



INSTITUTO DE
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES

INTERACCIÓN DE U – Mo / Al

Marcela Inés Mirandou

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Profesor Jorge A. Sábato”

Interacción de U-Mo/Al (*)

Por Lic. Marcela Mirandou

Directoras

Lic. Silvia Balart

Dra. Marta Granovsky

(*)Tesis para optar por el título *Magíster en Ciencia y Tecnología en Materiales*

República Argentina

2003

Agradecimientos

Deseo expresar un profundo agradecimiento a:

- La Dra. Alicia Sarce por brindarme la oportunidad de realizar esta maestría que tantos conocimientos experimentales aportó a mi teórica formación universitaria. No puedo dejar de mencionar su cálida comprensión ante los difíciles momentos personales.
- Mis compañeros de oficina Andrés Kutran y Sergio Aricó quienes desde el primer día me hicieron sentir muy cómoda y a gusto. Gracias por compartir conmigo sus computadoras en estos momentos en los que conseguir una propia resulta casi imposible. Gracias Sergito por las conversaciones de padre experimentado cuando sufría mis dudas de futura madre inexperta.
- Ricardo Montero y Ramón Castillo Guerra por su infinita paciencia y su respuesta inmediata. Sus consejos y experiencia me resultaron sumamente valiosos.
- Julio Papalia por sus excelentes sellados (siempre con apuro, por supuesto).
- Al Sr. Alonso por las perfectas prensitas gracias a las cuales pude confeccionar todos los pares de difusión.
- Sara Novas y Adriana Domínguez por las sesiones de scanning.
- Claudio Di Grillo por los espectros de DRX.
- A todo el personal del departamento de materiales en general por haber permitido mi rápida integración y tratarme de manera cálida y afectuosa.

He reservado este último párrafo para agradecer en forma muy especial a mis tres directoras (dos oficiales y una suplente) Silvia Balart, Marta Granovsky y María Ortiz (Maru).

Este año trabajando junto a ellas me brindó la libertad de poder desenvolverme en forma independiente gracias a su continua demostración de confianza, al igual que la posibilidad de adquirir gran cantidad de conocimientos. Deseo resaltar tanto su profesionalismo y responsabilidad como su calidez humana y agradecer todos sus consejos no sólo en lo laboral sino también en lo personal.

A mi amor Andrew por su
incondicional compañía, apoyo
y comprensión.

A mi futuro solcito Ine.

A mis padres y hermanas por su
cariño y admiración.

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Capítulo I: Fundamentos	5
I.1. Importancia del uso pacífico de la energía nuclear.	6
I.1.1. En la producción de energía eléctrica. Reactores de potencia.	6
I.1.2. Reactores de investigación.	7
I.2. Combustibles utilizados en reactores de investigación.	7
I.2.1. Evolución histórica.	7
I.2.2. Método de fabricación de los combustibles nucleares.	9
I.3. Aleaciones de U-Mo.	10
I.3.1. Características generales.	10
I.3.2. Formas de fabricación del polvo de U-Mo para combustibles dispersos.	10
I.4. Interacción entre la aleación U-Mo y Al puro.	11
Capítulo II: Introducción Teórica y Antecedentes	12
II.1. Difusión en sistemas multifásicos	13
II.1.1. Naturaleza de las fases formadas por interdifusión.	13
II.1.1.1. Sistemas binarios.	13
II.1.1.2. Sistemas ternarios.	17
II.2. Elementos puros y diagramas de equilibrio asociados al sistema U-Al-Mo.	19
II.2.1. Elementos puros.	19
II.2.1.1. Uranio.	19
II.2.1.2. Aluminio.	21
II.2.1.3. Molibdeno.	22
II.2.2. Diagramas de equilibrio.	23
II.2.2.1. Sistema Aluminio-Uranio.	23
II.2.2.2. Sistema Aluminio-Molibdeno.	25
II.2.2.3. Sistema Molibdeno-Uranio.	27

II.2.2.3.1. Transformación metaestable de la fase $\gamma(\text{U},\text{Mo})$ retenida. Descomposición celular.	29
II.2.3. Diagramas de equilibrio ternario del sistema U-Mo-Al.	30
II.3. Antecedentes bibliográficos.	31
II.3.1. Interdifusión entre Uranio puro y Aluminio.	31
II.3.2. Interdifusión entre Uranio-Molibdeno y Aluminio.	33
Capítulo III: Desarrollo Experimental.	34
III.1. Materiales utilizados	35
III.2. Preparación de los pares de difusión U-7%wt. Mo/Al y U-7%wt. Mo/Al-Mg.	36
III.3. Tratamientos térmicos.	37
III.4. Preparación de las muestras para su análisis.	37
III.4.1 Observación con microscopio óptico.	38
III.4.2. Observación con microscopio electrónico y EDAX	39
III.4.3. Obtención de diagramas de DRX.	39
III.4.4. Microsonda electrónica.	40
III.5. Equipamiento usado para las diferentes técnicas experimentales.	41
III.5.1. Microscopía óptica.	41
III.5.2. Microscopía electrónica de barrido y EDAX.	41
III.5.3. Microsonda electrónica.	41
III.5.4. Difracción de Rayos-X (DRX).	42
Capítulo IV: Resultados.	43
IV.1. Pares de difusión y tratamientos térmicos.	44
IV.2. Interacción entre U-7% wt.Mo homogeneizado y Al puro.	45
IV.2.1. Microscopía óptica.	45
IV.2.2. Microscopía electrónica y EDAX.	49
IV.2.3. Difracción de Rayos-X (DRX).	50
IV.2.4. Microsonda electrónica.	54
IV.3. Interacción entre U-7% wt.Mo no homogeneizado y Al puro.	55
IV.3.1. Microscopía óptica.	55
IV.3.2. Difracción de Rayos-X.	57
IV.4. Resultados preliminares de la interacción entre U-7% wt.Mo homogeneizado y las aleaciones de Al-Mg.	58

Capítulo V: Discusión de Resultados.	61
V.1. Interacción entre U-7% wt.Mo (γ) homogeneizado y Al puro.	62
V.2. Efecto de la descomposición de la fase γ .	65
V.3. Posible efecto del reemplazo de Al por Al-Mg.	67
Capítulo VI: Conclusiones.	69
Referencias.	71

RESUMEN

Durante la fabricación y/o irradiación de los elementos combustibles “disperso tipo placa”, las partículas de la aleación U-Mo en fase gama, portadora de Uranio, reaccionan con el Aluminio de la matriz que las rodea. El resultado de esta reacción es la formación de fases intermetálicas que provocan la disminución de la conductividad térmica y la modificación de las dimensiones del elemento combustible. Es por esto que resulta de gran importancia el estudio y conocimiento de la zona surgida de la interdifusión entre el U-Mo y el Al.

En este trabajo se caracteriza dicha zona, identificando las fases intermetálicas, para una aleación U-7%wt Mo en fase gama. Diversos tratamientos térmicos se realizaron en pares de difusión química compuestos por esta aleación y Aluminio puro a una temperatura de 580°C.

Presentamos aquí también resultados preliminares de la influencia del agregado de Magnesio al Aluminio con relación a una posible disminución del ancho de la zona de interdifusión.

Los resultados que se exponen incluyen, en primer lugar, una caracterización morfológica de la zona de interdifusión siendo sus rasgos más característicos la ausencia de poros y fracturas de consideración al igual que la presencia de interfases planas. En segundo lugar se presentará la identificación de UAl_3 y UAl_4 como los compuestos intermetálicos que la conforman.

Las técnicas utilizadas en la caracterización fueron: microscopía óptica y electrónica de barrido, EDAX, difracción de Rayos-X y microsonda electrónica.

ABSTRACT

During de fabrication and/or irradiation of the dispersion fuel elements, the U-Mo gamma phase alloy particles react with the surrounding Al matrix resulting in the formation of intermetallics phases. This compounds lead to a diminution in the thermal conductivity of the fuel elements and a change on its dimensions. Owe to these two facts it results of a great importance the study and knowledge of the zone built up from the interdiffusion between U-Mo and Al.

In this work the zone mentioned above is characterized identifying the intermetallic phases for an U-7%wt Mo gamma phase alloy at 580°C. Different thermal treatments are applied to chemical diffusion couples made of Aluminum and the mentioned alloy.

Preliminary results concerning the influence of small additions of Magnesium to the Aluminum in the diminution of the interdiffusion zone are also presented here.

The results shown in this work include, a morphological characterization of the interdiffusion zone, being the more important features the presence of planar interphases and the absence of porosity and cracks. UAl_3 and UAl_4 are shown to be the intermetallics which form the interdiffusion zone.

The technics used were: optical microscopy, scanning electron microprobe, EDAX, electron probe microanalysis and X-Ray diffraction.

INTRODUCCIÓN

Hasta fines de la década del 70 los reactores nucleares de investigación y producción de radioisótopos empleaban como combustible una aleación metálica de Aluminio y Uranio altamente enriquecido (típicamente 93% wt ^{235}U). Sin embargo en 1978 algunos de los principales países productores y exportadores de tecnología nuclear firmaron un acuerdo, por razones de no proliferación de armas nucleares, que impuso prohibiciones y restricciones a la exportación de materiales nucleares fisionables especiales, entre ellos el Uranio altamente enriquecido. Esta medida tuvo como consecuencia inmediata la necesidad de rediseñar los elementos combustibles de los reactores mencionados que se encontraban en operación, en construcción o en etapa de proyecto con el objetivo de que pasaran a utilizar Uranio levemente enriquecido como materia prima.

El empleo de Uranio con menor proporción del isótopo fisil trajo como consecuencia la necesidad de aumentar la densidad del mismo en la aleación metálica que conforma el combustible de los reactores. Esto no fue posible con las aleaciones Al-U ya que se disminuye drásticamente su ductilidad, siendo esto una traba en el proceso de fabricación.

Hasta muy recientemente este problema encontró su solución en las aleaciones U_3O_8 y U_3Si_2 permitiendo esta última alcanzar una densidad de hasta 4.8 grU/cm^3 . La ruta de fabricación apropiada para estos combustibles de Uranio levemente enriquecido consiste en la dispersión de polvos de la fase portadora de Uranio en una matriz de Aluminio puro seguido de la colaminación de esta mezcla entre placas de Aluminio.

Sin embargo algunos reactores diseñados para operar con altos flujos neutrónicos, no son convertibles a Uranio levemente enriquecido usando U_3Si_2 sino que requieren densidades de U aún mayores, del orden de $8\text{-}9 \text{ grU/cm}^3$. Este requisito ha llevado a los investigadores a poner la atención en la fase γ de las aleaciones ricas en Uranio como un potencial combustible nuclear.

[1]

Esta fase de alta temperatura, que ha mostrado ser resistente a la corrosión, estable ante la radiación e isotropa (por lo que no presenta crecimientos dimensionales ante el ciclado térmico), puede ser retenida en forma metaestable a temperatura ambiente mediante el agregado de un aleante apropiado. Existen varios elementos como Mo, Nb, Ti y Zr, los cuales presentan grandes rangos de solubilidad en la fase γ del Uranio siendo el Mo y el Nb, entre ellos, los más efectivos en permitir la retención a temperatura ambiente de la fase U gama. [2]

La aleación Uranio-Molibdeno, con concentraciones de entre 5 y 10 %wt Mo, resulta ser muy prometedora ya que permitiría alcanzar las densidades de 8-9 grU/cm³ anteriormente mencionadas. Sin embargo, para poder hablar de un óptimo comportamiento del combustible se requiere que el elemento combustible presente estabilidad estructural y volumétrica durante su fabricación y uso en operación. Esto implica que las partículas de la aleación portadora del Uranio permanezcan estables y no interactúen significativamente con el Aluminio de la matriz que las rodea. [3]

El conocimiento y la caracterización de las posibles fases que aparecen como producto de la interdifusión entre el U-Mo y el Al se ha transformado en un punto de gran interés durante estos últimos años, debido al inevitable contacto que tienen las partículas de Uranio-Molibdeno con las de Aluminio en el combustible y a la temperatura involucrada tanto en la fabricación de las placas como durante el funcionamiento del reactor.

El objetivo de este trabajo se encuentra entonces inmerso en este problema de gran interés mencionado y es puntualmente *la caracterización morfológica y la identificación de las fases que conforman la zona de reacción entre una aleación U-7%wt. Mo en fase γ y Al puro.*

Este trabajo ha sido organizado en 6 capítulos distribuidos de la siguiente manera:

- ❖ El capítulo 1 ha sido dedicado a la exposición de los fundamentos de esta tesis.
- ❖ El capítulo 2 corresponde a la introducción teórica y antecedentes encontrando en él todas las herramientas que facilitan la comprensión de este trabajo.
- ❖ En el capítulo 3 se brindan los detalles experimentales involucrados en la preparación de las muestras y en los tratamientos térmicos realizados a las mismas.
- ❖ En el capítulo 4 se presentan todos los resultados obtenidos a través de diversas tablas y gráficos.
- ❖ Los capítulos 5 y 6 han sido reservados para la discusión de los resultados y las conclusiones extraídas de ellos.

CAPÍTULO I

Fundamentos

I.1. Importancia del uso pacífico de la energía nuclear.

I.1.1. En la producción de energía eléctrica. Reactores de potencia. [4]

En casi todas las actividades diarias encontramos la necesidad de energía. Desde las que lleva a cabo un ser humano, como caminar, comer, hablar, hasta el funcionamiento de una fábrica o el lanzamiento de un cohete al espacio.

Energía es casi un sinónimo de movimiento, de vida y, más aún, de calidad de vida.

No todas las actividades requieren el mismo tipo de energía ni la misma cantidad, por eso podemos identificar distintas fuentes que satisfacen distintas necesidades, como por ejemplo la energía solar, la eólica, la mareomotriz o la geotérmica.

Sin embargo, cuando pensamos en grandes cantidades de energía, cómo las que requiere el movimiento de un país (su industria, su transporte, etc), estamos hablando de lo que se llama “energía base” la cual es producida principalmente por tres fuentes:

- **La energía hidráulica:** producida por el aprovechamiento de las caídas de agua, es limpia y renovable pero, como el caudal de los ríos de los que se nutre, depende del régimen de precipitaciones, un país no puede depender totalmente de ella.
- **La energía térmica:** producida al quemar combustibles fósiles. Es la energía por excelencia desde que se inventó la máquina de vapor hace casi dos siglos, pero tiene grandes desventajas: es altamente contaminante, contribuye al efecto invernadero y consume recursos no renovables, es decir que su combustible (petróleo, carbón, gas) se agotará en un plazo predecible.
- **La energía nuclear:** producida por la energía liberada por la fisión del átomo. Es limpia y confiable en el suministro, pero con una desventaja: produce residuos que tardan muchos años en perder su actividad.

Al igual que los otros dos tipos de energía base, el principio de producción de electricidad de una central nuclear es el movimiento de turbinas a partir de una fuerza externa. Tanto en el caso de los reactores nucleares como en el de las plantas de energía térmica convencionales, la fuerza del vapor es la que mueve esas turbinas, en las del tipo hidroeléctrica es la fuerza de las aguas la que lo hace.

La forma de generar el vapor es la principal diferencia entre los reactores nucleares y las centrales térmicas convencionales, mientras que estas últimas utilizan carbón, fuel-oil, gas o petróleo para calentar las enormes calderas de agua que producen el vapor, los reactores se valen de la fisión nuclear generada en el núcleo atómico para calentar el agua.

I.1.2. Reactores de investigación. [5]

Los reactores de investigación sirven para realizar distintos tipos de experimentos en los que intervienen tanto los neutrones como la energía que se producen durante las fisiones. Estos neutrones sirven para producir distintas sustancias radiactivas de uso en medicina, agricultura, industria e investigación: *los radioisótopos*.

Uno de ellos, el Tc-99m, producto del decaimiento radiactivo del Mo-99, es el de mayor empleo en Medicina Nuclear. Más del 70% de todos los procedimientos médicos que se realizan con radioisótopos hacen uso de él. Además, formando parte de un radiofármaco, su empleo en diagnóstico médico permite visualizar estructuras anatómicas y brinda información sobre procesos metabólicos.

Asimismo, los reactores de investigación resultan de importancia en la formación de recursos humanos adecuados para encarar proyectos de instalación de mayor envergadura

Entre los otros muchos servicios que prestan se pueden mencionar: ensayos experimentales para el estudio del comportamiento bajo irradiación de metales, cables, fibra óptica, polímeros, etc, pruebas de detectores nucleares, calibración de equipos de radioprotección, ensayos y calibración de dosímetros, irradiaciones de dosimetría para la terapia por captura neutrónica de Boro, irradiación de células en cultivos para esta terapia, irradiación de papeles de filtro para determinar contaminación ambiental, irradiación de cabellos y sangre para aplicaciones médicas, irradiaciones de muestras para determinar la abundancia y composición isotópica de metales pesados, irradiación de radionucleidos trazadores para la industria petrolera y radiopreservación.

I.2. Combustibles utilizados en reactores de investigación.

Dado que este trabajo está íntimamente ligado con el combustible de los reactores de investigación y producción de radioisótopos, nos referiremos aquí en detalle a este combustible.

I.2.1. Evolución histórica.

La mayoría de los reactores nucleares de investigación y de producción de radioisótopos emplean como combustible uranio con algún grado de enriquecimiento. Se entiende por uranio enriquecido al elemento químico que presenta una proporción del isótopo fisil o fisionable

uranio-235 (U^{235}) superior al que exhibe el uranio natural (0,711 % en peso). El Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) clasifica al uranio enriquecido según su concentración isotópica como: uranio altamente enriquecido (UAE) con $U^{235} > 90$ % en peso; uranio medianamente enriquecido (UME) con $20 \% < U^{235} < 90$ % en peso; y uranio levemente enriquecido (ULE) con $U^{235} < 20$ % en peso [6].

Hasta fines de la década del 70 el núcleo de los combustibles para los reactores mencionados se elaboraba fundamentalmente con UAE (típicamente 93 % U^{235} en peso).

En 1978, algunos de los principales países productores y exportadores de tecnología nuclear firmaron un acuerdo, por razones de no-proliferación de armas nucleares, que impuso prohibiciones y restricciones a la exportación de materiales nucleares fisionables especiales, entre ellos UAE. Esta medida tuvo como inmediata consecuencia la necesidad de rediseñar los elementos combustibles de los reactores nucleares para investigación y producción de radioisótopos que se encontraban en operación, en construcción o en etapa de proyecto en varios países del mundo. Uno de los instrumentos que emergieron en 1978 para la difusión y la cooperación internacional en tecnologías nucleares no-proliferantes es el programa liderado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América denominado *Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR)* del cual la Argentina participa activamente. Desde entonces, diversas alternativas se han experimentado para la elaboración de combustibles nucleares que utilizan ULE como materia prima, puesto que el combustible nuclear no se elaboraba con U puro sino con una aleación metálica o compuesto de U.

El empleo de U con menor proporción del isótopo físil hace necesario aumentar la concentración total de U en el combustible, usualmente referida como “densidad de U” y expresada en gU/cm^3 . La ruta de fabricación apropiada para combustibles de ULE consiste esencialmente en la dispersión de polvos de una fase portadora de U en una matriz de fase dúctil. Diversas alternativas han sido consideradas como fase portadora de U: aluminuros de uranio U_xAl (expresando esta fórmula una aleación conteniendo las fases intermetálicas UAl_2 , UAl_3 y/o UAl_4), con una densidad de $2,3 \text{ grU/cm}^3$, óxido de uranio (U_3O_8) con una densidad de $3,2 \text{ grU/cm}^3$ y siliciuros de uranio (U_3Si_2 y/o U_3Si) con una densidad de $4,8 \text{ grU/cm}^3$. [7]

Si bien la densidad del siliciuro es alta, existen dos inconvenientes en su uso: el primero de ellos es el cierre de la facilidad de Dounreay (Inglaterra) no existiendo entonces en el mundo instalaciones aptas para su reprocesamiento a gran escala.[8]. Por otro lado, algunos reactores diseñados para operar con altos flujos neutrónicos, no son convertibles a ULE empleando las densidades mencionadas, sino que requieren densidades del orden de $8-9 \text{ gU/cm}^3$. Sin embargo, una importante ventaja es el hecho de que los combustibles elaborados con altas densidades de U

tienen menor volumen, con la consecuente reducción de los costos asociados al almacenamiento del combustible agotado fuera del reactor. [7]

Esta inquietud ha llevado al programa *RERTR* a poner su atención en las aleaciones de Uranio de alta densidad. La serie de experimentos bajo irradiación hechos por este programa con estas aleaciones han demostrado un comportamiento satisfactorio dentro del reactor siempre y cuando se puedan mantener en la estructura cúbica γ del Uranio ya que esta fase presenta una buena resistencia a la corrosión, estabilidad a la radiación y por ser isótropa no sufre crecimientos dimensionales con los ciclos térmicos. Algunas aleaciones que tienen esta tendencia de ensanchar el campo de la fase $U(\gamma)$ son: U-Cr, U-Mo, U-Nb, U-Re, U-Ru, U-Ti, U-V, U-Zr y algunos de los ternarios. [9] [10]

De todas éstas, la más prometedora es U-Mo con concentraciones de Mo entre 5 y 10 % en peso, con estructura cúbica de cuerpo centrado (o fase γ) estable a altas temperaturas. Esta fase puede ser retenida en forma metaestable a temperatura ambiente, y también a las típicas temperaturas de fabricación del combustible nuclear (~ 500 °C) y de operación en el reactor (hasta ~ 200 °C). Otra característica importante es que el Mo presenta una sección de captura neutrónica relativamente baja.[11]

1.2.2. Método de fabricación de los combustibles nucleares.

Los combustibles para los reactores de investigación son denominados disperso tipo placa o varilla y su método de fabricación consta de los siguientes pasos:

- a) Obtención del compuesto portador de Uranio ya sea por fundición (UAl_x , U_3Si_2 y U-Mo en caso de que comience a utilizarse) o mediante procesos químicos (U_3O_8)
- b) Obtención del polvo.
- c) Mezclado del polvo de la fase portadora de U con polvo de Al puro que constituye la matriz.
- d) Prensado de la mezcla hasta obtener un compacto.
- e) Colaminación o coextrusión del compacto entre placas o tubos de aleaciones de Al.
- f) Mecanizado del conjunto hasta obtener las características dimensionales apropiadas.

I.3. Aleaciones de U-Mo.

I.3.1. Características generales.

Una de las principales características, como ya mencionamos, es que con estas aleaciones se pueden alcanzar densidades de hasta $8\text{-}9\text{ gU/cm}^3$ siendo la mayor de sus ventajas la buena factibilidad para ser procesadas para deposición final, encontrando así una solución para el fin del ciclo.

A pesar de que la fase γ del Uranio no es estable para temperaturas inferiores a los 575°C , la misma se puede retener en forma metaestable a temperatura ambiente mediante un enfriamiento rápido del material desde el rango de temperaturas en que la fase U(γ) está en equilibrio. Sin embargo se ha observado que en aleaciones que contienen entre el 2 y el 7 % en peso de Mo, la fase γ obtenida por templado puede descomponerse en forma celular o sufrir otras transformaciones

Puesto que la aleación U-Mo es una aleación metálica, es dúctil.

I.3.2. Formas de fabricación del polvo de U-Mo para combustibles dispersos.

El problema principal que presenta la fabricación de este polvo es que dado que las aleaciones de U-Mo son dúctiles a temperatura ambiente, no pueden ser adecuadamente pulverizadas mediante los métodos tradicionalmente empleados en la elaboración de combustibles nucleares de U-Al, U-Si y U-O (molienda mecánica o maquinado).

Diversos métodos alternativos se emplean para pulverizar aleaciones dúctiles de U:

- ❖ Atomización centrífuga con disco rotatorio. En él, el metal fundido incide sobre un disco que gira a altas velocidades y es fragmentado en pequeñas gotas las cuales son eyectadas centrífugamente solidificando durante su vuelo en una atmósfera de gas inerte. Para asegurar que las gotas solidifiquen antes de impactar con las paredes de la cámara de atomización ésta debe ser suficientemente grande. [12]
- ❖ Obtención de pequeñas partículas por maquinado en torno.
- ❖ Método de molienda criogénica basado en la transición dúctil-frágil que exhibe la mayoría de los materiales a bajas temperaturas. Este procedimiento, sin embargo, no superó la etapa de prueba. [13]
- ❖ El método de hidruración-deshidruración del cual existen dos variantes:

1. Hidruración selectiva ($HS\alpha$) que consiste en la hidruración de la fase α previamente precipitada en borde de grano por descomposición celular de la fase γ . El material se transforma en polvo por fractura intergranular. [14]

2. La otra variante consiste en transformar a hidruro masivamente la fase γ del Uranio-Molibdeno (HMD). Al ser este hidruro muy frágil permite molerlo con equipamiento convencional. [15]

I.4. Interacción entre la aleación Uranio-Molibdeno y el Aluminio puro.

En la sección I.2.2, al describir el método de fabricación de los combustibles nucleares, se mencionó que el polvo de la fase portadora de Uranio se mezcla con polvo de Aluminio puro y luego se prensa. Dado el evidente contacto entre ambos, a las temperaturas, tanto de fabricación del combustible como del reactor en operación, es inevitable la interacción por interdifusión. Esta interacción genera la aparición, entre la partícula de Uranio-Molibdeno y el Aluminio, de una zona formada por nuevas fases. Por lo tanto se producirán cambios en el volumen específico o en las propiedades termo-mecánicas del combustible, siendo éstas perjudiciales para el comportamiento del mismo dentro del reactor.

CAPÍTULO II

Introducción Teórica y Antecedentes

II.1. Difusión en sistemas multifásicos. [16]

En sistemas reales, la difusión está siempre acompañada por la formación de nuevas fases y/o reacciones químicas (entendiendo por esto último a la formación de uno o más compuestos formados por los dos materiales base). En general, el énfasis está situado o en el primer aspecto (difusión multifase, crecimiento de intermetálicos) o en el segundo (oxidación, sulfidación, etc.). Sin embargo, no debe olvidarse que la cinética observada para cada aspecto puede estar gobernada o por la velocidad de difusión a través de la fase, “controlada por difusión” o por los procesos que tienen lugar en las interfases, “controlada por la interfase” y que constituyen la “reacción química” que da lugar a los compuestos.

Tanto durante los procesos de soldadura, sinterizado y recubrimientos, como por depósitos u otros tratamientos superficiales, es decir, por cualquier operación en la cual dos materiales diferentes son puestos en contacto a una temperatura suficientemente alta, puede suceder la aparición de nuevas fases. En ocasiones este fenómeno es de gran interés tecnológico, por sus efectos tanto negativos como positivos, ya que podemos encontrarnos con frágiles intermetálicos en recubrimientos o encontrar compuestos que sirven como barreras de difusión.

II.1.1. Naturaleza de las fases formadas por interdifusión.

II.1.1.1. Sistemas binarios.

Dado dos elementos A y B de los que se conoce su diagrama de equilibrio, es posible predecir la naturaleza, número y composición de las fases formadas por la interdifusión entre ellos. A y B pueden ser dos elementos puros o dos compuestos. En la figura 2.1. la isoterma T_0 es la línea recta horizontal que atraviesa los dominios monofásicos $\alpha, \beta, \dots$ extendiéndose por todo el intervalo de composición.

Si se corta una sección metalográfica del par difusional en la dirección paralela a la dirección de difusión, se podrán observar bandas paralelas correspondientes a las fases α, β y γ . Para entenderlo mejor, analicemos en detalle que es lo que sucede. Comenzando con el elemento A puro, debido a la difusión de B, se formará la solución sólida α y C_B se incrementará hasta el valor $C_{\alpha\beta}$, que es el que corresponde al punto donde la isoterma T_0 corta la línea de solvus $\alpha/\alpha+\beta$, es decir, la solubilidad máxima de B en α .

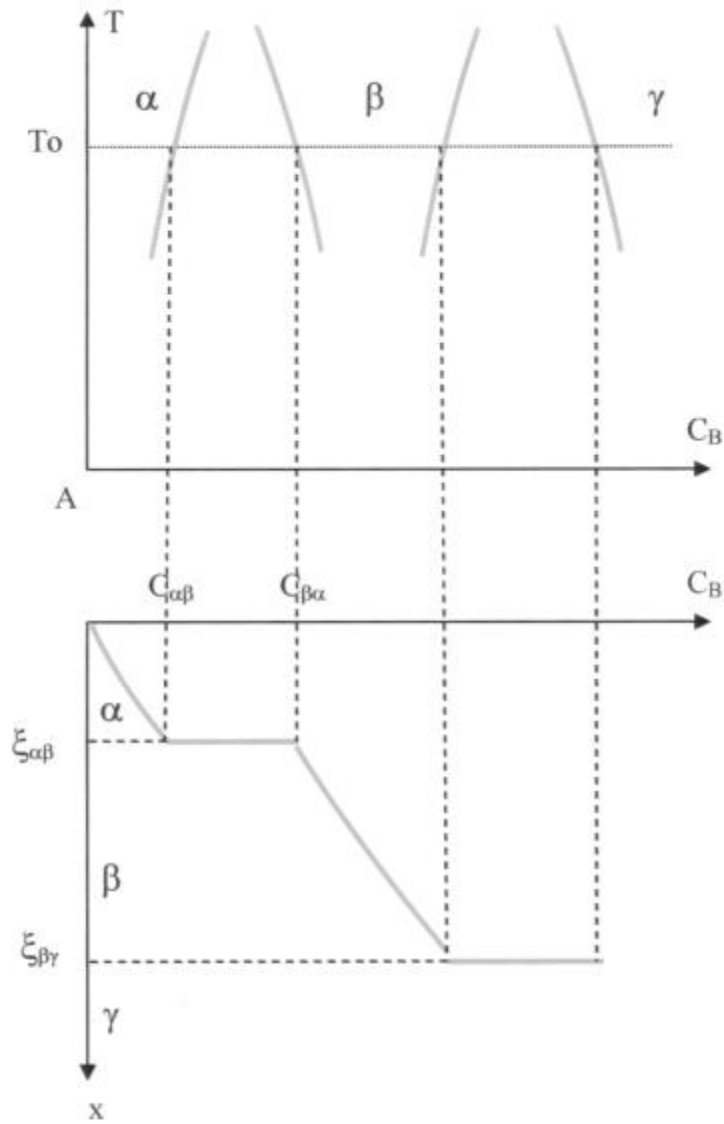


Fig. 2.1. Sección de un diagrama de equilibrio binario A-B y perfil de concentraciones en el par difusional a tiempo fijo. (x = distancia desde la interfase A/ α)

La aplicación de la regla de las fases a este proceso irreversible, predice que la difusión se realiza sólo en dominios monofásicos y que existe un salto abrupto en la concentración desde $C_{\alpha\beta}$ a $C_{\beta\alpha}$ cuando se pasa al campo β debido al enriquecimiento en B. Veamos esto con más de detalle.

La regla de las fases de Gibbs expresa que:

$$V = C - F + 2 \quad (1)$$

siendo V el número de grados de libertad, C el número de elementos del sistema y F el número de fases.

Para los casos en que la presión y la temperatura se mantienen constantes, la ecuación (1) se transforma en:

$$V = C - F \quad (2)$$

Dado que en el caso que estamos analizando $C = 2$ (A y B), los únicos posibles valores que puede tomar F son 1 y 2. Ahora bien, para $F = 2$, $V = 0$ y entonces, al no tener ningún grado de libertad, la composición debe estar fija en algún valor de la abscisa C_B correspondiéndose esto con un valor fijo de X (ver figura 2.1). Con esto llegamos a la conclusión que en el único lugar donde pueden coexistir dos fases es en el plano de la interfase de separación entre ambas. De lo dicho anteriormente surge otra importante característica de este tipo de sistemas y es que las interfases son planas. Una excepción importante de mencionar en este punto es el caso en que exista difusión preferencial a través del borde de grano ya que se perderá la característica plana de la interfase debido a que una fase puede formarse delante del frente de difusión en forma de protuberancias sobre los bordes de grano.

Para el caso $F = 1$ (por ejemplo en la fase α), $V = 1$ y la concentración $C(x)$ varía a lo largo de la abscisa en el rango de concentraciones correspondiente a dicha fase.

Todo lo expresado anteriormente, resume lo que sucedería en la situación de equilibrio. En la práctica, sin embargo, encontramos apartamientos de esta situación. A continuación, presentamos brevemente los más comunes:

- ❖ Ciertas fases esperables, según el diagrama de equilibrio, suelen estar ausentes de la zona de difusión o aparecer luego de cierto “tiempo de incubación”. El crecimiento de la fase, generalmente sigue una ley parabólica $\xi^2 = kt$ o $\xi^2 = k(t-t_0)$ (donde ξ es el ancho de la fase y t_0 el tiempo de incubación). Dado que t_0 puede diferir de una fase a otra para un mismo sistema, algunas de ellas pueden no tener tiempo de aparecer durante el tratamiento térmico. Esto depende fuertemente del sistema y del tipo de par difusional utilizado (por ejemplo si el par es infinito o semi-infinito, si tenemos dos elementos puros o uno puro y una aleación del otro elemento, etc.)
- ❖ La composición de las fases puede diferir de las indicadas en el diagrama de fases encontrándose ciertos alejamientos en especial para compuestos intermetálicos. El gran cambio de volumen que acompaña la formación de muchos de estos

compuestos, da lugar a tensiones internas que pueden ser la causa de estas desviaciones.

- ❖ Puede suceder la aparición de fases no previstas en el diagrama de equilibrio (soluciones sólidas cristalinas o amorfas).

A pesar de que para la mayoría de los casos la cinética de crecimiento parabólico es la observada para cada fase, pueden verse otras cinéticas. Una ley de crecimiento lineal sugiere que el crecimiento está controlado por un proceso en la interfase y una ley del tipo $\xi \propto t^{1/n}$, con $n \approx 3-4$, sugiere un crecimiento gobernado por difusión en borde de grano.

Problemas relacionados con la nucleación.

Las condiciones para la aparición de una o varias fases intermedias dependen no sólo de la cinética de crecimiento, sino también de las condiciones de nucleación de dicha o dichas fases.

Durante la interdifusión, por ejemplo, una de las fases iniciales, digamos α , se sobresatura, con la consiguiente “precipitación” de una fase intermedia ζ . Sin embargo, los procesos de nucleación de esta fase pueden diferir de los procesos de nucleación clásicos de ella dentro de la solución sólida homogénea α . En este caso, lo que tenemos que analizar es la formación de una nueva fase a través de una interfase plana de dimensión “infinita”.

Supongamos que γ_1, γ_2 y γ_3 son las energías superficiales por unidad de área de la interfase inicial y de las dos interfaces creadas por la formación de una capa de ancho ξ de la nueva fase ζ respectivamente. El cambio en la energía libre de Gibbs del sistema por unidad de área está dado por:

$$\Delta G = \xi \times \Delta g_v + \Delta \gamma \quad (3)$$

con

$$\Delta \gamma = \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_1 \quad (4)$$

donde $\Delta g_v (< 0)$ es la energía libre impulsora de la transformación por unidad de volumen. Observando la figura 2.2. resulta evidente que:

- ❖ Si $\Delta \gamma < 0$, ΔG es negativa y monótonamente decreciente con el crecimiento de ξ y por lo tanto no hay restricciones para la nucleación.
- ❖ Si $\Delta \gamma > 0$, existe un ancho crítico $\xi^* = \Delta \gamma / |\Delta g_v|$ debajo del cual $\Delta G < 0$. Si ξ^* es muy pequeña ($\leq$ una distancias interatómica), entonces estamos prácticamente en el caso anterior.

- ❖ Si $\Delta\gamma > 0$ y $\xi^* \geq$ la distancia interatómica, el proceso de nucleación de la nueva fase aún puede existir. Este proceso puede ser heterogéneo con los núcleos localizados en ciertos sitios de la interfase.

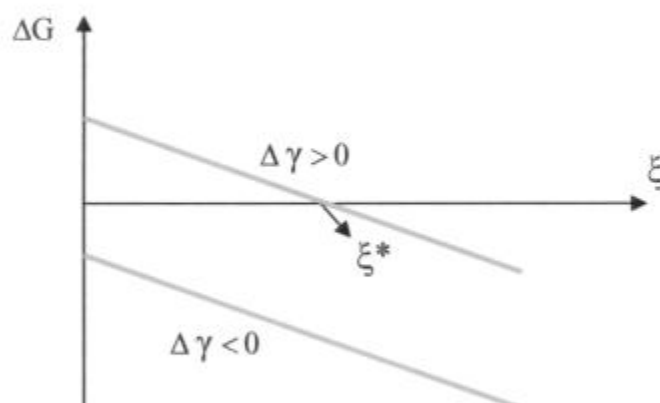


Fig. 2.2. Determinación del ancho crítico deducido de la energía interfásica $\Delta\gamma$

Estos problemas de nucleación pueden afectar el orden temporal en el cual aparezcan varias fases intermedias y explicar porqué ciertas fases esperadas según el diagrama de fase no siempre están presentes. Una vez que se ha formado una fase intermedia que no requiere condiciones críticas de nucleación, es posible que la energía libre impulsora de otra de ellas resulte muy pequeña teniendo poca probabilidad de aparecer o hacerlo sólo después de un gran incremento de temperatura.

Para concluir, se enfatiza que, en realidad, es imposible predecir tanto la naturaleza de la primera fase que aparece durante un recocido de un par A/B, al igual que el orden temporal en el que aparecerán las otras fases esperadas según el sistema de equilibrio. Puede verse que, para el caso de dos fases intermedias contiguas, una podrá aparecer sólo si el ancho de la otra ha superado cierto valor crítico.

II.1.1.2. Sistemas ternarios.

La predicción de las fases que aparecerían en un sistema ternario es aún más incierta que para los binarios ya que el “camino de difusión” (es decir la curva C_A , C_B , C_C , que representa al par difusional en el diagrama de fase ternario) no puede ser predicho sobre la base de principios generales. Más aún, las interfases no son necesariamente planas. Si analizamos en este caso la regla de las fases vemos que, para presión y temperatura fijas, la misma indica que:

$$V = 3 - F \quad (5)$$

por lo que en este caso tendremos regiones de una fase o de dos fases teniendo, para este último, un grado de libertad, por lo que $C_A(x)$ y $C_B(x)$ son variables en una región de dos fases. Sin embargo, una región de tres fases está prohibida; en regiones correspondientes a los campos de tres fases del diagrama de equilibrio, el camino de difusión es virtual y la composición de la muestra salta de un extremo a otro.

Si el camino de difusión cruza una región de dos fases en el diagrama de fases, existirán dentro del par zonas supersaturadas, dependiendo de la zona del camino de difusión bajo consideración. Debido a esto, podremos observar islotes o precipitados aislados de una segunda fase (es decir una verdadera región de dos fases), o precipitados no aislados (es decir una interfase no plana), como se muestra en la figura 2.3.

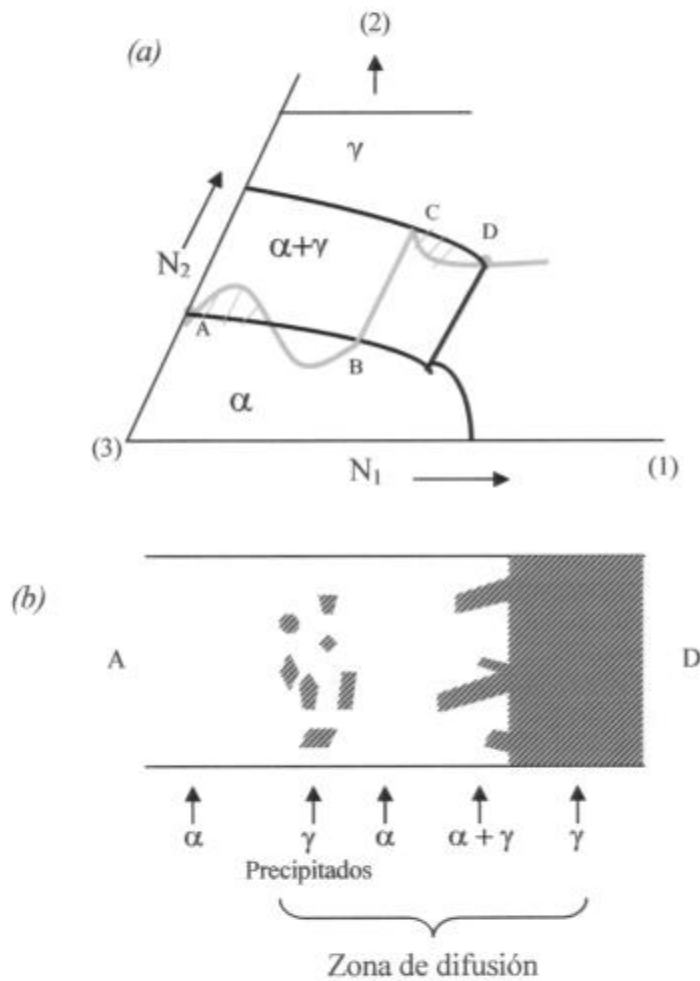


Fig. 2.3. a) Sección isotérmica de un diagrama de fase ternario. Camino de difusión virtual ABCD, definido por la composición promedio de las fases perpendicular al flujo de difusión. A y D son las composiciones iniciales del par, BC es una línea nodal(α/γ) de equilibrio. El área rayada denota una zona sobresaturada. b) Siguiendo este esquema, es esperable una zona α con precipitados γ para concentraciones cercanas a A y una interfase irregular para concentraciones cercanas a D.

II.2. Elementos puros y diagramas de equilibrio asociados al sistema U-Mo-Al.

II.2.1. Elementos puros.

II.2.1.1 Uranio. [17] [18]

El elemento *Uranio* fue descubierto por Klaproth en 1789 siendo Pélégot cien años después quien preparó por primera vez el Uranio metálico, mostrando que lo descubierto por Klaproth había sido óxido de Uranio y que la transformación a Uranio metálico era más difícil de lo que se pensaba.

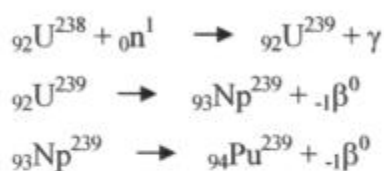
El Uranio es el combustible nuclear básico, dado que contiene al único material naturalmente fisionable. En las aplicaciones nucleares es de gran interés debido a su capacidad de proveer energía, productos de fisión y más material fisionable. Para comprender la gran importancia de este elemento en el área nuclear es necesario que nos detengamos brevemente en las diferentes reacciones nucleares de los isótopos de este elemento y para ello debemos tener en cuenta las propiedades del Uranio natural expresadas en la tabla 2.1.

<i>Nº máscico</i>	<i>Radiación</i>			<i>Abundancia en el U natural (%)</i>	<i>Reacción con neutrones térmicos</i>
	<i>Tipo</i>	<i>Energía (mev)</i>	<i>Vida media (años)</i>		
234	α	4.76	2.48×10^5	0.0056	$\sigma_f \leq 0.65$
235	α	4.39	7.13×10^8	0.718	Fisión $\sigma_f \leq 590$
238	α	4.18	4.51×10^9	99.276	Formación de U^{239} conduciendo a Pu^{239} . $\sigma_f \leq 10^{-3}$

TABLA 2.1. Propiedades del Uranio natural.

El isótopo U^{235} es el componente fisionable naturalmente. Al capturar un neutrón forma U^{236} el cual fisiona en un par de átomos con número másico entre 70 y 160. La cantidad de neutrones liberados, dependerá del par generado como producto de fisión y la energía liberada se calcula comparando la masa del U^{235} inicial más un neutrón con las masas de los productos de fisión y los neutrones generados en la fisión. Mediante la relación $E=mc^2$ tenemos la energía liberada que típicamente es del orden de 200 mev/fisión o 2×10^{10} cal/g.

El U^{238} se convierte en Plutonio fisionable mediante la siguiente secuencia:



Además del área nuclear, el Uranio es utilizado en varias aplicaciones debido a su alta densidad (19.1 g/cm^3 , 68% mayor a la de plomo) y su conductividad térmica. Sin embargo, existen ciertos problemas en el procesamiento del Uranio metálico debido a su reactividad química, la radioactividad y la anisotropía cristalográfica.

El Uranio tiene tres formas alotrópicas:

- ❖ Fase α , ortorrómbica, estable desde temperatura ambiente hasta 662°C .
- ❖ Fase β , tetragonal, estable desde 662°C hasta 772°C .
- ❖ Fase γ , cúbica de cuerpo centrado (bcc), desde 772°C hasta el punto de fusión a 1132°C .

En la siguiente tabla se exponen los parámetros de red de las tres fases para algunas temperaturas.

T $^\circ\text{C}$	Constantes de red ($\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$)			
	a_0	b_0	c_0	
25	2.853	5.864	4.954	Fase α
300	2.874	5.862	4.985	
600	2.910	5.839	5.040	
662	10.74		5.651	Fase β
700	10.75		5.652	
772	10.77		5.655	
772	3.532			Fase γ
900	3.542			
1100	3.557			

TABLA 2.2. Parámetros de red de las distintas fases del Uranio según la temperatura.

Consideraciones de seguridad. [19]

El trabajo con Uranio metálico requiere de ciertas precauciones debido no sólo a su leve radioactividad sino a su toxicidad química y a su piroforicidad.

El primer riesgo radiológico es el relacionado con la emisión de radiación alfa y beta. Con respecto a la radiación beta, la dosis de la misma en la superficie de un lingote de uranio, es de 0.23 rad/h viéndose ésta drásticamente disminuida con la distancia debido a la absorción del aire. Con respecto a la radiación alfa, la misma es totalmente absorbida por 10 mm de aire o por los primeros 0.07 mm de piel.

Para el caso de la radiación gama, la dosis medida a una típica distancia de trabajo de 400 mm para una muestra de 55 gr es de 1×10^{-6} R/h que es aproximadamente un décimo de la radiación natural de fondo.

Como consecuencia de los dos párrafos anteriores, se deduce que el manipuleo habitual en el laboratorio no implica riesgo de exposición.

Sin embargo, mientras que la radiación alfa no presenta un peligro externo para la salud, es importante tener precaución durante el seccionado y pulido para asegurarse de no inhalar pequeñas partículas de Uranio que resultaría en irradiación alfa del tejido de los pulmones.

Otra consideración importante a tener en cuenta es que el Uranio es químicamente tóxico como cualquier metal pesado (como por ejemplo el plomo). Para minimizar entonces el riesgo de ingestión, que podría dañar los riñones, resulta indispensable evitar el contacto, una adecuada limpieza del lugar e higiene personal.

Dada la piroforicidad del Uranio es indispensable utilizar fluidos refrigerantes durante las etapas de corte y pulido al igual que una adecuada limpieza de las zonas de trabajo para evitar la acumulación de material.

II.2.1.2 Aluminio. [20]

El Aluminio metálico, en forma impura, fue obtenido por primera vez por H.C. Oersted (1825). El químico francés H. St. C. Deville fue el primero en obtener Aluminio puro en 1854.

Este elemento es uno de los metales más abundantes en la superficie terrestre encontrándose ampliamente distribuido en ella. Tanto puro como aleado se lo utiliza principalmente en la industria del transporte, para construcción, electricidad, ingeniería mecánica, en la industria química y de comida, equipamiento de oficina y doméstico, etc.

Con respecto a sus propiedades nucleares, el Aluminio natural consiste únicamente de Al^{27} , existiendo únicamente un isótopo, el Al^{26} , con una vida media del orden de 10 minutos. El

isótopo de ocurrencia natural tiene una sección de captura de neutrones térmicos de 0.21 barn únicamente ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Esta característica junto con la corta vida media del producto de irradiación (Al^{28}) hacen del Aluminio un material especialmente atractivo para el uso en reactores nucleares.

El metal puro es muy maleable, dúctil y blando siendo su dureza 2.9 en la escala de Mohs. Este material en estado cristalino tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) para todo el rango de temperaturas de existencia con un parámetro de red de $4.0496 \text{ \AA}$ siendo la temperatura de fusión 660.45°C .

La conductividad eléctrica (por volumen) del metal puro 99.99% es un 64% mayor que la del cobre grado comercial y su valor es 2.8 microhm/cm^3 a 20°C . Esto le da una conductividad por unidad de masa dos veces mayor que la del cobre debido a su baja densidad.

Con respecto a sus propiedades químicas, el Aluminio es estable en el aire y resistente a la corrosión por agua de mar y agentes químicos. Esto es debido a la capa transparente, tenaz y delgada de óxido que protege al material cuyo ancho máximo puede ser de $100 \text{ \AA}$.

En relación a la toxicidad, no han sido encontrados efectos tóxicos del Aluminio.

II.2.1.3 Molibdeno. [21]

El Molibdeno es el elemento número 53 en orden de abundancia en la corteza terrestre encontrándose distribuido en diversos materiales como rocas, agua, etc. La molibdenita (MoS_2) es la principal fuente de Molibdeno y el único mineral de gran importancia comercial. Su importancia como elemento metálico data de 1910 cuando Coolidge y Fink prepararon por primera vez al metal en forma dúctil.

Con respecto a sus usos, el más importante es como elemento aleante en aceros impartiendoles mayor tenacidad, resistencia al uso y resistencia a la corrosión a alta temperaturas.

El Molibdeno presenta una estructura cúbica de cuerpo centrada (bcc) con un parámetro de red $a=3.140 \text{ \AA}$ sin presentar transformaciones alotrópicas. Su punto de fusión es 2620°C y su densidad 10.28 g/cm^3 (a 20°C)

Con respecto a las propiedades nucleares, la ocurrencia natural del Molibdeno es una mezcla de siete isótopos con número de masa 92-100. Todos ellos poseen secciones de captura de neutrones térmicos bajas ($< 14 \text{ barns}$). Hasta ahora se conocen trece especies radioactivas entre ellos el nucleido $A = 99$ con 66 hs de vida media que es comunmente usado en investigaciones con trazadores.

II.2.2. Diagramas de equilibrio.

II.2.2.1. Sistema Aluminio -Uranio. [22]

En la figura 2.4 que se expone a continuación puede observarse el diagrama de fases binario del sistema Uranio-Aluminio.

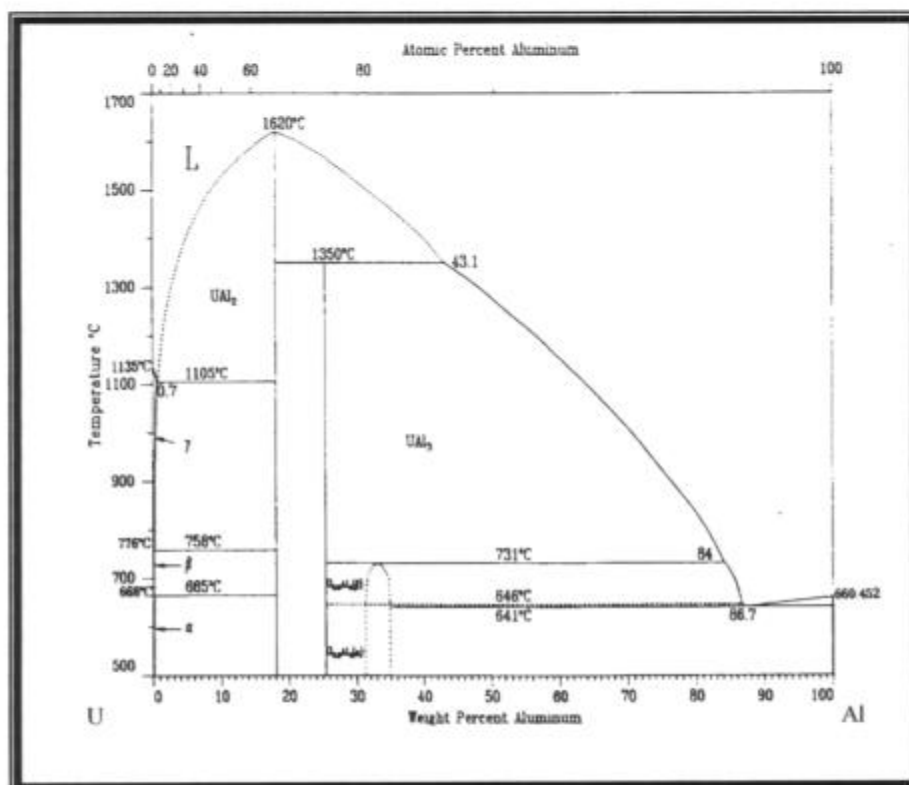


Fig. 2.4. Diagrama de fases binario del sistema Uranio-Aluminio.

En las tablas que se exponen a continuación se detallan los puntos invariantes del diagrama y datos sobre las estructuras cristalinas de las distintas fases.

Reacción	Composición de las respectivas fases, % at. Al			Temp, °C	Tipo de reacción
$L \longleftrightarrow \gamma U$	0			1135	Punto de fusión
$\gamma U \longleftrightarrow \beta U$	0			776	Alotrópica
$\beta U \longleftrightarrow \alpha U$	0			668	Alotrópica
$L \longleftrightarrow \gamma U + UAl_2$	6	4.7	66.7	1105	Eutéctica
$\gamma U \longleftrightarrow \beta U + UAl_2$	1.4	0.54	66.7	758	Eutectoide
$\beta U \longleftrightarrow \alpha U + UAl_2$	<0.2	<0.07	66.7	665	Eutectoide
$L \longleftrightarrow UAl_2$	66.7			1620	Congruente
$L + UAl_2 \longleftrightarrow UAl_3$	87	66.7	75	1350	Peritética
$L + UAl_3 \longleftrightarrow (\beta) U_{0.9}Al_4$	97.9	75	80 a 82.8	731	Peritética
$(\beta) U_{0.9}Al_4 \longleftrightarrow (\alpha) U_{0.9}Al_4$	80 a 82.8			646	Polimórfica
$L \longleftrightarrow (\alpha) U_{0.9}Al_4 + (Al)$	98.3	80 a 82.8	99.993	641	Eutéctica
$L \longleftrightarrow Al$	100			660.45	Punto de fusión

TABLA 2.3. Puntos invariantes del diagrama de fase Uranio-Aluminio.

Con respecto a la fase UAl_4 , se ha planteado cierta discrepancia entre algunos autores. Gordon et al. [23] reportó la existencia de la fase UAl_5 formada en la reacción peritética a 730°C. La estructura de este compuesto no fue determinada y la composición se estimó de resultados metalográficos. Análisis químicos hechos por Borie [24] mostraron que la fórmula tenía un rango desde $UAl_{4.9}$ (83.1 %Al) a $UAl_{4.5}$ (81.8 %Al) a pesar de que la simetría revelada por mediciones de Rayos-X sugería que la fórmula podía ser UAl_4 . Borie explicó la inconsistencia asumiendo la existencia de sitios de Uranio que se encontraban desocupados.

Runnals et al. [25], por su parte, encontraron que $U_{0.9}Al_4$ posee una transformación polimórfica para 646 °C la cual es atribuida a clusters formados por vacancias al azar.

En este trabajo, para la confección de las tablas 2.3 y 2.4, se considera la postura del *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* (de donde se extrajeron las mismas) que especifica la composición del intermetálico como $(\alpha) U_{0.9}Al_4$ por debajo de 640°C y $(\beta) U_{0.9}Al_4$ entre 640°C y la temperatura del peritético (731 °C), con un rango de inhomogeneidad entre 80 y 82.8 at %Al.

Fase	Composición, % at. Al	Símbolo de Pearson	Parámetro de red, nm		
			a	b	c
γ U (T > 776 °C)	0 a 4.7	cI2	0.3524		
β U (T > 668 °C)	0 a 0.54	tP30	1.0759		0.5656
α U (T = 25°C)	< 0.07	oC4	0.28537	0.58695	0.49548
UAl ₂	66.7	cF24	0.776		
UAl ₃	75	cP4	0.426		
UAl ₄	80	oI20	0.441	0.627	1.371
(α) U _{0.9} Al ₄	81.6	oI20	0.4397	0.6251	1.3714
(β) U _{0.9} Al ₄	81.6	oI20	0.4397	0.6251	1.3714
Al (T = 25°C)	100	cF4	0.40496		

TABLA 2.4. Estructura cristalina y parámetro de red de las fases del sistema Uranio-Aluminio.

II.2.2.2. Sistema Aluminio - Molibdeno. [26]

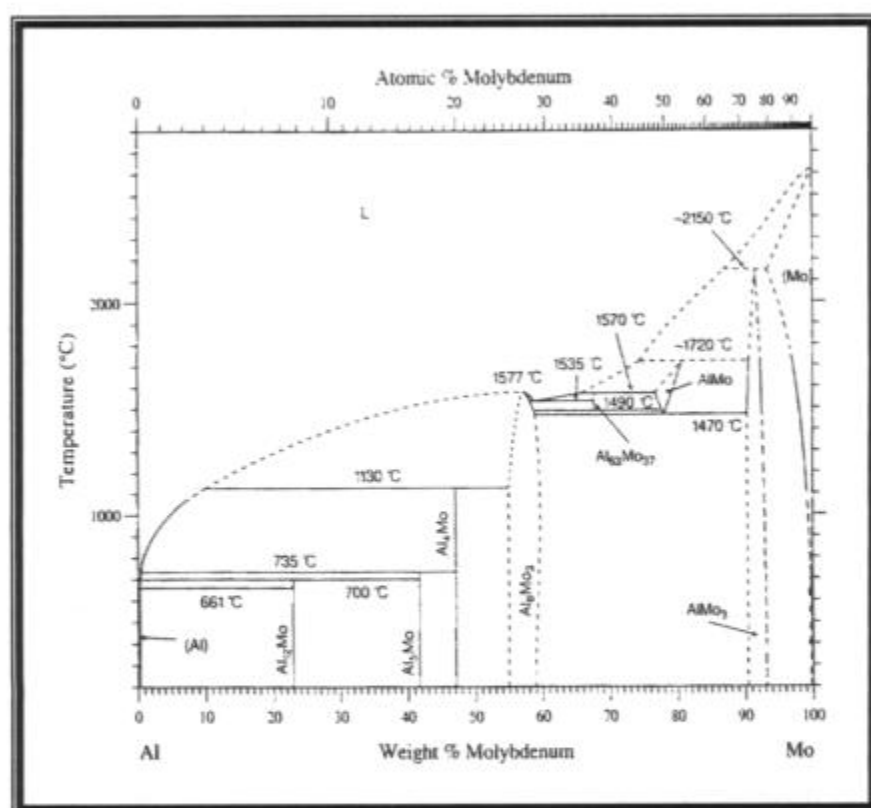


Fig. 2.4. Diagrama de fases binario del sistema Molibdeno-Aluminio.

En las tablas 2.5 y 2.6 que se exponen a continuación se detallan los puntos invariantes del diagrama y datos sobre las estructuras cristalinas de las distintas fases.

<i>Reacción</i>	<i>Composición de las respectivas fases, % at. Mo</i>			<i>Temp, °C</i>	<i>Tipo de Reacción</i>
$\text{Al} \longleftrightarrow \text{L}$	0			660.45	Fusión
$\text{L} + \text{Al}_{12}\text{Mo} \longleftrightarrow \text{Al}$	0.03	7.7	0.64	661	Peritética
$\text{L} + \text{Al}_5\text{Mo} \longleftrightarrow \text{Al}_{12}\text{Mo}$	0.07	16.7	7.7	700	Peritética
$\text{L} + \text{Al}_4\text{Mo} \longleftrightarrow \text{Al}_5\text{Mo}$	0.10	20	16.7	735	Peritética
$\text{L} + \text{Al}_8\text{Mo}_3 \longleftrightarrow \text{Al}_4\text{Mo}$	3.0	25.5	20	1130	Peritética
$\text{AlMo} \longleftrightarrow \text{Al}_8\text{Mo}_3 + \text{AlMo}_3$	50	28.7	72.5	1470	Eutectoide
$\text{Al}_{63}\text{Mo}_{37} \longleftrightarrow \text{Al}_8\text{Mo}_3 + \text{AlMo}$	37	28.6	49.5	1490	Eutectoide
$\text{L} \longleftrightarrow \text{Al}_8\text{Mo}_3 + \text{Al}_{63}\text{Mo}_{37}$	28.5	27.8	37	1535	Eutectoide
$\text{L} \longleftrightarrow \text{Al}_8\text{Mo}_3$	27.3			1577	Congruente
$\text{L} + \text{AlMo} \longleftrightarrow \text{Al}_{63}\text{Mo}_{37}$	35	48	37	1570	Peritética
$\text{L} + \text{AlMo}_3 \longleftrightarrow \text{AlMo}$	45	73	54	1720	Peritética
$\text{L} + (\text{Mo}) \longleftrightarrow \text{AlMo}_3$	65	79.5	75	2150	Peritética
$\text{Mo} \longleftrightarrow \text{L}$	100			2623	Fusión

TABLA 2.5. Puntos invariantes del diagrama de fase Molibdeno-Aluminio.

Fase	Composición, % at. Mo	Símbolo de Pearson	Ángulo	Parámetro de red, nm		
				a	b	c
Al ₁₂ Mo	7.7	cI26		0.75815		
Al ₅ Mo	16.7	hP12		0.489		0.880
Al ₄ Mo	20	mC30	$\beta = 100^\circ 53'$	0.5255	1.7768	0.5255
Al ₈ Mo ₃	31.3	mC22	$\beta = 100^\circ 47'$	0.9208	0.3637	1.0065
Al ₆₃ Mo ₃₇	37					
AlMo	48 a 54	cI2		0.3098 a 0.3089		
AlMo ₃	73 a 78.5	cP8		0.4950		
Mo	100	cI2		0.31470		

TABLA 2.6.. Estructura cristalina y parámetro de red de las fases estables del sistema Molibdeno-Aluminio.

II.2.2.3. Sistema Molibdeno-Uranio. [27]

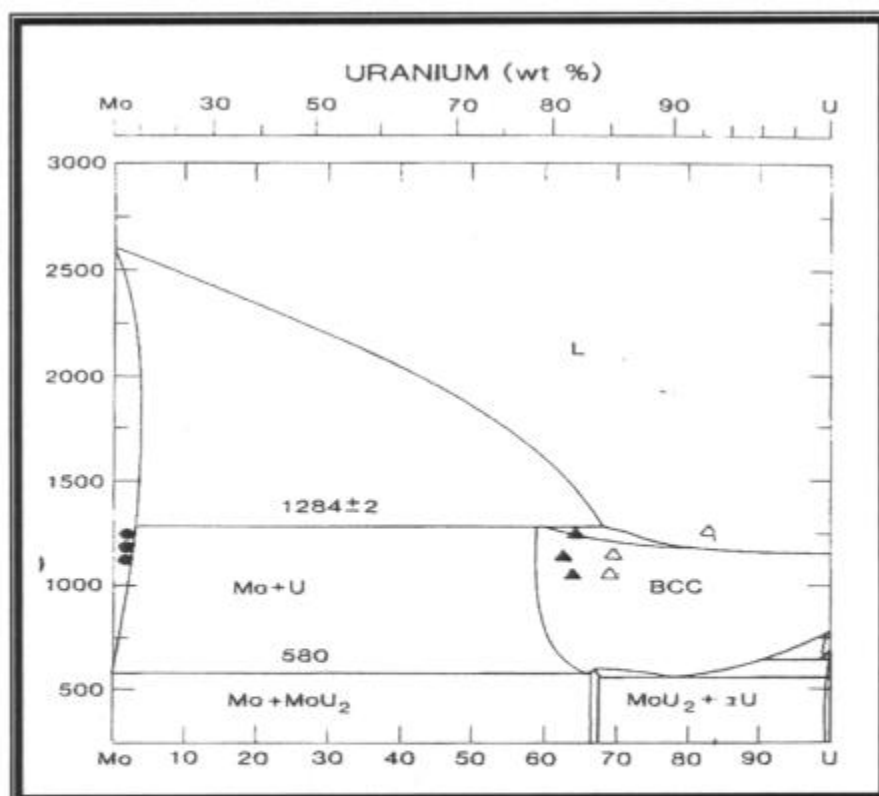


Fig. 2.5. Diagrama de fases binario del sistema Uranio-Molibdeno.

Fase	Composición, % wt. U	Símbolo de Pearson
Mo	0 a 9	cI2
MoU ₂	83.2	tI6
γ U	80 a 100	cI2
β U	98 a 100	tP30
α U	99 a 100	oC4

TABLA 2.7. Estructura cristalina de las fases estables del sistema Mo-U.

Solidificación de una aleación con contenido de Mo < 32% at.

Dada la composición de la aleación portadora de Uranio utilizada en la confección de los pares de difusión que se usaron en esta tesis (U-7%wt.Mo o U-15.7%at.Mo), es importante poner cierta atención a la zona del diagrama rica en Uranio. Para su mejor análisis, la figura 2.6 muestra una ampliación de esta zona.

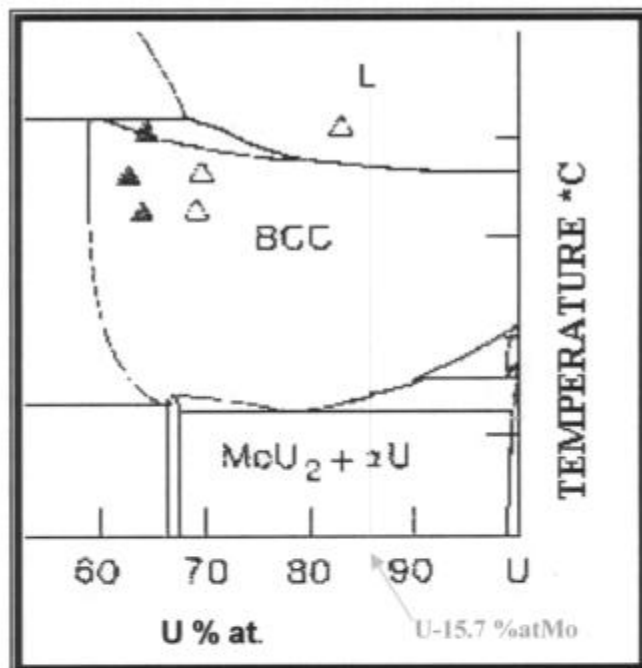


Fig. 2.6. Zona rica en Uranio del diagrama de fases del sistema Uranio-Molibdeno.

Como puede observarse en la figura 2.6, cuando la solidificación comienza, lo hace atravesando el campo bifásico L + γ el cual tiene la característica de ser muy angosto (en el

gráfico aparece como una línea para la composición usada). Esto hace que los primeros cristales de fase γ que solidifican en el material sean ricos en Molibdeno produciéndose la consiguiente segregación de Uranio al líquido remanente. El crecimiento de los cristales hasta formar los granos se produce a partir del líquido enriquecido en U.

La solidificación se produce en forma rápida durante la preparación de la aleación lo cual permite retener la fase γ en forma metaestable a temperatura ambiente pero la misma presenta la inhomogeneidad en composición antes mencionada una vez finalizado el proceso.

II.2.2.3.1. Transformación metaestable de la fase γ (U,Mo) retenida. Descomposición celular. [28]

Uno de los mecanismos más comunes de descomposición de la fase gamma del Uranio, retenida en forma metaestable, es el de la descomposición celular o lamelar la cual recibe este nombre debido a la apariencia del producto resultante. (Ver figura 2.7)

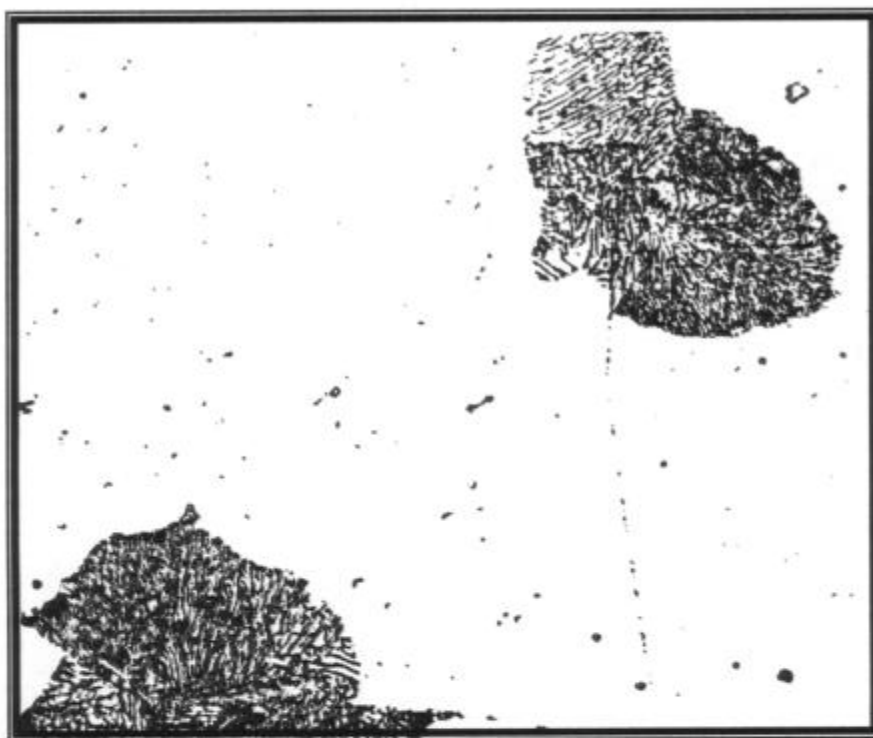


Fig. 2.7. Producto de la descomposición celular de la fase gamma metaestable del U observada en una aleación U-10%Mo tratada 240 hs a 550 °C. (Aumento: 250x) [28]

Con respecto al comienzo temporal de la descomposición, el mismo está fuertemente determinado por la cantidad de Mo en la aleación ya que es este elemento quien permite retener en forma metaestable la fase gamma.

En la literatura se encontraron dos cortes isotérmicos del diagrama de fases ternario para las temperaturas 500 °C y 1050 °C. Los mismos se exponen en las figuras 2.8 y 2.9.



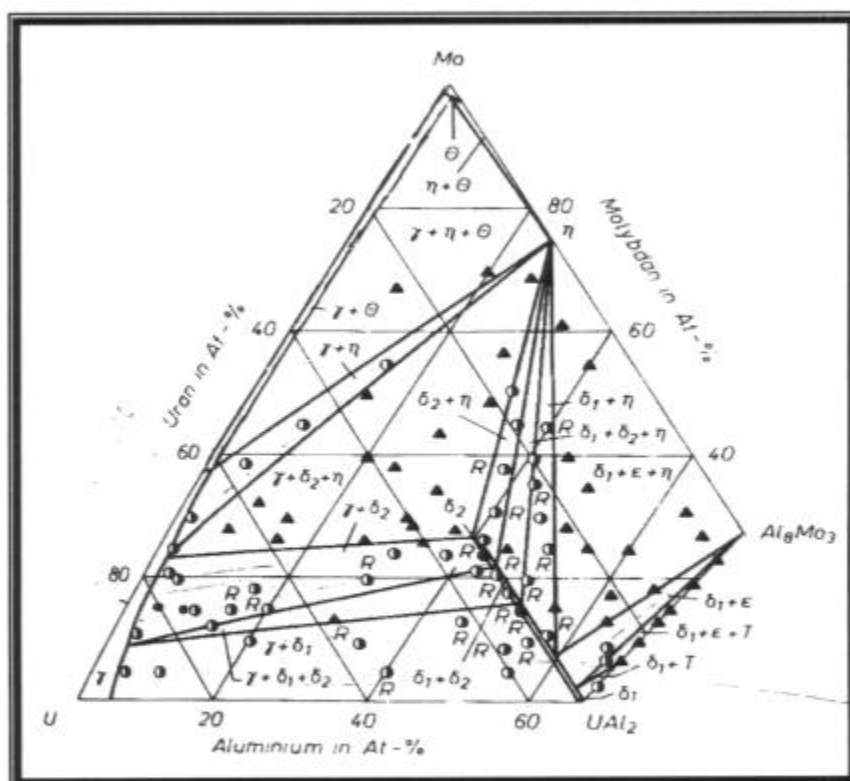


Fig. 2.9. Diagrama de fases ternario del sistema Uranio-Molibdeno-Aluminio para 1050°C.

Algo importante para destacar en estos diagramas, es la ausencia del triángulo rico en Aluminio siendo ésta una zona de gran interés en el marco de esta tesis.

II. 3. Antecedentes bibliográficos.

Existe en la bibliografía vasta información sobre los productos de reacción surgidos de la interdifusión entre Uranio puro y Aluminio y entre aleaciones Uranio-Molibdeno (para diversas concentraciones de este último) y Aluminio. Se hace aquí un breve resumen de toda ella.

II.3.1. Interdifusión de Uranio puro y Aluminio.

Dado que en esta sección haremos referencia a trabajos realizados con Uranio puro, es importante tener en cuenta que, por las temperaturas a las que se realizaron esos trabajos (menor que la temperatura de fusión del Al), el U se encuentra en fase α ya que es ésta su fase de equilibrio.

<i>Autores y año.</i>	<i>Tipo de muestra.</i>	<i>Temp. / Tiempo / Presión</i>	<i>Productos de interdifusión observados</i>
A.D. Le Claire et al. 1956 [30]	Pares de difusión	T: 480°C a 620°C t: hasta 3 hs. P: 1.25, a 10 ton/pulgada ²	➤ T > a 560°C: bandas de difusión de ancho uniforme. Porosidad. ➤ T < 560°C: interfase lado U muy irregular. ➤ UAl₃ (ancha), UAl₂ (angosta) y UAl₄ (angosta) ➤ Efecto de la presión sobre el ancho de la banda.
L.S. Castleman 1960 [31]	Pares de difusión	T: 400°C a 600°C t: hasta 24 hs. P: 1.25 a 10 ton/pulgada ²	➤ UAl₃ mayoritario con rango de composición. Banda frágil y porosa. ➤ UAl₂ como ppdo. o capa delgada. UAl₄ en pares UAl₃/Al. ➤ Región multifásica adyacente a la interfase UAl₃-Uranio.
R.J. Pearce et al. 1967 [32]	Deposición de polvo de Al sobre U	T: 600°C a 700°C t: 1 a 20hs.	➤ UAl₃ mayoritario y UAl₂ delgada ➤ UAl₄ polvo negro fino.
D. Subramanyam et al. 1982 [33]	Pares de difusión	T: 550°C y 600°C t: hasta 2.5 hs. P: 0, 69 y 138 MPa	➤ Ruptura interfacial del lado Uranio. Porosidad. ➤ Interfases no planas. Región multifásica: U (islas), UAl₃ y UAl₂ (probablemente) para muestras enfriadas lentamente. ➤ Para muestras enfriadas rápidamente no se detecta UAl₂ ni UAl₄.

TABLA 2.8.: Antecedentes publicados sobre la interdifusión entre Uranio puro y Aluminio.

II.3.2. Interdifusión entre Uranio-Molibdeno y Aluminio.

<i>Autores y año.</i>	<i>Tipo de muestra.</i>	<i>Temp. / tiempo.</i>	<i>Productos de interdifusión observados</i>
K. Kim et al. 1997 [34]	Compactos de U-2%wtMo y U-10%wtMo con Al	T: 400°C t: 2000 hs.	➤ Incremento de volumen del 26% para las muestras con 2%wt.Mo por descomposición de la fase γ en α y U_2Mo. ➤ La difusión extensiva del Al en la fase α provoca gran porosidad. ➤ Identifica por DRX UAl_3 para U-2% wt Mo.
Wienczek et al. 1997 [35]	Pares de difusión de U-10%wtMo y Al	8 hs a 600°C + 168 hs a 600°C	➤ Formación del par por laminado en caliente. ➤ Zona de interdifusión localizada consistente en U_2Mo y $(U,Mo)Al_4$
V.V. Popov 1999 [36]	Compactos de U-9%wtMo con Al.	T: 200°C a 600°C t: 6.75 hs a 1320 hs	➤ UAl_2 para todas las temperaturas. Para 600°C sólo encuentran trazas. ➤ UAl_3 para $T > 400^\circ C$.
K. Kim et al. 2000 [37]	Compactos de U-10%wtMo con Al	T: 500°C t: 300 hs	➤ Identifican $(U,Mo)Al_3$ por EDAX y DRX. ➤ Incremento de volumen de un 12% a un 25% por la aparición de este compuesto.
Gibadullin et al 2002 [38]	Compactos de U-9%wtMo con aluminio	T: 500°C y 620°C t: 6 hs.	➤ 500°C: zona de interdifusión de $\sim 5\mu m$ ➤ 620°C: zona de $\sim 30\mu m$. ➤ No identifican compuestos..
J.S. Lee et al. 2002 [39]	Compactos de U-10%wtMo con Al	T: 400°C y 500°C t: 100 hs a 2000 hs.	➤ La reacción del Al con U-Mo es dependiente de la descomposición de la fase γ. ➤ Encuentran UAl_2 y UAl_3 cuando descompone.

TABLA 2.9.: Antecedentes publicados sobre la interdifusión entre Uranio-Molibdeno y Aluminio.

CAPÍTULO III

Desarrollo Experimental

III.1. Materiales utilizados.

Para la realización de este trabajo se utilizaron dos aleaciones de Uranio-7% wt.Mo, Aluminio, y dos aleaciones comerciales de Aluminio siendo sus principales características y purezas las que se detallan a continuación:

Uranio-7% wt. Mo (15.7% at. Mo): Las dos aleaciones, que llamaremos “A” y “B”, habían sido fabricadas con anterioridad en el laboratorio. Se hicieron en horno de arco con Uranio de dos purezas diferentes (A y B) y el mismo Molibdeno. Los botones obtenidos tuvieron un peso de ~60 gr con microestructura de fundición con granos inhomogéneos en composición.

En la tabla 3.1 se detallan las impurezas más importantes de ambos Uranios.

	<i>Al (ppm)</i>	<i>Mg (ppm)</i>	<i>Fe (ppm)</i>	<i>Si (ppm)</i>
<i>U(A)</i>	~2at.% *	< 3 D	60 -120	~ 25
<i>U(B)</i>	< 10 D	~ 60	~27	~ 24

*Dato obtenido con la microsonda electrónica. D=Detectado.

TABLA 3.1.: Contenido de las impurezas presentes en los Uranios A y B.

Aluminio: Se utilizó Al de pureza 99,99%

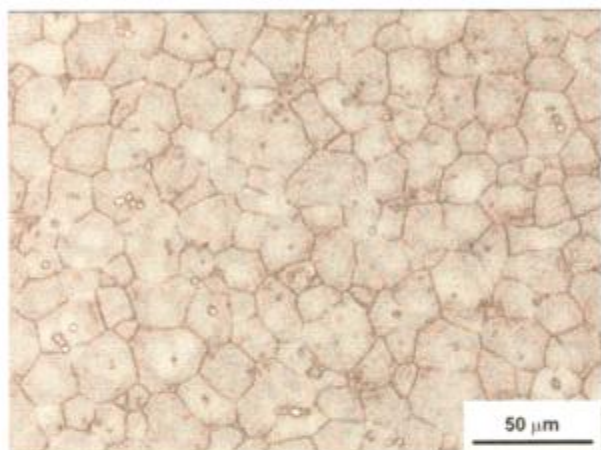
Aleaciones de Al.: Se utilizaron *Al 6061* y *Al 5052* siendo sus composiciones las detalladas en la Tabla 3.2. En lo sucesivo se referirá a estas aleaciones como *Al-Mg* cuando no sea necesario establecer diferencias entre ellas.

	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>
	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)
<i>Al 6061</i>	1.0	0.27	0.6	0.2
<i>Al 5052</i>	2.5	---	---	0.25

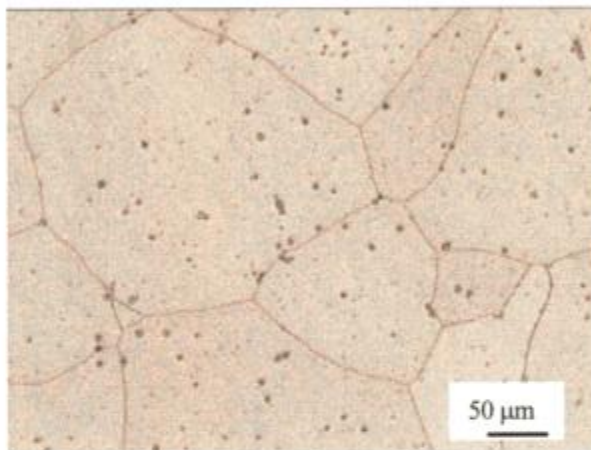
TABLA 3.2. Composición de las aleaciones comerciales de Aluminio.[40]

III.2. Preparación de los pares de difusión U-7% wt. Mo/Al y U-7% wt. Mo/Al-Mg.

Una parte de las aleaciones de Uranio-Molibdeno se sometió a un tratamiento de homogeneización de 2 hs. a 1000 °C. En las figuras 3.1 y 3.2 se puede observar la microestructura típica antes y después del proceso de homogeneización. Durante este tratamiento se elimina la segregación de Uranio al borde de grano y se produce crecimiento de grano. Permanecen sin cambio los precipitados provenientes de la fundición.



*Fig. 3.1. Microestructura de la aleación U-7% wt. Mo
luego del proceso de fundición en horno de arco.
M.O. Aumento: 20x*



*Fig. 3.2. Microestructura de la aleación U-7% wt. Mo
luego del proceso de homogeneización de 2 hs. a 1000°C..
M.O. Aumento: 10x*

Los materiales anteriormente mencionados se cortaron con sierra lenta de diamante. Los criterios utilizados para la elección de los cortes fue el menor desperdicio del material posible y la semejanza en tamaño de los componentes del par, resultando los mismos, por lo general de aproximadamente (4 x 4 x 2) mm. Para la utilización de la técnica DRX, los materiales debieron ser cortados con un tamaño de (15 x 8) mm. Cabe aclarar que en todos los casos siempre se intentó que las caras de cada componente quedaran lo más paralelas posible (sin que esto implique la utilización de ningún equipo especial) a través de un cuidadoso corte y pulido tratando de no introducir ángulos durante la ejecución de este último.

Una vez cortados, los materiales se sometieron a un pulido mecánico con papeles esmeril de granulometría decreciente (220, 320, 400, 600 y 2500) y paños con pasta de diamante de 6 µm y 1 µm. Este pulido tuvo como objetivo la obtención de caras lo más planas posibles para garantizar un buen contacto entre los materiales.

Luego del pulido se procedió a una limpieza con eter etílico para desengrasar los materiales. Para el caso del Aluminio y sus aleaciones comerciales, el proceso incluyó un paso

extra: la despasivación con hidróxido de sodio al 1% en agua destilada seguido de una nueva limpieza con eter etílico.

Las muestras se colocaron dentro de una prensa de acero inoxidable para lograr un contacto firme de toda la superficie. En la figura 3.3. se presenta un esquema del par de difusión.

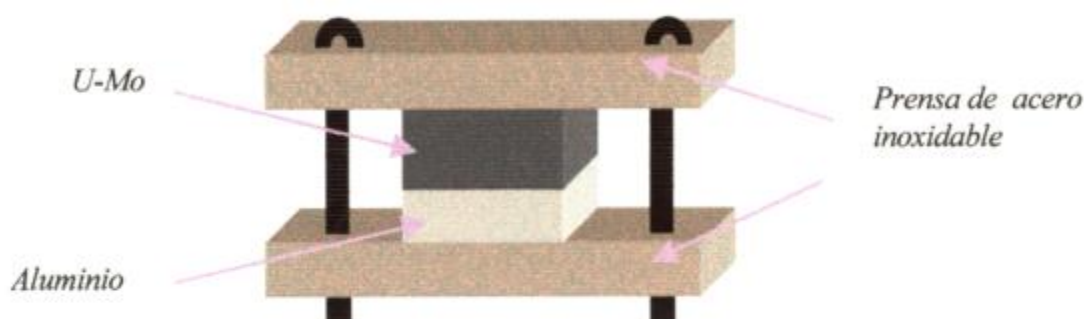


Fig.3.3. Esquema del par de difusión.

En este esquema se observa un par doble de difusión. En los que se utilizaron las aleaciones de Al-Mg, se construyeron pares triples compuestos por Al/U-Mo/Al-Mg para facilitar la comparación de las zonas de interdifusión durante la observación óptica.

III.3. Tratamientos térmicos.

Los tratamientos térmicos se hicieron en tubos de cuarzo sellados en atmósfera de Argón previo vacío de $\sim 1 \times 10^{-6}$ mbar. Se utilizaron hornos tubulares eléctricos con control P.I.D. previa estabilización de 24 horas aproximadamente a la temperatura deseada.

Una vez finalizado el tiempo programado para el tratamiento, los tubos conteniendo las muestras fueron templados en agua.

III.4. Preparación de las muestras para su análisis.

Para el análisis de las muestras, las mismas se incluyeron en resina polimérica para su mejor manipuleo. En muchos casos esta inclusión debió hacerse con la prensa de acero inoxidable inclusive para evitar la ruptura de la zona de interdifusión durante los procesos de

corte y pulido. Esta ruptura inutiliza el par dado que existe la posibilidad de que se pierda parte del material de interés.

III.4 1. Observación con microscopio óptico.

Dado que lo que se desea en este caso es una visión completa de la zona de interdifusión junto con los materiales base que le dieron origen, se debe observar una superficie paralela a la dirección de difusión. Esto se hizo de dos formas diferentes:

- Cortando la muestra según se esquematiza en la figura 3.4.

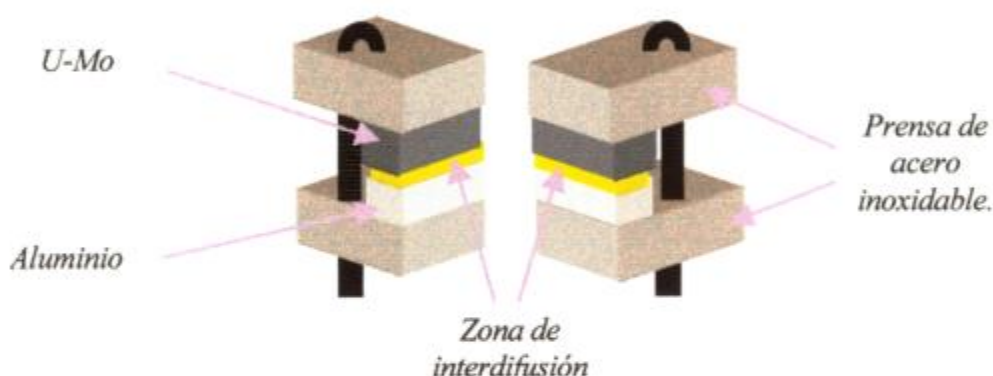


Fig.3.4. Esquema de uno de los posibles cortes para observación con microscopio óptico.

- Debastando con papel esmeril de granulometría 120 en banda automática la cara frontal de la figura 3.4 bajando lo suficiente como para poder asegurar que se evitan los efectos de borde.

Las superficies del corte se prepararon metalográficamente mediante un pulido mecánico con papeles esmeril de granulometría decreciente de 220, 320, 400 600 y 2500, paños con pasta de diamante de $6\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$, pulido electrolítico con Opalú B, ataque químico con ácido hidrofúorídrico al 1% en agua destilada y limpieza final con alcohol. En algunos casos se intentaron otros ataques químicos sin obtener buenos resultados. Entre ellos podemos mencionar: persulfato de amonio al 5% en agua, ácido acético al 30% en agua destilada, ácido nítrico al 50% en agua destilada.

La composición del reactivo Opalú B es: ácido fosfórico: 54ml, alcohol etílico: 21.6 ml, agua destilada: 2.8 ml y butilcelosolve: 21.6 ml.

III.4 2. Observación con microscopio electrónico y EDAX.

Los cortes adecuados para esta técnica son los mismos que los utilizados para la observación con microscopio óptico.

La preparación de las muestras en este caso consistió en el pulido mecánico y electrolítico mencionado en III.4.1 siendo necesario, en ocasiones, prolongar los tiempos de este último a fin de lograr relieves en la muestra que proporcionen mejores imágenes.

En los casos en los que se realizaron mediciones con EDAX se utilizó únicamente pulido mecánico.

Debido a que las muestras se encontraban incluidas en un material polimérico no conductor, este fue metalizado con oro para asegurar una buena conducción eléctrica.

III.4 3. Obtención de diagramas de DRX.

El análisis de las superficies paralelas al frente de difusión implica desbastar el par a partir de uno de los materiales de origen del par, en nuestro caso Al. Para ello se utilizó una pulidora que permite mantener paralelas las sucesivas superficies de pulido. Mediante un portamuestra solidario a una rótula espacial, la muestra se puede retirar para medir y continuar desbastando sin perder el paralelismo. En la figura 3.5. se presenta un esquema del portamuestra con la muestra adherida a él.



Fig. 3.5. Dispositivo especial utilizado en el desbaste para la obtención de diagramas de DRX.

A esta pulidora se le pueden colocar papeles esmeril de la granulometría deseada (Ver figura 3.6.) Esta valiosa herramienta nos permitió rebajar la muestra con sucesivos pulidos y realizar diferentes espectros de rayos X desde el Aluminio hasta atravesar por completo la zona de interdifusión llegando finalmente al Uranio-Molibdeno. Cabe aclarar que el pulido final con paños y pasta de pulir de $6\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$ se hicieron en la forma habitual con la pulidora de disco giratorio teniendo especial cuidado de mantener el paralelismo.

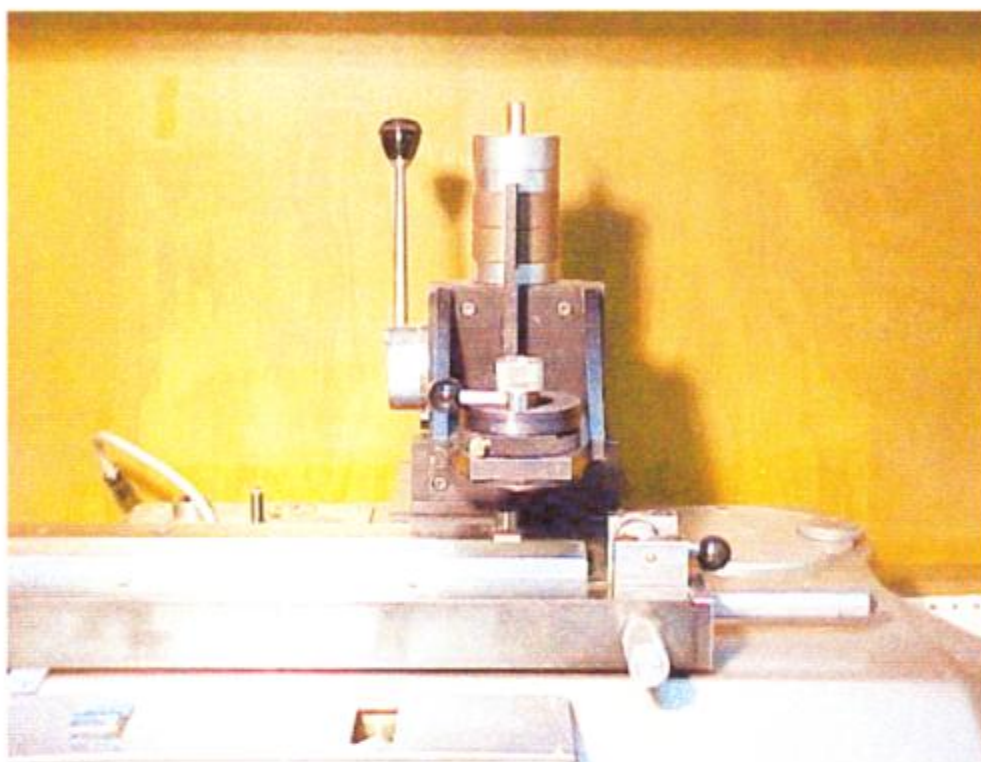


Fig. 3.6. Foto de la pulidora utilizada en la preparación de las muestras para DRX.

III.4 4. Microsonda electrónica.

En este caso la preparación de las muestras se ajusta a lo explicado en la sección III.4.1. para el pulido mecánico pero utilizando como terminación final un paño de nylon con pasta de $1\mu\text{m}$ que permite un pulido más parejo recomendado para muestras que posean zonas con diferente dureza. A pesar de esto, cabe aclarar que no se pudo evitar completamente la diferencia de nivel entre el aluminio y la zona de interdifusión, pero sí se mejoró la diferencia de nivel entre ésta y el Uranio-Molibdeno.

Debido a que las muestras se encontraban incluidas en un material polimérico no conductor, este fue metalizado con oro para asegurar una buena conducción eléctrica.

III.5. Equipamiento usado para las diferentes técnicas experimentales.

III.5.1 Microscopía óptica.

El examen de las muestras se realizó con un microscopio Olympus modelo BX60M con un aumento máximo de 750x. Para algunas muestras donde se deseaban observar efectos de polarización de alguna de las fases se recurrió a un microscopio Reichert modelo NEF 2 con un aumento máximo de 1000x.

III.5.2. Microscopía electrónica de barrido y EDAX.

En la caracterización de las muestras por esta técnica se utilizaron tres equipos diferentes.

El primero de ellos es un equipo marca Philips modelo PSEM 500 del departamento de Materiales. En él se hicieron las primeras observaciones que permitieron mejorar y poner a punto la preparación de las muestras.

El segundo es un equipo marca Philips modelo SEM 515 perteneciente al departamento de Química. La tensión de aceleración utilizada en la toma de la imagen que se expone en el capítulo de resultados fue de 27 kV. Este equipo posee el programa EDAX Phoenix 3.2 con el que se realizaron los análisis puntuales cualitativos que se exponen en el capítulo de resultados. Las líneas utilizadas para cada elemento fueron la $K\alpha$ del Al, $L\alpha$ del Mo, y $L\alpha$ del U.

El tercero es un equipo marca Philips modelo XL30 ESEM con EDAX incorporado perteneciente al Instituto SEGEMAR. La tensión de aceleración utilizada en la toma de la imagen que se expone en resultados fue de 30 kV.

III.5.3. Microsonda electrónica.

Los microanálisis cuantitativos se llevaron a cabo con una microsonda electrónica Cameca SX 50, con espectrómetro dispersivo en longitud de onda de rayos X (WDS) operando normalmente a una tensión de aceleración de 20kV y con una corriente de haz de 50nA. La calibración del equipo se realizó contra patrones de alta pureza de los elementos puros. Se emplearon las líneas $M\alpha$ del U, $L\alpha$ del Mo y $K\alpha$ del Al. Los análisis se hicieron en modo puntual y barrido cuantitativo puntual en forma automática. Estos últimos son los que se presentan en este trabajo. Se consideraron válidas las mediciones en las cuales la suma de los porcentajes en peso de U, Mo y Al estuviera comprendida en el intervalo $(100 \pm 2) \%wt$.

III.5.4. Difracción de Rayos X (DRX).

Los estudios se llevaron a cabo en un difractómetro automático marca Phillips, modelo PW3710, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Niquel. Los barridos se realizaron entre 20° y 140° en 2θ , para la mayoría de los espectros, en pasos de 0.02° y un tiempo por paso de 3 segundos. Sólo se practicó difractometría sobre muestras macizas y planas.

La identificación de fases se realizó tanto utilizando las rutinas de comparación de picos disponibles en el equipo como mediante el empleo del programa Powder Cell que permite una identificación más certera y brinda la posibilidad de estimar posibles variaciones del parámetro de red, errores en el posicionamiento de la muestra, etc.

CAPÍTULO IV

Resultados.

IV.1. Pares de difusión y tratamientos térmicos.

Para la realización de este trabajo de tesis se confeccionaron un total de 9 muestras o pares de difusión con los dos tipos de aleaciones de U-Mo y Al puro (pares dobles). Algunos incluyeron además las aleaciones de Al-Mg (pares triples) para la observación preliminar del posible efecto del aleante del Aluminio.

Se realizaron tratamientos térmicos a diferentes tiempos y temperaturas.

En la tabla 4.1 se detallan el tipo de aleación utilizada para cada par de difusión al igual que los tiempos y temperaturas de los tratamientos térmicos.

N° de muestra	Par	Composición			Trat. Térmico	
		Aleación de U-Mo	Al puro	Aleación de Al	Tiempo (*)	Temp.
I	Doble	"A" homogeneizada	Sí	No	0.5 hs.	580 °C
					1.5 hs.	580 °C
					4 hs.	580 °C
II	Triple	"A" homogeneizada	Sí	6061	0.5 hs.	580 °C
III	Doble	"B" no homogeneizada	Sí	No	4 hs	580 °C
					3 hs	580 °C
IV	Doble	"B" homogeneizada	Sí	No	2 hs	580 °C
					2 hs	580 °C
V	Triple	"B" homogeneizada	Sí	6061	2 hs	580 °C
	Doble			No	2 hs	580 °C
VI	Triple	"A" homogeneizada	Sí	5052	96 hs	400 °C
					26 horas	475 °C
VII	Triple	"A" homogeneizada	Sí	5052	2 hs	580 °C
VIII	Triple	"A" homogeneizada	Sí	5052	2 hs	580 °C
IX	Triple	"A" homogeneizada	Sí	6061	2 hs	580 °C

Tabla 4.1. Pares de difusión y tratamientos térmicos.

(*) Los tratamientos térmicos realizados a una misma muestra son acumulativos.

Además de los pares de difusión, con el fin de estudiar la estabilidad de la fase γ de la aleación U-Mo, se hizo un seguimiento de este material a 580 °C. El objetivo era obtener lapsos de tiempos dentro de los cuales se pudiera trabajar con la certeza de que la aleación U-Mo homogeneizada no presentara descomposición. Los tiempos elegidos para los tratamientos térmicos fueron: 0.5 hs, 1.5 hs y 4 hs. Finalmente, considerando la posibilidad de que la descomposición pudiera suceder durante el enfriamiento en el templado, y sabiendo que el agregado de la prensa de acero inoxidable aporta gran diferencia en el tiempo de enfriamiento por el gran aporte de masa, se realizó un último tratamiento térmico de 3 hs con la aleación U-Mo homogeneizada dentro de una prensa.

IV.2. Interacción entre U-7% wt Mo homogeneizado y Al puro.

IV.2.1. Microscopía óptica.

Las figuras 4.1 a 4.5 corresponden a las observaciones ópticas de las muestras tratadas a 580°C y la muestra tratada a 400 °C por 96 hs más 26 hs a 475°C luego de un pulido electrolítico con Opalú B. En todas ellas puede observarse la existencia de una banda de interdifusión situada entre la aleación de U-Mo y el Aluminio. Esta banda presenta interfases relativamente planas en ambos lados siendo esta característica independiente de la aleación de U-Mo utilizada (siempre que la misma estuviera homogeneizada) y de la temperatura y tiempo de los tratamientos térmicos.

La zona oscura que aparece (en algunos casos) entre la banda de interdifusión y el Aluminio se debe a un gran efecto de borde debido al desnivel introducido por la utilización de paños de terciopelo con pasta de diamante durante la última etapa del pulido mecánico y a la gran diferencia de durezas de estas dos zonas. Esto se pudo mejorar, durante la última etapa del trabajo mediante el uso de un paño de nylon para pasta de diamante de 1 μ m y suspendiendo, en ciertos casos, el pulido electrolítico ya que su efecto selectivo también genera desniveles o escalones.

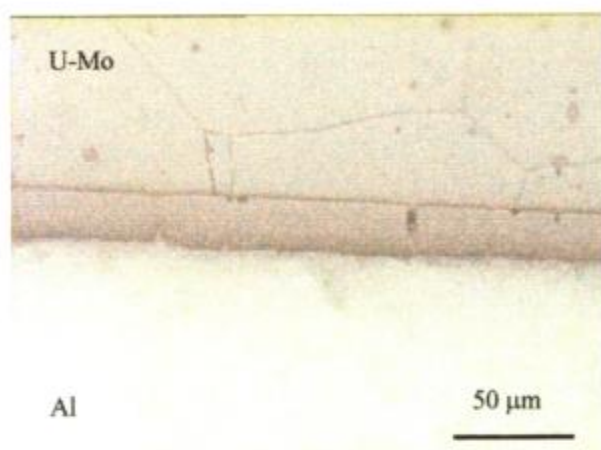


Fig. 4.1. Zona de interdifusión luego de un tratamiento térmico de 0.5 hs a 580°C. (muestra I)
M.O. Aumento: 20x

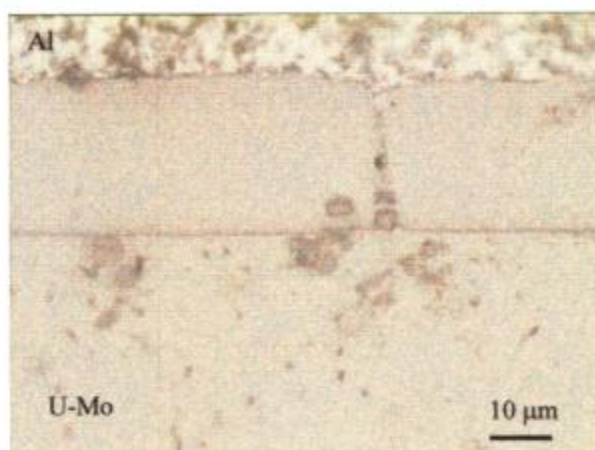


Fig. 4.2. Zona de interdifusión luego de un tratamiento térmico de 0.5 hs a 580°C. (muestra II)
M.O. Aumento: 50x

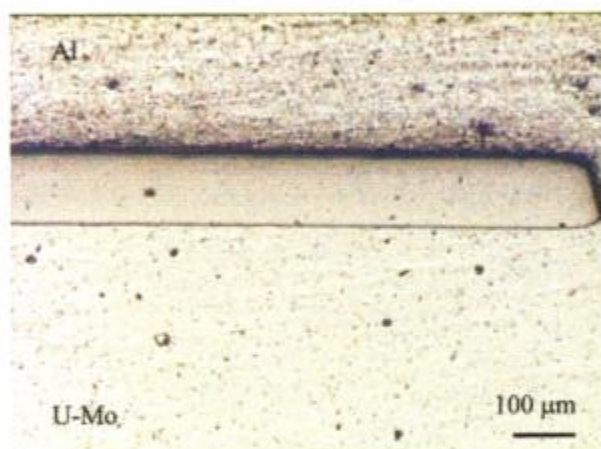


Fig. 4.3. Zona de interdifusión luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580°C. (muestra V)
M.O. Aumento: 5x

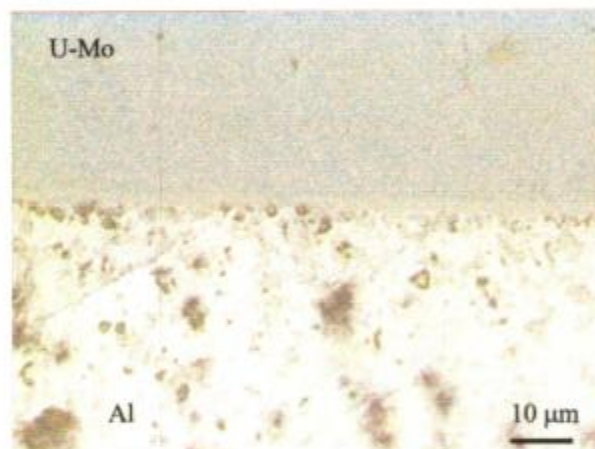


Fig. 4.4. Zona de interdifusión luego de un tratamiento térmico de 96hs. a 400°C seguido de otro de 26hs. a 475°C. (muestra VI)
M.O. Aumento: 50x

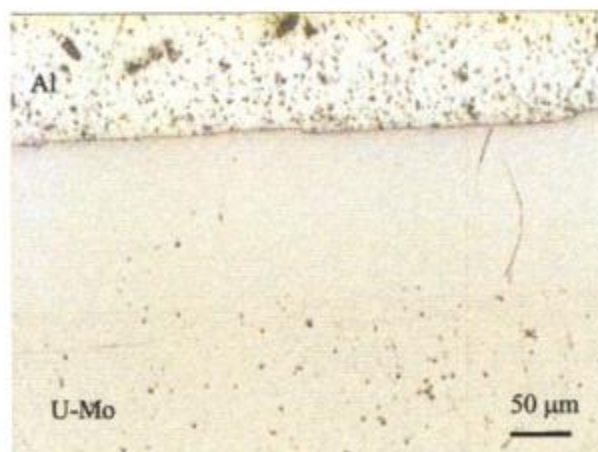


Fig. 4.5. Zona de interdifusión observada luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580°C. (muestra VIII)
M.O. Aumento: 10x

Un ataque posterior con ácido hidrofúorídrico al 1% en agua destilada reveló zonas de diferentes colores dentro de la banda de interdifusión. (Ver figuras 4.6 a 4.8)

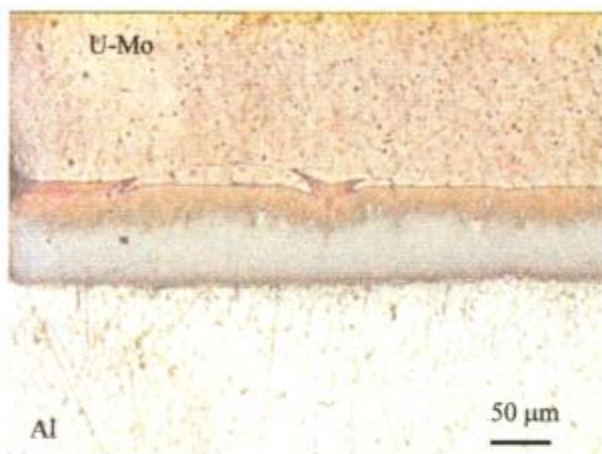


Fig. 4.6. Zona de interdifusión observada luego de un tratamiento térmico de 0.5 hs seguido de otro de 1.5 hs a 580°C. (muestra I) M.O. Aumento:10x

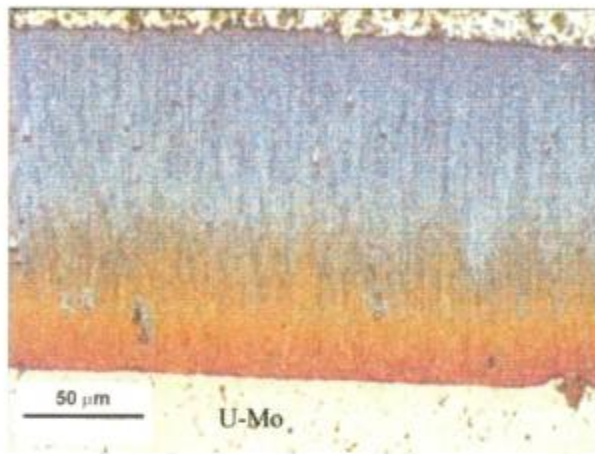


Fig. 4.7. Zona de interdifusión observada luego de un tratamiento térmico de 2 hs seguido de otro de 2 hs a 580°C. (muestra V) M.O. Aumento:20x

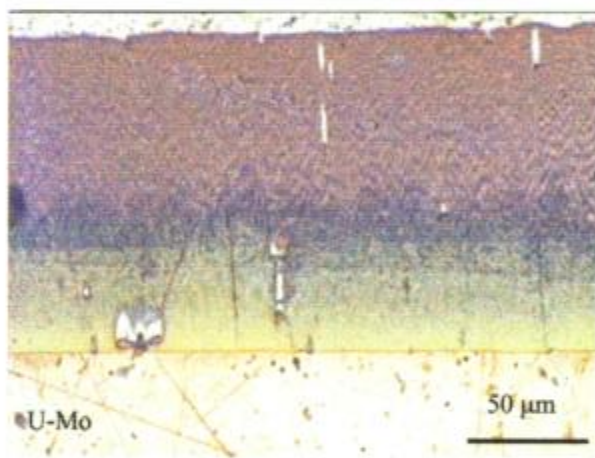


Fig. 4.8. Zona de interdifusión observada luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580°C. (muestra VIII) M.O. Aumento:20x

Como se puede observar en las figuras anteriores, en todas ellas podemos distinguir, dentro de la banda, dos zonas de diferente coloración, una cercana al Uranio-Molibdeno y la otra cercana al Al, unidas por una pequeña zona central más oscura. A pesar de esta concordancia entre todas las muestras, la falta de coincidencia absoluta entre los colores de cada banda para todas ellas no nos permitió obtener información certera, con esta mera

observación óptica, sobre a qué fase o fases podría corresponder cada una de estas zonas, a pesar de que existe bibliografía que relaciona justamente la coloración obtenida luego del ataque con la fase correspondiente. [41]

Una característica importante observada para la mayoría de las muestras fue el crecimiento de la zona de interdifusión por algunos bordes de grano del Uranio. Esto se ve claramente en las figuras 4.6 y 4.7 donde la interfase plana se ve interrumpida ya que la zona de interdifusión encuentra un camino rápido para avanzar. Este fenómeno se vio favorecido por la longitud de los tratamientos térmicos ya que para 580°C, no fue observado en los tratamientos de 0.5 hs y sí en los de 2 hs o más.

Los precipitados propios de la matriz U-Mo permanecen inalterados dentro de la zona de interdifusión. Éstos se hallan dentro de las pequeñas regiones que se ven brillantes y alargadas en la figura 4.8, que fueron reveladas así por el ataque químico.

El ancho de la zona de interdifusión obtenido para cada muestra se midió con un objetivo reglado. La menor división corresponde a 1 μm . Los mismos se exponen en la tabla 4.2 y corresponden a un promedio de por lo menos 10 medidas a lo largo de la zona.

<i>Muestra</i>	<i>Trat. térmico</i>		<i>Ancho total de la zona interdifusión</i>	<i>Ancho de la zona cercana al Uranio</i>	<i>Ancho de la zona cercana al Aluminio</i>
	<i>Temp.</i>	<i>Tiempo (*)</i>			
I	580 °C	0.5 hs	25 μm	-	-
	580 °C	1.5 hs	90 μm	-	-
	580 °C	4 hs	160 μm	49 μm	72 μm
II	580 °C	0.5 hs	26 μm	Única zona de color uniforme	
V	580 °C	2 hs	124 μm		
	580 °C	2 hs	174 μm	37 μm	60 μm
VI	400 °C	96 hs	No detectada	-	-
	475 °C	26 horas	3 μm	No detectadas	
VIII	580 °C	2 hs	138 μm	39 μm	69 μm
IX	580 °C	2 hs	152 μm	~ 45 μm	78 μm

TABLA 4.2. Ancho de la zona de interdifusión entre el U-Mo y el Aluminio puro.

Se debe considerar un error de $\pm 1 \mu\text{m}$.

(*) Los tratamientos térmicos realizados a una misma muestra son acumulativos.

IV.2.2. Microscopía electrónica y EDAX.

La observación con el microscopio electrónico de barrido de la zona completa de interdifusión se realizó sobre la muestra V luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580°C seguido de otro de las mismas características.

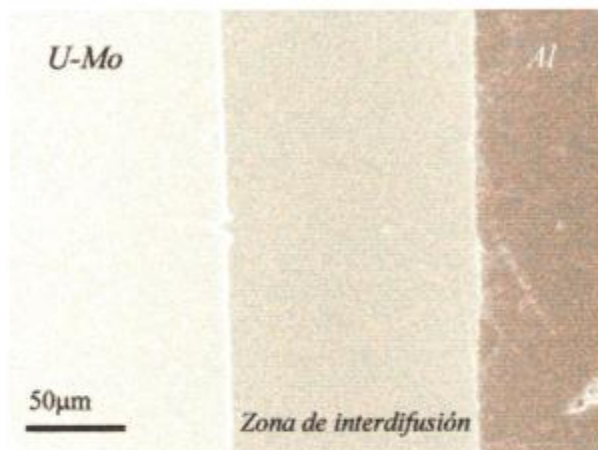


Fig 4.9. Zona de interdifusión observada luego de dos tratamientos sucesivos de 2 hs cada uno a 580°C (muestra V). SEM – Aumento:500x

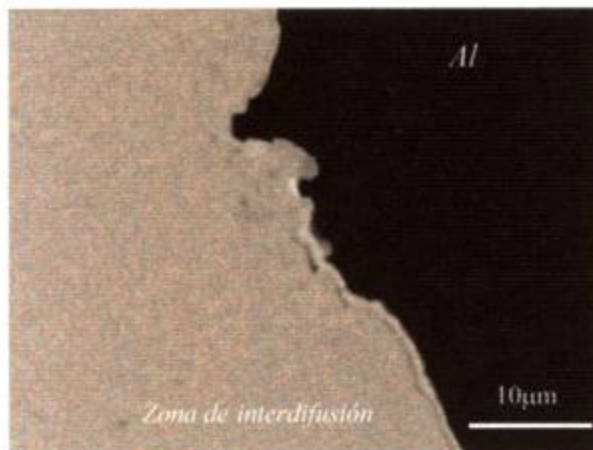


Fig 4.10. Zona de interdifusión observada luego de dos tratamientos sucesivos de 2 hs cada uno a 580°C (muestra V). SEM – Aumento:2560x

La posibilidad de observar la muestra con grandes aumentos reveló la existencia de una cuarta zona, dentro de la banda de interdifusión, muy delgada y en contacto con el Aluminio (Ver fig. 4.10). A través de la microscopía óptica se tenía cierto indicio de la existencia de la misma pero la falta de aumento no permitió decidir entre una fase o un efecto de borde.

Los microanálisis electrónicos dispersivos en energía en modo puntual (EDAX) realizados a esta muestra permitieron tener una primera aproximación cualitativa de la composición de las distintas zonas dentro de la banda de interdifusión. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla 4.3. Para una mejor interpretación de la misma se recomienda una observación previa de la figura 4.9. ya que los puntos se realizaron, según esta imagen, comenzando por el U-Mo y finalizando por el Al puro.

<i>N° de punto</i>	<i>Zona donde fue hecho el punto.</i>	<i>% at. de Al</i>	<i>% at. de Mo</i>	<i>% at. de U</i>
1	U-Mo	-	13.65	86.35
2	U-Mo cerca de la banda	-	12.23	87.77
3	Banda de interdifusión	68.78	3.7	27.52
4	Banda de interdifusión	70.71	2.87	26.42
5	Banda de interdifusión	76.67	2.55	20.78
6	Banda de interdifusión	75.52	2.85	21.63
7	Banda de interdifusión	76.99	2.96	20.05
8	Banda de interdifusión	78.95	2.96	18.10
9	Zona delgada cercana al Al dentro de la banda	87.45	1.77	10.78
10	Aluminio.	98.66	-	1.34

Tabla. 4.3. Distribución de cada elemento dentro de la banda de interdifusión obtenido por microanálisis dispersivo en energía (EDAX)

Observando los resultados de los puntos 3 al 8 vemos una clara disminución en el porcentaje de Aluminio obtenido para los puntos 3 y 4 (cercanos al U-Mo) comparado con los puntos 5 al 8 (cercanos al Aluminio). Esta disminución en el Al va acompañada de un aumento en el % at. del Uranio. Para el caso del Mo, no se puede establecer una tendencia clara.

El punto 9, realizado sobre la banda delgada cercana al Al arrojó resultados muy diferentes a los de los puntos 3 al 8 mostrando un gran incremento en la cantidad de Al con el correspondiente decrecimiento del U. Sin embargo dado el escaso espesor de esta zona (aprox. 2 o 3 μm) es muy posible que la información obtenida no provenga únicamente de ella sino también del Al puro que se encuentra a su derecha.

IV.2.3.Difracción de Rayos-X (DRX).

La muestra analizada en este caso fue la número IV ya que fue la que se preparó especialmente con las dimensiones adecuadas para este fin. La misma había sido tratada térmicamente a 580 °C durante dos lapsos sucesivos de 2 hs. Se realizaron un total de 8 espectros comenzando del lado del Al puro, penetrando por pulidos sucesivos dentro de la zona de interdifusión.

Estos pulidos realizados según la descripción en 3.4.3 (figura 3.5) eran paralelos a la superficie del U-Mo, que fue la pegada al portamuestras. Los primeros pulidos pusieron de manifiesto que el frente de difusión no resultó totalmente paralelo a la superficie de referencia. A consecuencia de esto la banda de interdifusión fue seccionada en ángulo según lo esquematizado en la figura 4.11. Esto constituye una ventaja en el caso de que una de las fases de la zona de interdifusión sea muy delgada ya que podría ser eliminada, en forma no intencional, si los pulidos fueran paralelos al frente de difusión.

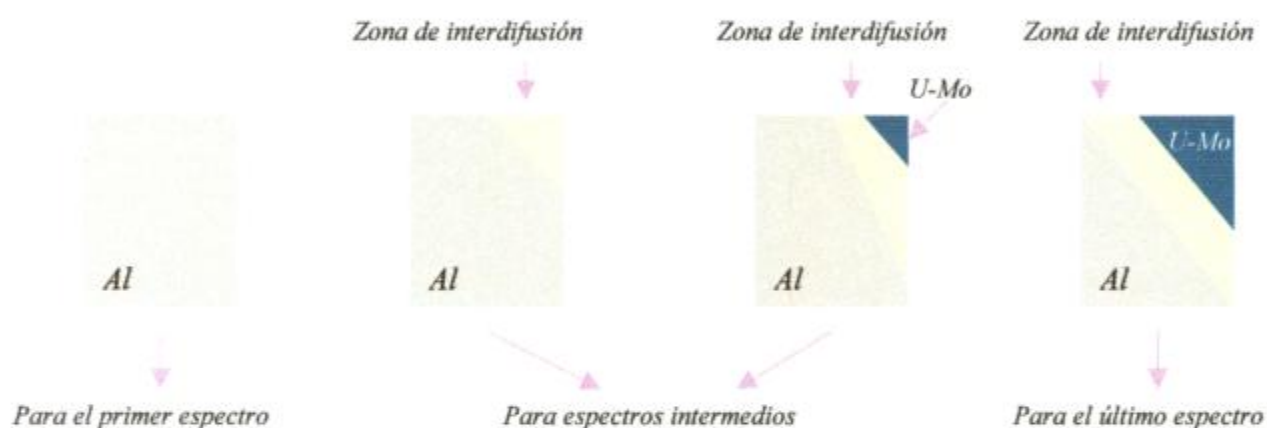


Fig. 4.11. Esquema de las sucesivas etapas de la cara expuesta a los rayos-X para la muestra IV observada a ojo desnudo.

Como se puede observar en la figura 4.11, el hecho de que el pulido resultó en ángulo con respecto al frente de difusión brindó la posibilidad de ganar información con el avance de los espectros hasta obtener en el último de ellos todos los compuestos que conforman al sistema. A continuación se exponen de a pares los gráficos obtenidos con la correspondiente identificación de los compuestos.

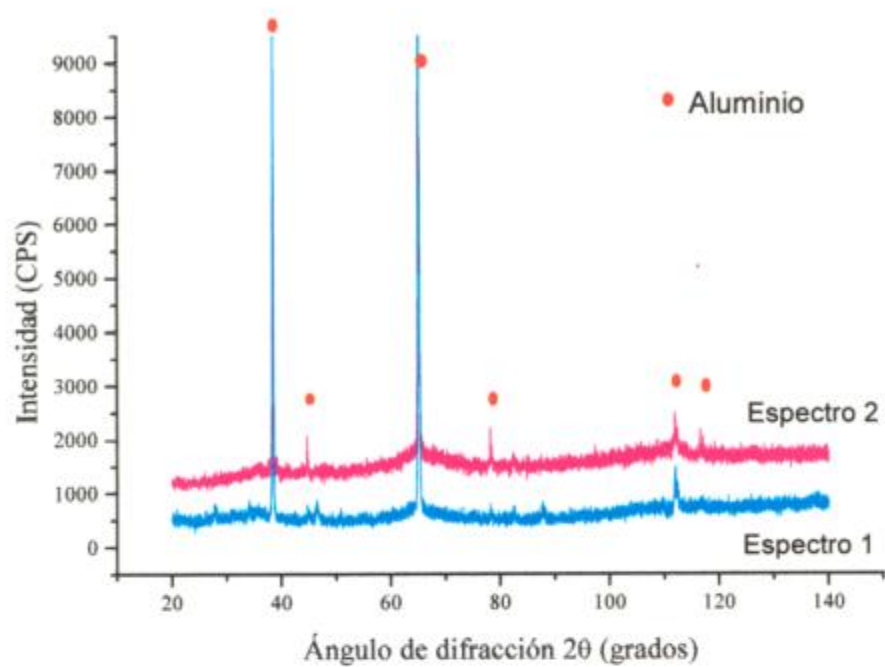


Fig. 4.12. Espectros 1 y 2 de DRX, muestra IV, 4hs a 580 °C .

A ambas profundidades se detecta Al

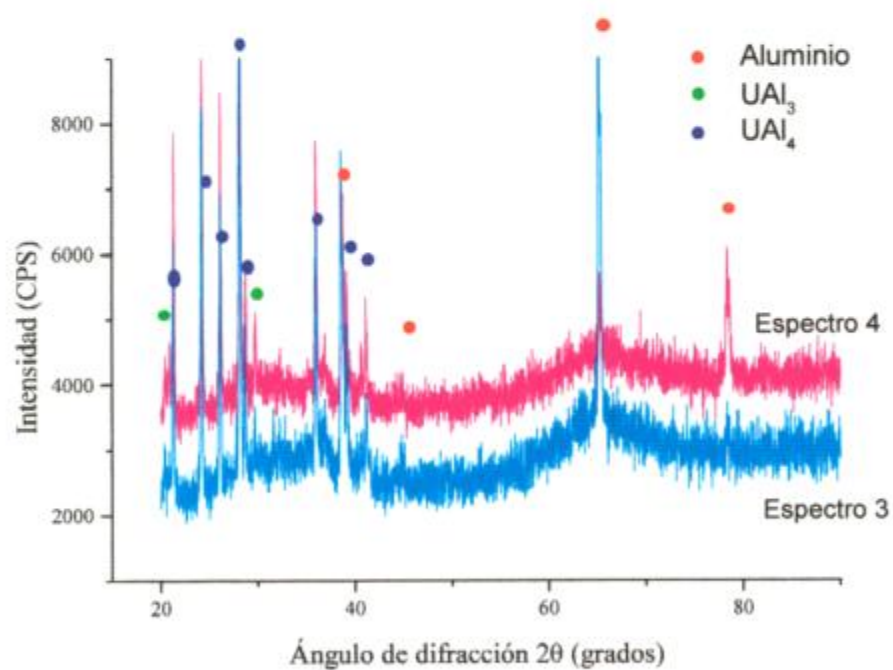


Fig. 4.13. Espectros 3 y 4 de DRX, muestra IV, 4hs a 580 °C .

A estas profundidades se detectan Al, UAl_4 y comienza a detectarse UAl_3

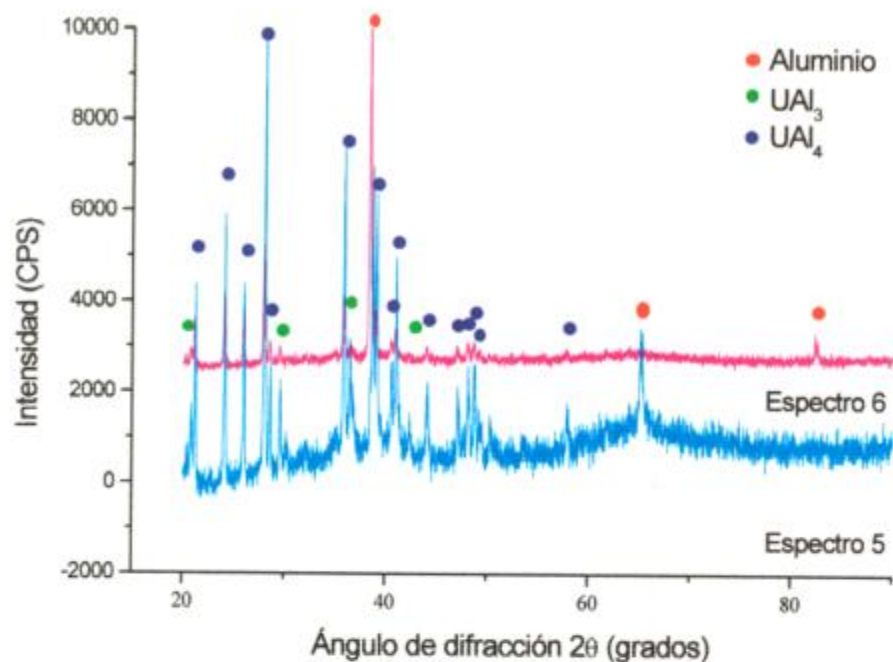


Fig. 4.14. Espectros 5 y 6 de DRX, muestra IV, 4hs a 580 °C .
A estas profundidades se detectan Al, UAl_4 y UAl_3

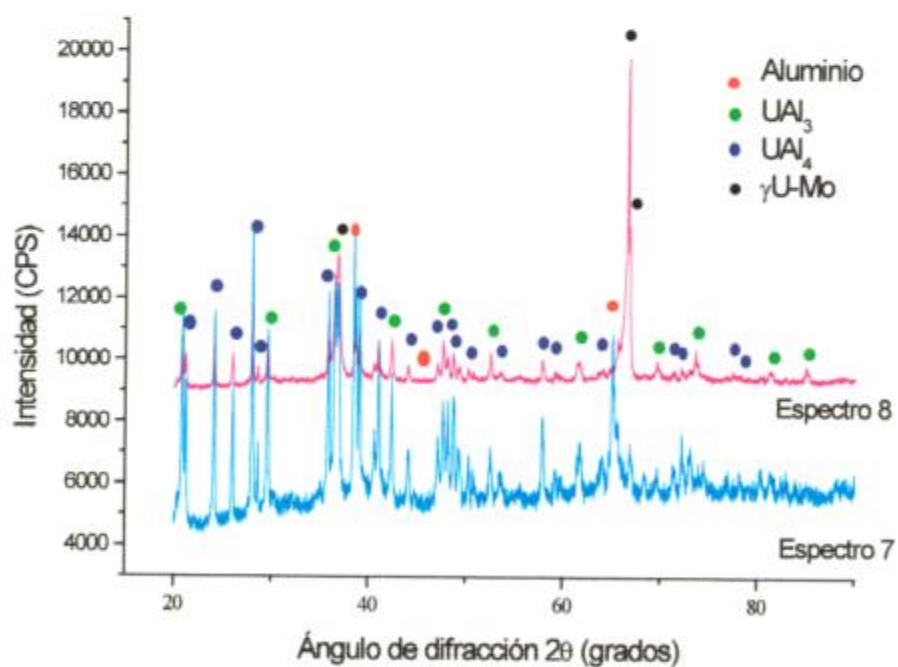


Fig. 4.15. Espectros 7 y 8 de DRX, muestra IV, 4hs a 580 °C .
A estas profundidades se detectan Al, UAl_4 , UAl_3 , y U-Mo(γ).

La secuencia de espectros de difracción de Rayos-X permitió identificar las fases presentes en el siguiente orden Al, UAl_4 , UAl_3 y U-Mo(γ).

El parámetro de red obtenido para la fase gama del Uranio-Molibdeno fue 3.45 Å. Este valor difieren del valor 3.52 Å citado en la tabla 2.4 de la sección II.2.2.1 para el caso del Uranio puro en fase gama, pero muestran buena concordancia con el valor que figura en el gráfico de la referencia [43] para la cantidad de Molibdeno utilizado en este trabajo.

IV.2.4. Microsonda electrónica.

Un barrido completo realizado a toda la zona de interdifusión de la muestra V obtenida luego de dos tratamientos térmicos sucesivos de 2 hs a 580 °C, permitió conocer la distribución atómica de los tres elementos (Uranio, Aluminio y Molibdeno) dentro de la misma. Los resultados obtenidos se exponen en la figura 4.16.

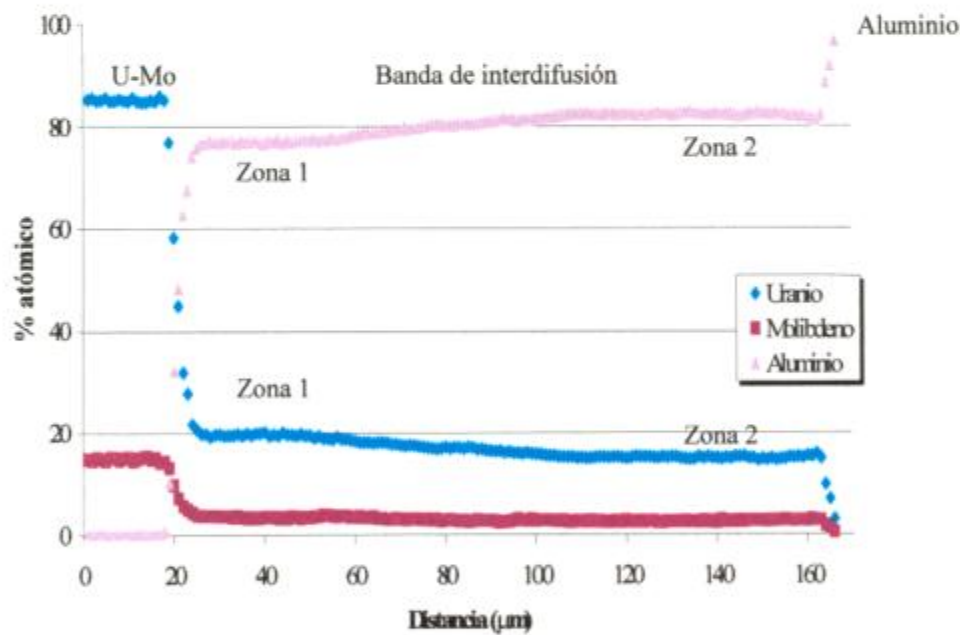


Fig. 4.16. Distribución atómica de cada elemento dentro de la banda de interdifusión.
Muestra V.- 4 hs a 580 °C

En la figura anterior se pueden distinguir dos zonas (identificadas como zona 1 y 2) para las cuales los porcentajes atómicos de los tres elementos se mantienen relativamente constantes siendo sus valores promedio los que se exponen en la tabla 4.4. Entre estas dos zonas no se observan saltos bruscos en composición.

	<i>% at. prom. del Al</i>	<i>% at.prom. del U</i>	<i>% at.prom. del Mo</i>	<i>Ancho aprox.(μm)</i>
Zona 1	76.9 ± 0.3	19.6 ± 0.2	3.4 ± 0.2	25
Zona 2	82.3 ± 0.2	15.1 ± 0.2	2.6 ± 0.1	56

TABLA 4.4. % at.promedio del Aluminio, Uranio y Molibdeno en las zonas 1 y 2 de la banda de interdifusión de la muestra V luego de dos tratamientos térmicos sucesivos de 2 hs a 580 °C. Se consigna el error estadístico sobre el conjunto de medidas promediadas.

IV.3. Interacción entre U-7% wt Mo no homogeneizado y Al puro.

IV.3.1. Microscopía óptica.

Un corte perpendicular al frente de difusión, de una pequeña porción de la muestra III, permitió observar y registrar la morfología de la zona de interdifusión para esta muestra confeccionada con la aleación de U-Mo no homogeneizada luego de su primer tratamiento térmico de 4 hs. a 580°C.

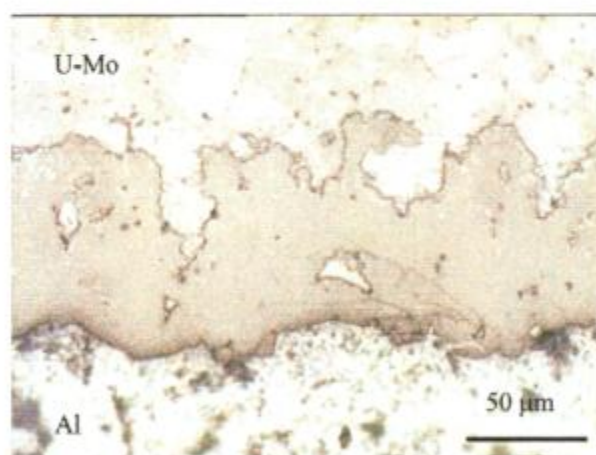
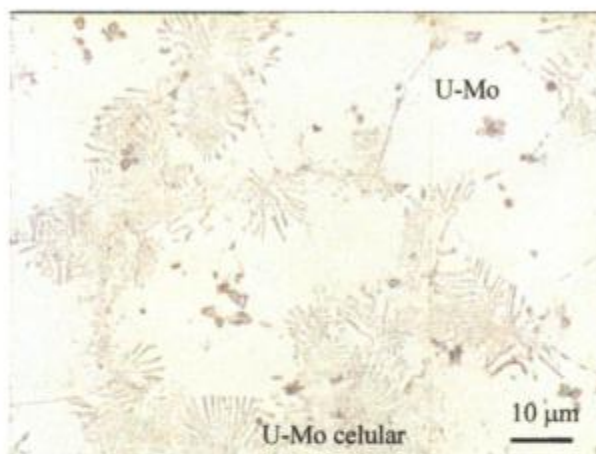


Fig. 4.17. Zona de interdifusión observada luego de un tratamiento térmico de 4 hs a 580°C. (muestra III) M.O. Aumento: 20x.

La figura 4.17 permite observar una zona de interdifusión con interfaces sumamente irregulares en especial la que se encuentra en contacto con el Uranio-Molibdeno. Esta

irregularidad se debe al crecimiento de la banda de interdifusión por los bordes de grano del Uranio-Molibdeno como consecuencia de la descomposición celular de la fase U-Mo (γ). Esto, a su vez, provocó la aparición de “islas” de Uranio-Molibdeno sin reaccionar dentro de esta zona.

Una ampliación de la zona del Uranio-Molibdeno permitió observar la descomposición celular sufrida por esta aleación (ver figura 4.18)



*Fig. 4.18. Descomposición celular sufrida por la fase γ del U-Mo no homogeneizado luego de un tratamiento térmico de 4 hs a 580°C.
M.O.-Aumento:50x.*

Luego de un segundo tratamiento térmico de 3 hs. a la misma temperatura la morfología de la zona de interdifusión, con un ataque de 5" con ácido hidrofúorhídrico al 1% en agua destilada, resultó la observada en la figura 4.19.

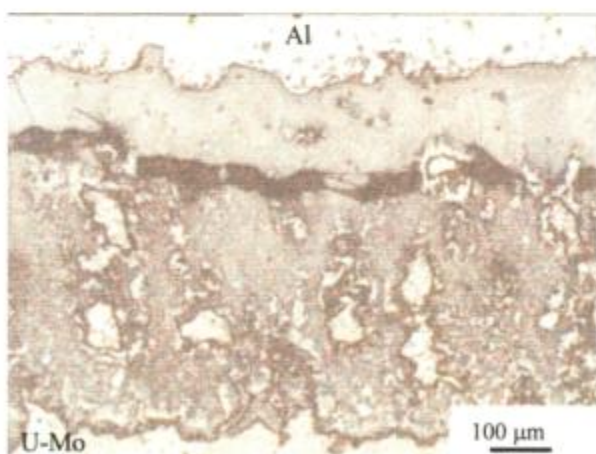


Fig. 4.19. Zona de interdifusión observada luego de un tratamiento térmico de 4 hs seguido de otro de 3 hs a 580°C (muestra III). M.O.-. Aumento:5x.

En la figura anterior se puede ver que las interfaces siguen presentando la irregularidad antes mencionada habiéndose producido un gran aumento en la cantidad de “islas” de U-Mo dentro de la zona de interdifusión. La densidad de estas islas parecería disminuir en la zona cercana al Aluminio. Otra característica importante es la ausencia de zonas con diferente coloración dentro de la banda al igual que la aparición de fisuras de considerable importancia.

IV.3.2. Difracción de Rayos-X.

Una sucesión de 7 pulidos paralelos al frente de difusión realizados directamente sobre la zona de interdifusión permitieron obtener información sobre los distintos compuestos que la conforman. Estos 7 espectros resultaron ser muy similares indicando la ausencia de zonas diferenciadas dentro de la banda. En la figura 4.20 se exponen tres de dichos espectros: el primero (cercano al lado Al), el central y el último (cercano al lado U-Mo).

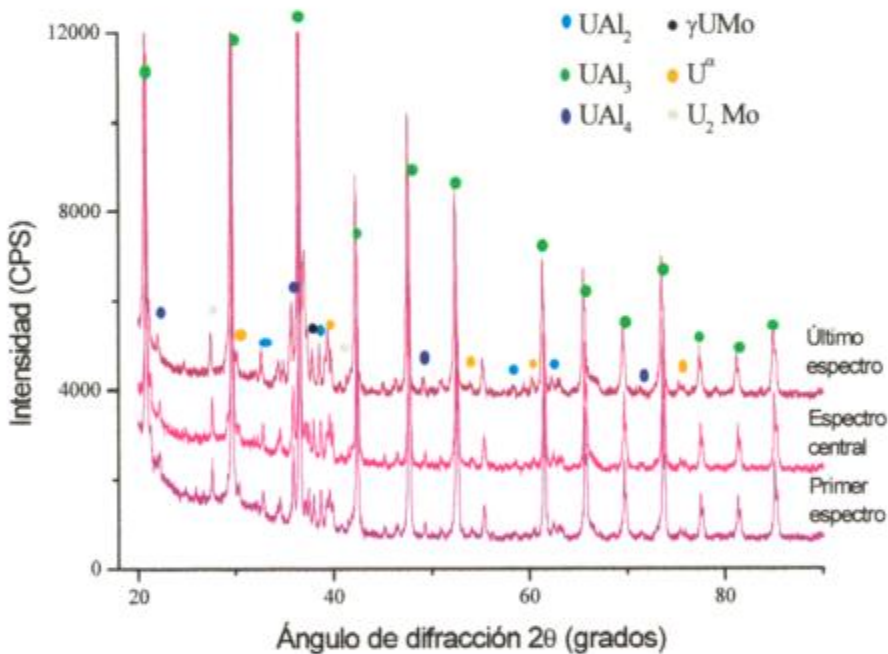


Fig. 4.20. Espectros de DRX inicial, central y final correspondientes a la zona de interdifusión para una muestra confeccionada con aleación de U-Mo no homogeneizada luego de dos tratamientos térmicos sucesivos de 4 hs y 3 hs a 580°C (muestra III).

En los tres espectros de la figura anterior podemos observar picos correspondientes a las siguientes fases: UAl_2 , UAl_3 , UAl_4 , U_2Mo , $U(\alpha)$ y $U(\gamma)$ siendo el parámetro de red de esta última $a = 3.40 \text{ \AA}$. Según lo publicado en [42] este valor de parámetro de red se corresponde con una cantidad de Mo en solución sólida de $\sim 28\%$.

IV.4. Resultados preliminares de la interacción entre U-7% wt Mo homogeneizado y las aleaciones de Al-Mg.

Microscopía óptica.

Las figuras 4.21 y 4.22 muestran la banda de interdifusión obtenida entre la aleación A de U-Mo y las aleaciones comerciales Al 5052 y 6061 respectivamente. Las dos muestras fueron sometidas al mismo tratamiento térmico que consistió en 120 min a 580 °C. El aspecto morfológico resultó muy similar al observado para el caso del Al puro. Las interfases son planas, especialmente la que está en contacto con el U-Mo. La banda de interdifusión no presenta porosidad ni fisuras de gran importancia.

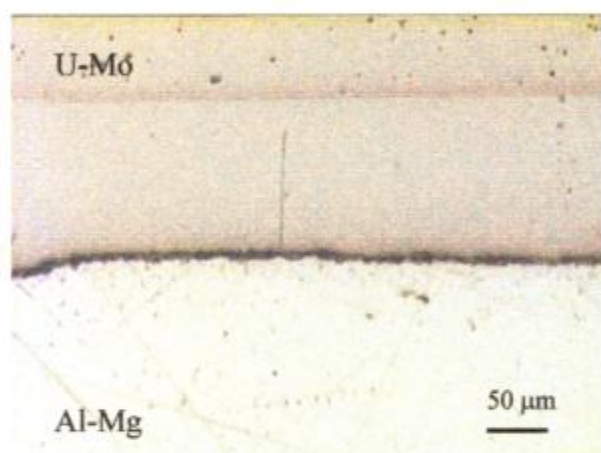


Fig. 4.21. Zona de interdifusión observada luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580°C. (muestra VIII) M.O. Aumento: 10x

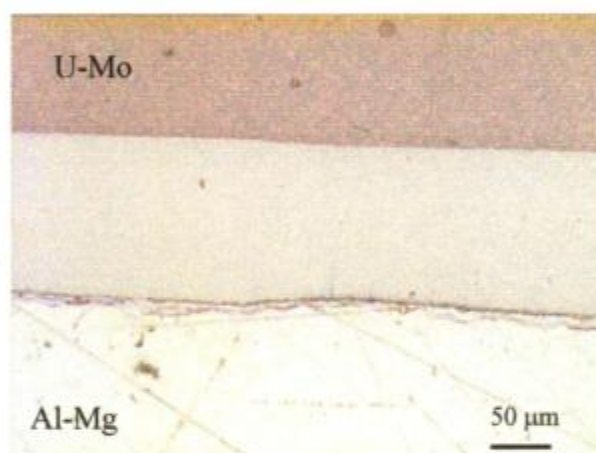


Fig. 4.22. Zona de interdifusión observada luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580°C. (muestra IX) M.O. Aumento: 10x

En todas las muestras se observó una separación entre la banda de interdifusión y el Al-Mg siendo de mayor consideración la obtenida para el caso de la aleación 5051 (Fig 4.21).

El ataque químico con ácido hidrofúorhídrico al 1% en agua destilada hecho a las muestras de las figuras 4.21 y 4.22 permitió distinguir zonas con diferente coloración dentro de la banda de interdifusión (ver figura 4.23).

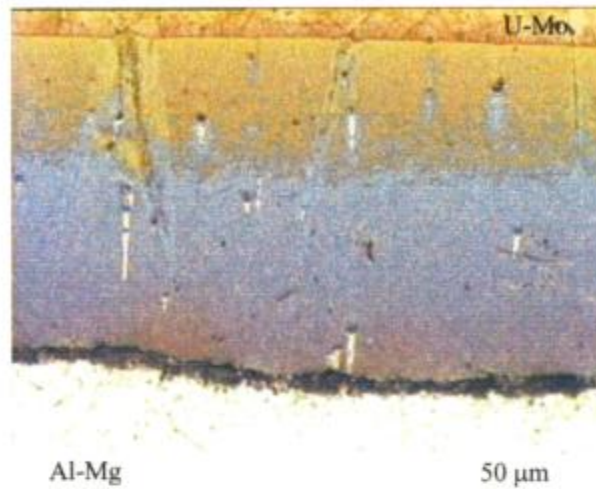


Fig. 4.23. Zona de interdifusión observada luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580 °C. U-Mo/Al-Mg 5052 (muestra VIII) M.O. Aumento: 20x

El ancho de la banda de interdifusión obtenidos para las dos muestras resultó de aproximadamente 130 μm .

Microsonda electrónica.

Se realizó un barrido completo en la zona de interdifusión entre el U-Mo y el Al Mg 5052 en la muestra VIII. La distribución atómica de los tres elementos (Uranio, Aluminio y Molibdeno) dentro de la misma se muestran en la figura 4.24.

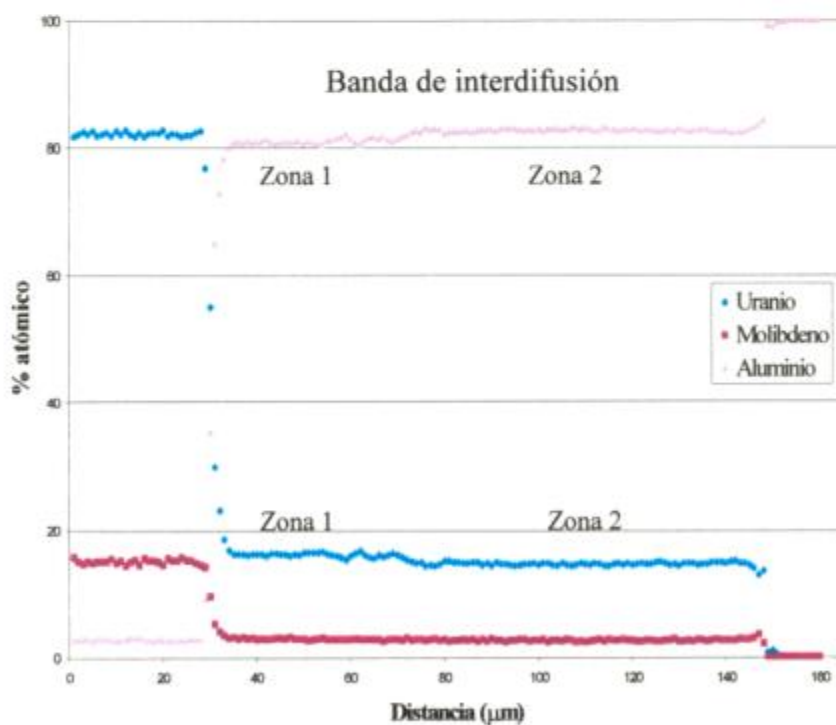


Fig. 4.24. Distribución atómica de cada elemento dentro de la banda de interdifusión entre la aleación A de U-Mo y Al 5052 luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580 °C.

En la figura anterior se observa que no existen saltos en los porcentajes atómicos de los tres elementos pudiéndose distinguir dos zonas dentro de la banda de interdifusión. En la tabla 4.5 se dan los valores obtenidos como el promedio de los puntos de cada zona.

El contenido de Molibdeno permanece constante dentro de la banda.

	<i>% at. prom. del Al</i>	<i>% at.prom. del U</i>	<i>% at.prom. del Mo</i>	<i>Ancho aprx. (μm)</i>
<i>Zona 1</i>	80.9 ± 0.2	16.2 ± 0.2	2.8 ± 0.1	18
<i>Zona 2</i>	82.8 ± 0.2	14.6 ± 0.1	2.6 ± 0.1	49

TABLA 4.5. % at.promedio de Al, U y Mo en la banda de interdifusión entre la aleación A de U-Mo y Al-Mg 5052 luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580 °C.

CAPÍTULO V

Discusión de Resultados.

La caracterización y/o la identificación de la fase o fases que forman una zona de interdifusión entre dos metales o aleaciones metálicas es compleja en cuanto requiere de la combinación de varias técnicas.

Una zona de interdifusión se pone en general de manifiesto mediante pulido mecánico debido a que ésta está formada por fases intermedias de diferente composición que tienen en general diferente dureza que los materiales de partida. Un pulido químico posterior puede revelar zonas de diferente composición y la microestructura de cada fase. Estas diferentes composiciones se pueden determinar mediante el microanálisis electrónico. Combinando estas observaciones con la DRX, que determina estructuras cristalinas, se puede completar la identificación de las fases presentes.

Se discuten a continuación los resultados consignados en el Capítulo IV sobre la caracterización de la interdifusión de U-Mo (γ)/Al a 580 °C a partir de los resultados de las técnicas mencionadas en el Capítulo III.

V.1. Interacción entre U-7%wt.Mo (γ) homogeneizado y Al puro.

Morfología de la zona de interdifusión.

El pulido mecánico y electrolítico revelaron claramente la zona de interdifusión. La característica principal fue el aspecto homogéneo y sin porosidad (figs.4.1 a 4.5). Las interfases resultaron planas no observando, por lo general, fisuras o grietas.

Este primer resultado obtenido con estos pares de difusión planos concuerda con lo observado en los estudios hechos sobre miniplacas combustibles (ver sección II.3) [36-39] donde la aleación U-Mo (γ) está en forma de partículas de tamaño entre 50 μm y 150 μm rodeadas de la matriz de Al.

La interdifusión a 580°C mostró que para un tratamiento de 0.5 hs ya es observable una banda de interdifusión de 25 μm . Tratamientos más prolongados incrementan el espesor sin cambiar la morfología. El riesgo de descomposición de la fase γ hizo necesario que estos tratamientos prolongados se realizaran acumulando sucesivos tratamientos cortos, es por esto que no pueden utilizarse en la determinación de cinéticas de crecimiento.

La comparación de los anchos de la zona de interdifusión obtenidos en este trabajo, con los datos de los trabajos en miniplacas o compactos no es válida debido a dos razones: la diferencia que existe en la obtención de la superficie de contacto y en geometría de cada sistema, que reconocidamente afecta las cinéticas de difusión. [16].

Para comparar los resultados de este trabajo con los resultados de interdifusión en el sistema binario U/Al, [30-33] se debe tener en cuenta no sólo que la presencia de Mo transforma el sistema en estudio en un sistema ternario, sino que determina otra estructura cristalina (gamma) en uno de los componentes del par, por lo que son esperables algunas diferencias. La primera es que la zona de interdifusión en el sistema binario, presenta siempre porosidad, grietas y fisuras cuyas características varían con la temperatura de los ensayos. La segunda es la ausencia de interfases planas. La razón del cambio en la característica de las interfases se discute en V.2.

En el capítulo de resultados se mencionó que los precipitados propios de la matriz U-Mo permanecen inalterados dentro de la zona de interdifusión. El ataque químico los revela ubicados dentro de pequeñas regiones brillantes y alargadas que apuntan todas en dirección al U-Mo (ver figura 4.8). La presencia de estos precipitados sugieren que es el Al quien difunde con mayor rapidez dentro del U-Mo. Esto estaría de acuerdo con un trabajo realizado con marcadores en pares de difusión U/Al mencionado en [31].

Fases presentes en la zona de interdifusión.

El ataque químico diferenció tres zonas sin interfases definidas entre sí (figs 4.6 a 4.8) siendo la vecina al Uranio siempre menor que la vecina al Aluminio. Existiría entonces una variación en la composición y/o estructura cristalina dentro de la banda de interdifusión. Estas tres zonas se correlacionan con los resultados del microanálisis cuantitativo punto a punto a lo largo de la zona de interdifusión (fig 4.16).

A partir del U-Mo la primer zona tiene una composición promedio de 76.9 ± 0.3 % at Al, 19.6 ± 0.2 % at U y 3.4 ± 0.2 % at Mo, la zona intermedia no es constante sino que presenta un enriquecimiento en Al hasta la tercer zona donde la composición promedio es de 82.3 ± 0.2 % at Al, 15.1 ± 0.2 % at U y 2.6 ± 0.1 % at Mo.

La DRX en forma secuencial desde el Al identifica sólo dos compuestos dentro de la zona de interdifusión con la estructura cristalina del UAl_4 y UAl_3 .

El compuesto UAl_4 existe en un rango de composición entre 80 y 82.8 % at.Al [22], el valor medido para la zona cercana al Al está comprendido dentro de este rango.

El compuesto UAl_3 es estequiométrico según el diagrama de equilibrio con un valor de 75 % at Al, es decir 1.9 % at menos que lo medido en nuestro caso. Sin embargo [31] midió un rango de composición entre 73.7 y 76.3 % at Al para este compuesto en pares de difusión química. El valor medido en esta tesis dentro de la banda para la zona cercana al U-Mo resultó muy cercano a la cota superior de este rango de composición.

De lo dicho anteriormente se deduce que la zona de concentración aproximadamente constante vecina al Al corresponde al compuesto $(U,Mo)Al_4$ mientras que la vecina al U-Mo corresponde al compuesto $(U,Mo)Al_3$.

La zona intermedia podría corresponder a una mezcla de estos dos compuestos o a uno de ellas con composición variable.

Con respecto a la zona delgada en contacto con el Aluminio mostrada en la figura 4.10, no fue posible identificar su composición con la microsonda por tener un espesor del orden de 2 μm . Los espectros de DRX muestran un conjunto de pequeños picos que no han sido identificados aún, pero que indicarían la presencia de otra fase que podría correlacionarse con éstos.

En este trabajo, las medidas realizadas con microsonda cuantitativa en forma puntual no mostraron la presencia de Al en el U-Mo ni U o Mo en el Al (ver figura 4.16). En la referencia [38] se ha reportado la existencia de Al dentro del U-Mo en una zona de aproximadamente 20 μm , contigua a la banda de interdifusión. Se indica que la técnica usada fue microanálisis dispersivo de Rayos-X, sin aclarar si es dispersivo en energía (EDAX) o en longitud de onda. Dado que el equipo de medición empleado en este trabajo utiliza como referencia los patrones de los elementos puros, asignamos mayor confiabilidad a lo reportado en esta tesis.

Comparando los resultados de esta tesis con los del binario U/Al se puede manifestar que: en la interdifusión U-Mo/Al no se detectó la presencia del compuesto intermetálico UAl_2 , que sí se reporta en los trabajos sobre el binario U/Al en forma de precipitado o de capa muy delgada [30-32]. Con respecto a la presencia del UAl_4 , los autores mencionados en la tabla 2.8 manifiestan ciertas discrepancias habiendo sido identificado con seguridad únicamente en pares incrementales UAl_3/Al [31]. Es ésta otra de las diferencias con este trabajo ya que el compuesto mencionado fue identificado en forma de capa de ancho sustancial. Se encuentra coincidencia en la presencia de UAl_3 .

Con respecto a los trabajos realizados con compactos fabricados a partir de los polvos de U-Mo y Al son pocos los que presentan una identificación certera de los compuestos presentes en la zona de interdifusión. Para valores de temperatura y cantidad de Mo cercanos a los utilizados en esta tesis, [35] por DRX, identificó $(U,Mo)Al_4$. $(U,Mo)Al_3$ fue consignado por [36] sin indicar la técnica y por [37] por DRX. Estos trabajos, al igual que los otros mencionados en la tabla 2.9, manifiestan un incremento en el volumen del compacto debido a la aparición de estos compuestos.

Por último no se puede asegurar una diferencia en las características de la zona de interdifusión debida a las diferentes calidades de Uranio (tabla 4.1).

V.2. Efecto de la descomposición de la fase γ .

En los tratamientos térmicos realizados a la muestra III (confeccionada con aleación de U-Mo no homogeneizada), se observó una importante diferencia en el comportamiento de interdifusión cuando se produce la descomposición celular de la fase gamma.

Como se mencionó en II.2.2.3.1 y en IV.3, la fase gamma retenida metaestablemente, puede sufrir descomposición discontinua o celular según la transformación: $\gamma = \alpha + \gamma'$ con morfología de bandas finas y a partir de los bordes de grano (ver fig.4.18). En la ecuación anterior, α es la fase de equilibrio con solubilidad de Mo muy pequeña (1 % wt Mo) y γ' es la fase γ enriquecida en Mo. Esto determina que la difusión de Al no se realice ahora en una muestra monofásica, sino que algunas zonas de la muestra se encuentran ahora en fase α .

Teniendo en cuenta lo reportado por [30,33] (ver tabla 2.8) para la interdifusión en pares U(α)/Al, es de esperar un comportamiento inhomogéneo a lo largo de la interfase de difusión. Esta inhomogeneidad se ve a su vez favorecida por la presencia de la descomposición celular en los bordes de grano que determina un incremento de caminos preferenciales de difusión ya que agrega las interfases propia de su morfología a la de los bordes de grano.

Efectivamente la figura 4.17 muestra el resultado de la zona de interdifusión en estos casos, siendo las principales características la presencia de interfases muy irregulares y el crecimiento preferencial de la banda de interdifusión por las zonas donde existe descomposición. Esto último provoca la aparición de islas del U-Mo sin reaccionar encerradas en la zona de interdifusión lo cual está en concordancia con lo reportado por [33].

En la figura 5.1 se muestra un detalle de esta morfología en un corte paralelo al frente de difusión de la muestra III. Se pone de manifiesto el crecimiento preferencial de la zona de interdifusión, mencionado en el párrafo anterior, al igual que la formación de las islas de U-Mo.

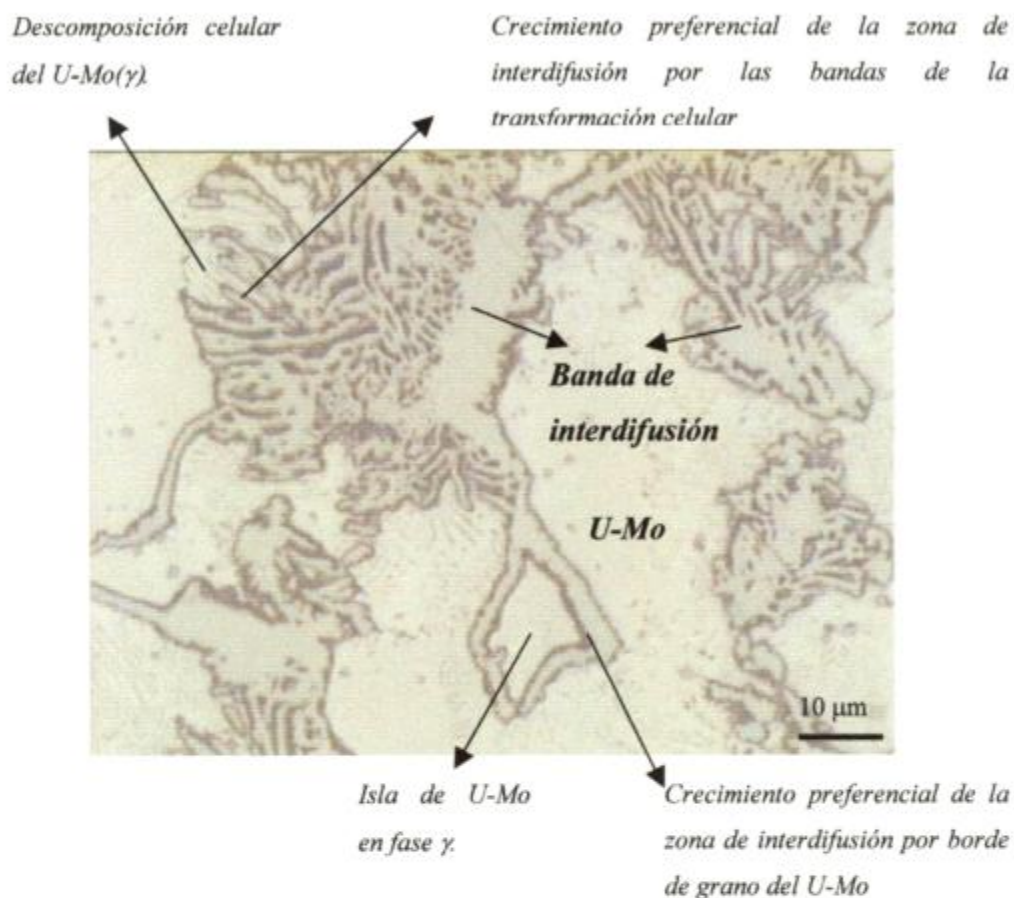


Fig. 5.1. Corte paralelo al frente de difusión para una muestra fabricada con aleación de U-Mo no homogeneizada luego de un tratamiento térmico de 4 hs seguido de otro de 3 hs a 580°C. (muestra III) M.O. Aumento:50x

El ataque químico (fig 4.19) pone de manifiesto una microestructura compleja sin presentar bandas de diferente coloración. La DRX secuencial dentro de la zona de interdifusión muestra en todos los espectros la presencia simultánea (no en capas) de UAl_2 , UAl_3 , UAl_4 , U_2Mo , $U(\alpha)$ y $U(\gamma)$. El $U(\gamma)$ presentó un parámetro de red correspondiente al, aproximadamente, 28% at. Mo. Como puede observarse esta cantidad de Mo es mayor al 15.7 % at que poseía la aleación en su comienzo pero menor al 33.3 % at correspondiente al U_2Mo . Esto significa que, en realidad, esta fase corresponde a la γ' (es decir γ enriquecida) mencionada anteriormente.

La aparición de todos los compuestos en forma simultánea se corresponde con lo observado en los trabajos U/Al en los que se menciona la presencia de zonas multifásicas

[31,33]. La aparición del compuesto UAl_2 en estas muestras indicaría que se produce por la difusión del Al a partir del $U(\alpha)$.

Este comportamiento constituye la importante diferencia con lo observado en los primeros pares confeccionados con la aleación U-Mo homogeneizada. Esto originó la realización de la serie de tratamientos térmicos en U-7%wtMo mencionados en la sección IV.1. Con estos tratamientos térmicos, sobre el material previamente homogeneizado, se determinó para 580 °C el tiempo máximo para el cual la fase gamma se mantiene en forma metaestable. Resultó así que para un tratamiento térmico de hasta 4 hs la aleación U-Mo (γ) homogeneizada, colocada dentro de una prensa, no presentó rasgos importantes de descomposición.

Cuando el material es inhomogéneo la descomposición ocurre rápidamente puesto que las zonas vecinas al borde de grano descomponen primero debido a la deficiencia en Mo.

Todo lo expresado anteriormente nos conduce a la importancia que cobra el proceso de homogeneización en relación con el uso de la aleación U-Mo como combustible nuclear ya que la descomposición celular de la fase γ brinda al Al una mayor cantidad de caminos rápidos para ingresar a la aleación. Estos resultados concuerdan con lo publicado por [39] para compactos de partículas atomizadas de U-10% wt Mo dispersas en la matriz de Al para medidas realizadas con difracción de neutrones.

V.3. Posible efecto del reemplazo de Al por Al-Mg.

El interés del reemplazo del Aluminio por Aluminio-Magnesio surge como consecuencia de una observación hecha en el corte de una mini placa irradiada en el marco del programa RERTR [43] En ella se vio que las partículas de U-Mo que se encontraban en contacto con la aleación comercial de Al-Mg 6061, con la que se confecciona el cladding, presentaban una banda de interdifusión menor que las que estaban en contacto con el Aluminio de la matriz, descartando un efecto de un gradiente de temperaturas creciente hacia el interior de la placa.

A pesar de no ser éste el objetivo específico de esta tesis, se confeccionaron algunas muestras triples (ver tabla 4.1) de forma tal de poder comparar ambas zonas de interdifusión U-Mo/Al y U-Mo/Al-Mg.

En relación a lo observado ópticamente, la morfología de la zona de interdifusión resultó similar para ambos casos siendo los rasgos más característicos, como ya se han

mencionado, que la misma es lisa y homogénea, no presenta poros ni grietas de gran importancia y sus interfases son relativamente planas. Existe sin embargo una gran diferencia y es la presencia de una grieta longitudinal paralela a la interfase U-Mo/Al-Mg que provocó, para varias muestras, la separación de la aleación Al-Mg de la muestra (ver figuras 4.21 y 4.22).

El ataque químico, al igual que para el Al puro, reveló la existencia de tres zonas con diferente coloración. (Ver figura 4.23)

El ancho de la zona de interdifusión resultó, luego de un tratamiento térmico de 2 hs a 580 °C, de aproximadamente 130 μm para las muestras VIII y IX cuya única diferencia fue la utilización de Al 5052 y Al 6061 respectivamente.

Una comparación de este resultado con el obtenido para la interacción U-Mo/Al (138 μm y 152 μm) respectivamente, no permite establecer una conclusión certera para esta etapa preliminar de la investigación. A pesar de que estos valores son mayores, la diferencia no es significativa.

La variación en la aleación comercial de Al-Mg, tuvo como objetivo comprobar si la mayor cantidad de Mg presente en la primera de ellas (2.5%wt Mg para Al 5052, 1%wt Mg para Al 6061) mostraba una tendencia significativa a disminuir la zona de interacción. Los resultados preliminares arrojados por estas dos muestras no mostraron la tendencia antes mencionada.

El microanálisis cuantitativo realizado sobre la zona de interdifusión de la muestra VIII (ver figura 4.24 y tabla 4.5) mostró la presencia de dos zonas pero de composiciones muy parecidas lo cual difiere con lo obtenido para Al puro (ver figura 4.16 y tabla 4.4). La falta de un análisis de DRX no permite concluir en forma certera sobre las fases que conforman esta zona de interdifusión.

CAPÍTULO VI

Conclusiones

Como conclusiones de este trabajo se puede expresar que:

- La interdifusión entre U-7%wt.Mo homogeneizado y Aluminio da como resultado la formación de una banda de interdifusión cuyas principales características morfológicas son: ausencia de poros y grietas e interfases planas.
- Se distinguen dentro de la banda, tres zonas identificadas como $(U,Mo)Al_3$ (próxima al Uranio), $(U,Mo)Al_4$ (próxima al Aluminio) y una zona central que podría corresponder a uno de los compuestos con composición extendida o a una zona bifásica.
- No se detectó Aluminio en solución dentro de la aleación U-7%wt. Mo ni Uranio o Molibdeno en solución dentro del Aluminio.
- La descomposición de la fase U-Mo(γ) altera la morfología de la zona de interdifusión presentando interfases irregulares e islas de U-Mo en su interior. Los compuestos identificados para este caso fueron: UAl_2 , UAl_3 , UAl_4 , U_2Mo , U(α) y U(γ) con aproximadamente 28 % at. Mo en solución.
- Los resultados preliminares obtenidos en relación con el reemplazo de Aluminio por Aluminio-Magnesio en los pares de difusión, no muestran una disminución considerable de la zona de interdifusión.

Futuras líneas de trabajo

La conclusión de este trabajo muestra que para una temperatura de 580 °C fue posible caracterizar una zona formada por la interdifusión entre U-Mo y Al. Como consecuencia de esto, surge el interés de la realización de las siguientes líneas de investigación:

- La repetición de lo realizado en esta tesis, con pares de difusión química, para la temperatura de fabricación de los combustibles tipo placa (475 °C a 500 °C), comparando con la observación de miniplacas experimentales fabricadas por la Unidad Combustibles Nucleares.
- El análisis de la interdifusión en miniplacas que están siendo tratadas a 250 °C.
- En cuanto al interés básico, la obtención de cinéticas de difusión a la temperatura de fabricación de los combustibles.
- La continuación del estudio sobre la posible influencia del Mg como retardador del proceso de difusión.
- La determinación de los tiempos de descomposición de la aleación U-Mo (γ) para algunas temperaturas de interés.
- El estudio detallado de la interdifusión mediante el uso de marcadores.

- [1] Patente en trámite N° 000105237, presentada al INPI el 5/10/00, *Procedimiento para la obtención de polvos de aleaciones metálicas dúctiles de U-Mo*, S. Balart, P. Bruzzoni, M. Granovsky, L. Gribaudo, D. Hermida, J. Ovejero, G. Rubiolo, E. Vicente, P. Adelfang, E. Pascualini, A. Denis.
- [2] W.M. Justusson, *Transformation kinetics of gamma-phase Uranium-Molybdenum-Niobium alloys*, J. of Nuclear Materials, **1**, (1961), pp 37-45.
- [3] T.C. Wiencek, M.K. Mayer, I.G. Prokofiev y D.D. Keiser, 20° conferencia internacional RERTR, 5-10 Octubre, 1997, Jackson Hole, W.Y.
- [4] En www.cnea.gov.ar.
- [5] En www.cnea.gov.ar.
- [6] En www.anl.gov.
- [7] J.L. Snelgrove, G.L. Hofman, M.K. Meyer, C.L. Trybus y T.C. Wiencek, *Development of very-high-density low-enriched-uranium fuels*, Nuclear Engineering and Design, **178**, (1997), pp 119-126.
- [8] G.L. Hofman, L.C. Walters, en *Materials Science and Technology*, Vol 10 A, Nuclear Materials, ed. BRT Frost, Nueva York (1994).
- [9] M.K. Mayer, G.L. Hofman, J.L. Snelgrove, C.R. Clark, R.V. Strain y J.R. Stuart, *Metallographic analysis of irradiated RERTR-3 fuel test specimen*, 23° conferencia internacional RERTR, 1-6 Octubre, 2000, Las Vegas, Nevada.
- [10] W.M. Justusson, *Transformation kinetics of gamma-phase Uranium-Molybdenum-Niobium alloys*, J. of Nuclear Materials, **4**, 1, (1961), pp 37-45.
- [11] K.H. Kim, D.B. Lee, C.K. Kim, G.E. Hofman y K.W. Paik, *Characterization of U-2%wt Mo and U-10%wt Mo alloy powders prepared by centrifugal atomization*, Journal. of Nuclear Materials, **245**, (1997), pp 179-184.
- [12] J.M. Park, K.H. Kim, D.S. Sohn, C.K. Kim y G.L. Hofman, *Characterization of U-Nb-Zr dispersion fuel prepared by centrifugal atomization*, Journal of Nuclear Materials, **265**, (1999), pp 38-43.
- [13] C.R. Clark, M.K. Meyer y J.T. Strauss, *Fuel powder production from ductile Uranium alloys*, 21ª conferencia internacional RERTR, 18-23 Octubre, 1998, San Pablo, Brazil.
- [14] S. Balart, P. Bruzzoni y M. Granovsky, *U-Mo alloy powder obtained through selective hydriding. Particle size control*. 24ª conferencia internacional RERTR, 3-9- Noviembre, 2002, Bariloche, Argentina.

- [15] E.E. Pascualini, M. Lopez, L.J. Heizel Garcia, P. Echenique y P. Adelfang, *Scaling up the production capacity of U-Mo powder by the HMD process*. 24^a conferencia internacional RERTR, 3-9-Noviembre, 2002, Bariloche, Argentina.
- [16] J. Philibert, *Atom movements, diffusion and mass transport in solids*, Les Éditions de Physique, 2^a edición, París, (1991).
- [17] J.L. Klein, *Uranium and its alloys* en A.R. Kaufmann, *Nuclear reactors fuel elements, metallurgical fabrication*, Interscience Publishers, Inc., Nueva York, (1961).
- [18] S. Isserow, *Uranium*, en *Rare Metals Handbook*, cap. 31, pp 595-628.
- [19] K.H. Eckelmeyer, *Uranium and Uranium Alloys*, *Metals Handbook*, 9^a edición, vol 9, pp 476-487.
- [20] J.C. Bailar, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Tomo 1, cap 12, (1973).
- [21] J.C. Bailar, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Tomo 3, cap 2, (1973).
- [22] M.E. Kassner, M.G. Adamson, P.H. Adler y D.E. Peterson, *The Al-U system*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **11**, 1, (1990).
- [23] P. Gordon y A.R. Kaufmann, *Uranium-Aluminum and Uranium-Iron*, *Trans. AIME*, **188**, (1950), pp 182-191.
- [24] B.S. Borie, *Crystal Structure of UAl₄*, *Trans. AIME*, **191**, (1951), pp 800-802,
- [25] O.J.C. Runnals y R.R. Boucher, *Transformations in UAl₄ and PUAl₄*, *Trans. Metall. Soc.AIME*, **233**, (1965), pp 1726-1732,
- [26] N. Saunders, *The Al-Mo System*, *J. of Phase Equilibria*, **18**, 4, (1997).
- [27] *Alloy Phase Diagrams*, Vol 3, ASM Handbook, sección 2, (1992), pp 297,
- [28] D. Blake y R.F. Hehemann, *Transformation in Uranium base alloys*, en *Physical Metallurgy of Uranium Alloys*, J.J. Burke, D.A. Colling, A.E. Gorum and J. Greenspan (eds.), cap 5, pp 189-218.
- [29] Von Günter Petzow y Jürgen Rexer, *Die Phasengleichgewichte im system Uran-UAl₂-Al₈Mo₃-Molybdän*, *Z. Metallkde*, **62**, (1971), pp 34.
- [30] A. D. Le Claire e I.J. Bear, *The interdiffusion of Uranium and Aluminium*, C Energy, **2**, , (1956), pp 229-242.
- [31] L.S. Castleman, *Layer growth during interdiffusion in the Aluminium-Uranium alloy system*, *J. of Nuclear Materials*, **3**, 1, (1961), pp 1-15.
- [32] R.J. Pearce, R.D. Giles y L.E. Tavender, *Preparation and properties ef UAl_x coatings formed on Uranium via the electrophoretic deposition el Aluminium powder*, *J. of Nuclear Materials*, **24**, (1967), pp 129-140.

- [33] D. Subramanyam, M. R. Notis y J.I. Goldstein, *Microstructural investigation of intermediate phase formation in Uranium-Aluminum diffusion couples*, Metallurgical Transactions A, **16 A**, (1985), pp 589-595.
- [34] K.H. Kim, D.B. Lee, C.K. Kim, G.L. Hofman y K.W. Paik, *Thermal compatibility of centrifugally atomized U-Mo powders with aluminum in a dispersion fuel*, Nuclear Engineering and Design, **178**, (1997), pp 111-117.
- [35] T.C. Wiencek, M.K. Mayer, I.G. Prokofiev y D.D. Keiser, 20^o conferencia internacional RERTR, 5-10 Octubre, 1997, Jackson Hole, W.Y.
- [36] V.G. Aden, V.V. Popov, A.Y. Rusanov y V.M. Troyanov, *Investigations of a reduced enrichment dispersion fuel (U-Mo alloy in Aluminium matrix) for research reactors fuel pins*, 3^a conferencia internacional RRFM, 28-30 Marzo, 1999, Brujas, Bélgica.
- [37] K.H. Kim, H-J. Kwon, J-S. Lee, H-J. Ryu, J-M. Park, y C-K Kim, *An investigation on the fuel/matrix reaction behaviors of U-Mo/Al dispersion fuels prepared with centrifugal atomization*, 23^o conferencia internacional RERTR, 1-6 Octubre, 2000, Las Vegas, Nevada.
- [38] R.K. Gibadullin, A.D. Karpin, Y.M. Pevchikh, V.V Popov, V.N. Sugonyaev y V.M. Troyanov, *Examination of U-9% Mo alloy powder microstructure in its initial condition and after fuel pin fabrication*, 6^a conferencia internacional RRFM, 17-20 Marzo, 2002, Ghent, Bélgica.
- [39] J-S. Lee, C-H. Lee, K.H. Kim y V. Em, *Study of decomposition and reactions with aluminum matrix of dispersed atomized U-10 wt% Mo alloy*, J. of Nuclear Materials, **306**, (2002), pp 147-152.
- [40] Metal Handbook, 8^a edición, Vol 7, Atlas of microstructure of industrial Alloys.
- [41] G. Petzow, *Técnicas metalográficas*, pp 81.
- [42] A.E. Dwight, J. of Nuclear Materials, **2**, (1960), pp 81-87.
- [43] G.L Hofman, M.K. Mayer, J-M Park, 23^o conferencia internacional RERTR, 1-6 Octubre, 2000, Las Vegas, Nevada.