



**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**

**CARACTERIZACIÓN
MICROESTRUCTURAL
DE LA ZONA DE INTERACCIÓN
CRECIDA POR INTERDIFUSIÓN
ENTRE ALEACIONES Al-Si
Y LA ALEACIÓN U-9%
EN PESO Mo**

Gabriela Figallo

**UNIVERSIDAD NACIONAL GENERAL SAN MARTÍN COMISIÓN NACIONAL
DE ENERGÍA ATÓMICA INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“PROF. JORGE A. SABATO”**

**Caracterización microestructural de la Zona de
Interacción crecida por interdifusión entre aleaciones Al-
Si y la aleación U-9% en peso Mo. (*)**

Por Ing. Figallo Gabriela

Directores

Dr. Sergio F. Aricó

Dra. Marcela Mirandou

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

República Argentina

2012



Agradecimientos

- ❖ A mis directores, Sergio Aricó y Marcela Mirandou, por su entera dedicación, disposición y paciencia en el desarrollo de esta tesis.
- ❖ Al personal del ECRI por su colaboración en el proceso de fabricación de los encapsulados.
- ❖ A Ricardo Montero, a Ramón y a Guille por su colaboración en los microscopios electrónicos.
- ❖ A Julio Papalia por el sellado de los tubos.
- ❖ A Rodrigo por las mediciones en la microsonda.
- ❖ A Claudio Di Grillo por los difractogramas de rayos X.
- ❖ A Adriana Domínguez y a Pablo por su ayuda en el SEM.
- ❖ A Mariana Rosenbusch, del Departamento Química de Reactores, por sus aportes durante las determinaciones de concentración.
- ❖ A mis amigos de la maestría Fabián, Flor, Nico, Rodrigo, Edgar y Carlos por hacer de mis años de la maestría inolvidables.
- ❖ A mis compañeros de oficina Sergio y Caro por hacer de cada mañana una alegría.
- ❖ A Ricardo Carranza, por motivarme a realizar la maestría.
- ❖ Al Instituto Sabato por el privilegio de realizar esta maestría.

*A mi familia, por incentivar me en
mi formación profesional y
por apoyarme en este camino;*

A Santi, por su amor, apoyo y comprensión

INDICE TEMATICO

Resumen.....	1
Abstract	2
Introducción	3
<u>Capítulo 1: Fundamentos</u>	6
1.1 Reactor Nuclear de investigación y producción de radioisótopos. .	6
1.2 Evolución de los combustibles nucleares para reactores de investigación y producción de radioisótopos. Problemática actual.	6
1.2.1 Método de fabricación de los combustibles nucleares dispersos.	9
1.3 Información bibliográfica relacionada con los combustibles disperso U(Mo).	10
1.3.1 Interacción entre γ U(Mo) y Al puro	10
1.3.2 Interacción entre U(Mo) y Al puro. Efecto de la descomposición.	11
1.3.3 Interacción entre U(Mo) y aleaciones de Al. Efecto del agregado de Si al Al.	11
<u>Capítulo 2: Antecedentes relacionados con los sistemas de fases involucrados en el presente estudio</u>	18
2.1. Elementos Constitutivos	18
2.1.1 El uranio.....	18
2.1.1.1 Consideraciones de seguridad	19
2.1.2 El molibdeno	19
2.1.3 El aluminio	20
2.1.4 El silicio	21
2.2. Sistemas binarios	21
2.2.1 Sistema U-Mo	21
2.2.1.1 Diagrama de equilibrio	21
2.2.1.2 Diagramas TTT	23
2.2.2 Sistema Al-Si	26
2.2.3 Sistema U-Al	27
2.2.4 Sistema U-Si	29

2.3 Sistemas ternarios	31
2.3.1 Sistema U-Al-Si	31
2.3.2 Sistema Al -Mo-U	33
<u>Capítulo 3: Desarrollo Experimental</u>	35
3.1 Materiales utilizados	35
3.2 Preparación de la aleación U(Mo)	36
3.2.1 Fabricación	36
3.2.2 Homogeneización en composición	37
3.2.3 Seguimiento de desestabilización de la fase γ U(Mo).	37
3.3 Preparación de las aleaciones binarias Al-Si	38
3.3.1 Fabricación	38
3.3.2 Proceso termomecánico para homogeneizar la distribución de precipitados de Si.	39
3.4 Fabricación de pares de difusión con prensa de acero inoxidable ..	42
3.4.1 Preparación superficial de los componentes del par	42
3.4.2 Experiencia de difusión	43
3.5 Desarrollo de encapsulado de componentes para la fabricación de pares de difusión.	44
3.5.1 Preparación superficial de los componentes del par	44
3.5.2 Fabricación de los encapsulados	45
3.5.3 Experiencia de difusión	48
3.6 Caracterización microestructural.	49
3.6.1 Corte de las muestras	49
3.6.2 Preparación de las superficies para su análisis	50
3.6.2.1 Superficie perpendicular al frente de difusión	50
3.6.2.2 Superficie paralela al frente de difusión	50
3.6.3 Técnicas de caracterización utilizadas	51
3.6.3.1 Microscopía	51
3.6.3.2 Difracción Rayos- x	51
3.6.3.3 Microanálisis cuantitativo	52
<u>Capítulo 4: Resultados</u>	53
4.1 Aleación U-9Mo	53

4.1.1 Fabricación y homogeneización en composición	53
4.1.2 Seguimiento de desestabilización de la fase γ U(Mo).	54
4.2 Caracterización de las aleaciones binarias Al-Si	56
4.3 Caracterización del par de difusión fabricado con prensa de acero inoxidable	57
4.3.1 Microscopía óptica	57
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido	59
4.3.3 Difracción de Rayos X	61
4.3.4 Microanálisis cuantitativo.	63
4.4 Desarrollo del encapsulado	66
<u>Capítulo 5: Discusión</u>	74
5.1 Experiencia de interdifusión	74
5.2 Desarrollo del encapsulado	77
<u>Capítulo 6: Conclusiones</u>	80
Referencias	81

Resumen

Las aleaciones U(Mo) se encuentran actualmente en proceso de calificación para ser utilizadas como combustibles en reactores de investigación de alto flujo neutrónico. Su densidad permitiría satisfacer el requerimiento de bajo enriquecimiento propuesto por el programa internacional RERTR. En un combustible disperso, las partículas de U(Mo) se mezclan y compactan con partículas de Al o aleación de Al generándose entre ellas una zona de interacción (ZI) debido a la temperatura involucrada en la fabricación y a la radiación. Los resultados de los ensayos de irradiación demostraron que, cuando se utiliza Al puro como matriz, estas ZI presentan un mal comportamiento bajo irradiación que conduce a la falla catastrófica de la placa. Estos mismos ensayos evidenciaron que el agregado de Si a la matriz de Al introduce importantes mejoras en el comportamiento de esta ZI. Resulta de sumo interés el estudio de las mismas fuera y dentro de reactor.

Desde el año 2002, tanto en el ámbito nacional como internacional, se han estudiado y caracterizado pares de difusión entre aleaciones U(Mo) y aleaciones comerciales de Al(Si) utilizando diversos métodos de fabricación. Del conjunto de resultados presentados se desprende, como una problemática, la dificultad de compararlos debido, entre otros, a la posibilidad de que ocurran transformaciones de fases en la aleación U(Mo) durante el tratamiento térmico, a la presencia de aleantes secundarios en las aleaciones comerciales Al-Si que dificultan la evaluación del efecto del Si en la ZI y al uso de dispositivos que dificultan la sistematización en la fabricación de los pares. Resulta entonces importante profundizar el estudio de la ZI sistematizando la fabricación de los pares y evaluando el efecto del Si como único aleante del Al.

En el desarrollo de esta tesis se presentarán los resultados de las ZI crecidas por interdifusión entre una aleación U-8.23 % en peso de Mo y dos aleaciones binarias Al-Si (4 y 7.1 % en peso de Si) tratadas térmicamente a 550 °C durante 3 h. Dentro de ambas ZI se destaca una importante acumulación de Si estando las mismas formadas por la fase $U(Al,Si)_3$ con concentraciones de Si de 30 y 35 % at. respectivamente y una segunda fase más rica en Si cuya estructura cristalina no pudo ser identificada. Se detallarán además los resultados de las primeras etapas del desarrollo de un nuevo dispositivo para la fabricación de pares de difusión. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron microscopía óptica y electrónica de barrido, microanálisis dispersivo en energía y longitud de onda y difracción de rayos x.

Abstract

The qualification of U(Mo) alloys as high density fuels is in progress to allow their use in high flux research reactors. They have the proper density to fulfill the requirements of low enrichment proposed by the RERTR international program. During the fabrication of dispersion type fuel elements, U(Mo) particles are mixed with particles of Al or Al alloys to form the meat. The temperature involved during fabrication and irradiation effects induce the formation of an interaction layer (IL) surrounding the U(Mo) particles. Irradiation experiments have shown that, when pure Al is used, the IL has a bad performance under irradiation leading to a catastrophic failure. These experiments have also demonstrated that additions of Si to the Al introduce changes in the IL that improve its behavior. As a consequence, in the frame of the qualification process of U(Mo) alloys, it is very important to study this IL either out of pile or under irradiation.

Since 2002, out of pile diffusion experiments between U(Mo) and commercial Al(Si) alloys have been conducted in different laboratories involving a variety of alloys and devices to make the diffusion couples. The analysis of the whole set of results have shown that comparisons are difficult to performed. The reasons for this are, among others, the possibility that phase transformation of U(Mo) alloy had occurred during the diffusion anneal, the potential influence of other elements, besides Si, present in commercial Al(Si) alloys and the use of devices that do not allow systematization during the fabrication of the diffusion couple.

From the statements mentioned above it is very important to go deeper in the study of the IL. In this sense systematization is mandatory when comparison between different diffusion couples is needed and binary Al(Si) alloys should be fabricated when the single effect of Si wants the be evaluated.

In this thesis the results for the IL grown in out of pile interdiffusion experiments between U-8.23 wt% Mo alloy and two binary Al(Si) alloys (4 and 7.1 wt. % Si) are presented. The experiments were conducted at 550 °C during 3 h. Both IL were found to be formed by $U(Al,Si)_3$ with 30 and 35 at. % Si, respectively, and a second phase with higher Si concentration which crystalline structure could not be identified. Results of the first steps in the development of the new device designed to systematize the fabrication of diffusion couples are also presented.

Characterizations techniques used in this work were optical and scanning electron microscopy, energy and wavelength dispersive spectroscopy and x-ray diffraction.

INTRODUCCION

Desde 1978, siguiendo la política de no proliferación de armas nucleares, se promueve en el mundo el uso de elementos combustibles (EC) de bajo enriquecimiento de U para los reactores de investigación y producción de radioisótopos. EE.UU lidera esta campaña a través del programa "Reduced Enrichment for Research and Test Reactors" (RERTR) enmarcado en la iniciativa "Global Threat Reduction Initiative" (GTRI DOE- IAEA) [1]. Argentina a través de la CNEA tiene una participación importante en esta actividad.

A la fecha se han convertido alrededor de un tercio de los reactores civiles a partir del desarrollo de EC basados en los compuestos U_3O_8 y U_3Si_2 usando Uranio Levemente Enriquecido (ULE), esto es una concentración menor al 20% del isótopo físil ^{235}U [2]. De los restantes, algunos pueden convertirse utilizando los combustibles ULE ya existentes. Si embargo, aún quedan reactores de alto flujo neutrónico que requieren EC de densidad de U mayor que los compuestos mencionados. Las aleaciones U(Mo) en fase γU , para concentraciones de Mo entre 7% y 10% en peso, se consideraron óptimas para lograr las densidades requeridas en EC dispersos sin cambios importantes en los procesos de fabricación [3].

Un elemento combustible nuclear disperso tipo placa consiste en un compacto formado por una mezcla de polvos de una aleación portadora de U y Al. El compacto se recubre, mediante soldadura y laminación en caliente, con placas de Al 6061. En el 2003 el resultado de la irradiación de los primeros prototipos no fue satisfactorio. Se observó un hinchado excesivo y la formación de grandes burbujas conducentes a la falla catastrófica [4-5]. Se mostró que este problema se origina en la zona de interacción (ZI) crecida por interdifusión entre el U(Mo) y la matriz de Al. Los resultados no satisfactorios frenaron el programa de calificación e intensificaron la investigación orientada a controlar o modificar esta ZI [6, 7, 8]. Diversos laboratorios del mundo se han abocado a esta problemática surgiendo, como un resultado significativo, que el agregado de Si al Al como matriz sería una solución óptima. La implementación bajo

irradiación de la propuesta de usar aleaciones de Al(Si) como matriz mostró una mejora significativa en los resultados [9, 10].

En un estudio reciente sobre placas dispersas U(Mo)/ Al(Si) se identificó la formación, en el proceso de fabricación, de una delgada ZI con concentración significativa de Si. La comparación con placas irradiadas equivalentes permitió correlacionar el buen comportamiento bajo irradiación de estas placas con la ZI formada durante la fabricación. A esta ZI se la denominó capa protectora [11].

Este nuevo hallazgo revaloriza el conjunto de investigaciones realizadas oportunamente en experiencias de difusión fuera del reactor y justifica redoblar los esfuerzos para lograr una investigación profunda y sistemática de esta capa protectora si se pretende calificar un combustible de U(Mo).

En el año 1998 se inicia en la CNEA, con activa participación en los foros internacionales, la investigación relacionada con el desarrollo de los EC basados en las aleaciones de U(Mo). A partir del 2002, investigadores de la Unidad Actividad Materiales se abocaron al estudio de la interdifusión entre U(Mo)/ Al y U(Mo)/ Al(Si). En particular, a la caracterización de las fases que forman las diferentes ZI, con resultados que merecieron reconocimiento internacional [12, 13, 14, 15]. En todos los casos se utilizó como componente Al(Si) distintas aleaciones comerciales de Al tales como Al 4043, Al 6061 y Al A356. Los pares de difusión se fabricaron utilizando prensas de acero inoxidable. Este método de fabricación tiene la ventaja de permitir, por observación directa, la corroboración del buen contacto entre los componentes del par pero no permite sistematizar la fabricación de distintos pares de difusión de modo de poder comparar sus resultados de manera confiable.

De todo lo expresado anteriormente, se deduce la importancia de profundizar más el estudio de la ZI haciendo particular hincapié en la sistematización de la fabricación de los pares de difusión y en la evaluación del efecto del Si como único aleante del Al.

El presente trabajo tiene como objetivos: iniciar el desarrollo de un nuevo dispositivo para sistematizar la fabricación de los pares de difusión; y el estudio de la zona de interacción entre U(Mo) y aleaciones binarias Al(Si).

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 que justifican el desarrollo de esta tesis.*
- ❖ *En el capítulo 2 se presentan los antecedentes relacionados con los sistemas de fases involucrados en las distintas etapas del estudio encontrando en él todas las herramientas que facilitan la comprensión de este trabajo.*
- ❖ *En el capítulo 3 se brindan los detalles del desarrollo experimental. Se describen los procedimientos de preparación de las muestras, los tratamientos térmicos realizados a las mismas y las distintas técnicas de caracterización microestructural.*
- ❖ *En el capítulo 4 se presentan 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 1: Fundamentos

1.1 Reactor Nuclear de investigación y producción de radioisótopos

Se puede definir a un *Reactor Nuclear de Investigación* como una instalación donde se produce, mantiene y controla una reacción nuclear en cadena. Esta reacción, fisión nuclear, tiene lugar en el interior de los átomos del material combustible generando como consecuencia la liberación de energía. Estos reactores 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* [16].

Uno de ellos, el ^{99m}Tc (producto del decaimiento radiactivo del ^{99}Mo), 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, etc [17].

1.2 Evolución de los combustibles nucleares para reactores de investigación y producción de radioisótopos. Problemática actual.

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 físil (^{235}U) 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 $^{235}\text{U} > 90$ % en peso; uranio medianamente enriquecido (UME) con $20\% < ^{235}\text{U} < 90$ % en peso; y uranio levemente enriquecido (ULE) con $^{235}\text{U} < 20$ % en peso [18].

Hasta fines de la década del 70 el núcleo de los combustibles para los reactores de investigación se elaboraba fundamentalmente con UAE (típicamente 93 % ^{235}U 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 físeles 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 aleación portadora de uranio.

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 UAl_x (expresando esta fórmula una aleación conteniendo las fases intermetálicas UAl_2 , UAl_3 y/o UAl_4), con una densidad de $2,3 \text{ gU}/\text{cm}^3$, óxido

de uranio (U_3O_8) con una densidad de $3,2 \text{ gU/cm}^3$ y siliciuros de uranio (U_3Si_2 y/o U_3Si) con una densidad de $4,8 \text{ gU/cm}^3$ [19].

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 [20]. 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 $8-9 \text{ gU/cm}^3$.

Esta situación ha llevado al programa RERTR a poner su atención en aleaciones de alta densidad formadas por soluciones sólidas base uranio. La serie de experimentos bajo irradiación hechos por este programa con estas aleaciones ha demostrado un comportamiento satisfactorio dentro del reactor siempre y cuando se puedan mantener en la estructura cúbica y del uranio ya que esta fase presenta una buena resistencia a la corrosión, estabilidad a la radiación y por ser isótropa no sufre crecimientos direccionales con los ciclos térmicos. Algunos de los sistemas binarios y ternarios con esta característica son: U-Cr, U-Mo, U-Nb, U-Re, U-Ru, U-Ti, U-V, U-Zr y U-Zr-Nb. [21, 22]

De todos estos sistemas, el más prometedor es U-Mo y la solución sólida base U de interés (con concentraciones de Mo entre 7 y 10 % en peso) se denomina fase γ [en adelante $\gamma U(Mo)$]. Dicha fase posee estructura cúbica de cuerpo centrado y es estable a temperaturas superiores a los 575°C . Esta fase puede ser retenida en forma metaestable a temperatura ambiente por un tiempo prolongado. Como consecuencia del proceso de fabricación del combustible nuclear (temperaturas involucradas $\sim 500^\circ\text{C}$) y de operación en el reactor ($T \sim 200^\circ\text{C}$) la fase $\gamma U(Mo)$ puede sufrir un proceso de transformación de fases total o parcial, el proceso de transformación característico que experimentan las aleaciones U(Mo) en fase γ se denomina descomposición celular con morfología laminar. Otra característica importante es que el Mo presenta una sección de captura neutrónica relativamente baja [23].

1.2.1 Método de fabricación de los combustibles nucleares dispersos

Según su diseño, los reactores de investigación utilizan distintos tipos de combustibles nucleares siendo los más usados los denominados disperso tipo placa o varilla. Su método de fabricación consta de los siguientes pasos:

- a) Obtención del material portador de uranio ya sea por fundición (aluminuros, siliciuros y soluciones sólidas) o mediante procesos químicos (óxidos).
- b) Obtención de partículas portadoras de uranio por pulverización.
- c) Mezclado de partículas portadoras de U con polvo de Al que hará las veces de matriz.
- d) Prensado de la mezcla hasta obtener un compacto.
- e) Colaminación o coextrusión del compacto entre placas o tubos de aleaciones comerciales de Al.
- f) Mecanizado del conjunto hasta obtener las características dimensionales apropiadas.

En la descripción del método de fabricación de los combustibles nucleares, puede observarse el evidente contacto existente entre la aleación portadora de U y la matriz. Dadas las temperaturas involucradas tanto durante la fabricación como dentro del reactor en operación, es inevitable la interacción por interdifusión entre el U y el Al que lo rodea con la consiguiente formación de una ZI integrada por nuevas fases. Por lo tanto podrían producirse cambios en el volumen específico o en las propiedades termomecánicas del combustible, pudiendo estas ser perjudiciales para el comportamiento del combustible dentro del reactor.

Realizar experiencias de interdifusión para estudiar las fases formables en la ZI e investigar la influencia de los distintos parámetros termomecánicos se ha convertido en una herramienta fundamental si se pretende controlar los productos y/o la morfología de la ZI.

1.3 Información bibliográfica relacionada con los combustibles disperso U(Mo).

En esta sección se describen los resultados más destacables relacionados con experiencias fuera de reactor cuyo aporte resulte significativo para el desarrollo de un combustible disperso U(Mo). La información se clasificará teniendo en cuenta el estado cristalográfico del U(Mo), las condiciones experimentales del componente representante de la matriz (Al puro, aleaciones de Al comerciales, aleaciones de Al fabricadas especialmente, etc.), el tipo de ensayo propuesto (pares de interacción, fabricación de miniplacas, placas, etc.), proceso termomecánico empleado en la fabricación de muestras (temperatura de tratamiento isotérmico, laminaciones en frío y/o caliente, etc) y las técnicas de caracterización microestructural utilizadas.

El resumen de resultados de las investigaciones realizadas en pares U(Mo)/Al puro al igual que los resultados que involucren el efecto de la descomposición del componente U(Mo) se presenta en dos Tablas. Se hará una presentación detallada para los resultados relacionados con la interdifusión entre U(Mo)/Al(Si).

1.3.1 Interacción entre γ U(Mo) y Al puro

En la tabla 1.1 se presenta un resumen de las investigaciones a nivel internacional en relación a la caracterización microestructural de la ZI crecida por interdifusión en pares U(Mo)/Al puro. En particular se detallan los tratamientos térmicos, las técnicas de caracterización y los productos identificados en las ZI.

TRABAJO	EXPERIENCIA	TRATAMIENTO TERMICO	TECNICA DE CARACTERIZACIÓN	PRODUCTOS IDENTIFICADOS EN LA ZI
Ryu y col. [24]	Par U(10Mo)/Al	550 °C - 5 h	EDS	UAl ₃ y UAl _{4,4}
		550 °C - 40 h		
Mirandou y col [12]	Par U(7Mo)/Al	580 °C (2+2) h	XRD	UAl ₃ , UAl ₄ y Al ₂₀ Mo ₂ U
Mazaudier y col. [8-25]	Placa dispersa y par U(10Mo)/Al	440 °C - 20 min	μ -XRD; μ -XAS	UAl ₃ , UAl ₄ , Al ₂₀ Mo ₂ U y Al ₄₃ Mo ₄ U ₆
		600 °C - 10 h		

Tabla 1.1: Interacción entre γ U(Mo) y Al puro. Productos identificados en la ZI.

1.3.2 Interacción entre U(Mo) y Al puro. Efecto de la descomposición.

Características muy diferentes han sido observadas en la ZI como efecto de la descomposición de la fase γ U(Mo). Al igual que en la sección anterior, en la tabla 1.2 se presenta un resumen de las investigaciones a nivel internacional en relación a la caracterización microestructural de la ZI crecida por interdifusión en pares U(Mo)/Al puro. En estas experiencias el componente U(Mo) presentó algún porcentaje de descomposición el cual influyó en las características morfológicas y productos identificados en las ZI.

TRABAJO	EXPERIENCIA	TRATAMIENTO TERMICO	TECNICA DE CARACTERIZACIÓN	PRODUCTOS IDENTIFICADOS EN LA ZI
J.-S. Lee y col. [26]	Placa dispersa U(10Mo)/Al	400 °C - 500 h	Difracción de neutrones	UAl ₂ y UAl ₃ (Con U(Mo) previamente homogeneizado a 800 °C - 10 h)
		400 °C - 1000 h		
		500 °C - 100 h		
		500 °C - 500 h		
Mirandou y col [12]	Par U(7Mo)/Al	580 °C (2+4) h	MO + DRX	UAl ₃ y Al ₄₃ Mo ₄ U ₆ [sin homogeneizar previamente el U(Mo)]
Palancher y col [25]	Placa dispersa U(7Mo)/Al	500 °C - 4 h	μ -DRX	UAl ₄ y Al ₂₀ Mo ₂ U (interacción γ U(Mo)/Al) UAl ₃ y Al ₄₃ Mo ₄ U ₆ (interacción con productos de descomposición)

Tabla 1.2: Interacción entre U(Mo) y Al puro. Efecto de la descomposición. Productos identificados en la ZI.

1.3.3 Interacción entre U(Mo) y aleaciones de Al. Efecto del agregado de Si al Al.

Entre los años 1957 y 1959 se presentaron una importante cantidad de trabajos con el objetivo de estudiar el efecto del agregado de Si al Al en la difusión entre el U puro y Al puro [27, 28, 29, 30, 31]. Dentro de los resultados más destacables se puede mencionar la ausencia del compuesto UAl₄ en la ZI entre U/Al-Si y que las velocidades de crecimiento de estas ZI son sensiblemente menores que las de la ZI entre U/Al puro. En estos trabajos se

menciona la formación del compuesto $U(Al,Si)_3$ en la ZI para el cual el valor del parámetro de red es función de la concentración de Si en el compuesto.

A partir del año 2004, en nuestro laboratorio, y 2006 en otros laboratorios del mundo, el efecto del Si agregado al Al fue estudiado también para el caso de la aleación de interés: U(Mo). En [6] se presentan los resultados de cuplas difusivas entre U-7Mo y las aleaciones comerciales de Al: Al 4043 (5.2 %Si) y Al A356 (7.1 %Si) tratadas térmicamente a 550 °C. Como conclusión de este trabajo, se menciona que el agregado de Si al Al introduce importantes cambios en la ZI respecto de la ZI formada con Al puro. La misma presenta una región monofásica formada por $(U,Mo)(Al,Si)_3$ ubicada espacialmente adyacente a la aleación de Al y una región bifásica, adyacente al U(Mo), formada por $(U,Mo)(Al,Si)_3$ y, probablemente, $(U,Mo)(Al,Si)_{2-x}$. Se identificó además la fase $Al_{20}Mo_2U$ sin poder determinar su ubicación espacial. Sobre las aleaciones de Al se encontró una región contigua a la ZI con ausencia de precipitados de Si.

En el 2007 se presentó un trabajo, [32] en el cual muestran sus primeros resultados del estudio de la ZI en cuplas difusivas entre U(Mo), con contenidos de Mo de 5, 7 y 10 % en peso, y seis aleaciones comerciales de Al con contenidos de Si desde 0.11 hasta 12 % en peso. Los tratamientos térmicos se realizaron en el rango de temperaturas 450-500 °C por lapsos de 1,25 a 3 h. Las principales conclusiones de los autores son: al incrementar el contenido de Si en la aleación con Al, el ancho de la ZI se reduce; observan una zona empobrecida en Si cerca de la interfase Al/ZI; para la mayoría de las muestras la ZI parecería estar compuesta por varias capas agregando además que la capa cercana al U(Mo) es más rica en Si que la capa cercana a la aleación de Al. Por último mencionan que la microestructura y la composición de la aleación de Al son variables importantes ya que el Si debe estar suficientemente disponible en la matriz, cerca de la interfase y sin formar precipitados con otros elementos.

Otro trabajo de interés para esta tesis es el [33] en el año 2007. En este trabajo los autores presentan un estudio sobre la cinética de crecimiento de las fases intermetálicas que se desarrollan en pares de difusión sólidos fabricados con U(Mo), con contenidos de 7, 10 y 12 % en peso Mo, y aleaciones de Al (Al, Al-2 % en peso Si, Al-5 % en peso Si, y las aleaciones comerciales 6061 y 4043).

Estos pares de difusión fueron tratados térmicamente a 550 °C por 24 h. Mediante análisis de composición los autores determinan que, para todos los casos estudiados, la ZI es compleja pero que generalmente mantiene la estequiometría del UAl_4 con variaciones pequeñas de la composición (por ejemplo Si o Mo). Los autores definen entonces que la ZI está formada por $(U,Mo)Al_4$. Para todos los pares de difusión para los cuales la aleación de Al contenía más de 2 % en peso Si, la ZI resultó un orden de magnitud menor que para los pares fabricados con la aleación 6061 (0.6 % en peso Si). Esta disminución en el espesor como consecuencia de la presencia de Si está de acuerdo con lo presentado por [32], descrito en el párrafo anterior. Sin embargo en este trabajo los autores profundizan aún un poco más, al mencionar que el aumento en la concentración de Si (de 2 a 5 % en peso) en la aleación de Al no genera una reducción significativa en el ancho de la ZI.

La reducción de la ZI como consecuencia de la presencia de Si en la aleación de Al también fue reportada en [34] en el 2008. En este trabajo los autores trabajaron con una aleación U-7Mo y aleaciones de Al-Si con 0, 2, y 5 % en peso Si. Los pares de difusión fueron tratados térmicamente a 580 y 600 °C por lapsos de tiempo en el intervalo 1-10 h. Los autores enfatizan que para cantidades de Si superiores al 2 % en peso, dentro de la aleación de Al, no se observan reducciones significativas en la ZI. Las mediciones de composición les permite concluir que hay acumulación de Si dentro de la ZI y que el pico de máxima concentración de Si se desplaza, dentro de la ZI, acercándose a la aleación U(Mo) a medida que la concentración de Si aumenta en la aleación de Al.

En 2009 en los trabajos experimentales [13, 14] y en 2010 en el trabajo [35], se presentan los resultados de pares de difusión U(Mo) con aleaciones comerciales de Al(Si). El primero de estos trabajos resume lo estudiado para las cuplas U-7Mo/ Al A356. Como resultados principales se puede mencionar que a 550 °C la ZI está formada por dos bandas. Una de ellas, adyacente al componente U(Mo), compuesta por las fases U_3Si_5 y $U(Al,Si)_3$. La otra, adyacente al componente Al(Si), compuesta únicamente por la fase $U(Al,Si)_3$. También se identificó la fase ternaria $Al_{20}Mo_2U$ pero no pudo ser ubicada

especialmente dentro de la ZI. A 340 °C se reportó que la ZI está formada por las fases U_3Si_5 y $U(Al,Si)_3$ sin una ubicación espacial específica dentro de la misma.

El segundo de estos trabajos resume lo estudiado para las cuplas U-7Mo/Al 6061. Los resultados obtenidos a 550 °C mostraron que la aleación U(Mo), inicialmente en fase $\gamma U(Mo)$ metaestable, presentaba descomposición celular con morfología laminar ocurrida durante el tratamiento térmico. A pesar de que los cambios morfológicos de la ZI asociados al estado cristalográfico del U(Mo) ya habían sido reportados en [12], la presencia de Si en la aleación Al 6061 aportó nueva información. En la ZI se observó una banda muy delgada que contiene Si, adyacente al Al(Si), formada durante el tratamiento térmico mientras la aleación U(Mo) se encontraba en la fase γU metaestable de partida. Una vez que la descomposición ocurre, la difusión de Al se incrementa dando lugar a grandes áreas sin concentración de Si. Las estructuras cristalinas identificadas por DRX de alta intensidad fueron $U(Al,Si)_3$ para la ZI formada antes de la descomposición de la fase γU y UAl_3 y $Al_{43}Mo_4U_6$ para las grandes áreas crecidas luego del proceso de descomposición. Las cuplas difusivas tratadas a 340 °C requirieron un profundo análisis de las medidas de concentración y la utilización obligatoria de DRX de alta intensidad debido al espesor reducido de su ZI. Dentro de la misma se midió una importante concentración de Si (mucho mayor que a alta temperatura) y se identificó únicamente la estructura cristalina de la fase U_3Si_5 .

Algo significativo para remarcar es que ambos trabajos mostraron un corrimiento en los parámetros de red de la fase U_3Si_5 para todos los casos en los que fue identificada. El análisis detallado que se presentó de las medidas de concentración sugiere que esto es debido a la incorporación de Al dentro de esta estructura cristalina. Sin embargo, este es un interrogante aún abierto dentro de esta investigación. Resultaría de sumo interés encontrar la correlación existente entre la concentración de Al y la variación de los parámetros de red de la estructura cristalina de esta fase.

En el trabajo [35] se estudia la evolución de la microestructura y la composición de la ZI en función de la concentración de Si en la aleación de Al

utilizando SEM + EDS y μ -XRD. Los pares de difusión están compuestos por la aleación U-7Mo y las aleaciones Al-2Si, Al 4043 (5.2 %Si), Al 4343 (7.4 %Si) y Al 4045 (10 %Si). Las muestras fueron tratadas térmicamente durante 2 h a 450 °C. Los autores proponen la existencia de una concentración umbral de 5 % de Si en la aleación Al(Si) que separa dos tipos de morfologías de la ZI. La sub-capas cercana a la aleación Al-Si es más rica en Si y está compuesta por las fases $U(Al,Si)_3$ y $Al_{20}Mo_2U$ mientras que la sub-capas cercana al U-7Mo no contiene Si y está formada por las fases UAl_3 y $Al_{43}Mo_4U_6$. Para concentraciones de Si superiores al 5%, la sub-capas rica en Si se ubica contigua al U-7Mo y está formada por las fases $U_3(Si,Al)_5$ y $U(Al,Si)_3$ y la sub-capas cercana a la aleación Al-Si está formada por $U(Al,Si)_3$ y $Al_{20}Mo_2U$.

Durante el año 2011, y en paralelo con el desarrollo de la presente tesis, el personal de la planta ECRI perteneciente al Departamento de Combustibles de CNEA reinició el desarrollo de la fabricación de miniplacas combustibles de U(Mo) disperso en matriz de Al(Si). En una primera etapa el núcleo de miniplaca incluyó partículas atomizadas de U-7Mo en una matriz formada por una mezcla de polvos de Al puro y Si puro de modo que su concentración resultase Al-4Si. Los resultados de la caracterización microestructural del núcleo de las miniplacas fabricadas fueron recientemente presentados en [36]. Las técnicas de caracterización utilizadas son Microscopía óptica y electrónica de barrido, Microanálisis cuantitativo y difracción de rayos X en equipo convencional. Los resultados permiten inferir que la ZI está formada principalmente por la fase $U(Al,Si)_3$ con una concentración aproximada de Si de 30% y los compuestos Si_2U y $Al_2Si_3U_3$. La participación relativa de los compuestos Si_2U y $Al_2Si_3U_3$, de ser confirmada, resultaría sensiblemente menor que la de la fase $U(Al,Si)_3$ y relativamente equivalente entre sí. Los compuestos UAl_2 , UAl_3 , UAl_4 , $Al_{20}Mo_2U$ y $Al_{43}Mo_4U_6$ no son identificables en el difractograma. En consecuencia, el análisis por DRX permite asegurar que la ZI formada en el núcleo de estas miniplacas está compuesta por fases que contienen Si.

En la tabla 1.3 se presenta un resumen de la información presentada en esta sección.

TRABAJO	EXPERIENCIA	TRATAMIENTO TERMICO	TECNICA DE CARACT.	PRODUCTOS IDENTIFICADOS EN LA ZI
Cornen y col. [32]	Pares U(xMo)/ Al-ySi (x=5; 7; 10 % peso), (0,11<y<12 % peso)	(450-500) °C (1,25 - 3) h	FEG-SEM; EDS	No identifican fases
Perez y col. [33]	Pares U(xMo)/ Al-ySi o Al6061; Al 4043 (x= 7; 10; 12 % peso), (y= 0; 2; 5 % peso)	550 °C - 24 h	mediciones de composición	(U,Mo)Al ₄
Park y col. [34]	Pares U(7Mo)/ Al-ySi (y= 0; 2; 5 % peso)	(580-600) °C (1-10) h	SEM-XRD-WDS	U(Al,Si) ₃
Mirandou y col. [13]	Pares U(7Mo)/ Al A356	550 °C - (1,5 - 3,6)h 340 °C -(552-2640)h	MO-MEB-EDS-WDS-DRX	a 550 °C: U ₃ Si ₅ , U(Al,Si) ₃ y Al ₂₀ Mo ₂ U a 340 °C: U ₃ Si ₅ y U(Al,Si) ₃ .
Mirandou y col. [14]	Pares U(7Mo)/ Al 6061	550 °C-(1,5 + 1,5)h 340 °C-(1560+1656)h	MO-MEB-EDS-WDS-DRX	a 550 °C: U(Al,Si) ₃ . si γ no descompone y UAl ₃ + Al ₄₃ Mo ₄ U ₆ cuando γ descompone a 340 °C: U ₃ Si ₅
Allenou y col. [35]	Pares U(7Mo)/ Al-ySi (y= 2; 5; 7,4 y 10 % peso)	450 °C - 2h 350 °C - 1500h	SEM + EDS; FEG SEM + EDS - μ-XRD	Al ₄₃ Mo ₄ U ₆ UMo ₂ Al ₂₀ U ₃ (Si, Al) ₅ U(Al, Si) ₃
Aricó y col. [36]	Miniplacas U(7Mo)/ Al(4Si)	Fabricación (500°C)	MO-MEB-EDS-WDS-DRX	U(Al,Si) ₃ , Si ₂ U y Al ₂ Si ₃ U ₃

Tabla 1.3: Interacción entre U(Mo) y aleaciones de Al. Efecto del agregado de Si al Al. Productos identificados en la ZI.

Del conjunto de resultados presentados en este capítulo, se desprende, como una problemática, la dificultad de comparar los resultados debido, entre otros, a los siguientes factores:

- La posibilidad de que ocurran transformaciones de fases en la aleación U(Mo) durante el tratamiento térmico de interdifusión.
- La presencia de aleantes secundarios en las aleaciones comerciales Al-Si dificultan la evaluación del efecto del Si en la ZI ya que se desconoce la influencia de los mismos durante el proceso de interdifusión.

- La utilización de dispositivos que no permiten la sistematización durante la fabricación de los pares de difusión.

Con la intención de presentar un estudio sistemático de la ZI, estos factores fueron tenidos en cuenta en la realización de esta tesis de la siguiente manera:

- Se realizó sobre la aleación U(Mo) lo que se denominó un *seguimiento de desestabilización* cuyo objetivo es analizar si el componente U(Mo) logra retener la fase γ U(Mo) durante la experiencia de interdifusión.
- Se fabricaron aleaciones binarias Al-Si con contenidos incrementales de Si. Algunos de los mismos son coincidentes con los contenidos de las aleaciones comerciales típicamente utilizadas para poder comparar los resultados.
- Se inició el desarrollo de un nuevo dispositivo que permitirá la fabricación de pares de difusión de forma repetitiva y sistemática.

Hasta ahora, en nuestro laboratorio se han utilizado prensas de acero inoxidable como método de fabricación de los pares de difusión. Este método tiene la ventaja de permitir, por observación directa, la corroboración del buen contacto entre los componentes del par. Sin embargo, la comparación directa de dos ZI sólo es confiable si se fabrican multicuplas dentro de una misma prensa.

En el desarrollo de esta tesis se presentarán los resultados de las ZI crecidas por interdifusión entre una aleación U(Mo) y dos aleaciones binarias Al-Si utilizando el método de multicupla con prensa de acero inoxidable y se detallarán los avances en el desarrollo del nuevo dispositivo para la fabricación de pares de difusión.

Capítulo 2: Antecedentes relacionados con los sistemas de fases involucrados en el presente estudio

2.1 Elementos constitutivos

2.1.1 El uranio [37, 38]

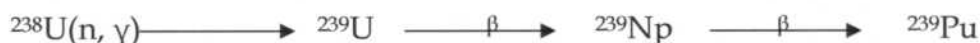
El uranio tiene un peso atómico relativo de 238,0289 g, su número atómico es 92, su punto de fusión es 1135 °C y su punto de ebullición es 4131 °C.

El uranio es un metal pesado, plateado blancuzco, maleable, dúctil y ligeramente paramagnético. Es soluble en ácidos pero no en bases.

El uranio es el combustible nuclear básico, dado que contiene al único material naturalmente físil. 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 nos detendremos brevemente en las diferentes reacciones nucleares de los isótopos de este elemento: el uranio natural se compone de tres isótopos distintos: 99,2745% ^{238}U , 0,720% ^{235}U y 0,0055 % ^{234}U .

El isótopo ^{235}U es el componente físil naturalmente. Al capturar un neutrón forma ^{236}U 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 ^{235}U inicial más un neutrón con las masas de los productos de fisión y los neutrones generados en la fisión.

El isótopo ^{238}U puede ser convertido en plutonio físil mediante las siguientes reacciones:



El uranio presenta, a presión atmosférica, tres formas alotrópicas en estado sólido. Las reacciones invariantes que las involucran en equilibrio son:

- L (líquido) $\leftrightarrow$ γU a $T = 1132\text{ °C}$: la fase γU es cúbica cI2.
- $\gamma\text{U} \leftrightarrow \beta\text{U}$ a $T = 772\text{ °C}$: la fase βU es tetragonal tP30
- $\beta\text{U} \leftrightarrow \alpha\text{U}$ a $T = 662\text{ °C}$: la fase αU es ortorrómbica oC4

2.1.1.1 Consideraciones de seguridad [39]

El trabajo con uranio metálico requiere de ciertas precauciones debido no sólo a su radiactividad 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 tasa de 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 gamma, la tasa de dosis medida a una típica distancia de trabajo de 400 mm para una muestra de 55 g es de 1×10^{-6} rad/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 un importante 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 U que resultaría en irradiación alfa del tejido de los pulmones.

Otra consideración importante a tener en cuenta es que el U 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 U 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.

2.1.2 El molibdeno [40]

El molibdeno es el elemento número 53 en orden de abundancia en la corteza terrestre encontrándose distribuido en diversos materiales como rocas, agua, etc. El molibdeno no existe en forma metálica en la naturaleza, sino como

componente de distintos minerales, tales como: molibdenita (MoS_2), wulfenita (PbMoO_4) y powelita ($\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$). Se obtiene como subproducto en la producción minera de cobre y tungsteno.

El molibdeno presenta una estructura cúbica cI2 sin transformaciones alotrópicas, su peso atómico relativo es de 95,94 g, su número atómico es 42, su punto de fusión es 2623°C , su punto de ebullición es 4639°C y su densidad es 10.28 g/cm^3 a 20°C .

El molibdeno es un metal plateado-blanquecino, muy duro, pero un poco más blando y dúctil que el tungsteno. Es un metal de alto valor como aleante, ya que contribuye a aumentar la dureza de aceros templados. Aporta resistencia a la corrosión de algunas aleaciones de base níquel. Es usado también en la industria nuclear y como catalizador en la refinación del petróleo.

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 barns).

2.1.3 El aluminio [41]

El aluminio tiene un peso atómico relativo de 26,9815 g, su número atómico es 13, su punto de fusión es $660,323^\circ\text{C}$ y el de ebullición es 2519°C .

Es el metal de mayor abundancia en la corteza terrestre (8,1%), pero se encuentra como compuestos, nunca en estado puro. Tanto puro como aleado se lo utiliza principalmente en la industria del transporte, para construcción, electricidad, ingeniería mecánica, en la industria química y alimenticia, equipamiento de oficina y doméstico.

Con respecto a sus propiedades nucleares, el Al natural consiste, casi en su totalidad de ^{27}Al . Su sección eficaz de captura para neutrones térmicos es apenas de 0.21 barn siendo el ^{28}Al el producto de esta reacción con un período de semidesintegración de 2.4 minutos. Esta característica es la que hace del Al un material especialmente atractivo para el uso en reactores nucleares.

El Al en estado sólido tiene una estructura cúbica centrada en las caras, cF4 , y no presenta transformaciones alotrópicas.

Con respecto a sus propiedades químicas, el Al es estable en ambiente atmosférico 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.

2.1.4 El silicio [42]

El silicio tiene un peso atómico relativo de 28,0855 g, su número atómico es 14, su punto de fusión es 1414 °C y su punto de ebullición es 3265 °C. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras cF8 y no presenta transformaciones alotrópicas.

El silicio constituye más del 25% en peso de la corteza terrestre, siendo el segundo elemento de mayor abundancia luego del oxígeno. No se encuentra como tal en la naturaleza, pero si como óxido y silicatos. El óxido aparece en forma de arena, cuarzo, rocas, amatista, ágata, ópalo, entre otras y algunos de los silicatos son el granito, el asbesto, la mica, etc.

El silicio se produce comercialmente por calentamiento de sílica, SiO_2 , con carbón en un horno eléctrico. En estado amorfo, puede ser un polvo marrón, mientras que el silicio cristalino es de color gris con brillo metálico. En estado ultra puro, puede ser dopado con boro, galio, fósforo o arsénico para ser usado en transistores, celdas solares, rectificadoras y otros dispositivos de estado sólido usados en la industria electrónica y espacial.

En cuanto a su reactividad, se puede decir que el silicio es bastante inerte, pero es atacado por halógenos y bases diluidas. A excepción del fluorhídrico, no es afectado por los ácidos.

2.2. Sistemas binarios

2.2.1 Sistema U-Mo

2.2.1.1 Diagrama de equilibrio

En la figura 2.1, se muestra la versión actualmente aceptada del diagrama de equilibrio de fases para el sistema U-Mo [43], basada en la última revisión presentada en el trabajo [44] en 1989.

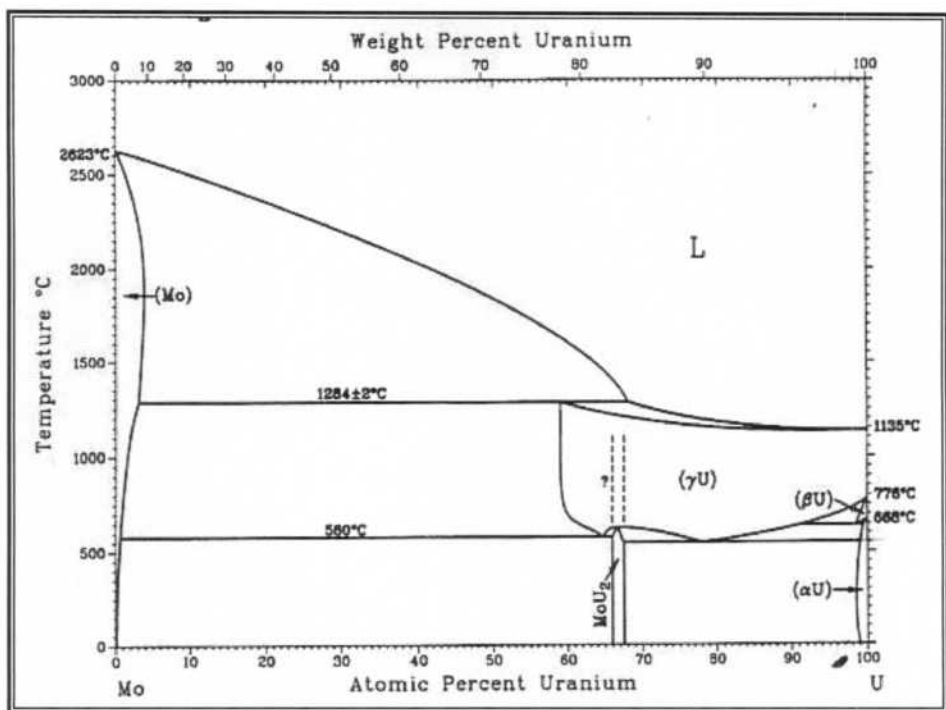


Fig 2.1. Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario U- Mo.

En las tablas 2.2 y 2.3, se informan los datos correspondientes a las transformaciones invariantes que se observan en este sistema y las estructuras cristalinas estables respectivamente.

En el gráfico 2.4 se presenta la relación existente entre el valor del parámetro de red de la fase γU y la concentración de molibdeno en solución, a partir de experiencias realizadas por Dwight [45].

Reacción	Composición de las fases conjugadas (% at Mo)			T (°C)	Tipo de Reacción
$\gamma\text{U} \leftrightarrow \alpha\text{U} + \text{MoU}_2$	23	2	33	550	Eutectoide
$\gamma\text{U} \leftrightarrow \text{Mo} + \text{MoU}_2$	38	100	33	580	Eutectoide
$\gamma\text{U} \leftrightarrow \text{MoU}_2$	33	33	-	630	Alotrópica
$\beta\text{U} \leftrightarrow \alpha\text{U}$	0	0	-	668	Alotrópica
$\gamma\text{U} \leftrightarrow \beta\text{U}$	0	0	-	776	Alotrópica
$\text{L} + \text{Mo} \leftrightarrow \gamma\text{U}$	32	93	41	1284	Peritética
$\text{L} \leftrightarrow \gamma\text{U}$	0	0	-	1135	Solidificación
$\text{L} \leftrightarrow \text{Mo}$	100	100	-	2623	Solidificación

Tabla2.2: Transformaciones invariantes del diagrama de equilibrio U-Mo.

Fase	Composición (% at. Mo)	Símbolo de Pearson	Parámetro(s) de red (Å)		
			a	b	c
Mo	100	cI2	3,1469	-	-
MoU ₂	33,3	tI6	3,4270	-	9,8340
γU	0	cI2	3,5240	-	-
βU	0	tP30	1,0759	-	0,5653
αU	0	oC4	2,8537	5,8695	4,9548

Tabla 2.3: Estructuras cristalinas de las fases presentes en el diagrama de equilibrio U-Mo.

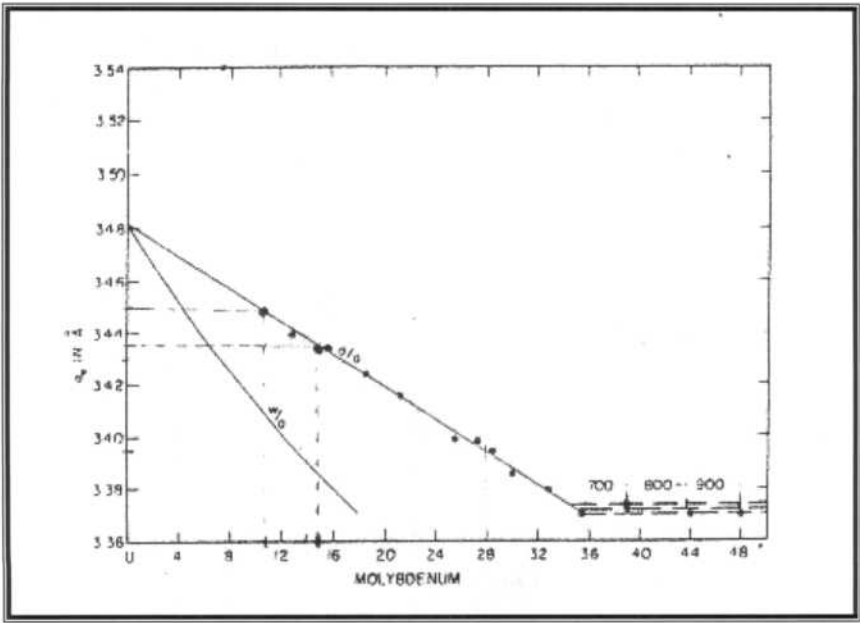


Fig 2.4: Valores del parámetro de red de la fase γU vs. Concentración de Mo en solución, figura tomada del trabajo [45].

2.2.1.2 Diagramas TTT

En la figura 2.1 de la sección anterior se puede observar que la fase γU puede resultar estable en el dominio de concentraciones entre 0 y 22 % en peso de Mo a temperaturas superiores a 575 °C. La fase γU puede ser retenida en forma metaestable a temperaturas menores a 575 °C. La temperatura de interés para el tratamiento isotérmico de interdifusión con aleaciones Al-Si a realizar en esta tesis ha sido fijada en 550°C. La duración de este tratamiento surge de una

solución de compromiso entre dos objetivos: en primer lugar, que el mismo sea lo suficientemente prolongado como para obtener una ZI lo más extensa posible para facilitar su caracterización y, en segundo lugar, evitar la transformación de la fase γU a productos más estables (en adelante descomposición). La concentración de Mo en la aleación, el tamaño de grano de la fase γU y su microestructura entre otras propiedades pueden modificar las condiciones de metaestabilidad. El conocimiento del inicio temporal de la descomposición de la fase γU a distintas temperaturas y el grado de descomposición para una duración de tratamiento térmico predeterminada permite optimizar el diseño de las experiencias de interdifusión.

Así, el estado final de una aleación U-10% en peso de Mo retenida en forma metaestable y tratada isotérmicamente a una temperatura dada (menor que la de equilibrio de la fase γU) durante un cierto período se puede determinar utilizando un diagrama TTT como el de la figura 2.5 a [46].

En algunos casos sólo interesa el inicio de la descomposición de la fase metaestable. En esas circunstancias se recurre a los gráficos que presentan curvas de inicio de descomposición. A modo de ejemplo se presenta en la figura 2.5 b un diagrama conteniendo las curvas de inicio de descomposición celular y acicular para una aleación U-7% en peso de Mo [47].

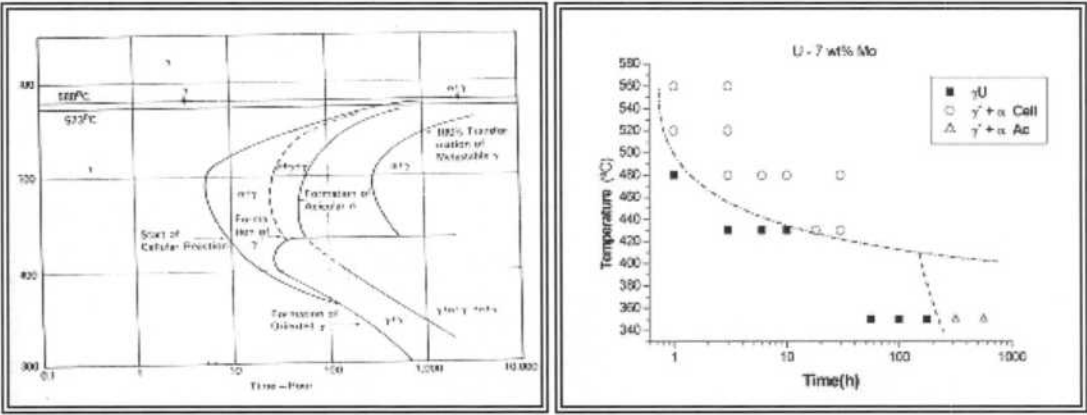


Fig 2.5: Diagramas TTT en aleaciones U-Mo: a) U-10%Mo [46] b) U-7%Mo. [47]

Entonces, según la figura 2.5 b, una aleación U-7% en peso Mo que ha sido tratada térmicamente a una temperatura en que la fase γU es estable (ej. 1000 °C), es templada hasta temperatura ambiente y luego re-tratada isotérmicamente a 480 °C durante un tiempo Δt presentará distinto porcentaje

de descomposición celular laminar según el valor de Δt . La figura 2.6 ejemplifica lo descripto.

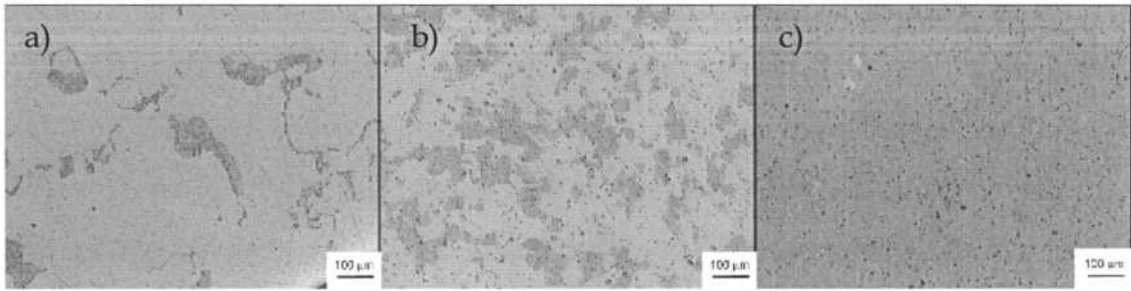


Fig2.6. Grado de descomposición celular observada en una aleación U-7%Mo tratada 2h a 1000 °C, templada y tratada térmicamente a 480 °C. a) Durante 3 h; b) 6 h; c) 10 h. MO.

Esta descomposición se inicia en los bordes de grano de la fase γU (fig 2.6 a) y en menor cantidad en inclusiones llegando, luego de un determinado tiempo, a transformar por completo la fase γU de origen (fig 2.6 c). Las láminas que componen las celdas corresponden, alternadamente, a la fase αU y fase γU enriquecida en Mo. El espaciado interlaminar resulta menor a temperaturas menores de tratamiento isotérmico.

Finalmente, el inicio temporal de la descomposición para una temperatura dada, está fuertemente determinado por la concentración de Mo. En la fig 2.7 se ejemplifica dicha dependencia para el caso de 4 concentraciones de Mo comprendidas entre 12 y 25 % en peso, figura extraída del trabajo [48].

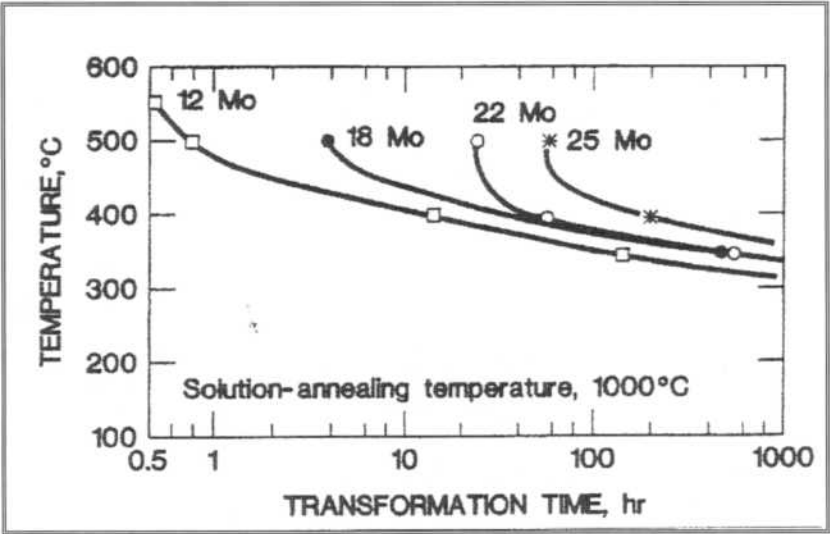


Fig 2.7. Curva de inicio de la descomposición de la fase γU para aleaciones U-x%Mo.

2.2.2 Sistema Al-Si

En la figura 2.8, se presenta la versión actualmente aceptada del diagrama de equilibrio de fases para el sistema Al-Si [49], basada en la última revisión propuesta por [50] en el año 1984.

En las tablas 2.9 y 2.10, se informan los datos correspondientes a las transformaciones invariantes que se observan en este sistema y las estructuras cristalinas estables respectivamente.

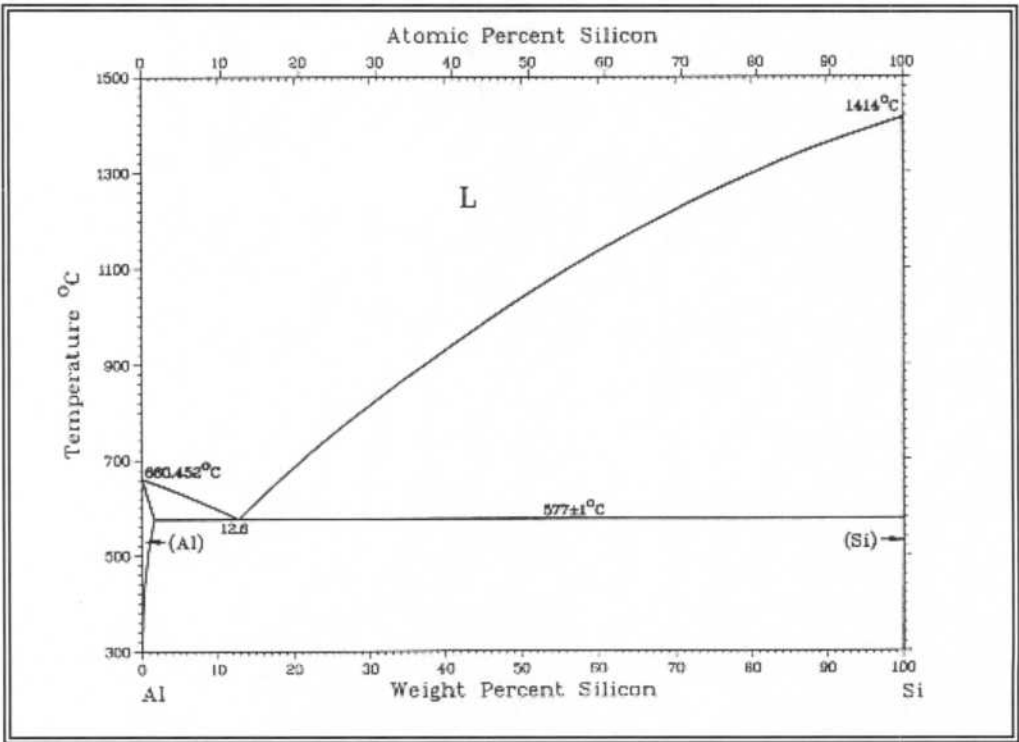


Fig 2.8: Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario Al-Si.

Reacción	Composición de las fases conjugadas (% at Si)			T (°C)	Tipo de reacción
$L \leftrightarrow Al$	-	0	-	660,452	Fusión
$L \leftrightarrow (Al) + (Si)$	12,2	1,5	100	577	Eutéctica
$L \leftrightarrow Si$	-	100	-	1414	Fusión

Tabla 2.9: Transformaciones invariantes del diagrama de equilibrio Al-Si

Fase	Composición (% at de Si)	Símbolo de Pearson	Parámetro de red (Å)
(Al)	0	cF4	4,0495
	0,23		4,04897
	0,35		4,04881
	0,67		4,04837
	0,74		4,04820
	0,78		4,04806
	0,91		4,04789
	0,92		4,04780
	0,93		4,04776
(Si)	100	cF8	5,4307

Tabla 2.10: Estructuras cristalinas de las fases presentes en el diagrama de equilibrio Al-Si.

Observando el diagrama presentado en la figura 2.8 es esperable que cualquier aleación binaria rica en Al con concentraciones de Si superiores al 1,5 % e inferiores al 12,6 % presente, en equilibrio, dos fases: la fase mayoritaria es una fase rica en Al y con solubilidad de Si menor al 1%, la fase restante surgirá de la precipitación de Si prácticamente puro. La participación relativa de cada fase la determina la composición global de la aleación.

2.2.3 Sistema U-Al

En la figura 2.11 se presenta la versión actualmente aceptada del diagrama de equilibrio de fases para el sistema U-Al [51] basada en la última revisión propuesta por [52] en el año 1990. En las tablas 2.12 y 2.13, se informan los datos correspondientes a las transformaciones invariantes que se observan en este sistema y las estructuras cristalinas estables respectivamente.

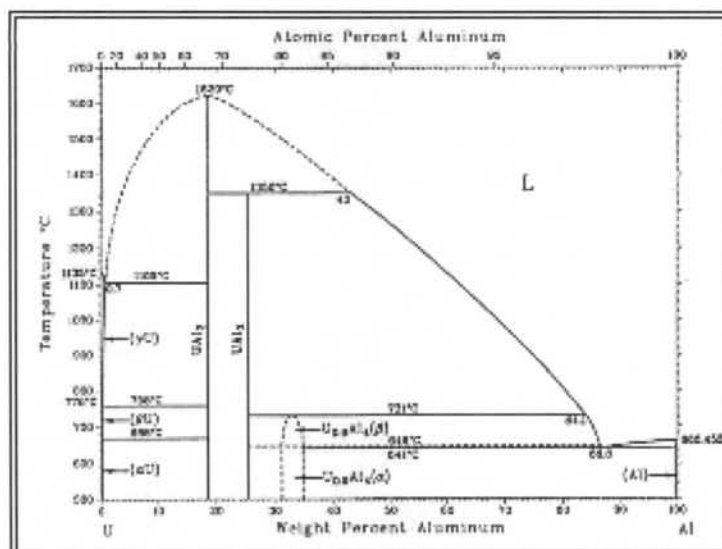


Fig 2.11: Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario U-Al.

Reacción	Composición de las fases conjugadas (% at Al)			T (°C)	Tipo de reacción
$L \leftrightarrow \gamma U$	0	0	-	1135	Fusión
$\gamma U \leftrightarrow \beta U$	0	0	-	776	Alotrópica
$\beta U \leftrightarrow \alpha U$	0	0	-	668	Alotrópica
$L \leftrightarrow \gamma U + UAl_2$	6	4.7	66.7	1105	Eutética
$\gamma U \leftrightarrow \beta U + UAl_2$	1.4	0.54	66.7	758	Eutectoide
$\beta U \leftrightarrow \alpha U + UAl_2$	<0.2	<0.07	66.7	665	Eutectoide
$L \leftrightarrow UAl_2$	66.7	66.7	-	1620	Congruente
$L + UAl_2 \leftrightarrow UAl_3$	87	66.7	75	1350	Peritética
$L + UAl_3 \leftrightarrow (\beta) U_{0.9}Al_4$	97.9	75	80-82.8	731	Peritética
$(\beta) U_{0.9}Al_4 \leftrightarrow (\alpha) UAl_4$	-	80-82.2	-	646	Polimórfica
$L \leftrightarrow (\alpha) U_{0.9}Al_4 + (Al)$	98.3	80-82.2	99.993	641	Eutética
$L \leftrightarrow (Al)$	-	100	-	660.45	Fusión

Tabla 2.12: Transformaciones invariantes del diagrama de equilibrio U-Al.

Fase	Composición (% at Al)	Símbolo de Pearson	Parámetro de red (Å)		
			a	b	c
γ U (T>776°C)	0-4.7	cI2	3,524	-	-
β U (T>668°C)	0-0.54	tP30	10,759	-	5,656
α U (T = 25°C)	<0.07	oC4	2,8537	5,8695	4,9548
UAl ₂	66.7	cF24	7,76	-	-
UAl ₃	75	cP4	4,26	-	-
UAl ₄	80	oI20	4,41	6,27	13,71
(α) U _{0.9} Al ₄	81.6	oI20	4,397	6,251	13,714
(β) U _{0.9} Al ₄	81.6	oI20	4,397	6,251	13,714
Al (T = 25°C)	100	cF4	4,0496	-	-

Tabla 2.13: Estructura cristalina y parámetros de red de las fases presentes en el diagrama de equilibrio U-Al.

2.2.4 Sistema U-Si

En la figura 2.14 se presenta la versión actualmente aceptada del diagrama de equilibrio de fases para el sistema U-Si que coincide con la última revisión al diagrama de equilibrio publicada en [53]. La propuesta toma como base los datos presentados en [54] en el año 1971 para el ámbito de concentraciones de uranio entre 30 y 60% atómico y los datos presentados en [55] en el año 1951 para los intervalos de concentraciones entre 0 y 30% atómico y entre 60 y 100% atómico de uranio. En las tablas 2.15 y 2.16, se informan los datos correspondientes a las transformaciones invariantes que se observan en este sistema y las estructuras cristalinas estables respectivamente.

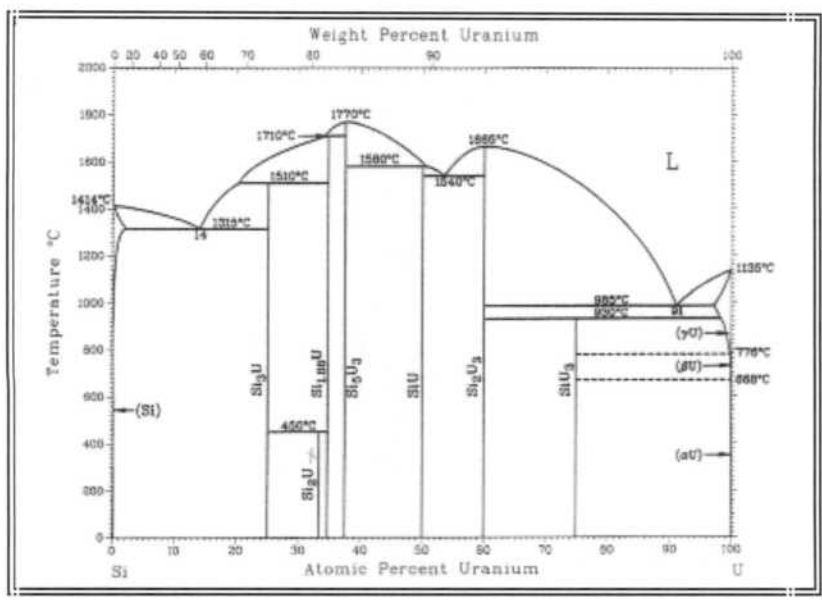


Fig. 2.14: Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario U-Si.

Reacción	Composición de las fases conjugadas (% at Si)			T (°C)	Tipo de reacción
$L \leftrightarrow (Si)$	100	-	-	1414	Fusión
$L \leftrightarrow Si + Si_3U$	-	100	75	1315	Eutéctica
$L + Si_{1,88}U \leftrightarrow Si_3U$	-	65,3	75	1510	Peritética
$Si_3U + Si_{1,88}U \leftrightarrow Si_2U$	75	65,3	66,7	450	Peritectoide
$L + Si_5U_3 \leftrightarrow Si_{1,88}U$	-	65,3	-	1710	Peritética
$L \leftrightarrow Si_5U_3$	-	62,5	-	1770	Congruente
$L + Si_5U_3 \leftrightarrow SiU$	-	50	-	1580	Peritética
$L \leftrightarrow SiU + Si_2U_3$	-	50	40	1540	Eutéctica
$L \leftrightarrow Si_2U_3$	-	40	-	1665	Congruente
$Si_2U_3 + \gamma U \leftrightarrow SiU_3$	40	-	25	930	Peritectoide
$L \leftrightarrow Si_2U_3 + \gamma U$	-	40	0	985	Eutéctica
$L \leftrightarrow U$	-	0	-	1135	Fusión
$\gamma U \leftrightarrow \beta U$	0	0	-	776	Alotrópica
$\beta U \leftrightarrow \alpha U$	0	0	-	668	Alotrópica

Tabla 2.15: Transformaciones invariantes del diagrama de equilibrio U-Si.

Fase	Composición (% at de Si)	Símbolo de Pearson	Parámetro de red (Å)		
			a	b	c
(Si)	100	cF8	5,4307	-	-
Si ₃ U	75	cP4	4,03	-	-
Si ₂ U	66,7	hP3	3,85	-	4,06
Si _{1,88} U	65,3	tI12	3,97	-	13,71
Si ₅ U ₃	62,5	hP3	3,8960	-	4,0170
SiU	50	oP8	5,65	7,65	3,90
Si ₂ U ₃	40	tP19	7,3151	-	3,8925
SiU ₃	25	cP4	6,017	-	8,679
γU	0	cI2	3,5240	-	-
βU	0	tP30	1,0759	-	1,0759
αU	0	oC4	2,8537	5,8695	4,9548

Tabla 2.16: Estructura cristalina de las fases presentes en el diagrama de equilibrio U-Si

2.3 Sistemas ternarios

2.3.1 Sistema U-Al-Si

Este sistema ternario ha sido ampliamente estudiado experimentalmente por Dwight y col. utilizando más de 260 aleaciones binarias y ternarias. Entre los resultados presentados en el año 1983 [56] se destacan la presentación de una propuesta para el corte isotérmico a 400 °C (figura 2.17) y el corte isotérmico a 900 °C basado en resultados experimentales (figura 2.18). Ambos cortes presentan información en todo el dominio de concentraciones posible.

Algunos de los compuestos intermedios binarios identificables en los sistemas U-Si y U-Al muestran alta capacidad de incorporar en solución al tercer elemento ajeno al sistema binario correspondiente. Inclusive en los compuestos UAl₂ y USi₂ que, si bien, poseen una concentración de U equivalente, su estructura cristalina es diferente tal como se observa en las tablas 2.13 y 2.16 respectivamente.

experimental realizado en el trabajo [56] en donde se relaciona el valor del parámetro de red correspondiente a la fase $U(Al,Si)_3$ con el porcentaje atómico de silicio en el compuesto

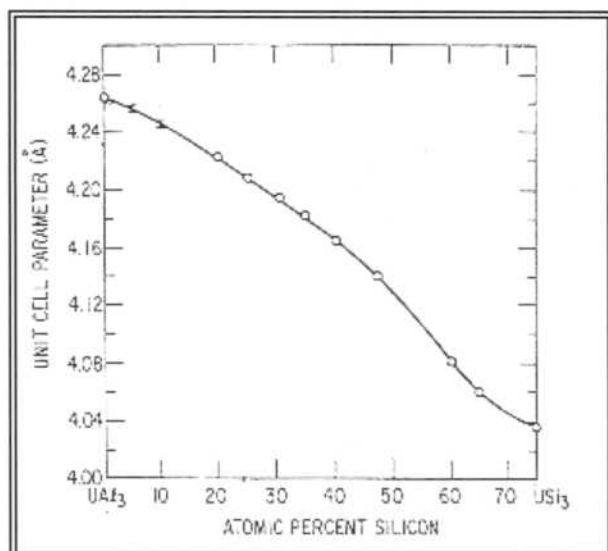


Fig. 2.19. Parámetro de red vs. Porcentaje atómico de silicio en la fase $U(Al, Si)_3$.

Un compuesto intermetálico con la fórmula U_2AlSi_2 o, posiblemente, $U_2Al_2Si_3$ fue identificado en el trabajo [56] pero su estructura cristalina no pudo ser indexada. Posteriormente, en el trabajo [57] indexaron la fase ternaria $U_3Al_2Si_3$ de estructura cristalina tetragonal intercentrada, *I*32.

2.3.2 Sistema Al-Mo-U

En [58] en 1971 se presentaron dos cortes isotérmicos parciales del diagrama de equilibrio de fases ternario para las temperaturas 500 °C y 1050 °C basados en resultados experimentales. Los mismos se exponen en las Figuras 2.20 y 2.21 respectivamente.

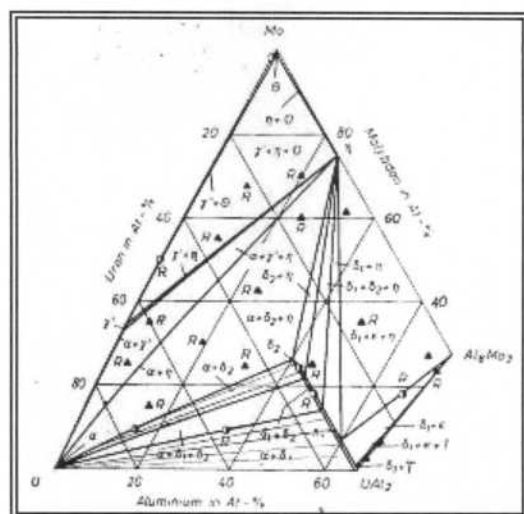


Fig. 2.20. Corte isotérmico a 500 °C del diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario Al-Mo-U.

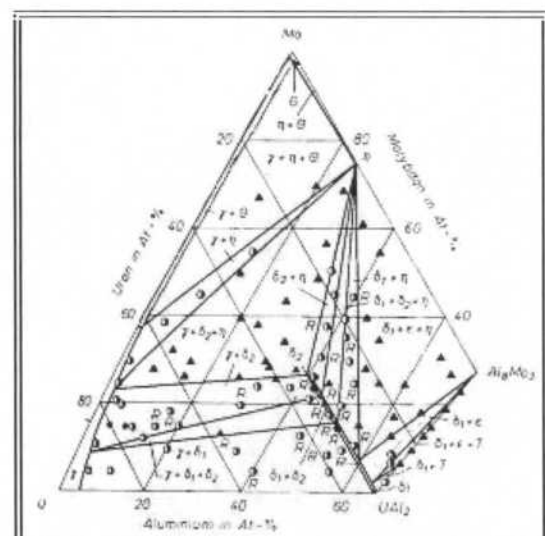


Fig. 2.21. Corte isotérmico a 1050 °C del diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario Al-Mo-U.

Capítulo 3: Desarrollo Experimental

3.1 Materiales utilizados

Durante el desarrollo del presente trabajo se fabricó la aleación U-9% en peso Mo (U-9Mo) y seis aleaciones binarias Al-Si cuyas concentraciones en peso son: Al-0.6%Si; Al-2%Si; Al-4%Si; Al-5.2%Si; Al-6%Si y Al-7.1%Si. Los valores 0.6; 5.2 y 7.1 coinciden con la concentración nominal de Si en las aleaciones comerciales Al 6061, Al 4043 y Al A356 respectivamente y se seleccionaron para realizar una comparación directa con los resultados presentados en [6, 12, 13, 36] relacionados con distintas experiencias de interdifusión entre U(Mo) y las aleaciones comerciales. Los valores 2, 4 y 6 han sido inspirados en las concentraciones utilizadas como matriz en distintos ensayos de irradiación a nivel mundial.

Se utilizaron como aleantes: U “empobrecido” que contiene 0,2 %at. de ^{235}U (impurezas principales: 27 ppmFe, 60 ppmMg, 24 ppmSi y <10 ppmAl); y Mo 99,97% (<20 ppmO₂, <10 ppmN₂, <10 ppmC, <100 ppmW, 8 ppmSi y 2 ppmNi).

Los aleantes se decaparon y desengrasaron antes de la fundición según se describe a continuación.

Decapado de U: ácido nítrico/ácido acético (50/50) diluido en agua. Se comienza el proceso diluyendo la solución al 50% para que actúe suavemente en la etapa inicial y luego se va concentrando lentamente. Al finalizar se neutraliza el ataque con agua y se seca con acetona.

Decapado de Mo: ácido clorhídrico/ácido nítrico/ácido fluorhídrico (30/15/30) en vol. Este reactivo es bastante violento, sólo unos pocos segundos bastan para decapar. Se neutraliza el ataque con agua y se seca con acetona.

Decapado de Al: NaOH al 1% en agua durante 1 minuto. Se neutraliza en agua y se seca en éter.

Decapado del Si: HF/H₂O en relación 1/4 durante un minuto. Se neutraliza en agua y se seca en éter.

Para la realización de los pares de difusión de este trabajo se utilizaron además una aleación U-7% en peso Mo (U-7Mo) ya existente en nuestro

laboratorio fabricada con los mismos elementos y procedimiento de decapado previamente mencionados y la aleación comercial Al A356.

El Al A356 fue provisto por ALUAR, siendo su composición la detallada en la tabla 3.1.

	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>
<i>Al A356</i>	0.38	7.1	0.12	0.10	0.002	0.001	0.001

Tabla 3.1 Composición de la aleación comercial Al A356 en % en peso. Datos proporcionados por el proveedor.

Para la fabricación de la base de los encapsulados que forman parte del nuevo dispositivo para realizar los pares de difusión se partió de flejes de la aleación comercial Al 6061-T6 de 100 mm de ancho por 8 mm de espesor provistos por el personal de la Planta ECRI. Las tapas se obtuvieron de una chapa de Al 6061-T6 obtenido comercialmente de 1,2 mm de espesor.

3.2 Preparación de la aleación U(Mo)

3.2.1 Fabricación

Para la fabricación de la aleación U-9Mo se utilizó un horno de arco con electrodo no consumible de tungsteno y un crisol de cobre de base plana refrigerado. Se trabajó bajo atmósfera de argón de alta pureza. Se tomó la precaución de iniciar el proceso de fusión provocando el arco sobre el elemento de mayor punto de fusión (Mo). El botón (75g) se refundió 4 veces. No se observaron pérdidas significativas de material durante el proceso de fundición. Al finalizar el proceso se obtiene un botón de base circular.

Una vez finalizada la cuarta fusión se reemplaza el crisol de cobre de base plana por el crisol que se muestra en la figura 3.2. Se refunde la aleación y se realiza una colada sobre el nuevo crisol obteniendo un prisma de base rectangular lo que permite minimizar las pérdidas posteriores de material por corte.

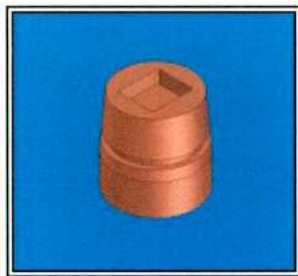


Fig. 3.2 Crisol de cobre utilizado para colada de la aleación U-9Mo.

Las dimensiones finales del prisma de base rectangular de U-9Mo son, aproximadamente, $[(22 \times 25) \times 8] \text{ mm}^3 = 4,4 \text{ cm}^3$

3.2.2. Homogeneización en composición

Al prisma rectangular de la aleación U-9Mo se lo cortó con una sierra de diamante Struers Secotom-10. Las dimensiones de las muestras cortadas tipo “fetas” eran: $[(22 \times A) \times 8] \text{ mm}^3$ con A entre 2 y 3 mm.

Luego, cada muestra recibió un tratamiento isotérmico a 1000°C durante 2 h para anular la segregación intragranular de Mo en fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$. Las muestras fueron encapsuladas previamente al tratamiento isotérmico de homogeneizado en tubos de cuarzo bajo atmósfera de argón de alta pureza. Al finalizar, para lograr el enfriamiento rápido de los especímenes, se realizó un templado en agua sin rotura de los encapsulados. Para realizar los tratamientos térmicos de homogeneización, se usó un horno con resistencia de Kanthal marca Chevenard-Joumier y un controlador de temperatura con control P.I.D marca Honeywell modelo UDC-2000.

3.2.3. Seguimiento de desestabilización de la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$.

La temperatura de interés para el tratamiento isotérmico de interdifusión ha sido fijada en 550°C . La duración de este tratamiento surge de una solución de compromiso entre dos objetivos: en primer lugar, que el mismo sea lo suficientemente prolongado como para obtener una ZI lo más extensa posible para facilitar la caracterización y, en segundo lugar, evitar la descomposición de la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$. En base a experiencias previas realizadas en nuestro laboratorio sobre pares de difusión se fijó que una duración de 3 h para dicho tratamiento resultaría suficiente para desarrollar una ZI estudiable. Resta entonces analizar

si el componente U(Mo) logra retener la fase γ U(Mo) durante la experiencia. Con este objetivo se realizó el seguimiento de desestabilización de la fase γ U(Mo). Para realizarlo, se tomaron tres de las fetas ya homogeneizadas de la aleación U(Mo), se encapsularon en tubo de cuarzo bajo atmósfera inerte (ver sección 3.2.2) y se realizaron los siguientes tratamientos térmicos:

Muestra SD1: 3 h a 550°C y templado sin rotura (en adelante templado).

Muestra SD2: 24 h a 1000 °C (templado) + 3 h a 550°C (templado).

Muestra SD3: 120 h a 1000 °C (templado) + 3 h a 550°C (templado).

Los tratamientos a 1000°C tienen como objetivo el crecimiento del tamaño de grano γ U(Mo) y toda otra evolución microestructural que permita reducir la cantidad de sitios de nucleación de los productos de la descomposición de la fase γ U(Mo) que ocurre a 550 °C.

3.3 Preparación de las aleaciones binarias Al-Si

3.3.1. Fabricación

Para la fundición de las aleaciones binarias Al-Si se utilizó el horno de arco descrito en la sección 3.2.1. Se tomó la precaución de iniciar el proceso de fusión provocando el arco sobre el elemento de mayor punto de fusión (Si). Cada botón (20 g) se refundió 4 veces. Al finalizar el proceso se obtiene un botón de base circular.

En la tabla 3.3 se resumen los detalles de las aleaciones binarias Al-Si fabricadas durante el desarrollo de esta tesis.

Aleación	Nombre	% peso		peso aleantes (g)		fundición (g)	
		Al	Si	Al	Si	Botón	Pérdida
Al- 0.6 Si	Al-0.6Si	99,4	0,6	19,883	0,119	20	0,002
Al- 2 Si	Al-2Si	98	2	19,797	0,404	20,199	0,002
Al- 4 Si	Al-4Si	96	4	19,392	0,808	20,197	0,003
Al- 5.2 Si	Al-5.2Si	94,8	5,2	18,979	1,041	20,002	0,018
Al- 6 Si	Al-6Si	94	6	18,801	1,2	20	0,001
Al- 7.1 Si	Al-7.1Si	92,9	7,1	18,693	1,429	20,111	0,011

Tabla 3.3. Aleaciones binarias Al-Si fabricadas en horno de arco.

Puede observarse en esta tabla que las pérdidas de material durante el proceso de fundición no resultaron significativas. Se puede asegurar entonces

que la composición nominal de cada aleación es equivalente a la composición real.

En la figura 3.4 se presenta una macrografía con los seis botones fabricados.



Fig 3.4 Botones de la aleación Al-Si luego de la fundición.

3.3.2. *Proceso termomecánico para homogeneizar la distribución de precipitados de Si.*

Es bien sabido que la estructura de fundición de aleaciones binarias Al-Si con bajas concentraciones de Si resulta fuertemente inhomogénea en cuanto a la distribución espacial de los precipitados de Si [59]. Entonces, para romper la estructura de fundición y lograr una distribución homogénea de precipitados cada aleación es sometida a un proceso termomecánico que permita recrystalizar el material. En consecuencia, los botones obtenidos recibieron un proceso termomecánico que consistió en las siguientes etapas:

- Decapado del botón con el procedimiento descrito en la sección 3.1 para el Al (30 segundos).
- Laminación en frío: reducción de la altura entre 10 y 25% (LF).
- Decapado con el procedimiento descrito en la sección 3.1 para el Al (30 segundos).
- Tratamiento térmico de recuperación y/o recrystalización (1 hora a 480 °C, templado en agua).

- Laminación en caliente: reducción a altura de muestra final en cinco pasadas:
 - 15 minutos a $T = 480^{\circ}\text{C}$
 - laminación buscando altura de 7,2 mm (LC1).
 - 15 minutos a $T = 480^{\circ}\text{C}$
 - laminación buscando altura de 6,7 mm (LC2).
 - 15 minutos a $T = 480^{\circ}\text{C}$
 - laminación buscando altura de 5,7 mm (LC3).
 - 15 minutos a $T = 480^{\circ}\text{C}$
 - laminación buscando altura de 4,8 mm (LC4).
 - 15 minutos a $T = 480^{\circ}\text{C}$
 - laminación buscando altura de 3,9 mm (LC5).
- Tratamiento térmico final (4 horas a 550°C , templado en agua).

El proceso termomecánico fue realizado en el Laboratorio Ensayo de Materiales - División Fractura del departamento Caracterización y Fractomecánica. Las etapas de laminación se realizaron en una laminadora Stanat modelo TA-315-Size 5x8 y los tratamientos térmicos se realizaron en un horno de resistencia construido en el propio laboratorio con una cámara de $(16 \times 16 \times 40) \text{ cm}^3$.

La altura resultante de cada muestra (en mm) al finalizar el proceso de laminación en frío y caliente se informa en la tabla 3.5. Dado que el proceso se inicia con las muestras en forma de botón se incluye entre los datos iniciales la altura máxima de partida (denominada $h_{\text{inic}} \text{ centro}$) y la mínima que se ubica en los bordes de cada botón original (denominada $h_{\text{inic}} \text{ borde}$).

Una vez finalizado el proceso termomecánico descrito, los botones se transformaron en láminas de espesor uniforme con extremos laterales redondeados como se puede observar en las figuras 3.6. a.

Etapa del proceso	Aleación					
	Al-0.6Si	Al-2Si	Al-4Si	Al-5.2Si	Al-6Si	Al-7.1Si
$h_{\text{inic}} \text{ centro}$	9,8	8,5	8,3	7,5	8,1	8,0
$h_{\text{inic}} \text{ borde}$	9,6	7,9	8,1	7,4	8,0	8,0
LF	7,3	6,9	6,9	6,8	7,1	7,2
LC1	7,2	6,9	6,9	6,8	7,1	7,2
LC2	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
LC3	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
LC4	4,8	4,9	4,8	4,9	4,8	4,8
LC5	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8

Tabla3.5. Espesor medido en cada aleación Al-Si (en mm) al finalizar cada paso del proceso de laminación en frío y caliente.

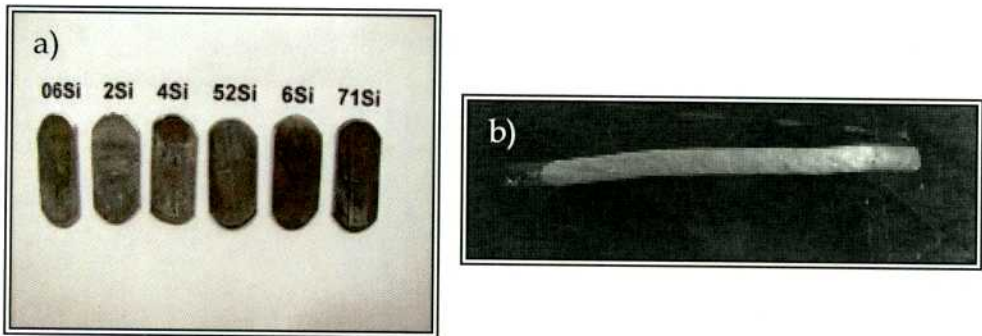


Fig 3.6 a) Aleaciones Al-Si Al finalizar el proceso termomecánico con extremos laterales redondeados, b) Aleación Al-2Si luego de la relaminación.

La aleación Al-2Si quedó pegada al rodillo en el paso LC5 con lo que quedó levemente deformada en el centro debido al esfuerzo al despegarla. Se decidió relaminarla sin modificar la distancia de los rodillos para enderezarla. La figura 3.6. b muestra lo descripto

El tratamiento térmico final se realiza a la misma temperatura (550 °C) que se realizarán posteriormente las experiencias de difusión. El objetivo es que las aleaciones Al-Si evolucionen hacia el equilibrio en cuanto al proceso de recristalización y/o crecimiento antes de que formen parte de los pares de difusión.

Una vez finalizado el proceso termomecánico y obtenidas las láminas de altura uniforme correspondientes a cada aleación, se cortaron muestras de sección aproximada (22 x 8) mm² utilizando la cortadora informada en el sección 3.2.2 y siguiendo el mismo criterio que el corte del botón U-9Mo.

3.4 Fabricación de pares de difusión con prensa de acero inoxidable

3.4.1 Preparación superficial de los componentes del par

Una vez realizado el tratamiento de homogenización más conveniente para las muestras de U-9Mo según lo descrito en 3.2.2 y 3.2.3 y el tratamiento termomecánico a las muestras de Al-Si (según 3.3.2) se realizó la preparación superficial de los componentes del par mediante un pulido mecánico. Este pulido tuvo como objetivo la obtención de caras lo más planas posibles para garantizar un buen contacto entre los materiales.

Se utilizó una herramienta de seccionamiento directo circular, el cual consiste en un cabezal que contiene un portamuestra de base roscada solidario a una rotula espacial, figura 3.7. Sobre el disco circular que se observa en la figura se van montando los distintos papeles esmeriles según la etapa de desbastado.



Fig 3.7 Foto de la pulidora circular utilizada en la preparación superficial de las muestras.

Esta herramienta ha sido utilizada siempre que se pretendió realizar las distintas etapas de desbaste sobre la superficie de una muestra garantizando el paralelismo entre la cara a preparar y la cara posterior de la muestra.

El desbaste de los componentes del par se realizó con papeles esmeriles de granulometría decreciente (220, 320, 400, 600 y 1500). La preparación de las superficies finaliza con un pulido mecánico con paños de nylon con pasta de diamante de 6 μm , 3 μm y 1 μm montados en una pulidora circular convencional. Luego del pulido se procedió a una limpieza con alcohol etílico para desengrasar los materiales. Para las aleaciones de Al la preparación

superficial finaliza con la despasivación con hidróxido de sodio al 1% en agua destilada seguido de una nueva limpieza con alcohol. Este último paso debe hacerse inmediatamente antes del montaje en prensa.

3.4.2 Experiencia de difusión

Para realizar los pares de difusión en la prensa de acero inoxidable se utilizaron la aleación U-9Mo y las aleaciones binarias Al-4Si y Al-7.1Si, ya que, como se mencionó en la sección 3.1, coinciden con la concentración nominal de Si en los trabajos [6, 12, 13, 36] y se seleccionaron para realizar una comparación directa con sus resultados. Las muestras fueron colocadas de modo de lograr una multicupla Al-4Si/ U-9Mo/ Al-7.1Si. En la figura 3.8 se presenta un esquema del dispositivo experimental que incluye la prensa de acero inoxidable con los 3 componentes.

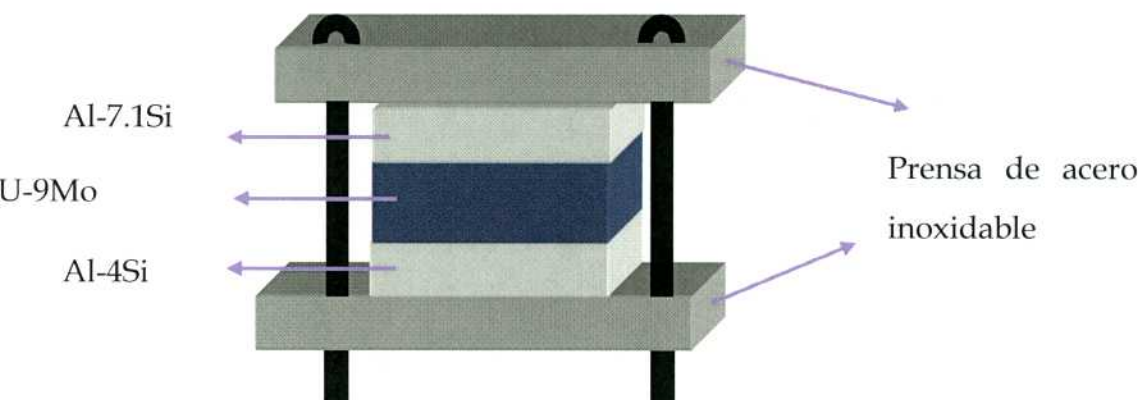


Fig 3.8 Esquema del dispositivo experimental con prensa de acero inoxidable.

Una vez montado el dispositivo se introdujo en un tubo de cuarzo, se evacuó la atmósfera interior hasta una presión de $\sim 1 \times 10^{-6}$ mbar, se introdujo argón a una presión tal que a 550 °C la presión interior del tubo resultara semejante a la atmosférica y se selló el tubo. De este modo se garantiza una atmósfera inerte durante la experiencia de interdifusión.

Para el tratamiento térmico se utilizó un horno tubular eléctrico con control P.I.D. previa estabilización a 550 °C. Una vez finalizado el tiempo programado para el tratamiento térmico, se realizó un templado en agua sin rotura del tubo.

3.5 Desarrollo de encapsulado de componentes para la fabricación de pares de difusión.

Este nuevo dispositivo consiste en una base de Al 6061 con una cavidad interna de área (10 x 22) mm y profundidad 5mm. En esta cavidad se apilan los componentes del par de difusión que se desean estudiar y se cubre con una tapa de Al 6061, ver Figura 3.9. El conjunto luego se suelda perimetralmente. El área de la cavidad se calculó de forma tal de poder cortar cada par de difusión para estudiar la ZI tanto en una sección perpendicular como paralela al frente de difusión.

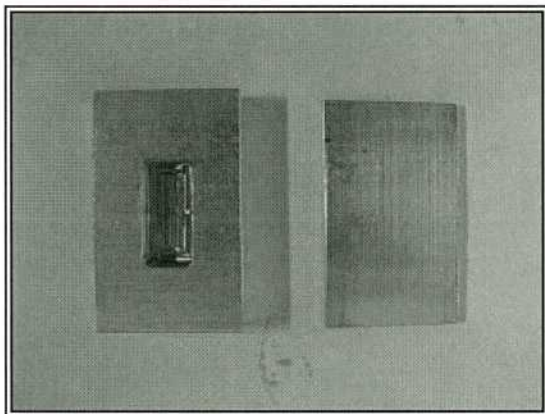


Fig 3.9 Base y tapa del nuevo dispositivo

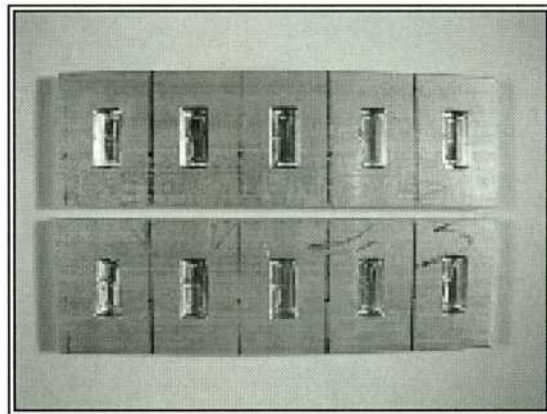


Fig 3.10 Maquinado de cavidad en el fleje

Para la fabricación de la base se partió de flejes de la aleación comercial Al 6061-T6 de 100 mm de ancho por 8 mm (ver sección 3.1). Sobre los flejes se maquinaron las cavidades utilizando un centro de mecanizado Hyundai-Kia, Hi-Center V50D, con control numérico FANUC Oi-MB, ver figura 3.10. Finalmente, la chapa que se utilizó para las tapas y el fleje utilizado para las bases fueron debidamente cortados de modo que las dimensiones finales resultaron:

Base: (49,25x30x8) mm³

Cavidad en la base: (22x10x5) mm³

Tapa: (49,25x30x1,2) mm³

3.5.1 Preparación superficial de los componentes del par

En este nuevo dispositivo, resulta clave que las superficies de cada uno de los dos componentes del par sean plano-paralelas entre sí y con las del otro

componente. Para lograr esta condición, las muestras fueron llevadas a medida utilizando la máquina de seccionamiento directo circular descrita en la sección 3.4.1 la cual, mediante un portamuestra solidario a una rótula espacial, permite retirar la muestra para medir su espesor y continuar desbastando sin perder el paralelismo. Las superficies que se encuentran en contacto dentro del par de difusión fueron desbastadas con papeles esmeril de granulometría decreciente hasta 1500 y pulidas en paño con pasta de diamante hasta $1\mu\text{m}$ según se describió en la sección 3.4.1.

3.5.2 Fabricación de los encapsulados

Para garantizar el contacto íntimo de los componentes durante la experiencia de interdifusión existen una serie de variables que requieren ser ajustadas. Se pretende definir un proceso que puede incluir hasta 6 etapas para la fabricación de los encapsulados. En consecuencia, se realizaron una serie de ensayos para determinar los parámetros de proceso. En cada ensayo se definen qué etapas participan y las condiciones experimentales de cada etapa.

Las etapas que puede incluir cada ensayo son:

- A. Confección de tapa – base:** descrito en la sección 3.5
- B. Tratamiento térmico para disminuir la dureza del Al 6061:** Realizar a la base y la tapa un tratamiento térmico de 1 h a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ enfriando lento en horno para disminuir la dureza.
- C. Ajuste en altura de los componentes del par y preparación superficial del conjunto:** Se decide la incorporación de los componentes en la cavidad de la base, se elige la altura total de los mismos en relación con la profundidad de la cavidad en la base, se preparan superficialmente, según se describe en la sección 3.5.1, y se decapan la base y la tapa de la siguiente forma:
 - a. Se sumergen durante 7 minutos en una solución de 2.5 kg de NaOH en 25 l de agua desmineralizada a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 - b. Se enjuaga con agua corriente, luego agua desmineralizada y finaliza con agua caliente durante 20 s.
 - c. Se sumergen durante 2 minutos en una solución de NO_3H en agua desmineralizada al 65%

d. Se repite el enjuague del punto b.

D. Prensado en frío previo a la soldadura: Se alojan debidamente los componentes del par en la base, se coloca la tapa, se monta el conjunto en la prensa y se aplica una carga de 20 Tn en 4 pasos incrementales de 5 Tn cada uno utilizando una prensa hidráulica de pistón descendente marca Adabor.

E. Soldadura TIG: Los parámetros de soldadura fueron los siguientes:

- a. Fondo de escala de corriente: 300 A
- b. Porcentaje que funcionó: 45%
- c. Gas de soldadura de Ar. Atmósfera no controlada de Ar

F. Prensado en frío posterior a la soldadura: se monta el encapsulado previamente soldado en la prensa descrita en el punto D y se aplica una carga de 20 Tn en 4 pasos incrementales de 5 Tn cada uno.

Se realizaron 4 ensayos durante el desarrollo de esta tesis, en la tabla 3.11 se resume la información relacionada con las etapas involucradas en cada ensayo.

Etapas de proceso	Ensayos			
	1	2	3	4
A	Si	Si	Si	Si
B	No	No	Si	Si
C	Sumatoria de altura de componentes mayor a la altura de la cavidad	Enrasar la altura de los componentes con la cavidad de la base	Cavidad de la base vacia	Enrasar la altura de los componentes con la cavidad de la base
D	No	No	Si	Si
E	Si	Si	Si	Si
F	No	Si	Si	Si

Tabla 3.11 Etapas del proceso de fabricación de encapsulados

Ensayo 1: El objetivo de este ensayo fue lograr un buen contacto entre los componentes del par sin necesidad de modificar la dureza del Al 6061 de la base y la tapa y sin prensados en frío pre y post soldadura. Es decir, este ensayo se realizó sin incluir las etapas B, D y F. En consecuencia, resulta necesario que

la sumatoria de alturas de los componentes del par supere levemente la profundidad de la cavidad para poder ejercer una leve presión durante la soldadura y asegurar buen contacto entre los componentes del par. Se fabricaron tres encapsulados utilizando como componentes de cada par U-7Mo y la aleación comercial Al A356. La sumatoria de alturas del U-7Mo y Al A356 fue calculada de modo que supere en 0,1 mm los 5 mm correspondientes a la profundidad de la cavidad de la base del encapsulado.

Ensayo 2: El objetivo de este ensayo fue evaluar la obtención de un buen contacto entre componentes realizando un prensado en frío al finalizar la soldadura tapa-base. Es decir, en este ensayo se incluye la etapa F respecto del ensayo 1. En consecuencia, la sumatoria de altura de los componentes debía coincidir con la altura de la cavidad de la base del encapsulado. Se fabricaron cinco encapsulados, los componentes utilizados en cada encapsulado fueron: U-7Mo/Al A356; U-9Mo/Al-0.6Si; U-9Mo/Al-4Si; U-9Mo/Al-5.2Si y U-9Mo/Al-6Si.

Ensayo 3: El objetivo fue minimizar cualquier imperfección remanente en la confección de la tapa y la base del encapsulado (etapa A) generado durante su fabricación (corte, maquinado, etc). Esto permitiría mejorar el contacto tapa-base y garantizar un mejor agarre durante la soldadura. En consecuencia, se incluyen en este ensayo, respecto de los anteriores, las etapas B y D. Con la etapa B se pretendió ablandar la base y la tapa para aumentar la posibilidad de deformación plástica durante el prensado previo a la soldadura. Con la etapa D se busca mejorar el contacto entre ellas al momento de la soldadura. Se fabricaron dos encapsulados, las cavidades se dejaron vacías. Para evaluar las mejoras introducidas en este ensayo se realizaron barridos de dureza escala Vickers 10 kg según norma ASTM E 384-10 ISO 6507-1 y se midió la altura del encapsulado en cada etapa para cuantificar su disminución al final del ensayo.

Ensayo 4: El objetivo de este ensayo es evaluar la eficiencia de la modificación de todas las variables realizadas en los tres ensayos anteriores. La sumatoria de altura de los componentes debía coincidir con la altura de la

cavidad de la base del encapsulado. Se fabricaron dos encapsulados, los componentes utilizados en cada encapsulado fueron: U-9Mo/Al-2Si; y U-9Mo/Al-7.1Si.

3.5.3 Experiencia de difusión

Todos aquellos encapsulados que se confeccionaron en los ensayos 1, 2 y 4 fueron tratados térmicamente a 550 °C y templados en agua. Aquellos encapsulados que utilizan como componentes U-7Mo y Al A356 fueron tratados durante 1,5 h. Los encapsulados que contienen U-9Mo y las aleaciones binarias Al-Si fueron tratados durante 3 h. En este último caso, la duración del tratamiento térmico surge como consecuencia del seguimiento de desestabilización descrito en la sección 3.2.3. Todos los tratamientos térmicos se hicieron en el horno descrito en la sección 3.2.2.

La identificación de cada uno de los encapsulados fabricados en el presente desarrollo, así como sus características principales han sido resumidos en la tabla. 3.12.

Ensayo	Nombre del encapsulado	Componentes en la cavidad de la base	Duración del tratamiento térmico a 550°C
1	E1-M1	U-7Mo/ Al A356	1,5 h
	E1-M2	U-7Mo/ Al A356	1,5 h
	E1-M3	U-7Mo/ Al A356	1,5 h
2	E2-M1	U-7Mo/ Al A356	1,5 h
	E2-M2	U-9Mo/ Al-0.6Si	3 h
	E2-M3	U-9Mo/ Al-4Si	3 h
	E2-M4	U-9Mo/ Al-5.2Si	3 h
	E2-M5	U-9Mo/ Al-6Si	3 h
3	E3-M1	vacío	-
	E3-M2	vacío	-
4	E4-M1	U-9Mo/ Al-2Si	3 h
	E4-M2	U-9Mo/ Al-7.1Si	3 h

Tabla 3.12 Fabricación de encapsulados. Características generales de cada muestra

3.6 Caracterización microestructural

3.6.1 Corte de las muestras

La muestra confeccionada utilizando prensa de acero inoxidable fue cuidadosamente extraída de la prensa e incluida en resina polimérica. Luego fue cortada con sierra de diamante lenta, como indica el esquema de la figura 3.13 a. Una porción de muestra de área (15x10) mm² se utilizó para analizar una superficie paralela al frente de difusión mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX) y otra porción más pequeña para analizar la superficie perpendicular al frente de difusión mediante microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB), microanálisis cuantitativo dispersivo en energía (EDS) y en longitud de onda (WDS).

Los encapsulados se cortaron aplicando el mismo criterio de seccionamiento de muestra según la técnica de caracterización descrita en el párrafo anterior como se muestra en la figura 3.13 b.

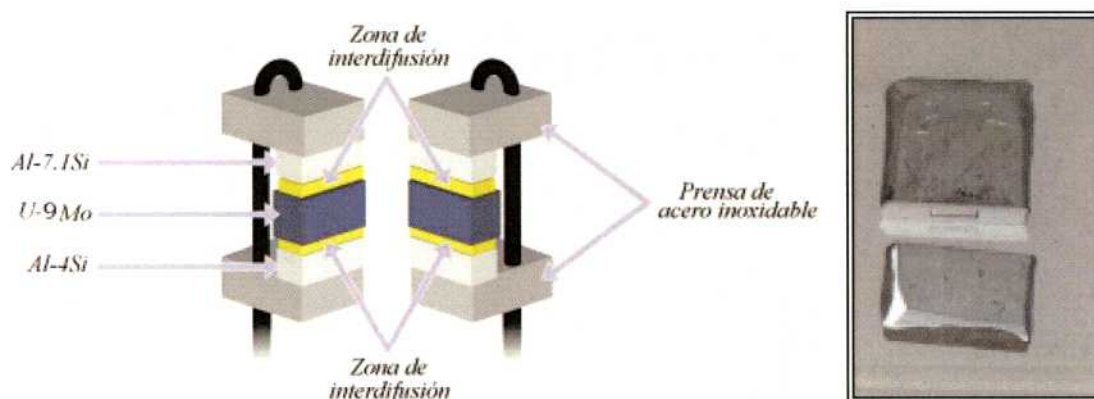


Fig 3.13: Corte de muestras para estudio de superficies. a) esquema del corte del par de difusión realizado con prensa de acero inoxidable. b) Imagen de un corte de encapsulado.

Dado que ambas secciones de la muestra resultan de un tamaño mayor que los portamuestras de los distintos equipos utilizados las mismas fueron sujetas a varias etapas de inclusión en resina polimérica con el objetivo que el corte afectara lo menos posible las ZI.

3.6.2 Preparación de las superficies para su análisis

3.6.2.1 Superficie perpendicular al frente de difusión

Las superficies se sometieron a un desbaste con papeles esmeril de granulometría decreciente (220, 320, 400, 600 y 1500) y a un pulido mecánico en paños con pasta de diamante de $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$.

3.6.2.2 Superficie paralela al frente de difusión

La etapa de desbaste se realizó utilizando la herramienta de seccionamiento directo circular, mencionada en la sección 3.4.1. En la figura 3.14 se presenta un esquema del montaje del par extraído de la prensa sobre el portamuestra de base roscada.

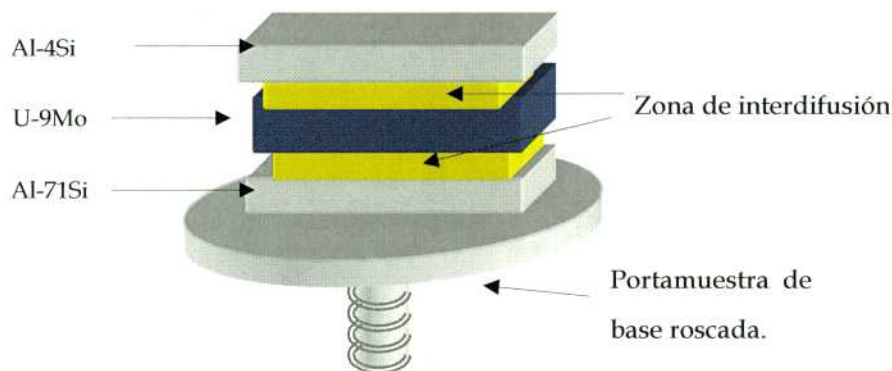


Fig 3.14: Montaje del par extraído de la prensa sobre el portamuestra de la herramienta de seccionamiento directo.

El análisis de las superficies paralelas al frente de difusión implica desbastar el par a partir de la eliminación casi por completo de uno de los componentes del mismo, en este caso, la aleación binaria Al-4Si utilizando papeles esmeriles de alta granulometría. Al observar que se hace contacto con la ZI se comienza con el desbaste con papeles esmeril de granulometría decreciente (220, 320, 400, 600 y 1500) hasta dejar expuesta la mayor área posible de la ZI U-9Mo/ Al-4Si. El pulido final se realiza con paños con pasta de $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$ en la forma habitual con la pulidora de disco giratorio teniendo especial cuidado del paralelismo. Durante la etapa de pulido la muestra continúa pegada al portamuestra de base roscada aunque se le adiciona un suplemento metálico para facilitar su manipulación.

Una vez terminada la preparación superficial la muestra (pegada en el portamuestra y con el suplemento incluido) se traslada al difractómetro para realizar las experiencias de DRX relacionadas con el estudio de la ZI U-9Mo/Al-4Si. Al finalizar, la muestra se despega del portamuestra, y se vuelve a pegar nuevamente invirtiéndola 180° para poder reiniciar el proceso descrito y analizar la ZI U-9Mo/Al-7.1Si. Se desbasta y se pule hasta dejar expuesta la mayor área posible de la ZI U-9Mo/Al-7.1Si y se analiza por DRX.

3.6.3 Técnicas de caracterización utilizadas

3.6.3.1 Microscopía

La observación de las muestras por microscopía óptica se realizó en un equipo marca Olympus modelo BX60M con un aumento máximo de 750x perteneciente a la división Metalografía y Ensayos Termomecánicos del Departamento Caracterización y Fractomecánica.

En la caracterización de las muestras por microscopía electrónica de barrido se utilizaron dos equipos diferentes.

El primero de ellos es un equipo SEM QUANTA 200- de FEI COMPANY perteneciente a la división Microscopía Electrónica y Difracción del Departamento Caracterización y Fractomecánica. 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 con EDAX incorporado perteneciente al departamento Química de Reactores.

3.6.3.2 Difracción Rayos- x

Los estudios se llevaron a cabo en un difractómetro automático marca Phillips, modelo PW3710 perteneciente a la división Difracción de Rayos X del Departamento Caracterización y Fractomecánica.

Se utilizó radiación CoK α con filtro de Niquel. Los barridos se realizaron entre 15° y 95° en 2 θ , con paso de 0.02° y un tiempo por paso de 3:30 segundos; y en casos en que fue necesario, se realizó un barrido entre 27° a 72° en 2 θ , con paso de 0.02° y un tiempo por paso de 6 segundos.

La identificación de fases se realizó mediante el empleo del programa Powder Cell [60]. Este programa permite comparar el espectro experimental con espectros teóricos individuales de distintas fases pudiendo así estimar posibles variaciones de los parámetros de red, errores en el posicionamiento de la muestra, etc.

3.6.3.3 Microanálisis cuantitativo

Los microanálisis cuantitativos se llevaron a cabo con una microsonda electrónica Cameca SX 50 perteneciente a la división Transformaciones de fases del Departamento Transformaciones y Propiedades. El equipo posee espectrómetros dispersivos 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 de U, Mo, Al y Si.

Capítulo 4: Resultados

4.1 Aleación U-9Mo

4.1.1 Fabricación y homogeneización en composición

Una vez fabricada la aleación según se describe en la sección 3.2.1, cortada en fetas y homogeneizada cada feta en composición (sección 3.2.2) se pudieron observar inhomogeneidades en varias de las fetas obtenidas. Estas inhomogeneidades se encontraban en la zona superior del botón, correspondiente a la zona de última solidificación, y presentaron una mayor resistencia al corte.

Sobre las fetas que presentaban inhomogeneidades se realizó una preparación superficial con el fin de caracterizarlas. Mediante mediciones cualitativas de concentración se pudo determinar que esas regiones corresponden a restos del Mo utilizado como aleante que no se fundieron adecuadamente. En la figura 4.1 se presenta a modo de ejemplo una imagen MEB en la que se observa lo descrito y se incluyen espectros EDS que evidencian un importante crecimiento en los picos del Mo cuando se realizan mediciones en la región sin fundir. Se realizaron además una serie de mediciones de concentración en el resto de cada feta que permitieron corroborar que la concentración global era homogénea en dicha región. A través de una *titulación potenciométrica utilizando el método de Davies y Gray modificado para U* y *gravimetría con α -benzoinoxima para Mo*, se determinó que la concentración global de la región homogénea de la aleación es U-8.23 % en peso de Mo. En adelante se nombrará a la aleación fabricada especialmente para el desarrollo de esta tesis como **U-8.23Mo**.

Las regiones del botón que no corresponden a Mo puro se encuentran en fase γ U(Mo) metaestable y presentan una importante dispersión en el tamaño de grano.

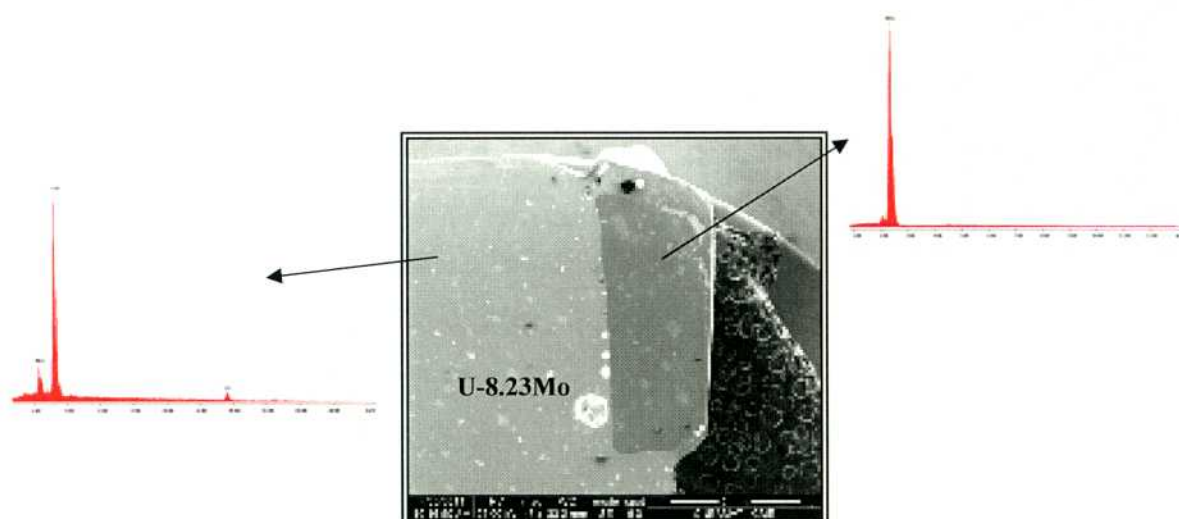


Fig 4.1: Inhomogeneidades en las fetas de la aleación U(Mo) surgidas durante su fabricación. Imagen MEB y espectros EDS. Se observan restos de Mo sin fundir y una región homogénea de concentración U-8.23% en peso de Mo.

4.1.2 Seguimiento de desestabilización de la fase γ U(Mo).

Como se mencionó en la sección 3.2.3, el objetivo de este seguimiento es evitar, dentro de lo posible, la descomposición de la fase γ U(Mo) durante el tratamiento térmico de interdifusión de 3 h a 550 °C.

Recordando (según se describe en 3.2.3), cada muestra recibió en esta etapa del estudio el siguiente proceso térmico:

Muestra SD1: 3 h a 550°C y templado sin rotura (en adelante templado).

Muestra SD2: 24 h a 1000 °C (templado) + 3 h a 550°C (templado).

Muestra SD3: 120 h a 1000 °C (templado) + 3 h a 550°C (templado).

Los resultados correspondientes a cada muestra son:

Muestra SD1: se observó un importante porcentaje de descomposición en toda la muestra con una distribución espacial no uniforme, Figura 4.2. Se pudo asociar claramente un mayor grado de descomposición a las zonas perimetrales de la muestra donde el tamaño de grano de la fase γ U(Mo) retenida es más pequeño. De esta experiencia se concluyó que el tamaño de grano de la fase γ U(Mo) retenida que poseen las fetas de U-8.23Mo una vez finalizado el homogeneizado en composición de 2 h a 1000 °C resultó insuficientemente pequeño como para poder evitar la descomposición durante

la experiencia de interdifusión de 3 h a 550°C. En consecuencia, la aleación U-8.23Mo, luego de finalizado el homogeneizado en composición de 2 h a 1000 °C, deberá recibir un tratamiento isotérmico a una temperatura tal que la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$ sea estable. Este tratamiento permite crecer el tamaño de grano de la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$ y así minimizar los sitios de nucleación de las células producto de la descomposición durante la experiencia de interdifusión a 550 °C.

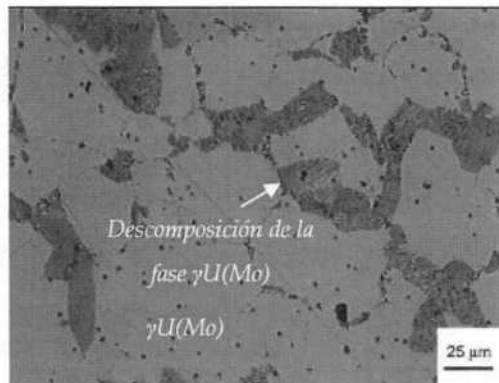


Fig 4.2: Descomposición en U-8.23Mo luego de TT de 3 h a 550 °C

Muestra SD2: El tratamiento de 24 h a 1000 °C permitió un crecimiento generalizado del tamaño de grano de la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$. Aún así, un menor porcentaje de descomposición asociado nuevamente a las regiones de menor tamaño de grano ha sido observado.

Se propuso entonces aumentar fuertemente el tiempo del tratamiento térmico a 1000 °C para buscar un mayor crecimiento del tamaño de grano de la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$.

Muestra SD3: El tratamiento de 120 h a 1000 °C permitió un crecimiento generalizado aún mayor del tamaño de grano de la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$. Dicho crecimiento resultó suficiente para provocar la ausencia de regiones localizadas con descomposición de la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$.

La tabla 4.3 resume la información relevante que surge de las 3 experiencias antes mencionadas.

Muestra	Tratamientos isotérmicos		Resultado observado
	Crecimiento de grano γ U(Mo)	Interdifusión	
SD1	-	3 h a 550 °C	Alto grado de descomposición
SD2	24 h a 1000 °C	3 h a 550 °C	Menor grado de descomposición que en SD1
SD3	120 h a 1000 °C	3 h a 550 °C	No se observó descomposición

Tabla 4.3: Resumen del seguimiento de desestabilización de la fase γ U(Mo).

Teniendo en cuenta esta secuencia de resultados, se consideró que luego del tratamiento de homogeneización en composición de la aleación U-8.23Mo, se debe realizar un tratamiento isotérmico de, al menos, 120 h a 1000 °C para que el tamaño de grano de la fase γ U(Mo) resulte suficientemente grande de modo de evitar la descomposición de la fase γ U(Mo) al realizar un tratamiento térmico de interdifusión de 3 h a 550 °C.

4.2 Caracterización de las aleaciones binarias Al-Si

Las seis aleaciones binarias Al-Si utilizadas fueron fabricadas especialmente para el desarrollo de esta tesis. En la sección 3.3 se describe el proceso termomecánico que implicó su fabricación por fundición de aleantes puros, el proceso de laminación en caliente y el tratamiento termico a 550 °C. El proceso de laminación en caliente tuvo como principal objetivo optimizar el aprovechamiento del material. Es importante tener en cuenta que la microestructura de las aleaciones puede sufrir importantes cambios en este proceso. La evolución de la microestructura fue estudiada por microscopía óptica. Se analizó la estructura de fundición, la correspondiente al final del proceso de laminación en caliente y luego del tratamiento térmico final.

La concentración de Si en la aleación Al-0.6Si está por debajo del valor de solubilidad máxima de este elemento en la fase Al por lo que el resultado es una

matriz monofásica de Al con Si en solución (i.e. sin precipitados de Si) en cada uno de los tres estadios.

Las cinco aleaciones restantes (Al-2Si; Al-4Si; Al-5.2Si; Al-6Si y Al-7.1Si) presentan microestructuras similares en cada estadio. La estructura de fundición está compuesta por granos de Al pro-eutético + un eutético que contiene precipitados de Si puro. La diferencia entre las distintas aleaciones es la participación relativa de fase pro-eutética y eutética. A modo de ejemplo se presenta la figura 4.4a que corresponde a la aleación Al-7.1Si. El proceso de laminado en caliente rompe la estructura de fundición provocando que el estado final de las aleaciones presente una distribución homogénea de precipitados de Si puro de aproximadamente 5 a 10 μm sobre la matriz de Al como se ejemplifica en la Figura 4.4b para la aleación Al-7.1Si. La diferencia entre las distintas aleaciones luego del tratamiento térmico final es la densidad de precipitados de Si puro y no el tamaño de precipitado.

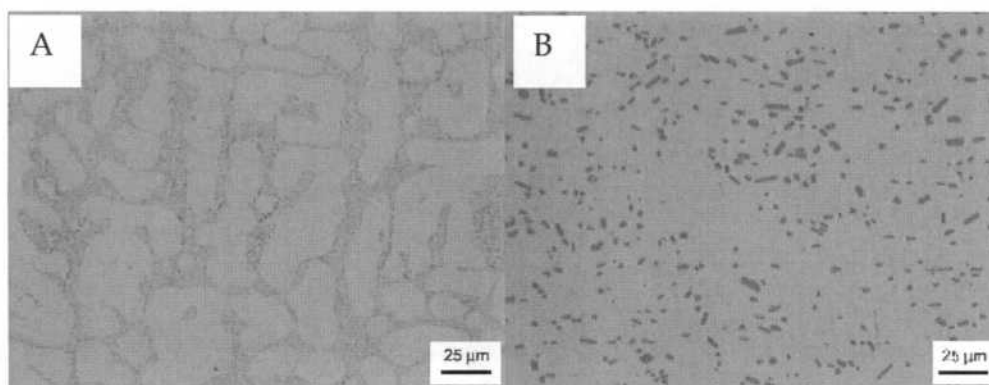


Fig 4.4: Aleación Al-7.1Si. A). Microestructura de Fundición. B). Distribución homogénea de precipitados de Si al finalizar el tratamiento térmico final.

4.3 Caracterización del par de difusión fabricado con prensa de acero inoxidable

4.3.1 Microscopía óptica

Como consecuencia del tratamiento térmico de interdifusión de la multicapa Al-4Si/U-8.23Mo/Al-7.1Si se formaron dos ZI. Con respecto a la morfología general de ambas, se las puede caracterizar como compuestas por una banda uniforme interrumpida por ensanchamientos que duplican o triplican en espesor a esta banda, Figuras 4.5 y 4.6.

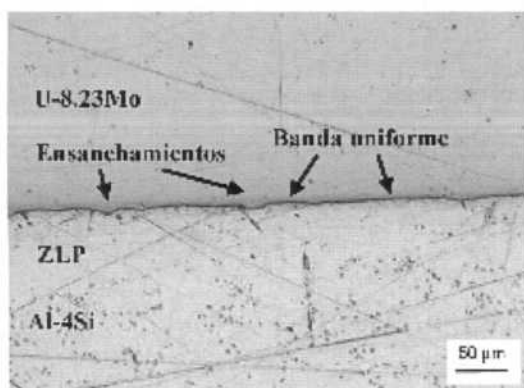


Fig 4.5: Aspecto general de la ZI en el par U-8.23Mo/Al-4Si

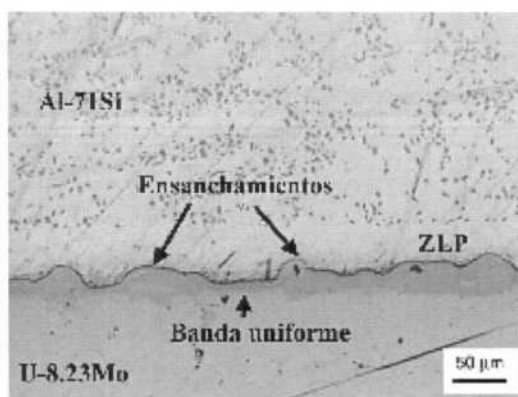


Fig 4.6: Aspecto general de la ZI en el par U-8.23Mo/Al-7.1Si

Esta característica morfológica fue tomada en cuenta para la medición de los espesores de la siguiente manera: se realizaron 20 mediciones sobre la banda uniforme utilizando un ocular graduado ($\pm 1 \mu\text{m}$) y se realizó un promedio de los mismos. Los ensanchamientos fueron medidos individualmente consignando el valor mínimo y máximo encontrado. Todo lo expresado en este párrafo se presenta en la Tabla 4.7.

En el componente U-8.23Mo no se observaron regiones con descomposición localizada de la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$ como consecuencia del tratamiento de interdifusión. Este resultado confirma las conclusiones presentadas en la sección 4.1.2 en cuanto al seguimiento de desestabilización de la fase $\gamma\text{U}(\text{Mo})$.

En los componentes Al-4Si y Al-7.1Si se observó, luego del tratamiento de interdifusión, la ausencia de precipitados de Si en una región contigua a las ZI. A esta región se la denomina *Zona Libre de Precipitados* (ZLP). Para la medición del ancho de ambas ZLP se utilizó la misma estrategia mencionada en la medición de la banda uniforme de las ZI. Los resultados obtenidos se consignan en la Tabla 4.7.

Pares	ZI			ZLP
	Banda uniforme (μm)	Menor ensanchamiento (μm)	Mayor ensanchamiento (μm)	Espesor (μm)
U-8.23Mo/ Al-4Si	8 ± 2	20 ± 1	30 ± 1	64 ± 3
U-8.23Mo/ Al-7.1Si	8 ± 3	16 ± 1	36 ± 1	42 ± 2

Tabla 4.7: Medición de espesores en multipar Al-4Si/U-8.23Mo/ Al-7.1Si.

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La toma de imágenes utilizando esta técnica en el modo de electrones retrodispersados es fuertemente dependiente del número atómico de los elementos presentes en la muestra de forma tal que las regiones ocupadas mayormente por elementos con bajo número atómico se ven oscuras y las ocupadas por elementos con alto número atómico se ven más claras. En particular los números atómicos de los elementos presentes en pares U-Mo/ Al-Si son muy diferentes ($Z_{\text{Al}}=13$, $Z_{\text{Si}}=12$, $Z_{\text{Mo}}=42$ y $Z_{\text{U}}=92$) por lo que el modo de electrones retrodispersados resulta ser una herramienta importante de caracterización.

Dentro de ambas ZI se identificaron regiones con diferentes tonos de grises lo cual indica variaciones en la composición. Esto resulta muy evidente en las regiones definidas como ensanchamientos, Figuras 4.8 y 4.9. En estas dos figuras también se observa la concordancia entre algunos de los ensanchamientos de las ZI con la presencia de bordes de grano en el componente U-8.23Mo.

Esta descripción de regiones dentro de la ZI no fue tan clara y evidente para toda la banda uniforme. Las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 evidencian tres situaciones diferentes: en algunos sectores ambas regiones se resuelven claramente, en otros sectores la banda uniforme estaría compuesta únicamente por la región más oscura, y en otros casi en forma exclusiva por la región más clara. Esta descripción es válida para ambas ZI.

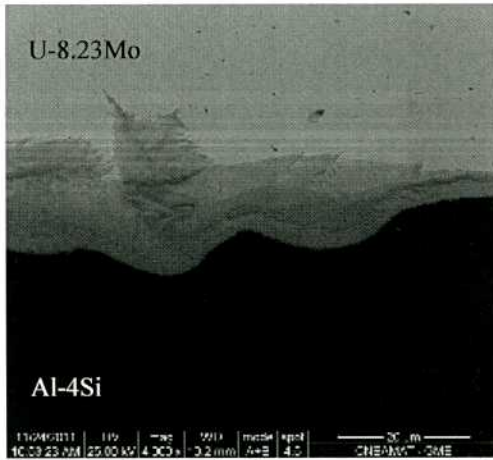


Fig 4.8: Morfología de los ensanchamientos de la ZI en el par U-8.23Mo/Al-4Si

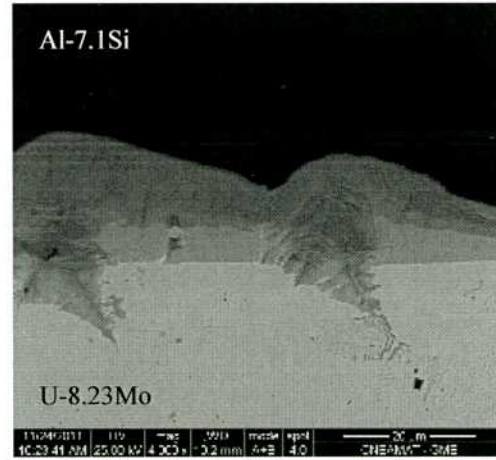


Fig 4.9: Morfología de los ensanchamientos de la ZI en el par U-8.23Mo/Al-7.1Si

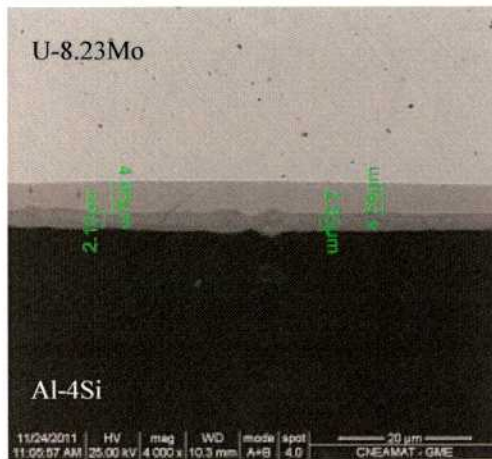


Fig 4.10: Morfología de las regiones uniformes de la ZI en el par U-8.23Mo/Al-4Si. Banda clara y oscura uniformes.

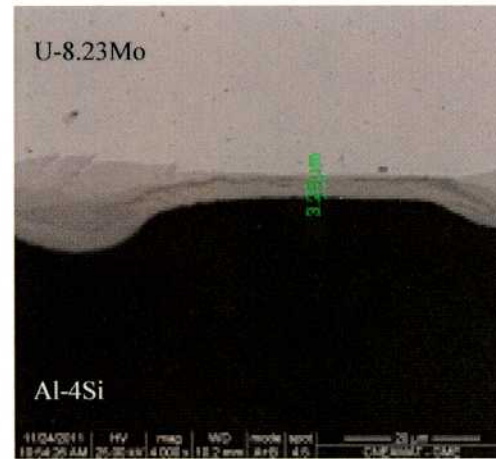


Fig 4.11: Morfología de las regiones uniformes de la ZI en el par U-8.23Mo/Al-4Si. Regiones sin banda clara

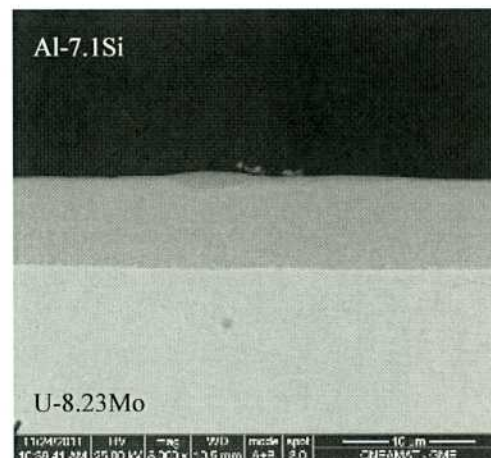


Fig 4.12: Morfología de las regiones uniformes de la ZI en el par U-8.23Mo/Al-7.1Si. Regiones sin banda oscura.

4.3.3 Difracción de Rayos X

Una vez expuesta por completo la ZI formada entre U-8.23Mo/ Al-4Si se realizó un difractograma para un rango angular amplio iniciando en 15 ° y finalizando en 95 ° con un tiempo por paso de 3.5 s. Las estructuras cristalinas identificadas son: Al, Si y γ U(Mo) correspondientes a los componentes iniciales del par de difusión y un set de 7 picos de muy baja intensidad que fueron asociados a la fase $U(Al,Si)_3$ siendo insuficiente la intensidad como para realizar una estimación del parámetro de red, ver Figura 4.13. El incremento en la intensidad del fondo observada para ángulos menores a 27 ° se debe a que la muestra se encontraba incluida en resina polimérica para su mejor manipuleo durante la preparación metalográfica.

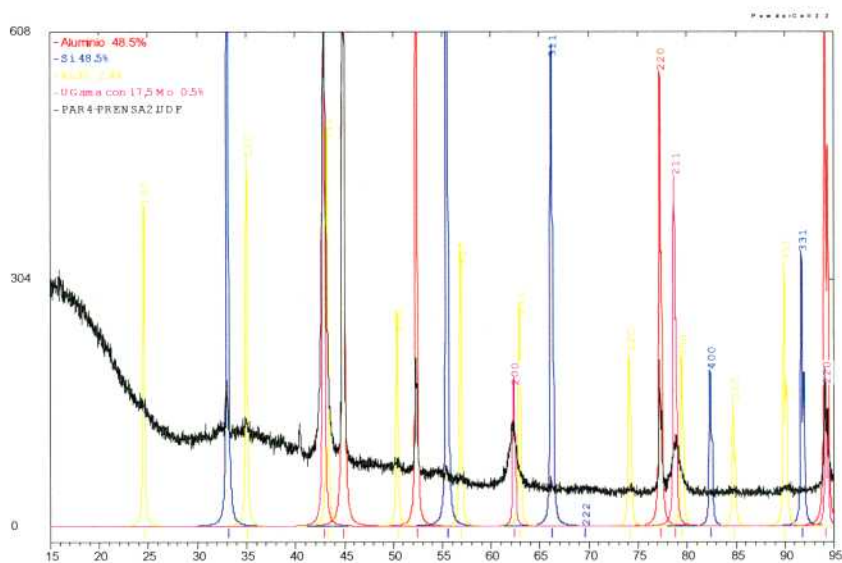


Fig 4.13: Par U-8.23Mo/ Al-4Si. Identificación de fases en ZI. DRX.

Con el objetivo de incrementar la intensidad de los picos correspondientes a las fases que forman la ZI, sobre la misma superficie se realizó un segundo difractograma achicando el rango angular (27 ° a 72 °) y aumentando a 6 s el tiempo por paso. El difractograma obtenido se presenta en la Figura 4.14 y en él se puede observar el aumento en intensidad de los picos asociados a la fase $U(Al,Si)_3$ pudiendo estimar su parámetro de red en $a \sim 4.195$ Å. Haciendo uso de la correlación entre el parámetro de red de esta fase y el

porcentaje atómico de Si existente en bibliografía [45] y presentada en el Capítulo 2 Sección 3.1 se estimó en 30 % at la concentración de Si en esta fase.

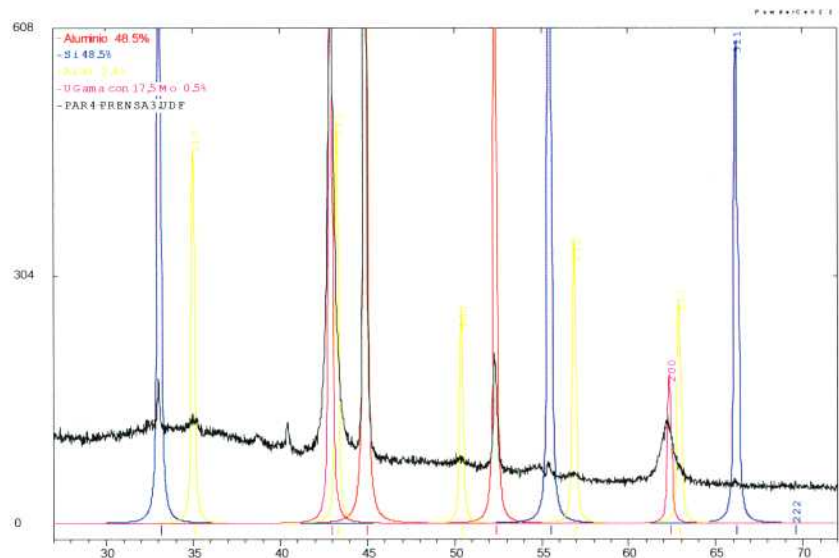


Fig 4.14: Par U-8.23Mo/Al-4Si. Identificación de fases en ZI. DRX.

Los dos picos con posición angular 39 ° y 40,5 ° corresponden a la difracción de las estructuras cristalinas del Al y el γ U(Mo) con la radiación $K\beta$ del Co la cual no es filtrada en su totalidad.

El mismo procedimiento utilizado en la identificación de las estructuras cristalinas de la ZI formada en el par U-8.23Mo/Al-4Si descrito recientemente, se utilizó para la ZI en el par U-8.23Mo/Al-7.1Si. Los dos difractogramas obtenidos se presentan en las Figuras 4.15 y 4.16.

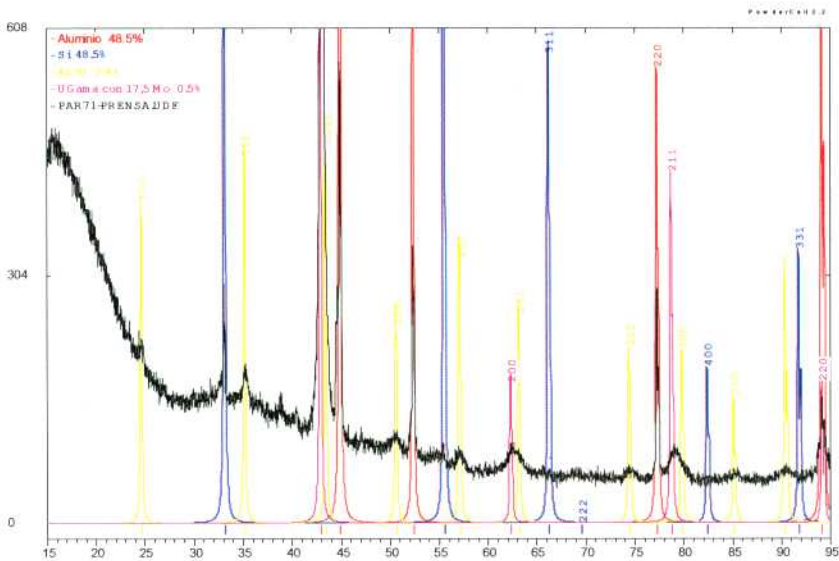


Fig 4.15: Par U-8.23Mo/Al-7.1Si. Identificación de fases en ZI. DRX.

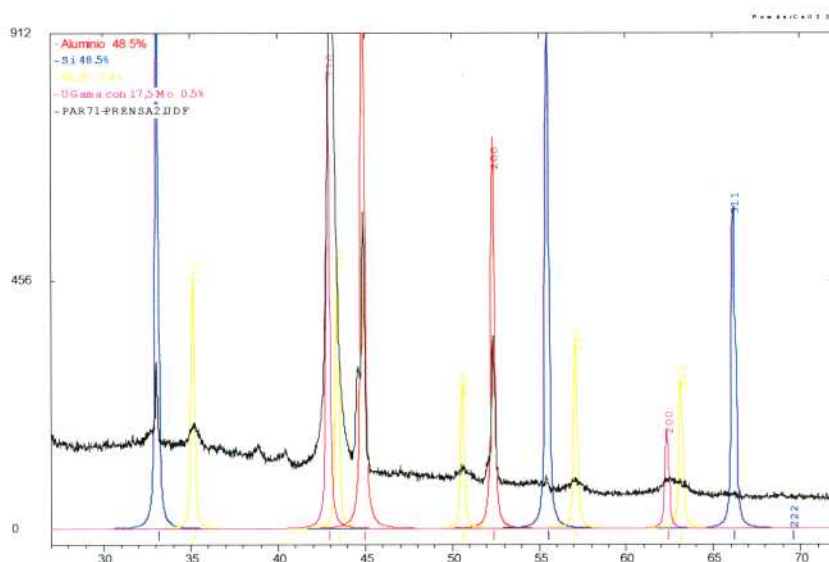


Fig 4.16: Par U-8.23Mo/Al-7.1Si. Identificación de fases en ZI. DRX.

Las estructuras cristalinas identificadas son Al, Si y $\gamma\text{U}(\text{Mo})$ correspondientes a los componentes iniciales del par de difusión y $\text{U}(\text{Al},\text{Si})_3$ correspondiente a la ZI con un parámetro de red estimado en $a \sim 4.18 \text{ \AA}$ el cual, según la correlación de parámetro de red vs. porcentaje atómico de Si, corresponde a 35 %at. de Si en esta fase.

Como puede observarse en las Figuras 4.13 a 4.16, una vez descartados de los difractogramas experimentales todos los picos correspondientes a las estructuras cristalinas previamente mencionadas no se encontraron picos que pudieran ser asociados a alguna otra fase correspondiente a las ZI.

4.3.4 Microanálisis cuantitativo.

Se realizaron una serie de 4 barridos lineales en el par U-8.23Mo/Al-4Si. Cada barrido lineal se inicia tomando una medición puntual sobre el componente U-8.23Mo, se realizan mediciones puntuales separadas entre sí $1 \mu\text{m}$ en dirección al componente Al-4Si finalizando con una medición sobre este componente. De este modo se garantiza atravesar la ZI durante el barrido lineal. La información de concentración se presenta en el triángulo de composiciones de Gibbs. Dado que los elementos a medir (Al, Si, Mo, U) son 4,

para la presentación pseudoternaria en el triángulo se sumaron las concentraciones de U+Mo. De este modo, los vértices del triángulo de concentración representan 100% (U+Mo), Al puro y Si puro.

En la Figura 4.17 se presentan los resultados de la serie de 4 barridos puntuales medidos en la ZI formada entre U-8.23Mo/Al-4Si. Iniciando el análisis desde el vértice que representa el componente U-8.23Mo (i.e. 100% U+Mo) se observa que el U+Mo decrece a expensas principalmente del crecimiento de Si, hasta que el Si alcanza una concentración máxima de 54%. Las mediciones comprendidas en esa región permiten asignar un cambio de concentración lineal representado en la figura 4.17 por un segmento de color azul. Del mismo modo, a partir de los puntos que presentan máxima concentración de Si, la concentración de Al se incrementa a expensas de los otros tres elementos. Los resultados de este subconjunto de mediciones se agrupan linealmente desde el punto de máxima concentración de Si hasta el Al puro, segmento rojo de la figura 4.17. Como puede observarse, la concentración de Si en la ZI supera ampliamente la concentración inicial de Si en la aleación Al-4Si por lo que se puede hablar de una acumulación de Si dentro de la ZI. La gran acumulación de puntos observada en la figura 4.17 alrededor de la concentración 33 %at (U + Mo) - 54 %at Si - 13 %at Al (punto A de la fig 4.17) sugiere la presencia de una fase con esta concentración dentro de la ZI.

Este mismo análisis puede aplicarse a las mediciones de concentración realizadas a partir de 7 barridos puntuales en la ZI formada entre U-8.23Mo/Al-7.1Si las cuales se presentan en la Figura 4.18. En este caso, la gran acumulación de puntos alrededor de la concentración 37 %at (U + Mo) - 55 %at Si - 8% at Al sugiere la presencia de una fase con esta concentración dentro de la ZI.

La combinación de los resultados obtenidos con todas las técnicas antes mencionadas permiten proponer lo siguiente respecto a cada ZI.

- **ZI formada entre U-8.23Mo/Al-4Si:** está compuesta por la fase $U(Al,Si)_3$ con 30 %at de Si (fase oscura en la ZI de las figuras 4.8, 4.10 y 4.11) y una segunda fase rica en Si de concentración 33 %at

(U + Mo) - 54 %at Si - 13 %at Al (fase clara en la ZI de las figuras 4.8, 4.10 y 4.11).

- **ZI formada entre U-8.23Mo/Al-7.1Si:** está compuesta por la fase $U(Al,Si)_3$ con 35 %at de Si (fase oscura en la ZI de las figuras 4.9 y 4.12) y una segunda fase de concentración 37 %at (U + Mo) - 55 %at Si - 8% at Al (fase clara en la ZI de las figuras 4.9 y 4.12).

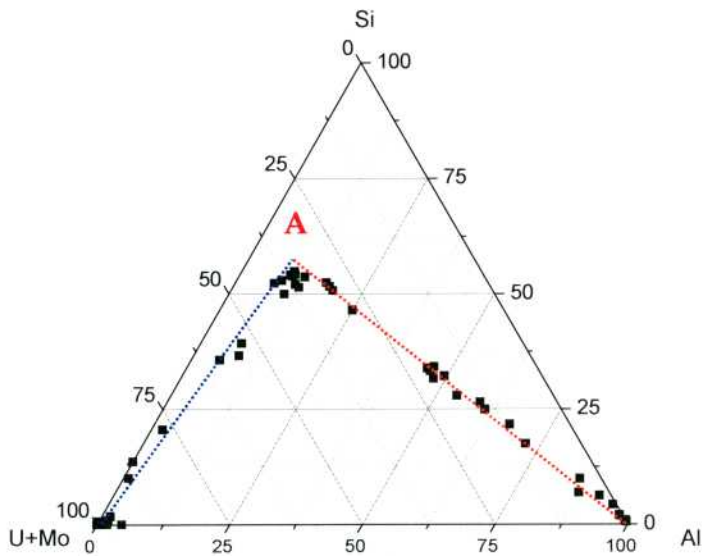


Fig 4.17: Par U-8.23Mo/ Al-4Si. Mediciones de concentración en ZI. En % at.

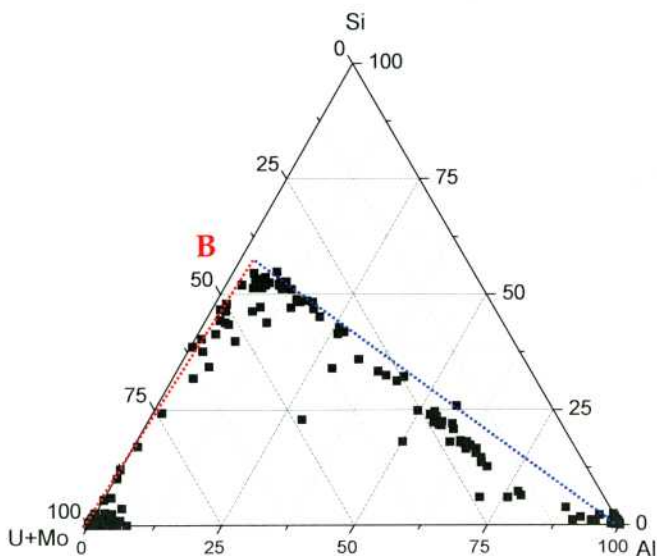


Fig 4.18: Par U-8.23Mo/ Al-7.1Si. Mediciones de concentración en ZI. En % at.

4.4 Desarrollo del encapsulado

En esta sección se presentarán los resultados de los cuatro ensayos realizados como inicio del desarrollo del encapsulado para la fabricación de pares de difusión. Para mayor claridad, se expondrán en la tabla 4.19 las características destacables de cada uno de los ensayos que fueron recopiladas de las tablas 3.11 y 3.12. Cabe recordar que la aleación de uranio fabricada especialmente para el desarrollo de esta tesis resultó U-8.23Mo en lugar de U-9Mo.

Ensayo 1: Luego del tratamiento térmico de 1.5 h a 550 °C, los tres encapsulados E1-M1, E1-M2 y E1-M3 fueron cortados en el plano perpendicular al frente de difusión. Macroscópicamente pudo observarse una importante separación entre la tapa y la base del encapsulado siendo esta separación más significativa del lado correspondiente al primer cordón de soldadura, ver Figuras 4.20 y 4.21.

Microscópicamente pudo observarse en los tres encapsulados la falta de contacto entre los componentes del par de difusión con la consiguiente ausencia de ZI, ver Figura 4.22.

Este resultado se explica teniendo en cuenta el agarre del encapsulado durante el proceso de soldadura, ver Figura 4.23, y que la sumatoria de las alturas de los componentes del par es 0,1 mm mayor que la profundidad de la cavidad en donde se alojan.

El sistema de agarre de la muestra a ser soldada permite que el disco de agarre que se observa del lado izquierdo en la figura 4.23 pueda pivotear sobre su eje para lograr el mejor ajuste. Dado que el área de la base y la tapa son menores que el área de los discos de agarre, se debe posicionar la muestra descentrada respecto del eje de los discos de agarre. El exceso en altura de 0,1 mm de los componentes del par respecto de la profundidad de la cavidad, lleva a que se pierda el paralelismo entre la base y la tapa durante el agarre. Así, el lateral que recibe el primer cordón de soldadura presenta una separación entre base y tapa que es mayor cuanto mayor sea el exceso de altura.

Ensayo	Etapas destacables del ensayo	Nombre del encapsulado	Componentes en la cavidad de la base	Duración del tratamiento térmico a 550°C
1	Sumatoria de altura de componentes mayor a la profundidad de la cavidad sin prensado pre y post soldadura	E1-M1	U-7Mo/ Al A356	1,5 h
		E1-M2	U-7Mo/ Al A356	1,5 h
		E1-M3	U-7Mo/ Al A356	1,5 h
2	Enrasar la sumatoria de altura de los componentes con la profundidad de la cavidad prensado post soldadura	E2-M1	U-7Mo/ Al A356	1,5 h
		E2-M2	U-8.23Mo/ Al-0.6Si	3 h
		E2-M3	U-8.23Mo / Al-4Si	3 h
		E2-M4	U-8.23Mo / Al-5.2Si	3 h
		E2-M5	U-8.23Mo / Al-6Si	3 h
3	Reducción de dureza tapa-base cavidad vacia prensado pre y post soldadura	E3-M1	ninguno	-
		E3-M2	ninguno	-
4	Reducción de dureza tapa-base Enrasar la sumatoria de altura de los componentes con la profundidad de la cavidad prensado pre y post soldadura	E4-M1	U-8.23Mo / Al-2Si	3 h
		E4-M2	U-8.23Mo / Al-7.1Si	3 h

Tabla 4.19: Características destacables de los ensayos realizados de fabricación de encapsulados



Fig 4.20: Encapsulado E1-M1. Separación excesiva entre base y tapa.

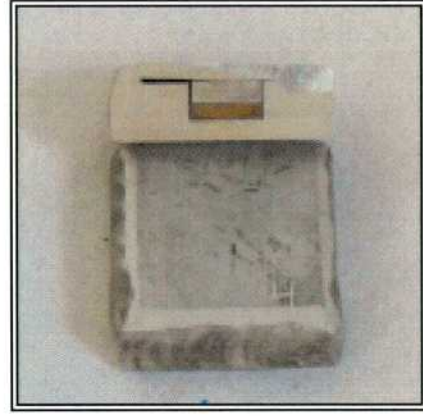


Fig 4.21: Encapsulado E1-M2. Separación excesiva entre base y tapa.

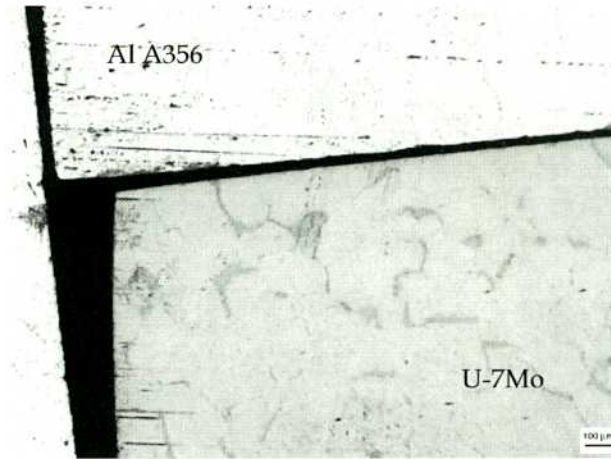


Fig 4.22: Encapsulado E1-M1. Falta de contacto entre componentes del par. Ausencia de ZI.



Fig 4.23: Posicionamiento del encapsulado previo a la soldadura.

De este primer ensayo se concluye entonces que la sumatoria de las alturas de los componentes del par no debe superar la profundidad del alojamiento de la base del encapsulado.

Ensayo 2: Este ensayo se diferencia del anterior en las etapas C y F (sección 3.5.2).

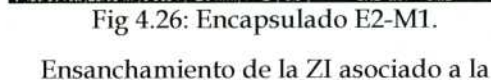
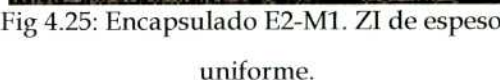
Se buscó que la sumatoria de las alturas de los componentes del par coincidiera con la profundidad del alojamiento. Dicha condición se daba por cumplida durante la preparación de las muestras si la tapa y la base presentaban un buen contacto en toda la periferia una vez alojados los componentes del par. De este modo, el contacto tapa-base al realizar los cuatro cordones de soldadura perimetrales estaba garantizado. La aplicación de una presión de 20 Tn posterior a la soldadura se realizó con el objetivo de generar un mejor contacto entre los componentes del par, principalmente en aquellas regiones en que la sumatoria de las alturas de los componentes del par pudiera resultar levemente inferior a la profundidad del alojamiento.

Para evaluar la reducción de la altura del encapsulado se tomaron mediciones antes y después del prensado siendo los resultados y los porcentajes de reducción los presentados en la Tabla 4.24.

Encapsulado	Altura inicial (mm)	Altura final (mm)	Reducción de la altura (mm)
E2-M1	10,38	10,10	-0,28
E2-M2	10,07	9,75	-0,32
E2-M3	10,10	9,60	-0,50
E2-M4	10,02	9,75	-0,27
E2-M5	10,06	9,74	-0,32

Tabla 4.24: Reducción de altura de los encapsulados debida al proceso de prensado

El encapsulado E2-M1 se confeccionó utilizando la aleación comercial Al A356 y U-7Mo y se lo trató térmicamente a 550 °C durante 1.5 h de modo de reproducir experiencias de difusión estudiadas anteriormente en el grupo de trabajo. El resultado obtenido fue la formación de una ZI con morfología tipo



Con este resultado, las etapas utilizadas en este ensayo harían del encapsulado un método aplicable para la fabricación de pares de difusión.

Los otros cuatro pares que completan este ensayo se fabricaron utilizando las aleaciones binarias Al-Si de composición Al-0.6Si, Al-4Si, Al-5.2Si y Al-6Si fabricadas especialmente en el marco de esta tesis. Luego del tratamiento térmico de interdifusión de 3 h a 550 °C, no se observó desarrollo de ZI para ninguno de ellos debido a la falta de un contacto adecuado entre los componentes del par. Si bien en algún caso se observó contacto entre los componentes y una delgada banda entre ellos, las imágenes al microscopio permiten asociar esta banda a la formación de un óxido. Respalda esta hipótesis la ausencia de ZLP en la región en que se observa esa banda delgada. A modo de ejemplo se presenta la Figura 4.28 que corresponde al encapsulado E2-M4.

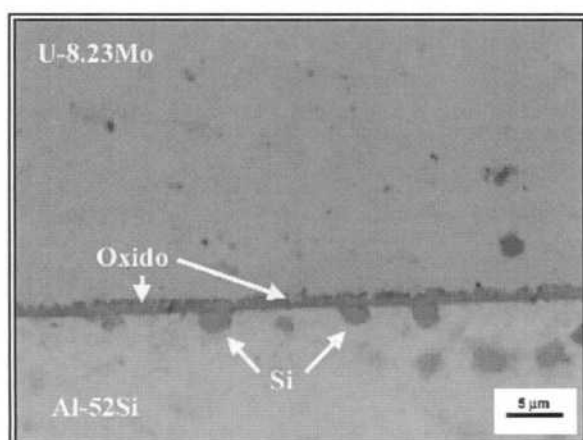


Fig 4.28: Encapsulado E2-M4. Ausencia de ZI y ZLP.

Se propuso entonces asegurar el contacto entre componentes optimizando el apoyo tapa - base durante el proceso de soldadura y aumentando la reducción de la altura del encapsulado. Para ello, en el siguiente ensayo se incorporó la etapa B (sección 3.5.2) que implica disminuir la dureza del Al 6061 que forman la tapa y la base, y se incorporó la etapa D que implica el prensado previo a la soldadura.

Ensayo 3: En la Tabla 4.29 se muestran los valores de dureza Hv (10 Kg) tomados antes y después de realizar el tratamiento térmico correspondiente a la etapa B. Se evidencia una notoria disminución cumpliendo con lo esperado.

Al 6061	Dureza HV (10 Kg) antes del TT	Dureza HV (10 Kg) después del TT
Tapa	168/156,7/167	39,6/39,4/39,2
Base	169/178/186	37,5/39,2/40,3

Tabla 4.29: Disminución de dureza en tapa y base del encapsulado a utilizar en ensayo 3.

Se realizó también un seguimiento de reducción de altura de los encapsulados debida a la aplicación de un prensado en frío previo a la soldadura (etapa D, sección 3.5.2) y un prensado en frío posterior a la soldadura (etapa F) utilizando los encapsulados E3-M1 y E3-M2.

Las reducciones obtenidas en cada etapa se detallan en la Tabla 4.30. Como puede observarse para el encapsulado E3-M2 que recibió menor reducción total, con el prensado previo a la soldadura la altura del encapsulado disminuye alrededor de 0,44 mm, y con el prensado post soldadura 0,25 mm. Así, la reducción total en altura es 0,79 mm. Se consideró que estas reducciones eran suficientes para garantizar un contacto adecuado entre los componentes del par previo al tratamiento térmico de interdifusión.

Encapsulado	Prensado previo a la soldadura (etapa D)			Prensado posterior a la soldadura (etapa F)		
	Altura inicial (mm)	Altura final (mm)	Reducción de la altura (mm)	Altura inicial (mm)	Altura final (mm)	Reducción de la altura (mm)
E3-M1	10,16	9,61	-0,55	9,61	9,34	-0,27
E3-M2	10,14	9,70	-0,44	9,68	9,43	-0,25

Tabla 4.30: reducción de altura de encapsulado por prensado pre y post soldadura en ensayo 3.

Con estos resultados, se planificó el Ensayo 4 utilizando todos los resultados de los 3 ensayos descriptos. Se fabricaron dos pares de difusión utilizando U-8.23Mo y las aleaciones binarias Al-2Si y Al-7.1Si.

Ensayo 4: Luego del tratamiento térmico de interdifusión de 3 h a 550 °C no se pudo observar ZI en ninguno de los dos pares de difusión. Nuevamente se considera que el problema es la falta de un contacto adecuado entre los componentes *durante* el tratamiento térmico. Se propone entonces como posible

problema, que la temperatura utilizada para el tratamiento térmico, 550 °C, resulta crítica para el Al 6061 en relación a su dureza no cumpliendo adecuadamente el encapsulado con su función de sostén y presión permanente de los componentes del par durante el tratamiento térmico de interdifusión. En el capítulo de discusión se proponen algunas variantes en las etapas de fabricación de estos encapsulados que podrían solucionar este problema.

Capítulo 5: Discusión

5.1 Experiencia de interdifusión

La medición de espesores de la ZI y de la ZLP ha sido presentada en muchos trabajos que realizaron experiencias de interdifusión similares a las desarrolladas en esta tesis teniendo como objetivo determinar, a primera aproximación, si el aumento en la concentración de Si en la aleación Al(Si) aumenta o disminuye el espesor de la ZI. En algunos se presentaron mediciones directas [13, 14, 32, 33 y 34], se presentaron además gráficos que incluyen comparaciones entre los espesores medidos en distintos pares [32] o mediciones de espesores relativos entre bandas de una misma ZI [35]. Teniendo en cuenta que las experiencias se realizaron a diversas temperaturas de tratamiento térmico de interdifusión, distintas duraciones de los tratamientos térmicos y/o diferentes concentraciones de los componentes del par resulta extremadamente dificultoso proponer hipótesis generales que relacionen el aumento o disminución del espesor de la ZI o la ZLP con una dada variable particular. De todos modos, algunas comparaciones puntuales valen la pena considerar.

En la Tabla 5.1 se presentan las mediciones de espesor de la ZI y ZLP obtenidos en esta tesis y algunos de los encontrados en la bibliografía en pares U-Mo/ Al-Si.

Trabajo	Par	Tratamiento de interdifusión	Espesores		
			ZI (μm)	ZLP (μm)	ZLP/ZI
Esta tesis	U-8.23Mo/ Al-4Si	550 °C - 3 h	8	64	8
	U-8.23Mo/ Al-7.1Si	550 °C - 3 h	8	42	5,25
Mirandou y col. [13]	U-7Mo/ Al A356	550 °C - (1,5 + 1,5) h	13	79	6,08
			12	61	5,08
Mirandou y col. [14]	U-7Mo/ Al 6061	550 °C - (1,5 + 1,5) h	6	-	
Park y col. [34]	U-7Mo/ Al-5Si	580 °C - 5 h	35		
Park y col. [34]	U-7Mo/ Al-5Si	600 °C - 3 h	63		

Tabla 5.1: Mediciones de espesor en la ZI y ZLP de pares de difusión U-Mo/ Al-Si.

Se puede observar que los espesores de la ZI en los tratamientos a 550 °C alcanzan valores alrededor de los 10 μm y la relación ZLP/ZI varía entre 5 y 8. Aumentando la temperatura de tratamiento a 600 °C y manteniendo su duración, el espesor de la ZI puede aumentar hasta 6 veces su valor. En referencia a la relación existente entre el aumento o la disminución de espesor de la ZI con el contenido de Si en la aleación Al(Si), los resultados presentados en [13 y 14] permitirían inferir una relación directamente proporcional entre ambos. Por otro lado, las conclusiones presentadas en [32] son totalmente opuestas. Sin embargo, en estos trabajos, las comparaciones se realizaron sobre distintos pares de difusión fabricados con métodos que no garantizan la sistematización en la fabricación. La comparación de los espesores de las dos ZI estudiadas en esta tesis no mostró diferencias significativas que permitan asignar a la presencia del Si en la aleación Al(Si) un efecto claro sobre el aumento o disminución del espesor de la ZI. La fabricación de pares de difusión con una mayor cantidad de aleaciones binarias y la sistematización en la fabricación es clave si se pretende arribar a resultados sustentables. El desarrollo de los encapsulados iniciado en el marco de esta tesis tiene por objetivo sistematizar las experiencias.

El aspecto general de la ZI en los pares U-8.23Mo/Al-4Si y U-8.23Mo/Al-7.1Si presenta regiones uniformes interrumpidas por regiones localizadas con un ensanchamiento considerable (figuras 4.5; 4.6; 4.8; 4.9 y 4.11). Similares resultados han sido obtenidos por otros autores en pares U-7Mo/Al A356 tratados térmicamente a 550 °C durante (1,5 + 1,5) h [14]. En cuanto a las regiones con ensanchamientos, los autores presentan un análisis detallado que les permite subdividir las regiones con ensanchamientos en dos zonas de interacción (figura 1 en [14]). La ZI adyacente al componente Al 6061 (llamada Tipo I) es más delgada, de espesor uniforme y se continúa dentro de la región denominada uniforme. La restante (Tipo II) es adyacente a una región localizada del componente U-7Mo que ha experimentado descomposición durante la experiencia de interdifusión. En consecuencia, las regiones con ensanchamiento observadas en las ZI de los pares U-8.23Mo/Al-4Si y U-

8.23Mo/Al-7.1Si pueden ser interpretadas del mismo modo que en el trabajo [14]. Es decir, los ensanchamientos observados en ambos pares surgen como consecuencia de una mínima descomposición localizada del componente U-8.23Mo durante la experiencia de interdifusión. Teniendo en cuenta que la fase α U no fue identificada con la técnica de DRX (sección 4.3.3) ni observada mediante microscopía óptica (sección 4.3.1.) la vinculación de estos ensanchamientos con la mínima descomposición no invalida las conclusiones extraídas del seguimiento de desestabilización (sección 4.1.2.).

Las regiones uniformes de los pares U-8.23Mo/Al-4Si y U-8.23Mo/Al-7.1Si presentan a su vez una morfología de bandas (figuras 4.10; 4.11 y 4.12). Dicha morfología ha sido observada previamente en diversos trabajos [13, 32, 34 y 35]. En todos ellos se ha podido demostrar que esta morfología garantiza la presencia de más de una fase en la ZI. Cada banda puede presentar una o más fases [figura 2 en 13]. En general (salvo en algún caso en [34]), cuando las micrografías permiten identificar dichas bandas, la fase que contiene mayor concentración de Si se identifica en la banda adyacente al componente U-Mo. Por todo esto es posible afirmar que los pares U-8.23Mo/Al-4Si y U-8.23Mo/Al-7.1Si realizados en esta tesis presentan más de una fase en la ZI.

Los resultados de la caracterización por DRX presentados en la sección 4.3.3 para los pares U-8.23Mo/Al-4Si y U-8.23Mo/Al-7.1Si sólo permiten identificar una fase en la ZI. Así, por ejemplo, en el par U-8.23Mo/Al-4Si se ha identificado la fase $U(Al,Si)_3$ pudiendo estimar su parámetro de red en $a \sim 4.195$ Å. Esto implica, utilizando la correlación presentada en [56] que relaciona el parámetro de red en la fase $U(Al,Si)_3$ con la concentración de Si, una concentración en la fase $U(Al,Si)_3$ de 30% at de Si. Ahora bien, un importante número de mediciones puntuales de concentración realizadas en la ZI en este par de difusión presentadas en la figura 4.17 de la sección 4.3.4 superan el 30 % de Si. El análisis de la figura permitió definir un punto de concentración 33 %at (U + Mo) - **54 % at Si** - 13 %at Al (punto A de la fig 4.17) que puede ser asociado a la concentración de una fase más rica en Si que $U(Al,Si)_3$ pero que por DRX no ha podido ser identificada. En la bibliografía, tres trabajos que

presentan la identificación de una fase más rica en Si que $U(Al,Si)_3$ han realizado su caracterización por DRX utilizando equipamiento no convencional (Luz síncrotron en [13 y 14] y μ -DRX en [35]). Es de esperar entonces que la utilización de un equipamiento no convencional de DRX permitirá identificar esta segunda fase que forma la ZI. Un análisis completamente análogo puede realizarse con los resultados presentados en las secciones 4.3.3 y 4.3.4 correspondientes al par U-8.23Mo/Al-7.1Si. Por DRX se identificó en la ZI la fase $U(Al,Si)_3$ pudiendo estimar su parámetro de red en $a \sim 4.18 \text{ \AA}$ correspondiente a 35% at de Si (utilizando la correlación presentada en [56]). Por mediciones de concentración se define un punto B de concentración 37 %at (U + Mo) - 55 % at Si - 8% at Al que puede ser asignada a la fase rica en Si no identificada por DRX.

5.2 Desarrollo del encapsulado

Los cuatro ensayos realizados durante esta tesis permiten establecer algunas condiciones si se pretende desarrollar un dispositivo que permita estudiar sistemáticamente los pares de difusión.

Es indispensable garantizar un contacto óptimo y en toda la superficie entre los componentes del par al momento del tratamiento térmico de interdifusión. Para ello, la sumatoria de alturas de los componentes dentro de la cavidad debe coincidir exactamente con la profundidad de la cavidad. Esto permite el correcto agarre del encapsulado al momento de soldarlo. Para asegurar este buen contacto se debe incluir una etapa previa al proceso de soldadura que implique la reducción de la altura del encapsulado en su conjunto. Las condiciones de dureza de la tapa y de la base podrán requerir una etapa de ablandamiento de ambas para poder aplicar la reducción antes mencionada. La etapa de reducción aplicada durante el desarrollo de esta tesis consistió en un prensado en frío. Esta etapa podría ser reemplazada por una que involucre una laminación en frío y evaluar si mejora el contacto entre componentes.

Por otra parte, el sólo hecho de asegurar un buen contacto entre componentes no implica el éxito de la experiencia de interdifusión. Como se puede observar en la Figura 4.28 de la sección 4.4, la presencia de una delgada capa de óxido entre los componentes del par inhibe la formación de la ZI. La dificultad que presenta esta capa de óxido ha sido estudiada anteriormente por varios autores y ha sido discutida en profundidad en nuestro laboratorio en el marco de la fabricación de miniplacas dispersas U-7Mo/Al-4Si [36]. En dicho trabajo se concluye que las partículas U(Mo) presentan, al finalizar el proceso de fabricación, una importante capa de óxido que las rodea. Si la capa de óxido que rodea las partículas U(Mo) no presenta fisuras se comporta como una barrera difusiva. Las partículas que presentan esta situación no desarrollan una ZI apreciable. Si la capa de óxido se fisura durante el proceso de fabricación se forma una ZI importante.

Por otra parte, en todos los pares de difusión ensayados previamente en nuestro laboratorio se han obtenido ZI apreciables. Los métodos de fabricación utilizados fueron:

- pares en prensa de acero inoxidable [12, 15]
- Soldadura por fricción agitación [6, 13, 14]

En los pares fabricados en prensa de acero inoxidable (figura 3.8) la dilatación que experimentan los componentes del par y la prensa de acero resulta sensiblemente diferente. Así, la prensa impone una condición de contorno fija durante la experiencia de interdifusión ejerciendo una presión perpendicular a la superficie de contacto entre componentes. Esta presión resultaría suficiente como para romper cualquier fina capa de óxido que pudiera existir permitiendo la formación de la ZI.

En el caso de la soldadura por fricción agitación el contacto íntimo se garantiza durante el propio proceso de fabricación de la muestra.

Analizando los resultados de los 4 ensayos realizados en esta tesis se puede asegurar que:

- La dureza de la aleación Al 6061 que forman la tapa y la base resulta insuficiente como para establecer una condición de

contorno fija durante la experiencia de interdifusión como sí ocurre en los pares de difusión con prensa de acero inoxidable.

- Las etapas de prensado en frío pre y post soldadura resultan insuficientes como para garantizar el contacto íntimo entre los componentes del par durante el tratamiento de interdifusión tal como ocurre al fabricar las muestras mediante soldadura por fricción agitación.

Capítulo 6: Conclusiones

- La zona de interacción entre U-8.23% en peso de Mo y Al-4% at.Si que surge de un tratamiento de interdifusión de 3 horas a 550°C está compuesta por la fase $U(Al,Si)_3$ (cuyo parámetro de red es $a \sim 4.195 \text{ \AA}$ y una concentración de 30% at de Si) y una segunda fase rica en Si de concentración 33 %at (U + Mo) - **54 % at Si** - 13 %at Al.
- La zona de interacción entre U-8.23% en peso de Mo y Al-7.1% at. Si que surge de un tratamiento de interdifusión de 3 horas a 550°C está compuesta por la fase $U(Al,Si)_3$ (cuyo parámetro de red es $a \sim 4.18 \text{ \AA}$ y una concentración de 35% at de Si) y una segunda fase rica en Si de concentración 37 %at (U + Mo) - **55 % at Si** - 8% at Al.
- El desarrollo de encapsulados permitirá sistematizar las experiencias en pares de difusión permitiendo la comparación directa de resultados. Este desarrollo resulta esencial si se pretende comparar espesores de la zona de interacción.
- Los nuevos encapsulados deben asegurar un muy buen contacto entre componentes al iniciar las experiencias de interdifusión.
- Los nuevos encapsulados deben proveer el anclaje necesario al momento de realizar las experiencias de interdifusión para que la dilatación que experimentan los componentes del par de difusión no vaya en detrimento del buen contacto entre ellos.

REFERENCIAS

- [1] Staples P., "The Global Threat Reduction Initiative (GTRI) Reactor Conversion Program." RERTR-2006 International Meeting , 29 Octubre-2 Noviembre, 2006, Ciudad del Cabo, Sud Africa.
- [2] Staples P., Butler N., "Conversion of research and test Reactors: status and current plans" 11th Int Topical Meeting ENS RRFM-IGORR. 11 a 15 Marzo, 2007, Lyon, Francia.
- [3] Meyer M.K., Hofman G.L., Hayes S.L., Clark C.R., Wiencewk T.C., Snelgrove J.L., Starin R.V., Kim K.H., "Low temperaturas irradiation behaviour of Uranium-Molybdenum Alloy dispersión fuel", Journal of Nuclear Materials, 304 (2002) pp 221-236
- [4] Leenaers A., Van der Verghe S., Koonen E., Jarousse C., Huet F., Tratobas M., Boyard M., Guillot S., Sannen I., Verwerft M., "Post -irradiation examination of Uranium-7wt% Molybdenum Atomizad dispersión fuel" .Journal of Nuclear Materials, 335 (2004) pp 39-47.
- [5] Hofman G.L., Kim Y.S., Finlay M.R., Hayes S.L., Meyer M.K., Snelgrove J.L., Clark C., "Recent Observations at the Postirradiation Examination of Low-Enriched U-Mo Miniplates Irradiated to High Burnup", Proceedings 2003 International RERTR Meeting, 5 a 10 Octubre, 2003, Chicago, IL, USA.
- [6] Mirandou M., Granovsky M., Ortiz M., Balart S., Aricó S., Gribaudo L., "Reaction Layer Between U-7wt%Mo and Al Alloys in Chemical Diffusion Couples", Proceedings of the XXVI RERTR International Meeting, 7 a 12 Noviembre, 2004, Vienna, Austria.
- [7] Park J.M., Ryu H.J., Oh S.J., Lee D.B., Kim C.K., Kim Y.S., Hofman G.L., " Effect of Si and Zr on the Interdiffusion of U-Mo Alloy and Al.", Journal of Nuclear Materials, 374 (2008) pp. 422-430.
- [8] Mazaudier F., Proye C., Hodaj F., "Further insight into mechanisms of solid-state interactions in UMo/Al system", Journal of Nuclear Materials, 377 (2008) pp. 476-485.
- [9] Hofman, G. L., "Post irradiation Analysis of the Latest High Uranium Density Miniplate Test: RERTR-8", Transaction 12th International Topical Meeting ENS RRFM 2008, 2 a 5 Marzo, 2008, Hamburgo, Alemania.
- [10] Leenaers A., Van den Berghe S., Dubois S., Noirot J., Ripert M., Lemoine P., "Microstructural analysis of irradiated atomized U(Mo) dispersion fuel in an Al matrix with Si addition", Transaction 12th International Topical Meeting ENS RRFM 2008, 2 a 5 Marzo, 2008, Hamburgo, Alemania.
- [11] Keiser D. D., Yao B., Perez E., Sohn Y. H., "SEM and TETM Characterization of As-fabricated U-7Mo Dispersion Fuel Plates", 31st International Meeting on Reduced Enrichment for research and Test Reactors, 1 a 6 Noviembre, 2009, Beijing, China.
- [12] Mirandou M., Balart S., Ortiz M., Granovsky M., "Characterization of the reaction layer in U-7wt%Mo/Al diffusion couples.", Journal of Nuclear Materials, 323 (2003) pp.29-35.
- [13] Mirandou M., Aricó S., Rosenbusch M., Ortiz M., Balart S., Gribaudo L., "Characterization of the interaction layer grown by interdiffusion between U-7wt%Mo and Al A356 alloy at 550°C and 340°C.", Journal of Nuclear Materials, 384 (2009) pp 268-273.
- [14] Mirandou M.I., Aricó S.F., Balart S.N., Gribaudo L.M., "Characterization of the interaction layer in diffusion couples U-7wt%Mo/Al 6061 alloy at 550°C and 340°C.

- Effect of the γ U(Mo) cellular decomposition.", *Materials Characterization*, 60 (2009) pp 888-893.
- [15] Komar Varela C., Mirandou M., Aricó S., Balart S., Gribaudo L., "Interdiffusion between U(Mo,Pt) or U(Mo,Zr) and Al or Al A356 alloy.", *Journal of Nuclear Materials*, 395 (2009) pp 162-168.
- [16] Glasstone S. y Sesonske A., *Nuclear Reactor Engineering*, Ed. D.Van Nostrand Company Inc (1963).
- [17] En www.cnea.gov.ar
- [18] En www.anl.gov
- [19] Snelgrove J.L., Hofman G.L., Meyer M.K., Trybus C.L. y Wiencek T.C., Development of very-high-density low-enriched-uranium fuels, *Nuclear Engineering and Design*, 178, (1997), pp 119-126.
- [20] Hofman G.L., Walters L.C., en *Materials Science and Technology*, Vol 10 A, Nuclear Materials, ed. BRT Frost, Nueva York (1994).
- [21] Mayer M.K., Hofman G.L., Snelgrove J.L., Clark C.R., Strain R.V. y Stuart J.R., Metallographic analysis of irradiated RERTR-3 fuel test specimen, 23^o conferencia internacional RERTR, 1-6 Octubre, 2000, Las Vegas, Nevada.
- [22] Justusson W.M., Transformation kinetics of gamma-phase Uranium-Molybdenum-Niobium alloys, *J. of Nuclear Materials*, 4, 1, (1961), pp 37-45.
- [23] Kim K.H., Lee D.B., Kim C.K., Hofman G.E. y Paik K.W., 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.
- [24] Ryu H.J., Han Y.S., Park J.M., Park S.D., Kim C.K., "Reaction Layer Growth and Reaction Heat of U-Mo/Al Dispersion Fuels Using Carefully Centrifugally Atomized Powders.", *Journal of Nuclear Materials*, 321 (2003) pp. 210-220.
- [25] Palancher H., Ph. Marti, Nassif V., Tucoulou R., Proux O., hazemann J-L., Togait O., Lahéra E., Mazaudier F., Valot C. y Doboiss S., *J. Appl. Cryst.* 40 (2007) pp 1064-1075. doi: 10.1107/S0021889807040010.
- [26] Lee J., Lee Ch, Kim K., Em V., *J. Nucl. Mater.* 306 (2002) pp 147-152
- [27] Green D, Difusion of uranium and aluminum-silicon eutectic alloy, HW-49697 (1957)
- [28] DeLuca L. y Sumsion H., Rate of growth of diffusion layers in U-Al and U-AlSi couples, KAPL 1747 (1957).
- [29] Thurber W., Annual Progress Report: Development of 48 % U-3 % Si-Al alloys, ORNL-2422 (1957).
- [30] Boucher R., *J. Nucl. Mater.* 1 (1959) pp 13-27.
- [31] Thurber W. y Beaver R., Development of silicon-modified 48 wt % U-Al alloys for aluminum plate-type elements, ORNL-2602 (1959).
- [32] Cornen M., Mazaudier F., Iltis X., Rodier M., Dubois S., Lemoine P., "Physico-Chemical Aspects of Modified UMo/ Al interaction.", 11th Int Topical Meeting ENS RRFM-IGORR. 11 a 15 Marzo, 2007, Lyon, Francia.
- [33] Perez, Hotaling, Ewh, Keiser, Sohn. Defect and diffusion 266 (2007) pp 149-156.
- [34] Park, Ryu, Oh, Lee, Kim, Kim y Hofman. JNM 374 (2008) pp 422-430.
- [35] Allenou J., Palancher H., Iltis X., Cornen M., Tougait O., Tucoulou R., Welcomme E., Ph. Martin, Valot C., Charollais F., Anselmet M.C. y Lemoine P., *J. Nucl. Mater.* 399 (2010) pp 189-199. doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.01.018
- [36] Aricó S.F., Mirandou M., Balart S., Fabro J. "Caracterización de miniplacas del tipo combustibles U(Mo) en matriz de Al y Si fabricadas en la planta ECRI." *Actas de la XXXVIII Reunión anual AATN'11 - Buenos Aires, Argentina* (2011). Trabajo 103.

- [37] Klein J.L., Uranium and its alloys en Kaufmann A.R., Nuclear reactors fuel elements, metallurgical fabrication, Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1961.
- [38] Isserow S., Uranium, en Rare Metals Handbook, cap. 31, pp 595-628.
- [39] Eckelmeyer K. H., Uranium and Uranium Alloys, en Metals Handbook, 9th ed, Vol. 9, pp 476-487.
- [40] Bailar J.C., Comprehensive Inorganic Chemistry, Tomo 3, cap 2, 1973.
- [41] Bailar J.C., Comprehensive Inorganic Chemistry, Tomo 1, cap 12, 1973.
- [42] CRC-Handbook of Chemistry and Physics, capítulo 4, 79th ed., 1998-1999.
- [43] Massalski T. B., Binary Alloy Phase Diagrams, 2^o Edition, 3, 1996, ASM International, pp. 2682-2683.
- [44] Lundberg L.B., "High-temperature interdiffusion and phase equilibria in U-Mo", J of Nuclear materials, 167, (1989), p64-75.
- [45] Dwight A E., "The uranium-molybdenum equilibrium diagram below 900°C", Journal of Nuclear materials, 2, 1 (1960), p81-87
- [46] Blake D. y Hehemann R.F., "Transformations in uranium base alloys", Physical Metallurgy of Uranium Alloys, J. J. Burke, D. A. Colling, A. E. Gorum, J. Greenspan (eds.), cap 5, pp 189-218.
- [47] Mirandou M., Arico S., Gribaudo L., and Balart S., "Out-of-Pile Diffusion Studies Between U-7wt%Mo and Al-Si Alloys", 27th Annual Conference on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), 6-10 de Noviembre, 2005, Boston, Estados Unidos.
- [48] Meyer M. K., Hofman G. L., "Properties of U-Mo alloy dispersion fuel", IAEA Technical Committee on the Development of High Density Uranium-Molybdenum Dispersion Fuels, 23-25 de Junio, 2003, Viena, Austria.
- [49] Massalski T. B., Binary Alloy Phase Diagrams; 2^o Edition, 1, 1996, ASM International, pp. 211-213.
- [50] Murray J. L., McAlister A. J., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5(1), Feb 1984, pp 74-84.
- [51] Massalski T.B., Binary Alloy Phase Diagrams; 2^o Edition, 1, 1996, ASM International, 1996, pp. 230-232.
- [52] Kassner M. E., Adamson M. G., Adler P. H., Peterson D. E., Bulletin Alloy Phase Diagrams, 11(1), 1990.
- [53] Massalski T. B., Binary Alloy Phase Diagrams; 2^o Edition, 3, 1996, ASM International, pp. 3374-3375.
- [54] Vaugoyeau H., Lombard L., Morlevat J.P., "Contribution a l'étude du diagramme d'équilibre uranium silicium", Journal of Nuclear materials, 39, 1971, pp 323-329.
- [55] Katz J. J., Rabinowitch E., "The Chemistry of uranium", Mc Graw-Hill, New York (1951).
- [56] Dwight A. E.: Report Specification N° ANL -82-14, 1982, pp 1 -39.
- [57] Weitzel F., Potel M., Noel H. y Rogl P., Journal of Solid State Chemistry 111 (1994) pp 267-275.
- [58] Petzow V. G. y Rexer J., Die Phasengleichgewichte im system Uran-UAl₂-Al₈Mo₃-Molybdän, Z. Metallkde, 62, 1971, pp 34.
- [59] Porter D. A., Easterling K. E., "Phase Transformations in Metals and alloys", Capítulo 5, Nelson Thornes Ltd., Cheltenham, Reino Unido, 2001, ISSN: 0 7487 5741 4.
- [60] Kraus W., Nolze G., Müller U. (2000) PowderCell 2.3. - Pulverdiffraktogramme aus Einkristalldaten und Anpassung experimenteller Beugungsaufnahmen. http://www.bam.de/de/service/publikationen/powder_cell_a.htm