neutron Code PUMA for fuel management, stationary and spatial kinetic reactor simulation – Cell Code HUEMUL for cell and multicell calculation. Workshop on Advanced Code Suite for Design, Safety Analysis and Operation of Heavy Water Reactors. Ottawa, Canada.
https://www.iaea.org/NuclearPower/Downloadable/Meetings/2012/2012-10-02-10-05-WS-NPTD/2.GRANT_CNEA.pdf
71. Hahn, T. 2002. International Tables for Crystallography. Volume A: Space-Group Symmetry. Fifth Edition.
72. Hammond, M. L. 2001. Silicon Epitaxy by Chemical Vapor Deposition. Chapter 2. Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques. Ed. K. Seshan. (Second Edition). 45-110.
http://booksite.elsevier.com/9781437778731/past_edition_chapters/Silicon_Epitaxy.pdf

73. Hamy, J.M., Huet, F., Guigon, B., Lemoine, P., Jarousse, C., Boyard, M. and Emin, J.L. RERTR 2003. Status as of October 2003 of the French UMo Group Development Program. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Chicago, Illinois, EEUU.
<http://www.rertr.anl.gov/RERTR25/PDF/Lemoine.pdf>
74. Heracles Working Group. 2014. Towards the Conversion of High Performance Research Reactors in Europe.
http://www.heracles-consortium.eu/download/HERACLES-CP_15802-Rev2C.pdf
75. Hermello, C. M. 2010. Nota no publicada.
76. Hofman, G. L., Marajofsky, A. and Kohut, C. 1988. Irradiation Behavior of the CNEA's Experimental Uranium Silicide Dispersion Fuel Plates. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. September 19-22. San Diego, California, EEUU.
77. Hofman, G. L., Rest, J. and Snelgrove, J. T. 1994. Comparison of Irradiation Behavior of Different Uranium Silicide Dispersion Fuel Element Designs. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Williamsburg, Virginia, USA.
<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/10107567/>
78. Hofman, G. L., Meyer, M. K. and Ray, A. E. RERTR 1998. Design of High Density Gamma-Phase Uranium Alloys for LEU Dispersion Fuel Applications. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Sao Paulo, Brazil.
<http://www.rertr.anl.gov/Fuels98/GHofman.pdf>
79. Hofman, G. L., Kim, Y. S., Finlay, M. R., Snelgrove, J. L., Hayes, S. L., Meyer, M. K. and Clark, C. R. RERTR 2003. Recent Observations at the Postirradiation Examination of Low-Enriched U-Mo Miniplates Irradiated to High Burnup. 25th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Chicago, Illinois. EEUU.
<http://www.rertr.anl.gov/RERTR25/PDF/Hofman.pdf>
80. Hofman, G.L. Kim, Y.S. Finlay, M.R. Snelgrove, J.L. Hayes, S.L. Meyer, M.K. Clark C.R. and Huet, F. RRFM 2004. Recent Observations at the Postirradiation Examination of

Low-Enriched U-Mo Miniplates Irradiated to High Burn Up. Transactions 8th International Topical Meeting Research Reactor Fuel Management Munich, Alemania, 35-40. <http://www.euronuclear.org/pdf/RRFM%202004%20Session%202.pdf>

81. Hofman, G.L., Finlay, R.M. and Kim, Y.S. RERTR 2004. Post-Irradiation Analysis of Low Enriched U-Mo/A1 Dispersions Fuel Miniplate Tests, RERTR 4 & 5. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Viena, Austria. <http://www.rertr.anl.gov/RERTR26/pdf/10-Hofman.pdf>
82. Howe, J. 1955. The Metallurgy of Reactor Fuels. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Vol. IX, 179-195. Geneva (1955).
83. Huffman, J. R. 1954. The Materials Testing Reactor. Nucleonics, 12, 20-26.
84. IAEA-TECDOC-1529. 2007. Management of Reprocessed Uranium Current Status and Future Prospects. http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1529_web.pdf
85. Ippolito Jr., T. D. 1990. Effects of Variation of Uranium Enrichment on Nuclear Submarine Reactor Design. MIT, EEUU. <http://fissilematerials.org/library/ipp90.pdf>
86. Jarousse, C., Bourdat, G., Ripert, M., Boulcourt, P. and Lemoine, P. RRFM 2008. Latest dispersed UMo fuel plate manufacturing results at AREVA-CERCA. Session II, Fuel development and fabrication. Transactions of the 12th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Hamburgo, Alemania. 19-24. <https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2008/transactions/rrfm2008-session2.pdf>
87. Kim, C. K., Kim, K. H., Lee, C. T. and Kuk, I. H. 1991. Atomization of U₃Si for Research Reactor Fuel. Proceedings of the XIV International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Jakarta, Indonesia. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/047/35047111.pdf

88. [Kim](#), K. H., [Lee](#), D. B., [Kim](#), Ch. K., [Kuk](#), I. H. and [Paik](#), K. W. 1997. [Characteristics of \$U_3Si\$ and \$U_3Si_2\$ Powders Prepared by Centrifugal Atomization](#). [Jr. Nuc. Sci. and Tech.](#) 34, 12, 1127-1132.
89. Kittel, J. H., Frost, B. R. T., Mustelier, J. P., Bagley, K. Q., Crittenden, J. C. and Van Dievoet, J. 1993. History of fast reactor fuel development. *Journal of Nuclear Materials*, 204, September. pp. 1-13.
90. Kittl, J., Machado, R. E., Mazza, J.A., Sábato, J. y Silbert, I. 1958. The Manufacture of Fuel Elements of the Argonaut Type. *Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*. Vol. 6. P/1585. 531-7. Geneva.
91. Komar Varela, C. L. 2016. Estudio de aleaciones U-Nb-Zr para el desarrollo de un combustible nuclear de tipo monolítico. Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sábato. Comisión Nacional De Energía Atómica. Universidad Nacional de General San Martín.
92. L. Kowarski, L. 1955. Report on Research Reactors. *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*. Vol. II, 233-247. Geneva.
93. Larrieu, O. C. y Blaumann, H. 2009. Refurbishment and Modernization of the RA-6 Research Reactor. *Research Reactor Modernization and Refurbishment*. IAEA-TECDOC-1625. Aug. 2009, 9-15.

http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1625_web.pdf
94. Leal Neto, R.M., Rocha, C.J., Urano de Carvalho, E., Riella, H. G. and Durazzo, M. 2014. Investigation of Powdering Ductile Gamma U-10 wt% Mo Alloy for Dispersion Fuels. *Journal of Nuclear Materials*. 445, 218-223.

file:///C:/Mis%20documentos/Bibliografia/UMo/20050_HMD_Durazzo.pdf
95. Leenaers, A., Van Den Berghe, S., Koonen, E., Sannen, L., Verwerft, M., Jarousse, C., Huet, F., Troabas, M., Boyard, M. and Guillot, S. RRFM 2004. Post-Irradiation Examination of Uranium-7 wt% Molybdenum Atomized Dispersion Fuel. *Transactions 8th International Topical Meeting Research Reactor Fuel Management* Munich,

Alemania. 41-45.

<http://www.euronuclear.org/pdf/RRFM%202004%20Session%202.pdf>

96. Leenaers, A., Van den Berghe, S., Koonen, E., Sannen, L., Verwerft, M., Jarousse, C., Huet, F., Trotabas, M., Boyard, M. and Guillot, S. RRFM 2004. Post-Irradiation Examination of Uranium-7wt%Molybdenum Atomized Dispersion Fuel. Transactions 8th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Munich, Alemania. 59-63. <https://www.euronuclear.org/pdf/RRFM-2004-Transactions.pdf>
97. Lemoine, P., Snelgrove, J.L., Arkhangelsky, N. and Alvarez, L. RRFM 2004. UMo Dispersion Fuel Results and Status of Qualification Programs. International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Munich, Alemania.
http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/036/35036191.pdf
98. Lennox, D. H. and Kelber, C. N. Dic. 1956. Summary Report on the Hazards of the Argonaut Reactor. Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois, USA. ANL-5647 "SPECIAL".
99. Lennox, D. H. and Spinrad, B. I. Marzo 1956. Interim Report on "ARGONAUT". A Generalized Reactor Facility for Nuclear Technology Training and Research. Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois, USA. ANL-5552. Physics.
100. Lilley, J. S. 2001. Nuclear Physics. Principles and applications.. Ed. John Willey & Sons, Ltd.,
101. Littmark, V. and Ziegler, J. F. 1980. Handbook of Range Distributions for Energetic Ions in all Elements. Ed. Pergamon Press.
102. López, M., Gonzalez, A. G. and Taboada, H. RERTR 2011. Summary of Temperature Influence in the Fabrication of Monolithic UMo-Zr Alloy Cladding Miniplates. 33rd International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Santiago, Chile.
103. López, M., Gonzalez, A. G. and Taboada, H. RRFM 2011. Observations in the sequence of UMo Monolithic Miniplates Preparation. Transactions Research Reactor Fuel

Management. Roma, Italia. 504-507.

<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2011/transactions/RRFM2011-transactions.pdf>

104. López, M., Gonzalez, A. G. and Taboada, H. RRFM 2012. Update on Fuel Development of Monolithic UMo Core Zr Alloy Cladding miniplates and plates. Transactions Research Reactor Fuel Management. 40-45. Praga, República Checa.
<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2012/transactions/rrfm2012-transactions.pdf>
105. López, M., Gonzalez, A. G., Gonzalez, R. and Taboada, H. RERTR 2010. Monolithic U-Mo Based Plate Development New Findings. 32nd International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Lisboa, Portugal.
106. López, M., Gonzalez, R. and Gonzalez, A. G. RRFM 2009. Improvements Done in the Development of Dispersed and Monolithic Fuels in CNEA. Research Reactor Fuel Management. Viena, Austria.
107. López, M., Gonzalez, R., Gonzalez, A. G. and Taboada, H. RERTR 2009. Advances in the Study of High Density Fuels in CNEA. 31st International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Beijing, China.
108. López, M., Picchetti, B. and Taboada, H. RERTR 2015. CNEA Developments in U-Mo-Zry-4 Miniplates, Dog Bone Studies and Plates Co-rolling Control. 36th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Seul, Corea del Sur.
http://www.rertr.anl.gov/RERTR36/pdfs/S9P10_Lopez_Paper.pdf
109. López, M., Picchetti, B. and Taboada, H. RERTR 2016. CNEA Developments in U-Mo-Zry-4 Miniplates, Dog Bone Studies and Plates Co-Rolling Control. 37th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Antwerp, Belgium.
http://www.rertr.anl.gov/RERTR37/pdfs/S8P5_Abstract_Lopez.pdf
110. López, M., Picchetti, B., Gonzalez, A. G. and Taboada, H. RRFM 2013. CNEA Developments in U-Mo-Zry-4 Miniplates and Plates Fabrication Process. Transactions Research Reactor Fuel Management. 43-47. St. Petersburg, Russia.

<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2013/transactions/RRFM2013-transactions.pdf>

111. López, M., Picchetti, B., Gonzalez, A. y Taboada, H. Revista CNEA 2014. Desarrollo alcanzado en el proceso de fabricación de placas y miniplacas de U-Mo-Zry-4. AÑO XIV – NÚMERO 53/54 – ENERO/JUNIO 25-30.
112. López, M., Taboada, H. y Gonzalez, A. G. AATN 2010. Avances del Proyecto Combustibles de Muy Alta Densidad. Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires, Argentina.
113. Loy, J., Snelgrove, J. L. and Johnston, P. 1 May 2008. The Fuel Displacement Event. Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency, ARPANSA. Australian Government.
<http://www.arpansa.gov.au/pubs/regulatory/opal/modifiedfuelstatement160608.pdf>
114. Ma, Ch. and Von Hippel, F. 2001. Ending the Production of Highly Enriched Uranium for Naval Reactors. The Nonproliferation Review, Spring. Pp 86-101.
<https://www.nonproliferation.org/wp-content/uploads/npr/81mahip.pdf>
115. Marshall, F. M. 2013. The Advanced Test Reactor. National Scientific User Facility. Overview. June 2013. https://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/Technical-Areas/RRS/documents/TM_Innovation/Gougar_ATR.pdf
116. Marshall, F. M. 2016. Comunicación personal con F. M. Marshall de la Research Reactor Section de la AIEA.
117. Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R., Kacprzak, L. 1990. Binary Alloy Phase Diagrams. 2^{da} ed., ASM Int., Materials Park, Ohio, USA.
118. MATPRO, 2001. A Library of Materials Properties for Light-Water-Reactor Accident Analysis. NUREG/CR-6150, Vol. 4, Rev. 2.
<https://www.nrc.gov/docs/ML0103/ML010330363.pdf>
119. Memoria Anual. CNEA. 1964.
<http://www2.cnea.gov.ar/cac/ci/memorias/cicacMemoriaCNEA1964ocr.pdf>

120. Memoria Annual. CNEA. 1966.
<http://www2.cnea.gov.ar/cac/ci/memorias/cicacMemoriaCNEA1966ocr.pdf>
121. Memoria Anual. CNEA. 1985.
<http://www2.cnea.gov.ar/cac/ci/memorias/cicacMemoriaCNEA1985ocr.pdf>
122. Meyer, M.K., Hofman, G.L., Snelgrove, J. L., Clark, C.R., Hayes, S.L., Strain, R.V., Park, J.M. and Kim, K.H. RERTR 1999. Irradiation Behavior of Uranium-Molybdenum Dispersion Fuel: Fuel Performance Data from RERTR-1 and RERTR-2. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Budapest, Hungary.
<http://www.rertr.anl.gov/Web1999/PDF/09Meyer99.pdf>
123. Meyer, M.K., Hofman, G.L., Wiencek, T.C., Hayes, S.L. and Snelgrove, J. L. Nov. 2001. Irradiation Behavior of U-Nb-Zr Dispersed in Aluminum. Journal of Nuclear Materials, Vol. 299, Issue 2. 175-179.
124. Mondino, A. V. 1990. Quimisorción de Xenon. Tesis en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires.
125. Moore, G. A., Rabin, B. H., Jue, J. F., Clark, C. R., Woolstenhulme, N. E., Park, B. H., Steffler, S. E., Chapple, M. D., Marshall, M. C., Green, J. J. and Mackowiak, B. L. RERTR 2010. Development Status of U10Mo Monolithic Fuel Foil Fabrication at the Idaho National Laboratory. The 32th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Lisboa, Portugal.
http://www.rertr.anl.gov/RERTR32/pdf/S12-P1_Moore.pdf
126. Moore, G. A., Rabin, B. H., Jue, J. F., Clark, C. R., Woolstenhulme, N. E., Park, B. H., Steffler, S. E., Chapple, M. D., Marshall, M. C., Green, J. J. and Mackowiak, B. L. RERTR 2010. Development Status of U10Mo Monolithic Fuel Foil Fabrication at the Idaho National Laboratory. 32th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Lisbon, Portugal. http://www.rertr.anl.gov/RERTR32/pdf/S12-P1_Moore.pdf
127. Moore, G. A., Rabin, B. H., Jue, J.F., Clark, C. R., Woolstenhulme, N. E., Park, B. H., Steffler, S. E., Chapple, M D., Marshall, M. C., Green, J. J. and. Mackowiak, B. L. RERTR

2010. Development Status of U10Mo Monolithic Fuel Foil Fabrication at the Idaho National Laboratory. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Lisboa, Portugal.

http://www.rertr.anl.gov/RERTR32/pdf/S12-P1_Moore.pdf

128. MSDS. Silane, Materials Safety Data Sheet.

http://www.msds-al.co.uk/assets/file_assets/Silane.pdf

129. Mulford, R. N. R., Ellinger, F. H. and Zachariasen, W. H. 1954. A New Form of Uranium Hydride. Journal of the American Chemical Society. 76 (1), 297-298.

130. NES, IAEA 2009. Good Practices for Qualification of High Density Low Enriched Uranium Research Reactor Fuels. Nuclear Energy Series. NF-T-5.2. http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/pub1400_web.pdf

131. NIS, 2016. Nuclear Industry Summit. 30 de marzo al 1° de abril. Washington D. C., EEUU. <http://nis2016.org/>

132. Novara, O.E. IAEA 2008. Argentine Experience in Shipping Irradiated Fuel to the United States of America. IAEA Technical Meeting on “National Experience on Return Of Research Reactor Spent Fuel to the Country of Origin”. Vienna, Aug. 28 - 31, 2006. IAEA-TECDOC-1593. Julio, 47-61.

<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/40/018/40018318.pdf>

133. Nowick, A. S. and Berry, B. S. 1972. Chapter 9. The Snoek Relaxation. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids. Academic Press.

134. NUREG 1313, 1988. Safety Evaluation Report Related to the Evaluation of Low-Enriched Uranium Silicide-Aluminum Dispersion Fuel for Use in Non-Power Reactors. NUREG 1313. U.S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Reactor Regulation. <https://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/Technical-Areas/RRS/documents/mo99/NUREGfuelexp1988.pdf>

135. NUREG 1313, 1988. Safety Evaluation Report Related to the Evaluation of Low-Enriched Uranium Silicide-Aluminum Dispersion Fuel for Use in Non-Power Reactors.

Office of Nuclear Reactor Regulation. U.S. Nuclear Regulatory Commission.
<https://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/Technical-Areas/RRS/documents/mo99/NUREGfuelexp1988.pdf>

136. Ohring, M. 1992. The Materials Science of Thin Films. Academic Press Inc.
137. Ottino, J. M. and Khakhar, D. V. 2000. Mixing and Segregation of Granular Materials. Annual Review of Fluid Mechanics. 32, 55-91.
http://mixing.chem-biol-eng.northwestern.edu/papers/arfm/Ottino_ARFM_00.pdf
138. Pace, B. W. y Gale, G. R. RERTR 2003. LEU Fuel Development Progress and Programs. The 25th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Chicago, Illinois, EEUU. <http://www.rertr.anl.gov/RERTR25/PDF/Pace.pdf>
139. Pasqualini, E. Echenique, P., Rossi, G., Canil, E., Esteban, A., López, M. y Adelfang, P. AATN, 2000. Puesta a punto y fabricación de material nuclear U₃Si₂.
<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/32/046/32046431.pdf>
140. Pasqualini, E. E., Helzel Garcia, J., López, M. y Cabanillas, E. AATN 2001. Variables de proceso en la obtención de polvo de U-Mo por hidruración-molienda-deshidruración (Proceso HMD). Buenos Aires, Argentina. Noviembre.
141. Pasqualini, E. E., Helzel Garcia, J., López, M., Cabanillas, E. and Adelfang, P. RRFM 2002. Powder Production of U-Mo Alloy, HMD Process. (Hydriding-Milling-Dehydriding). Transactions 6th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. 17 al 20 de marzo. Ghent, Belgica. 183-187.
<http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm/pdf/RRFM%202002.pdf>
142. Pasqualini, E. E., Helzel García, J. y López M. Patente 2002. Proceso de hidruración de aleaciones de uranio y procedimiento para obtener polvos que lo utiliza. CNEA. Presentada 10/12/2002, Acta N° P02-01-04770. No otorgada.
143. Pasqualini, E. E., López, M. and Gonzalez, A. RERTR 2004. Set Up of U-Mo Powder Production by HMD Process. International Meeting on Reduced Enrichment for

Research and Test Reactors. Viena, Austria.

<http://www.rertr.anl.gov/RERTR26/pdf/P11-Pasqualini.pdf>

144. Pasqualini, E. E. and López, M. RERTR 2004. Increasing the Performance of U-Mo Fuels. The 26th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Viena, Austria. <http://www.rertr.anl.gov/RERTR26/pdf/23-Pasqualini%20II.pdf>
145. Pasqualini, E. E. RERTR 2005. Dispersed (Coated Particles) and Monolithic (Zircalloy-4 Cladding) U-Mo Miniplates. 27th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Boston, EEUU. http://www.rertr.anl.gov/RERTR27/PDF/S15-3_Pasqualini.pdf
146. Pasqualini, E. E., Fabro, J. and Boero, N. RRFM 2006. Dispersed and Monolithic Plate Type U-Mo Nuclear Fuels. Transactions 10th International Meeting on Research Reactor Fuel Management. Sofia, Bulgaria. 79-82. https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2006/pdf/RRFM%202006,Transactions,final,Session_2.pdf
147. Pasqualini, E. E. RERTR 2006. Advances and Perspectives in U-Mo Monolithic and Dispersed Fuels. The 28th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Ciudad del Cabo, Republica de Sur Africa. http://www.rertr.anl.gov/RERTR28/PDF/S6-4_Pasqualini.pdf
148. Pasqualini, E. E. AATN 2007. Irradiación de miniplacas en el reactor ATR (Advanced Testing Reactor, Idaho, EEUU). XXXIV Reunión Anual. Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires.
149. Pasqualini, E. E. RRFM 2008. Monolithic γ -UMo Nuclear Fuel Plates with Non Aluminium Cladding. Transactions of the 12th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Hamburgo, Alemania. 67-72. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2008/transactions/rrfm2008-session2.pdf>
150. Patente CNEA 1962. Procedimiento para producir aleación de aluminio-uranio. N° 130518. 9 de octubre. INPI.

151. Perez, E, Kohut, C., Giorsetti, D. Copeland, G. L. and Snelgrove, J. RERTR 1983. Irradiation Performance of CNEA UAl_x and U3O8 Miniplates. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. October 17. Tokai-mura, Japan.
152. Perez, D. M., Lillo, M. A., Chang, G. S., Roth, G. A., Woolstenhulme, N. E. and Wachs, D. M. 2011. RERTR-7 Irradiation Summary Report. INL/EXT-11-24283. Dec.
153. Picchetti, B. IGORR 2014. CNEA Developments in U-Mo-Zry-4 Miniplates and Plates Co-rolling Control. International Group on Research Reactors 16th. Bariloche, Argentina.
154. Picchetti, B., Lemos, L. and López, M. RRFM 2013. Diffusion Couples of UMo/Zry in Different Conditions. Transactions Research Reactor Fuel Management. San Petersburgo, Rusia. 512-524.
<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2013/transactions/RRFM2013-transactions.pdf>
155. Powell, G. L. **1976**. Solubility of Hydrogen and Deuterium in a Uranium-Molybdenum Alloy. J. Phys. Chem. 80 (4), 375–381.
156. Powell, G. L., Koger, J. W., Bennett, R. K., Williamson, A. L. and Hemperly, V. C. Nov. 1976. CORR.-NACE, 32, 442.
157. Pressouyre, G. M. 1980. Trap Theory of Hydrogen Embrittlement. Acta Metallurgica. Vol. 28, 895-911.
158. Proyecto de declaración. 2008. Trámite parlamentario 15 del 28 de marzo de. Expediente N° 1001-D-2008.
<http://www1.hcdn.gov.ar/proyxml/expediente.asp?fundamentos=si&numexp=1001-D-2008>
159. Proyecto RA-5. 1975. Facilidad crítica experimental de uranio natural y agua pesada. Vol. I de IV. CNEA, República Argentina. Repositorio digital, Biblioteca Eduardo Savino, CAC.

160. Puszkiel, J. A. 2012. Preparación, estudio y optimización de hidruros complejos para almacenamiento de hidrógeno. Tesis doctoral. Instituto Balseiro. UNC-CNEA. <http://ricabib.cab.cnea.gov.ar/328/1/1Puszkiel.pdf>
161. RA-7, 1983. Diseño termohidráulico del núcleo y Anexo I, Capítulo 6, Núcleo. CNEA, INVAP.
162. RDS 2, 2015. Reference Data Series N° 2. Nuclear Power Reactors in the World. IAEA. <http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/rds2-35web-85937611.pdf> and <https://www.iaea.org/pris/>
163. Reactor Nuclear RA-0. <http://www.efn.uncor.edu/investigacion/reactor/>
164. RERTR. 1978. Reduced Enrichment for Research and Test Reactors Program. US DOE. <http://www.rertr.anl.gov/>
165. Rest, J., Kim, Y. S., Hofman, G. L., Meyer, M. K. and Hayes, S. L. 2006. U-Mo Fuels Handbook. Version 1.0. ANL-09/31. <http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2009/12/65696.pdf>
166. Revista CNEA. Enero/Junio 2008. A 50 años de la inauguración del RA-1, un hito en el desarrollo nuclear argentino. Comité editorial. Año 8, N° 29-30. http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/ra1_0.pdf
167. Robinson, A. B. and Finlay, M. R. 2007. RERTR-7 Post Irradiation Examination (PIE) Letter Report. INL/Ext-07-13271. Sep. 67-72.
168. Robinson, A. B., Chang, G. L., Keiser Jr., D. D., Wachs, D. M. and Porter, D. L. 2009. Irradiation Performance of U-Mo Alloy Based 'Monolithic' Plate-type Fuel - Design Selection. INL/EXT-09-16807. <https://inldigitallibrary.inl.gov/sites/sti/sti/4363871.pdf>
169. Robinson, A. B., Chang, G. L., Keiser Jr., D. D., Wachs, D. M. and Porter, D. L. 2009. Irradiation Performance of U-Mo Alloy Based 'Monolithic' Plate-type Fuel - Design Selection. INL/EXT-09-16807. <https://inldigitallibrary.inl.gov/sites/sti/sti/4363871.pdf>

170. RR, WNA. 2016. Research Reactors. World Nuclear Association. <http://www.world-nuclear.org/information-library/non-power-nuclear-applications/radioisotopes-research/research-reactors.aspx>
171. RRDB, IAEA 2009. Research Reactor Data Base. <https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/ReactorSearch.aspx>
172. Rundle, R. E. 1947. The Structure of Uranium Hydride and Deuteride. Journal of the American Chemical Society. 69, 1719.
173. Rundle, R. E. 1951. The Hydrogen Positions in Uranium Hydride by Neutron Diffraction. Journal of the American Chemical Society. 73, 4172.
174. Samoilov, A. G., Kashtanov, A. I. and Volkov, V. S. 1968. Dispersion Fuel Nuclear Reactor Elements. Jerusalem, Israel.
175. Schwartz, J. P. 1978. Uranium Dioxide Caramel Fuel. An Alternative Fuel Cycle for Research and Test Reactors. International Conference on Nuclear Non-Proliferation and Safeguards. New York. <https://www.oecd-nea.org/science/docs/1978/neacrp-l-1978-214.pdf>
176. Scolari, H. 2017. Comunicación personal.
177. Seo, C. G., Chae, H. T., Lee, B. C., Jun, B. J. and Lim, I. C. RRFM 2013. Conceptual Nuclear Design of the Kijang Research Reactor. Transactions International Topical Meeting Research Reactor Fuel Management. New Projects. St. Petersburg, Russia. 20-24. <file:///C:/Mis%20documentos/Bibliografia/UMo/RRFM2013-projects.pdf>
178. Skripov, A. V., Belyaev, M. Y. and Petrova, S. A. 1992. Hydrogen in the A15-type compound Ti_3Sb : NMR evidence for low-frequency localized motion of H atoms. J. Physics: Condensed Matter, 4, 537-542.
179. Snelgrove, J. L., Hofman, G. L., Trybus, C. L., and Wiencek, T. C. 1996. Development of Very-High Density Fuel by the RERTR Program. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Republic of Korea. <http://www.rertr.anl.gov/FUELS96/SNELGR96.PDF>

180. Snyder, H. J. 1956. Fuel-Clad Bond Testing of Zircaloy-2 Clad, Uranium-12 w/o Molybdenum Fuel Rods. Feb 15. OSTI: 4348214. Report Number(s): WAPD-141. DOE Contract Number: AT-11-1-GEN-14.
181. Soares Dias, M. and de Mattos, J. R. L. INAC 2015. Uranium-Zirconium Based Alloys. Part I: Reference Points for Thermophysical Properties. International Nuclear Atlantic Conference. São Paulo, SP, Brazil, October 4-9.
http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/006/47006411.pdf?r=1
182. Solonin, M.I., Vatulin, A.V., Stetsky, Y.A., Trifonov, Y.I. and Rogozkin, B.D. RERTR 2000. Development of the Method of High Density Fuel Comminution by Hydride-Dehydride Processing. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Las Vegas, Nevada, USA.
<http://www.rertr.anl.gov/Web2000/PDF/Vatu00.pdf>
183. [SRIM-2013, The Stopping and Range of Ions in Matter.](http://www.srim.org/) <http://www.srim.org/>
184. Taboada, H. y Gonzalez, A. G. Desarrollo de tecnologías de bajo enriquecimiento para combustibles de muy alta densidad y blancos para la producción de radioisótopos de interés diagnóstico y medicinal. Revista CNEA. Año 5, 19/20. jul/dic 2005. 9-15.
http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/desarrollo_tecnologia.pdf
185. TD, IAEA 1980. Research Reactor Core Conversion. From the Use of Highly Enriched Uranium to the Use of Low Enriched Uranium Fuels. Guidebook. Technical Document.
http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_233_web.pdf
186. Travelli, A. RERTR 1985. The Status of the RERTR Program: Overview, Progress and Plans. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. 14 al 16 de octubre. Petten, Holanda.
<https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6496552>
187. Trioulaire, M. 1959. Piles piscines. Energie Nucléaire. Vol. 1, N° 4, juillet-août, 153-167.

188. TRS, 2007. Technical Report Series N° 455. Utilization Related Design Features of Research Reactors. A Compendium. International Atomic Energy Agency. Vienna.
http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TRS455_web.pdf
189. Van den Berghe, S., Leenaers, A. and Detavernier, C. **RRFM 2010**. Selenium Fuel: Surface Engineering of U(Mo) Particles to Optimise Fuel Performance. International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Marrakech, Marruecos. 26-34.
<http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2010/transactions/RRFM2010-transactions-s2.pdf>
190. Van Den Berghe, S., Leenaers, A., Koonen, E. and Sannen, L. 2010. From High to Low Enriched Uranium Fuel in Research Reactors. Advances in Science and Technology, 73, 78-90. <http://www3.sckcen.be/microstructure/Research/VA-ASCT-10.pdf>
191. Van den Bergue, S., Van Renterghem, W. and Leenaers, A. RERTR 2007. Transmission Electron Microscopy Investigation of Irradiated U-7 wt% Mo Dispersion Fuel. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Prague, Czech Republic. http://www.rertr.anl.gov/RERTR29/PDF/13-2_VandenBerghe.pdf
192. Van den Bergue, S., Van Renterghem, W. and Leenaers, A. RERTR 2007. Transmission Electron Microscopy Investigation of Irradiated U-7 wt% Mo Dispersion Fuel. 29th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Praga, Republica Checa. http://www.rertr.anl.gov/RERTR29/PDF/13-2_VandenBerghe.pdf
193. Van Houten, R. 1974. Selected Engineering and Fabrication Aspects of Nuclear Metal Hydrides (Li, Ti, Zr, and Y). Nuclear Engineering and Design, Vol. 31, N°3, 434-448.
194. Van Thyne, R. J. and McPherson, D. J. 1957. Transformation Kinetics of Uranium-Molybdenum Alloys. Transactions of The American Society for Metals, Vol. 49, 598-619.
195. Venturini, N. y Quilici, D. 18 de julio 2017. Exposición sobre la PR1 en el marco de la recuperación de la memoria histórica de CNEA. Sede Central CNEA, organizada por Ana M. Calvo.

196. Vicente, E., Balart, S., Bruzzoni, P., Granovsky, M., Gribaudo, L., Hermida, D., Ovejero, J., Rubiolo, G., Denis, A., Adelfang, P. y Pasqualini, E. 2006. Procedimiento para la obtención de polvos de aleaciones metálicas dúctiles de uranio-molibdeno. Patente AR 025952. http://www2.cnea.gov.ar/que_es_la_cnea/patentes_18.php
197. Villarino, E. L. RRFM 2013. Core Performance Improvements Using High Density Fuel in Research Reactors. Transactions International Topical Meeting Research Reactor Fuel Management. St. Petersburg, Russia. 68-75.
<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2013/transactions/RRFM2013-fuel.pdf>
198. W.D. Wilkinson. Uranium Metallurgy. Vol II. Uranium Corrosion and Alloys. Interscience Publishers. John Wiley and Sons Inc. 1962.
199. Wachs, D. M., Ambrosek, R. G., Chang, G. S. and Meyer, M. K. RERTR 2006. Design and Status of RERTR Irradiation Tests in the Advanced Test Reactor. The 28th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Ciudad del Cabo, Republica de Sur Africa. http://www.rertr.anl.gov/RERTR28/PDF/S9-3_Wachs.pdf
200. Wachs, D. M., Ambrosek, R. G., Chang, G. S., and Meyer, M. K. RERTR 2005. Irradiation Testing of High Density U-Mo Fuels in the ATR. The 27th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Boston, Massachusetts, EEUU.
[Http://Www.Rertr.Anl.Gov/Rertr27/Pdf/S6-1_Wachs.Pdf](http://Www.Rertr.Anl.Gov/Rertr27/Pdf/S6-1_Wachs.Pdf)
201. Waff, C. B. 1979. Administration pushes alternative nuclear fuel cycles. Phys. Today 32, 2, 85.
<http://scitation.aip.org/content/aip/magazine/physicstoday/article/32/2/10.1063/1.2995433>; <https://www.iaea.org/sites/default/files/22204883033.pdf>
202. Weber, C. E. and Hirsch, H. H. 1955. Dispersion Type Fuel Elements. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Ginebra. Vol. IX, 196-202.
203. Weinberg, A. M., Cole, T. E. and Mann, M. M. 1955. The MTR and Related Research Reactors. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Ginebra. Vol. II, 402-419.

204. Whitmarsh, C. L. 1962. Review of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 Properties Relevant to N.S. Savannah Reactor Design. Oak Ridge National Laboratory. U. S. Atomic Energy Commission. <http://web.ornl.gov/info/reports/1962/3445605716311.pdf>
205. Wick, O. J., Nelson T. C. and Freshley M. D. 1955. Plutonium Fuels Development. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Ginebra. Vol. VI, 700-709.
206. Wiencek, T. C. and Prokofiev, I. G. RERTR 2000. Low-Enriched Uranium-Molybdenum Fuel Plate Development. The 23th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Las Vegas, Nevada, EEUU.
<http://www.rertr.anl.gov/Web2000/PDF/Wien00.pdf>
207. Wiencek, T. C. and Prokofiev, I. G. RERTR 2000. Low-Enriched Uranium-Molybdenum Fuel Plate Development. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Las Vegas, Nevada, EEUU.
<http://www.rertr.anl.gov/Web2000/PDF/Wien00.pdf>
208. Wilkinson, W. D. 1962. Uranium Metallurgy. Vol II. Uranium Corrosion and Alloys. Interscience Publishers. John Wiley and Sons Inc. New York – London.
209. Wortman. O. 1964. Máquina automática de soldar para sellar elementos combustibles cilíndricos. CNEA INFORME N° 104. Buenos Aires.
<http://bdcies.cnea.gov.ar/greenstone/collect/informes/index/assoc/HASH01a1.dir/cicacInformeCNEA104ocrA9.pdf>
210. Yamamoto, K., and Okumura, K. 2014. A study of the generation of ²³²U in UO₂ and MOX fuels Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 51, No. 4, 568–573.
<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00223131.2014.882803>
211. Zhang, Y., Wang, B., Lu, Y. and Zhang, P. 2011. Thermodynamic phase transition of UH₃: Role of electronic strong correlation. Condensed Matter. Strongly Correlated Electrons. June 7. <https://arxiv.org/pdf/1101.1441.pdf>

212. Zhao, Y. Y. 2004. Analysis of flow development in centrifugal atomization: Part I. Film thickness of a fully spreading melt. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 12, 959-971.
213. Zhao, Y. Y. 2004. Analysis of flow development in centrifugal atomization: Part II. Disintegration of a non-fully spreading melt. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 12, 973–983.
214. Zucal, R. and Toni, J. 1958. Analysis of the Fuel Elements used in Reactor RA-1. Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Ginebra. Vol. 28. P/1583, 467-9.
215. Züttel, A. 2003. Materials for Hydrogen Storage. Materials Today, Volume 6, Issue 9, 24-33. [http://ac.els-cdn.com/S1369702103009222/1-s2.0-S1369702103009222-main.pdf? tid=12e2e762-4f7e-11e7-a208-00000aacb35f&acdnat=1497279036_6129cf89849af94e1fe3f3377c4c68a2](http://ac.els-cdn.com/S1369702103009222/1-s2.0-S1369702103009222-main.pdf?tid=12e2e762-4f7e-11e7-a208-00000aacb35f&acdnat=1497279036_6129cf89849af94e1fe3f3377c4c68a2)

6. Presentaciones, publicaciones y actividades relacionadas a esta tesis

Los resultados obtenidos en esta tesis fueron oportunamente presentados en reuniones temáticas dentro de la CNEA (reuniones del Ciclo de Combustibles) y en el exterior (INL, CEA, IPEN), fueron comentados en varias oportunidades en participaciones en el Grupo Internacional de Desarrollo de Combustibles Nucleares (IFDWG), en congresos nacionales (AATN y SAM) e internacionales (RERTR y RRFM), siendo publicados en las actas respectivas y en revistas internacionales. También generaron artículos periodísticos, otorgamiento de un premio nacional, entrevistas televisivas, presentación a un concurso, contratos internacionales y la presentación de una patente. A continuación se mencionan estos trabajos y eventos ordenados cronológicamente.

- 1) P. Adelfang, L. Alvarez, N. Boero, R. Calabrese, M. de la Fuente, P. Echenique, M. Markiewicz, E. Pasqualini, A. Perez, A. Piazza, G. Ruggirello y H. Taboada. *RERTR Activities in Argentina*. Proceedings of the International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Las Vegas, Nevada, EEUU. 1 al 6 de octubre, 2000.
- 2) E. E. Pasqualini. *PUMA (Argentine Uranium Molybdenum Project) Preliminary Report*. Unidad de Actividad Combustibles Nucleares, Comisión Nacional de Energía Atómica. 28 de agosto, 2001.
- 3) E. E. Pasqualini, J. Helzel Garcia, M. López y E. Cabanillas. *Variables de proceso en la obtención de polvo de U-Mo por hidruración-molienda-deshidruración (Proceso HMD)*. AATN, Buenos Aires, Argentina. 14 al 16 de noviembre, 2001.
- 4) P. Adelfang, L. Alvarez, N. Boero, R. Calabrese, P. Echenique, M. Markiewicz, E. Pasqualini, G. Ruggirello and H. Taboada. *Advances and Highlights of the CNEA Qualification Program as High Density Fuel Manufacturer for Research Reactors*. Proceedings 6th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Ghent, Belgica. 17 al 20 de marzo, 2002.
- 5) E. E. Pasqualini, J. Helzel Garcia, M. López, E. Cabanillas and P. Adelfang. *Powder Production of U-Mo Alloy, HMD Process. (Hydriding-Milling-Dehydriding)*.

- Transactions 6th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Ghent, Belgica. 17 al 20 de marzo, 2002.
- 6) Nota Diario La Nación, por Valeria Schapira. *Diseñaron un nuevo método para fabricar materia prima nuclear*. 25 de noviembre, 2002.
<http://www.lanacion.com.ar/452674-disenaron-un-nuevo-metodo-para-fabricar-materia-prima-nuclear>
- 7) Entrevista televisiva sobre desarrollo en combustibles nucleares. Programa Jorge Romano Presenta. Diciembre, 2002.
- 8) E. E. Pasqualini, J. Helzel García y M. López. *Proceso de hidruración de aleaciones de uranio y procedimiento para obtener polvos que lo utiliza*. Patente CNEA. Presentada 10/12/2002, Acta Nº P02-01-04770. No otorgada.
- 9) Premio: "Garra y corazón" (1^{ra} entrega) auspiciado por FM 99.9 y Semanario Noticias & Protagonistas de Mar del Plata, en reconocimiento a doce personas que a lo largo del año 2002 hicieron un gran aporte a la investigación en salud, ciencia y nuevas tecnologías (Dr. Osvaldo Podhajcer, Dr. Gustavo Labala, Dr. Eduardo de Forteza, Dr. Jorge Belardi, Adolfo Bikkesbakker, Dr. José La Torre, Dr. Juan José Barboza, Dr. Marcelo Tavella, Ing. Juan Segura, Lic. Enrique Pasqualini, Dr. Conrado Varotto, Lic. Héctor Otheguy). Teatro Municipal Colón, Mar del Plata. 28 de marzo, 2003.
- 10) E. E. Pasqualini. *Advances in U-Mo characterization and developments*. Comisariat de Energie Atomique (CEA). Cadarache, Francia. Mayo 2003.
- 11) M. López, E. E. Pasqualini y A. Gonzalez. *Polvo de uranio-molibdeno (Proceso HMD). Puesta a punto final*. Actas de las Jornadas SAM-CONAMET-Simposio Materia. San Carlos de Bariloche. 17 al 21 de noviembre, 2003.
- 12) L. Alvarez, N. Boero, E. Pasqualini, P. Echenique, G. Ruggirello and H. Taboada. *Status of RERTR activities in Argentina*. The 25th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Chicago, EEUU. 5 al 10 de octubre, 2003.
- 13) Contrato de provisión a la empresa CERCA, Francia, de 1 kg de polvo de U-Mo obtenido por el proceso HMD argentino. 2003.

- 14) E. E. Paqualini. *Fabricación de polvo de U-Mo. Avances en el proceso HMD*. I Reunión de Combustibles de Muy Alta Densidad. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. 13 y 14 de abril, 2004.
- 15) *U-Mo: 1) recubrimientos, 2) monolítico U-Mo/Zr-4*". I Reunión de Combustibles de Muy Alta Densidad. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. 13 y 14 de abril, 2004.
- 16) Participación de la Primera Reunión del Grupo de Expertos Internacionales de Desarrollo de Combustibles Nucleares (IFDWG). Viena, Austria. 7 de noviembre, 2004.
- 17) E. E. Pasqualini. *Cambios de volumen en compactos y núcleos*. II Reunión Nacional sobre combustibles de muy alta densidad. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. 8 y 9 de setiembre, 2004.
- 18) E. E. Pasqualini. *Desarrollos necesarios para la utilización de U-Mo en reactores de alto flujo (partículas recubiertas y combustibles monolíticos)*. II Reunión Nacional sobre combustibles de muy alta densidad. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. 8 y 9 de setiembre de 2004.
- 19) E. E. Pasqualini, M. Lopez y L. Lemos. *Increasing the Performance of U-Mo Fuels*. 26th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Vienna, Austria. 7 al 12 de noviembre, 2004.
- 20) E. E. Pasqualini, M. López and A. G. Gonzalez. *Set Up of U-Mo Powder Production by HMD Process*. 26th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Viena, Austria. 7 al 12 de noviembre, 2004.
- 21) E. E. Pasqualini. *Desarrollo de combustibles de U-Mo*. Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires. 23 al 25 de noviembre, 2004.
- 22) Participación de la Segunda Reunión del Grupo de Expertos Internacionales de Desarrollo de Combustibles Nucleares (IFDWG). Budapest, Hungría. 10 de abril, 2005.
- 23) E. E. Pasqualini. *Desarrollos y perspectivas en combustibles de muy alta densidad: Recubrimientos en U-Mo, monolítico U-Mo/Zry-4 y aleaciones U-Zr-Nb*. Reunión de Otoño 2005 del Ciclo de Combustibles Nucleares. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. 3 al 5 de Mayo, 2005.

- 24) A. G. Gonzalez, J. Helzel García, E. E. Pasqualini. *Miniplacas con UMo disperso (partículas recubiertas) y monolítico (plaqueado de Zry-4)*. Reunión de Primavera sobre combustibles de muy alta densidad. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. 4 y 5 de octubre, 2005.
- 25) E. E. Pasqualini. *Elementos para interpretar interacciones indeseadas de UMo en matriz de aluminio*. Reunión de Primavera sobre combustibles de muy alta densidad. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. 4 y 5 de octubre, 2005.
- 26) H. Taboada, S. Balart, N. Boero, O. Calzetta, A. Gauna, J. Hermida, A. Manzini and E. Pasqualini. *Progress on RERTR Activities in Argentina*. The 27th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Boston, EEUU. 6 al 10 de noviembre, 2005.
- 27) E. E. Pasqualini. *Dispersed (Coated Particles) and Monolithic (Zircalloy-4 Cladding) U-Mo Miniplates*. 27th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Boston, USA. 6 al 10 de noviembre, 2005.
- 28) Participación de la Tercera Reunión del Grupo de Expertos Internacionales de Desarrollo de Combustibles Nucleares (IFDWG). Boston, EEUU. 6 de noviembre, 2005.
- 29) E. E. Pasqualini. *Elaboración de miniplacas con U-Mo para irradiar en un reactor de alto flujo; núcleo disperso (partículas recubiertas) y monolítico (plaqueado con zircaloy-4)*. Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires. 21 al 25 de noviembre, 2005.
- 30) Nota Diario La Nación, por Nora Bär. Diseñan un nuevo combustible nuclear. 25 de noviembre, 2005.
<http://www.lanacion.com.ar/759196-disenan-un-nuevo-combustible-nuclear>
- 31) Contrato con el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA) para la compilación, coordinación y corrección de un documento técnico sobre combustibles nucleares en base a la aleación uranio-molibdeno. 2005.
- 32) S. Balart, P. Cabot, O. Calzetta, A. Durán, J. Garcés, J.D. Hermida, A. Manzini, E. Pasqualini, H. Taboada. *Progress on LEU very high density fuel and target development in Argentina*. 10th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Sofía, Bulgaria. 30 de abril al 3 de mayo, 2006.

- 33) E. E. Pasqualini, J. Fabro and N. Boero. *Dispersed and Monolithic Plate Type U-Mo Nuclear Fuels*. Transactions 10th International Meeting on Research Reactor Fuel Management. Sofía, Bulgaria. 30 de abril al 3 de mayo, 2006.
- 34) Participación de la Cuarta Reunión del Grupo de Expertos Internacionales de Desarrollo de Combustibles Nucleares (IFDWG). Sofía, Bulgaria. 30 de abril, 2006.
- 35) E. E. Pasqualini, J. Fabro y N. Boero. *Proyecto Uranio Molibdeno Argentino. (PUMA). Combustibles nucleares tipo placas en base a la aleación uranio-molibdeno monolítico y disperso. Desarrollo de las tecnologías necesarias para su fabricación a escala industrial*. Reunión de otoño 2006 del programa Ciclo de Combustible. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. 4 al 6 de abril, 2006.
- 36) Entrevista Científicos Industria Argentina. Programa televisivo (Telefe) conducido por Adrián Paenza. Emisión 20 de agosto de 2006.
- 37) E. E. Pasqualini y colaboraciones de Gustavo Vigna, Carlos Grant, Daniel Podestá, Jorge Fabro, Nicolás Rubio y Norma Boero. *Desarrollos en combustibles dispersos y monolíticos de U-Mo*. Reunión de primavera 2006 del programa Ciclo de Combustible. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. 25 al 27 de septiembre, 2006.
- 38) E. E. Pasqualini. *Ideas and developments in U-Mo fuels*. Material and Nuclear Fuel Complex. Idaho National Laboratory, EEUU. 16 de octubre, 2006.
- 39) E. E. Pasqualini and N. Boero. *Monolithic U-7Mo with Zry-4 cladding*. International Fuel Development Working Group (IFDWG). Ciudad del Cabo, Republica de Sur Africa. 29 de octubre, 2006.
- 40) S. Balart, O. Calzetta, P. Cristini, J. Garces, A. Gauna, A. Gonzalez, J. Hermida, E. Pasqualini, H. Taboada. *Progress on RERTR Activities in Argentina*. The 28th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Ciudad del Cabo, Republica de Sur Africa. 29 de octubre al 2 de noviembre, 2006.
- 41) E. E. Pasqualini. *Advances and Perspectives in U-Mo Monolithic and Dispersed Fuels*. 28th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. Ciudad del Cabo, Republica de Sur Africa. 29 de octubre al 2 de noviembre, 2006.

- 42) E. E. Pasqualini. *Irradiacion de miniplacas en el reactor ATR (Advanced Testing Reactor, Idaho, EEUU)*. XXXIV Reunión Anual Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN). Buenos Aires. 19 al 23 de noviembre, 2007.
- 43) E. E. Pasqualini. *Monolithic γ -UMo Nuclear Fuel Plates with Non Aluminium Cladding*. International Meeting on Research Reactor Fuel Management. Hamburgo, Alemania. 2 al 5 de marzo, 2008.
- 44) *Placas combustibles de Uranio-Molibdeno monolítico con revestimiento de Zircaloy-4*. Categoría Producto Innovador Nº 667. Autor: Lic. Enrique E. Pasqualini. Pertenencia: Comisión Nacional de Energía Atómica. 4^{ta} Exposición del Concurso Nacional de Innovaciones. Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. INNOVAR. 22 al 24 de octubre de 2008.
- 45) E. E. Pasqualini. *Uranio molibdeno. 1) Obtención de polvos. 2) Combustibles dispersos y monolíticos*. IPEN. San Pablo, Brasil. 6 al 10 de diciembre, 2010.
- 46) Misión como experto para cooperación técnica. Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA). Proyecto Nº RLA0041 28: *Fortalecimiento del desarrollo de recursos humanos y apoyo tecnológico nuclear para la región y países en particular. Procedimientos de fabricación de placas combustibles con alta concentración de uranio disperso*. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN), Departamento de Tecnologia de Combustivel. San Pablo, Brazil. 6 al 10 de diciembre, 2010.
- 47) E. E. Pasqualini. *Alternative Processes of Comminution and Colamination of Uranium Molybdenum Alloys*. Progress in Nuclear Energy, 75 (2014) 92-104.
- 48) E. E. Pasqualini, A. B. Robinson, D. L. Porter, D. M. Wachs and M. R. Finlay. *Fabrication and testing of U-7Mo monolithic plate fuel with Zircaloy cladding*. Journal of Nuclear Materials, 479 (2016) 402-410.
- 49) E. E. Pasqualini. *Gamma uranium molybdenum alloy: its hydride and performance*. Chapter 5, Nuclear Material Performance. Editor Dr. Rehab Abdel Rahman and Hosam El-Din Mostafa Saleh. InTech, Croacia. 29 de junio, 2016.

7. Proyectos científico tecnológicos.

-2002-2006. Proyecto Uranio Molibdeno Argentino (PUMA). Unidad de Actividad Combustibles Nucleares. CNEA. Sin asignación presupuestaria específica.

-2003-2005. Fundación Balseiro. Proyecto “Fabricación de polvo y combustibles nucleares dispersos y monolíticos de UMo para ser irradiados en el RA-3”. Unidad de Actividad Combustibles Nucleares. Programa P2. CNEA. 35.000 dls.

-2005. Contrato con el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA) para la compilación, coordinación y corrección de un documento técnico sobre combustibles nucleares en base a la aleación uranio-molibdeno. 5.000 dls.

-2010. Misión como experto para cooperación técnica. Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA). Proyecto Nº RLA0041 28: “Fortalecimiento del desarrollo de recursos humanos y apoyo tecnológico nuclear para la región y países en particular. Procedimientos de fabricación de placas combustibles con alta concentración de uranio disperso”. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN), Departamento de Tecnologia de Combustivel. São Paulo, Brazil. 6 al 10/12/2010. Viáticos.

8. Abreviaturas

AATN	Asociación Argentina de Tecnología Nuclear
AGE	Área de Gestión de Ezeiza
AIISI	American Iron and Steel Institute
ANL	Argonne National Laboratory
ANSTO	Australian Nuclear Science and Technology Organisation
ARGONAUT	ARGOnne Nuclear Assembly for University Training
ARN	Autoridad Regulatoria Nuclear
bcc	body centered cubic
BOL	Beginning Of Life
CAC	Centro Atómico Constituyentes
CAE	Centro Atómico Ezeiza
CAREM	Central ARgentina de Elementos Modulares
CARENA	CAlculos de REactor NAval
CEA	Comisariat de Energie Atomique
CEPRACO	Centro de Producción de Radioisótopos Córdoba
CERCA	Compagnie pour l'Etude et la Réalisation de Combustibles Atomiques
CNEA	Comisión Nacional e Energía Atómica
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CONCRIT	Conjunto Crítico
CONUAR	Combustibles Nucleares Argentinos
CTP	Complejo Tecnológico Pilcaniyeu
CVD	Chemical Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX	Difracción de Rayos X
ECRI	Elementos Combustibles de Reactores de Investigación
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EECC	Elementos combustibles
EETR-2	Experimental Training Research Reactor N°2

EOL	End Of Life
FECRI	Fábrica de Elementos Combustibles de Reactores de Investigación
GTRI	Global Threat Reduction Initiative
HEU	High Enriched Uranium ($^{235}\text{U} > 90 \%$)
HFEF	Hot Fuel Examination Facility
HMD	Hidruración Molienda Deshidruración
IAEA	International Atomic Energy Agency
IENRI	Instituto de Estudios Nucleares y Radiaciones Ionizantes
IFDWG	International Fuel Development Working Group
INFCE	International Nuclear Fuel Cycle Evaluation
INL	Idaho National Laboratory
INVAP	INVESTigación APLICada
IPEN	Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares
KAERI	Korea Atomic Energy Research Institute
LATIN	Laboratorio Argentino de Técnicas de Investigación Neutrónicas
LEU	Low Enriched Uranium ($^{235}\text{U} < 20\%$)
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
MFC	Material and Fuel Complex
MTR	Materials Testing Reactors
NNSA	National Nuclear Security Administration
NRU	National Research Universal
NUR	Nuclear Uranium Reactor, LUZ (árabe)
NUREG	US Nuclear Regulatory Commission Regulation
ORNL	Oak Ridge National Laboratory
ORR	Oak Ridge Research
OPAL	Open Pool Australian Lightwater
PEN	Poder Ejecutivo Nacional
PIE	Post Irradiation Examination
PR1	Planta de Reprocesamiento N°1

PUMA	Proyecto Uranio Molibdeno Argentino
RA	Reactor Argentino
RAEP	Reactor Argentino de Experimentación y Producción
RERTR	Reduced Enrichment for Research and Test Reactors
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RP	Reactor Peruano
RPI	Reactor de Potencia Intermedia
RRFM	Research Reactor Fuel Management
SAM	Asociación Argentina de Materiales
SATI	Servicio de Asistencia Técnica a la Industria
Sur-100	Siemens Unterrichts Reaktor 100 mW
TIG	Tungsten Inert Gas
TNCR	Tehran Nuclear Center of Research
TRIGA	Training, Research, Isotopes; General Atomics
TRR	Tehran Research Reactor
TTT	Tiempo Temperatura Transformacion