

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

*Interdifusión entre aleaciones de U-Mo y Al.  
Ensayo de irradiación (\*)*

Por Mag. Marcela Mirandou

Directoras

Lic. Silvia Balart

Dra. Ana María Fortis

(\*)Tesis para optar por el título *Doctora en Ciencia y Tecnología Mención Materiales*

República Argentina

2011

A mi amor Andrew y mis  
bellezas Ine y Mati.

# Agradecimientos

Deseo expresar un profundo agradecimiento a:

◆ Dr. G. Hofman de ANL-USA, por sugerir el tema de investigación mostrando siempre respeto e interés por los resultados obtenidos.

◆ Todo el personal del departamento de materiales por su incondicional ayuda y asistencia permanente.

◆ A Pedro Cabot y Alberto Monglioni, del Departamento de Ensayos no Destructivos, por el trabajo conjunto en la puesta a punto de la técnica de Soldadura por Fricción Agitación aplicada a la fabricación de pares de difusión.

◆ A Mariana Rosenbusch, del Departamento Química de Reactores, por su infinita paciencia y sus significativos aportes durante las determinaciones de concentración.

◆ A Andrés Pinto, del Instituto Segemar, INTI, por su colaboración en la obtención de imágenes por microscopía electrónica de barrido.

◆ A Roosevelt Droppa Jr. del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil, por su infinita paciencia, interés y dedicación durante el entrenamiento en el uso de la línea XRD1.

◆ A todo el personal del RA3 y de la instalación CELCA, del Centro Atómico Ezeiza, por su excelente predisposición.

◆ A Ana Fortis por haber aceptado la dirección de esta tesis lo que implicó un esfuerzo extra de estudio y conocimiento de un tema nuevo de investigación. Su apoyo y ayuda durante el inicio de mi trabajo en nuevas instalaciones como el RA3 y CELCA fueron de vital importancia. Quiero destacar en particular su excelente predisposición permanente y su apertura a responder todo tipo de consultas.

◆ Gracias Rubén!!! por tu eterna compañía en la realización de los “varios” cursos que surgieron durante estos años. No siempre es fácil encontrar un compañero de estudios que tenga las ganas que tenés vos. Sin tu compañía me hubiera sido imposible el entrenamiento en la inhóspita instalación de las Celdas Calientes.

◆ He reservado este último párrafo para agradecer muy especialmente a Silvia y Sergio. Entre los tres hemos formado un grupo de trabajo en el que cada uno tiene un papel único y fundamental. **Gracias Silvia!!!** porque con el correr de los años fuiste más que una directora. Tu permanente valoración y reconocimiento de mi trabajo me permitieron crecer y esforzarme cada día más. No puedo dejar de mencionar la admiración que me producen tus incansables ganas, pasión e interés por nuestro tema de investigación. Eso es algo que no se aprende ni se estudia...se lleva en la sangre. **Gracias Sergio!!!** porque investigar juntos ha sido, es y será un lujo. Tu infinita inteligencia es un constante desafío ya que permanentemente me demostrás que no existen los límites. Gracias por ser mi amigo con todas las letras y ayudarme tanto este último año. Sólo a vos te debo la concreción de esta tesis que tan difícil me resultó.

# Índice

<i>Resumen</i>	1
<i>Abstract</i>	2
<i>Introducción</i>	3
<b>Capítulo I: Reactores de Investigación</b>	5
<i>1.1. Descripción general</i>	6
<i>1.1.1. Componentes de un reactor nuclear</i>	6
<i>1.1.2. Usos</i>	7
<i>1.1.3. Clasificación</i>	8
<i>1.2. Situación Argentina</i>	10
<i>1.2.1. Reactores nucleares de investigación argentinos</i>	10
<i>1.2.2. Producción de radioisótopos</i>	12
<i>1.3. El problema de los combustibles. Panorama mundial</i>	13
<i>1.3.1. Breve reseña histórica</i>	13
<i>1.3.2. Búsqueda de combustibles de mayores densidades</i>	13
<i>1.3.3. Estado actual de la conversión de los reactores en el mundo</i>	16
<b>Capítulo II: Bibliografía relacionada a la Investigación</b>	18
<i>II.1. Introducción</i>	19
<i>II.2. Investigaciones sin irradiación neutrónica</i>	19
<i>II.2.1. Interacción entre U(Mo) y Al puro</i>	20
<i>II.2.1.1. Efecto de la descomposición</i>	21
<i>II.2.2. Interacción entre U y aleaciones Al-Si</i>	23
<i>II.2.3. Interacción entre U(Mo) y aleaciones Al-Si</i>	24
<b>Capítulo III: Introducción teórica</b>	28
<i>III.1. Elementos puros</i>	29

III.1.1. Uranio	29
III.1.2. Molibdeno	31
III.1.3. Aluminio	32
III.1.4. Silicio	32
III.2. Aleaciones comerciales base aluminio	33
III.2.1. Al 6061	33
III.2.2. Al 4043	34
III.2.3. Al A356	34
III.3. Diagramas de equilibrio de fases binarios	35
III.3.1. Uranio-Molibdeno	35
III.3.1.1. Solidificación de una aleación con contenido de Mo = 32 % at.	36
III.3.1.2. Transformación meteaestable de la fase $\gamma$ U(Mo)	37
III.3.2. Uranio-Aluminio	38
III.3.3. Aluminio-Silicio	40
III.3.4. Uranio-Silicio	41
III.4. Cortes isotérmicos de diagramas de equilibrio ternario	42
III.4.1. Al-Mo-U	42
III.4.2. Al-Si-U	43
<b>Capítulo IV: Desarrollo Experimental</b>	<b>47</b>
IV.1. Materiales utilizados	48
IV.1.1. Materiales puros: uranio, molibdeno y aluminio	48
IV.1.2. Aleaciones comerciales de Al	48
IV.1.3. Confección de la aleación U-7% en peso Mo (U-15.7 % at.Mo)	51
IV.2. Fabricación de los pares de difusión	52
IV.2.1. Fabricación con prensa de acero inoxidable	52
IV.2.2. Fabricación mediante la técnica de soldadura por fricción agitación (FSW)	53
IV.3. Experiencias de interdifusión fuera de reactor	55
IV.4. Experiencias de interdifusión bajo irradiación	57
IV.5. Equipamientos o instalaciones	59
IV.5.1 Microscopía óptica (MO)	59

IV.5.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva en energía. (SEM y EDS)	59
IV.5.3. Espectroscopia dispersiva en longitud de onda. (WDS)	60
IV.5.4. Difracción de rayos X convencionales (XRD)	60
IV.5.5. Difracción de rayos X de alta intensidad (XRD)	60
IV.5.6. RA-3	61
IV.5.7. Celdas calientes	61
IV.6. Preparación de las muestras según la técnica de análisis	62
IV.6.1. Observación con microscopio óptico y electrónico de barrido	63
IV.6.2. Espectroscopia dispersiva en energía y longitud de onda	63
IV.6.3. Difracción de rayos X convencionales	64
IV.6.4. Difracción de rayos X de alta intensidad	65
<b>Capítulo V: Resultados</b>	<b>66</b>
V.1. Estudio de la zona de interacción en pares de difusión fuera de reactor	67
V.1.1. Interacción a 550 °C	67
V.1.1.1. Interacción entre U-7Mo y Al 6061 (0.6 %Si)	67
V.1.1.2. Interacción entre U-7Mo y Al 4043 (5.2 %Si)	76
V.1.1.3. Interacción entre U-7Mo y Al A356 (7.1 %Si)	80
V.1.2. Interacción a 340 °C	95
V.1.2.1. Interacción entre U-7Mo y Al 6061 (0.6 %Si)	95
V.1.2.2. Interacción entre U-7Mo y Al A356 (7.1 %Si)	99
V.1.3. Resumen de resultados en pares de difusión fuera de reactor	107
V.2. Experiencias de interdifusión bajo irradiación	108
V.2.1 Mediciones de tasa de dosis de las muestras	108
V.2.2 Descripción de las etapas de entrenamiento	109
<b>Capítulo VI: Discusión</b>	<b>111</b>
VI.1. Interdifusión a 550 °C	112
VI.2. Interdifusión a 340 °C	116
VI.3. Influencia de la descomposición de la fase $\gamma$ U(Mo)	

<i>sobre la morfología de la ZI.</i>	118
<i>VII.4. Influencia de la variación de la temperatura del tratamiento térmico</i>	120
<b>Capítulo VII: Conclusiones</b>	123
<i>Futuras líneas de trabajo</i>	126
<i>Referencias</i>	127
<i>Apéndice A: Programas internacionales de irradiación</i>	130
<i>Apéndice B: Soldadura por fricción-agitación</i>	146
<i>Apéndice C: Procedimiento de irradiación</i>	158
<i>Apéndice D: Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron</i>	169

# Resumen

La política de no proliferación del programa *Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RETR)*, promueve la conversión de los núcleos de los reactores de investigación y producción de radioisótopos de modo que utilicen uranio de bajo enriquecimiento en lugar de uranio de alto enriquecimiento. Para ello, los elementos combustibles actualmente en uso, en su mayoría utilizando  $U_3Si_2$ , deberían ser fabricados con aleaciones de mayor densidad de U, como ser U-Mo, pero sin modificar el diseño actual, es decir, aleación portadora de U dispersa en una matriz de Al.

Las aleaciones U-(6 % en peso a 10 % en peso) de Mo, en fase gamma metaestable, han mostrado un buen comportamiento bajo irradiación. Sin embargo, dentro de los elementos combustibles, se observaron importantes niveles de porosidad e hinchado luego de la irradiación en los distintos experimentos de calificación. Este fenómeno fue asociado a la zona de interacción, crecida por interdifusión, entre las partículas de U-Mo y el Al puro de la matriz.

Dentro del programa de calificación, es de vital importancia el conocimiento y control de la zona de interacción U-Mo/Al. Diversos laboratorios del mundo se han abocado a esta problemática surgiendo, como un resultado significativo, que el agregado de Si al Al de la matriz sería una posible solución.

En esta tesis se estudió la microestructura de la zona de interacción crecida por interdifusión en pares de difusión U-7Mo/Al-Si (aleaciones comerciales Al 6061, Al 4043 and Al A356) tratados térmicamente a 550 °C y 340 °C. Para la caracterización se utilizaron las técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, espectroscopía dispersiva en energía y longitud de onda y difracción de rayos X con equipo de laboratorio y con radiación sincrotron. Esta última resultó clave en la completitud de la caracterización.

Como resultados principales se destaca la importante acumulación de Si encontrada dentro de todas las zonas de interacción. Las fases identificadas en las diferentes zonas de interacción mostraron ser dependientes de la temperatura del tratamiento térmico, de la cantidad de Si en la aleación Al-Si y del estado cristalográfico de la aleación U-Mo durante el proceso de interdifusión. El conjunto de fases identificadas fueron:  $U(Al,Si)_3$ ,  $U_3Si_5$ ,  $Al_{20}Mo_2U$ ,  $U_3Al_2Si_3$ ,  $UAl_3$  y  $Al_{43}Mo_4U_6$ .

# Abstract

The community in charge of research reactor is dedicating great efforts to convert the cores of research and isotopes production reactors from highly enriched uranium to low enriched uranium under the non-proliferation policy of the Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) program. Fuel elements, most of them currently working with  $U_3Si_2$ , are expected to be replaced by other ones with increased U density, such as U-Mo alloys, with no modification of the initial design that is dispersed in an Al matrix.

U-(6wt% to 10wt%)Mo alloys, in metastable gamma phase, have shown good irradiation behavior. However, excessive swelling and an important porosity in the meat of dispersion fuel elements were found in qualification experiments associated to the reaction, due to interdiffusion, that occurs between the U-Mo particles and Al matrix.

The understanding and control of the U-Mo/Al interaction is an important feature in the conversion program. Important research is under course in several laboratories to solve this problem. From these experiments, the addition of Si to Al has been shown as a promising solution.

In this thesis the study of the microstructure of the interaction layers in diffusion couples U-7Mo/Al-Si (commercial alloys Al 6061, Al 4043 and Al A 356) heat treated at 550 °C and 340 °C is presented. The characterization was carried out by the use of optical and scanning electron microscopy, wavelength and energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction with laboratory equipment and with synchrotron radiation. This last one was the key to success in the characterization.

As main results it can be mentioned that an important amount of Si was found in all the interaction layers. Phases identified in the different interaction layers showed to be dependant of temperature, the amount of Si in the Al-Si alloy and the crystallographic state of the U-Mo alloy while the interdiffusion is taking place. All the identified phases were  $U(Al,Si)_3$ ,  $U_3Si_5$ ,  $Al_{20}Mo_2U$ ,  $U_3Al_2Si_3$ ,  $UAl_3$  and  $Al_{43}Mo_4U_6$ .

# Introducción

Desde el año 1978, siguiendo una política de no proliferación de armas nucleares, se promueve en el mundo el uso de Elementos Combustibles (EC) con Uranio Levemente Enriquecido (ULE), es decir con una concentración del 20% del isótopo fisil  $^{235}\text{U}$ , para los reactores civiles 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). Argentina, a través de la Comisión Nacional de Energía Atómica (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  $\text{U}_3\text{O}_8$  y  $\text{U}_3\text{Si}_2$  usando ULE, en lugar del Uranio Altamente Enriquecido (UAE), es decir con una concentración del 90 % del isótopo fisil  $^{235}\text{U}$ , utilizado con anterioridad. De los restantes, algunos pueden convertirse utilizando los combustibles ULE ya existentes quedando reactores de alto flujo neutrónico que requieren EC de densidad de U mayor que la de los compuestos mencionados. Las aleaciones U(Mo) en fase  $\gamma\text{U}$ , para concentraciones de Mo entre 6% y 10 % en peso, se consideraron óptimas para lograr esos valores de densidad en EC dispersos sin cambios importantes en los procesos de fabricación. Estos EC emplearían Al como matriz, en donde se dispersa el U(Mo), y aleaciones de Al como vaina. Debido a la temperatura y la radiación, es esperable la interdifusión entre las partículas de U(Mo) y la matriz de Al, formando una Zona de Interacción (ZI), del mismo modo que sucede con los EC fabricados con los compuestos antes mencionados. Esta ZI contribuye al hinchado el cual es aceptable dentro de ciertos límites.

En el año 2002 se comenzó, en el Departamento de Materiales, con la caracterización morfológica y la identificación de las fases que conforman la ZI entre una aleación U-7% en peso de Mo y Al puro. Esta investigación se hizo en el marco de una tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales del Instituto Jorge A. Sabato.

En el año 2003, internacionalmente se mostró que el resultado de la irradiación de los primeros prototipos no fue satisfactorio. Se observó un hinchado excesivo y la formación de grandes burbujas que condujeron a una falla catastrófica de esos EC. Se vio, además, que este problema se origina en la 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. Con este objetivo, en el año 2004 se inició en nuestro laboratorio una línea de investigación en pares de difusión con aleaciones Al(Si). El objetivo de esta tesis doctoral se encuentra enmarcado en esta problemática y es, puntualmente, el estudio de la *interdifusión entre aleaciones de U-Mo y Al. Ensayo de irradiación*.

Recientemente, los resultados de los ensayos internacionales bajo irradiación mostraron una mejora significativa en las placas o miniplacas fabricadas con aleaciones Al(Si) como matriz. Además, un estudio de estas miniplacas antes de ser irradiadas mostró que en las mismas, durante el proceso de fabricación, se había desarrollado una ZI formada por fases que contenían Si.

Lo expuesto en el párrafo anterior valoriza aún más la importancia de haber estudiado la ZI entre aleaciones U(Mo) y Al(Si) habiendo sido muy relevante evaluar los cambios, tanto morfológicos, en concentración, como en las estructuras cristalinas presentes en esta ZI respecto de la ya estudiada para U(Mo) y Al puro.

Esta tesis ha sido organizada en siete *Capítulos* y cuatro *Apéndices* distribuidos de la siguiente manera:

- ◆ En el *Capítulo 1* se presenta información relevante relacionada a los reactores de investigación.
- ◆ El *Capítulo 2* resume la vasta bibliografía nacional e internacional.
- ◆ El *Capítulo 3* corresponde a la introducción teórica y contiene todas las herramientas necesarias para la comprensión de esta tesis.
- ◆ El *Capítulo 4* muestra los detalles experimentales involucrados en la preparación de los pares de difusión, de las superficies de análisis y las técnicas empleadas.
- ◆ En el *Capítulo 5* se presentan todos los resultados obtenidos.
- ◆ Los *Capítulos 6 y 7* se dedican a la discusión de los resultados y a las conclusiones extraídas de ellos.
- ◆ Los *Apéndices A, B, C y D* completan la información existente en el manuscrito sobre los resultados de los programas internacionales de irradiación, la técnica de Soldadura por Fricción-Agitación, el procedimiento presentado para la irradiación de las muestras y el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil).



Capítulo I

Reactores de Investigación

### 1.1. Descripción general [1]

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, basada en la fisión nuclear, tiene lugar en el interior de los átomos del material usado como combustible, generando la liberación de energía y la producción de neutrones. Estos reactores sirven para realizar distintos experimentos en los que intervienen tanto los neutrones como las energías que se producen durante las fisiones y para la producción de radioisótopos de uso medicinal e industrial. Se diferencian de los de potencia, cuya finalidad principal es producir energía eléctrica.

El proceso de reacción nuclear llamado fisión requiere la presencia de un elemento capaz de fisión al ser impactado por neutrones de diferente energía. En los reactores de investigación se utiliza mayoritariamente el uranio como elemento fisiónable, en particular el uranio enriquecido en uno de sus isótopos, el  $^{235}\text{U}$ . Este isótopo es capaz de fisiónar bajo el bombardeo de neutrones de cualquier energía aumentando esta probabilidad cuando son de baja energía.

#### 1.1.1. Componentes de un reactor nuclear [2]

◆ *Elemento combustible:* Es el lugar físico donde se confina el combustible nuclear (comúnmente una aleación de uranio, en forma sólida). Generalmente está formado por placas planas o levemente curvadas que encierran al combustible y que están separadas una cierta distancia para permitir la circulación de un fluido que disipe el calor generado. Estas placas se ubican en una especie de caja que les sirve de soporte. Todo este conjunto es lo que se conoce con el nombre de *elemento combustible*. En algunos diseños el elemento combustible se compone de manojos de tubos o alambres.

◆ *Núcleo del reactor:* Está formado por los elementos combustibles. En general posee una forma geométrica que le es característica y está refrigerado por un fluido, principalmente agua. En la mayoría de los reactores de investigación está ubicado en el interior de una piscina con agua a unos 10 a 12 m de profundidad.

◆ *Barras de control:* Todo reactor posee un sistema que permite iniciar o detener las fisiones nucleares en cadena. Este sistema lo constituyen las *Barras de Control*, capaces de capturar los neutrones que se encuentran en el medio circundante.

La captura neutrónica evita que se produzcan nuevas fisiones de núcleos atómicos del uranio. Generalmente, estas barras se fabrican de cadmio o boro.

◆ *Moderador:* Los neutrones obtenidos de la fisión nuclear emergen con velocidades muy altas (neutrones rápidos). Para asegurar continuidad de la reacción en cadena, es decir, procurar que los nuevos neutrones sigan colisionando con los núcleos atómicos del combustible, es necesario disminuir la velocidad de estas partículas (transformarlos en neutrones lentos o térmicos). Para lograr esto, se procura que los neutrones rápidos choquen con los átomos de otro material adecuado llamado *moderador*. Los materiales más comunes utilizados son agua liviana, agua pesada (deuterada, D<sub>2</sub>O), el carbono (grafito), etc.

◆ *Refrigerante:* El calor generado por las fisiones se debe extraer del núcleo del reactor. Para lograr este proceso se utilizan fluidos en los cuales se sumerge el núcleo. El fluido no debe ser corrosivo, debe poseer gran poder de absorción calorífica y tener pocas impurezas. Se puede utilizar de *refrigerante* agua liviana, agua pesada, etc.

◆ *Blindaje:* En un reactor se produce gran cantidad de todo tipo de radiaciones, las cuales se distribuyen en todas las direcciones. Para evitar que los operarios y el público se vean afectados, se utiliza un adecuado *blindaje biológico* que rodea al reactor. Los materiales más usados en la construcción de blindajes son el agua, el plomo y el hormigón de alta densidad con al menos 1.5 m de espesor.

### 1.1.2. Usos [3, 4]

Las principales actividades asociadas con este tipo de reactores pueden ser agrupadas en tres grandes conjuntos: a) producción de radioisótopos para uso medicinal e industrial, b) investigación básica en ciencias físicas, biológicas y en ciencia de materiales y c) enseñanza y entrenamiento.

Este tipo de reactores deben ser pensados como fuentes de haces neutrónicos por lo que su utilidad está relacionada con la interacción de los neutrones con la materia. Es así que a través de la dispersión neutrónica se puede estudiar la estructura de los materiales a nivel atómico. Otra propiedad importante es la activación neutrónica ya que mediante su análisis se pueden cuantificar pequeñas cantidades de un dado elemento presente en una muestra.

Este tipo de reactores tiene una importancia crucial en el desarrollo de programas vinculados con la seguridad de reactores de potencia, en su prolongación de vida útil y en el ensayo de nuevos componentes para mejorar su performance.

Algunas otras aplicaciones o usos de interés que merecen ser mencionadas en este punto son: la calibración de equipos de radioprotección, irradiaciones de células en cultivo para la terapia por captura neutrónica de boro, irradiaciones de papeles de filtro para determinar contaminación ambiental, irradiaciones de cabellos y sangre para aplicaciones médicas, ensayos y calibración de nuevos canales para instrumentación y control, perfeccionamiento de profesionales y técnicos y actividades de divulgación.

En lo atinente a investigación científica y tecnológica el empleo de haces de neutrones se ha convertido hoy en una poderosa herramienta en muchos casos insustituible por su alcance y características. Las necesidades de la investigación básica y aplicada a partir de haces de neutrones constituyen temas de frontera en áreas como energía, nanotecnología, procesamiento de materiales, diseño de fármacos, biotecnología, medio ambiente, tecnología de la información, etc. Con una infraestructura adecuada un reactor de investigación contribuye a la oferta de servicios para la industria en temas tales como neutrografía, aplicación en ciencias de la tierra, determinación cuantitativa de componentes mediante el análisis de alta resolución, análisis por activación convencional y de gammas de captura.

### *1.1.3. Clasificación [1]*

Existen diversas formas de clasificar a los reactores de investigación siendo las dos más usadas las que tienen en cuenta las características del recipiente que los contiene o su flujo neutrónico.

#### *Según su recipiente*

Desde 1950, muchos reactores de investigación se construyeron empleando en sus núcleos UAE como combustible y agua común como refrigerante, moderador y reflector. Según las características del recipiente que los contiene, estos reactores se clasifican en dos categorías generales llamadas *tipo pileta* o *tipo tanque*. Ambas categorías tienen núcleos compactos formados por elementos combustibles compuestos por placas tanto planas como curvas. La diferencia básica entre ambos tipos de reactores es que, como su nombre lo implica, en el tipo *pileta* el núcleo está suspendido cerca del

fondo de una pileta de agua de varios metros de profundidad. El agua sirve además como protección para la radiación hacia la superficie de la pileta. En las otras direcciones, la protección está provista por las paredes de concreto de la misma. Para operación a potencias de hasta 100 kW, para lo cual se obtiene un flujo máximo de aproximadamente  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> s de neutrones termalizados, la convección natural del agua en la pileta provee todo el enfriamiento necesario. La ventaja de este tipo de reactores radica en que los elementos combustibles pueden ser sacados o introducidos desde la parte superior del reactor mediante el uso de herramientas de manejo a distancia ya que el núcleo está accesible en todo momento.

Cuando los reactores son operados a potencias mayores se necesita utilizar una circulación forzada de agua junto con intercambiadores de calor externos. En estos casos, si se utiliza agua como blindaje en la dirección vertical, se necesitan piletas mucho más profundas que las mencionadas anteriormente. Muchas veces resulta más conveniente el uso de sólidos como blindaje superior. En estos casos el núcleo está situado en un tanque cerrado a través del cual se hace circular agua. A este tipo de reactores se los conoce con el nombre de tipo *tanque*. Estos reactores tienen como desventaja que la tapa debe removerse cada vez que se quiere acceder al núcleo.

#### *Según su flujo neutrónico*

Dado que los reactores de investigación pueden ser considerados como fuentes neutrónicas, resulta conveniente clasificarlos de acuerdo a su flujo neutrónico. Existen entonces reactores de *alto, medio y bajo flujo neutrónico*. Los reactores de *alto flujo*, mayor que  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> s, se utilizan para estudiar daño por radiación en materiales propios de los reactores y para investigar el comportamiento de los sistemas de enfriamiento de combustibles bajo condiciones extremas de irradiación. También son utilizados para producción de radioisótopos de uso medicinal.

En los reactores de *flujo neutrónico medio* los valores de flujo alcanzados van desde  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> s hasta  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> s. Una de las ventajas que presentan consiste en su gran tamaño el cual provee gran espacio para los experimentos.

Los reactores de *bajo flujo neutrónico*, menor que  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> s, son utilizados para entrenamiento e investigación en numerosas instituciones y para producción de radioisótopos de uso medicinal.

## *1.2. Situación Argentina [3, 4]*

La Argentina ha desarrollado la ingeniería de reactores de investigación y de producción de radioisótopos y la de su ciclo de combustible asociado, construyendo y operando estos reactores, y exportando algunos de los mismos a Perú, Argelia, Egipto y Australia.

En los últimos veinte años, siete nuevos reactores de investigación entraron en operación en todo el mundo: RP-10 (1989, PERU, 10MW), NUR (1989, ARGELIA, 1 MW), HANARO (1995, Rep. COREA, 30 MW), ETRR-2 (1997, EGIPTO, 22 MW), FRM-2 (2004, ALEMANIA, 20 MW), OPAL (2006, AUSTRALIA, 20 MW). Cuatro de ellos fueron construidos y puestos en marcha por Argentina (CNEA/ INVAP) y de los tres más modernos del mundo, dos fueron construidos por CNEA/INVAP (Argentina) y el restante por SIEMENS (Alemania)

Por lo tanto, en el país se cuenta actualmente con la experiencia y capacidad para el diseño, construcción, puesta en marcha y operación segura y eficiente de reactores de investigación y de producción de radioisótopos y con la tecnología e instalaciones necesarias para el procesamiento y provisión de estos últimos para su uso en el mercado para las aplicaciones médicas y tecnológicas correspondientes.

### *1.2.1. Reactores nucleares de investigación argentinos [4]*

La República Argentina cuenta con seis reactores de investigación situados en distintas ciudades del país. A continuación se detallan las principales características y usos de cada uno de ellos:

◆ *RA-1:* Se encuentra en el Centro Atómico Constituyentes de la CNEA en la Provincia de Buenos Aires. Es el primer reactor nuclear argentino y primero en operar en Latinoamérica. En él se produjeron los primeros radioisótopos nacionales para uso medicinal e industrial. A partir de la experiencia y conocimientos adquiridos, se estuvo en condiciones de concretar otros emprendimientos de mayor envergadura como los Reactores nacionales RA-3 y RA-6 y los exportados a Perú, Argelia y Egipto. Asimismo, fue pionero en la formación de recursos humanos adecuados para encarar los proyectos de instalación de las dos centrales nucleares argentinas de potencia.

Este reactor tiene una potencia autorizada de 40 kW térmicos siendo su flujo térmico máximo de  $2 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> s. Es del tipo tanque abierto, con núcleo de uranio

enriquecido al 20 % en  $^{235}\text{U}$ , reflejado por grafito y moderado y refrigerado por agua liviana desmineralizada. Los elementos combustibles son barras cilíndricas de  $\text{UO}_2$  encapsulado en Al. La refrigeración se efectúa mediante la circulación ascendente de agua desmineralizada forzada por bombas.

Actualmente se lo utiliza en ensayos experimentales e irradiación de muestras para mediciones de parámetros nucleares, calibración de equipos de radioprotección, actividades docentes y de divulgación e irradiaciones de muestras para determinar el daño por radiación en diversos materiales.

◆ *RA-0 y RA-4:* Se encuentran ubicados en la Universidad Nacional de Córdoba y de Rosario respectivamente. Ambas instalaciones fueron cedidas en calidad de préstamo por la CNEA para que esas instituciones los operen con la finalidad de formar profesionales en el campo nuclear y desarrollar una conciencia nacional en la aplicación de los usos pacíficos de la energía nuclear. Actualmente se destacan las investigaciones básicas y aplicaciones tanto en las materias de grado como en las de posgrado para maestrías y doctorados.

◆ *RA-6:* Esta instalación está ubicada en el Centro Atómico Bariloche de la CNEA en la Provincia de Río Negro. Al igual que el resto de los reactores argentinos es del tipo pileta y es utilizado por los científicos y por estudiantes para la investigación y el desarrollo en diversas aplicaciones de la rama nuclear. En el marco del proyecto de cambio de núcleo e incremento de potencia de este reactor, el día 20 de enero de 2009 fue puesto en estado crítico con su nueva configuración utilizando combustibles de siliciuro de uranio de bajo enriquecimiento (menos del 20%  $^{235}\text{U}$ ). Estas características convierten al RA-6 en el primer reactor argentino que funciona con este tipo de combustibles.

◆ *RA-8:* Es una facilidad ubicada en el Centro Tecnológico de Pilcaniyeu en la Provincia de Río Negro. Está diseñada para realizar experimentos relacionados con el diseño del reactor CAREM (primer reactor de potencia argentino). El diseño de un reactor avanzado requiere de muchas experiencias de tipo nuclear y termohidráulico. En el RA-8 se trata de reproducir una porción del núcleo del reactor en el que se ajustan los distintos parámetros que definirán la disposición, la composición y el rendimiento del combustible nuclear.

◆ *RA-3:* Se encuentra ubicado en el Centro Atómico Ezeiza de la CNEA en la Provincia de Buenos Aires. Las dos actividades principales son la experimentación y

la producción de radioisótopos. Su flujo neutrónico es de  $10^{14}$  n/cm<sup>2</sup> s y su potencia térmica es de 10 MW. El reactor está constituido por un recipiente de acero inoxidable dentro del cual se encuentra el núcleo. El combustible es U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> enriquecido al 20% en <sup>235</sup>U.

### *1.2.2. Producción de radioisótopos [4]*

Desde hace más de 40 años la CNEA produce, por medio de sus reactores de investigación y aceleradores de partículas, un alto porcentaje de los radioisótopos que son empleados en la República Argentina en áreas tan diversas como la medicina, la industria y la investigación. Uno de ellos, el <sup>99</sup>Tc, producto del decaimiento radiactivo del <sup>99</sup>Mo (producto de fisión del <sup>235</sup>U), es el de mayor empleo en medicina nuclear. La República Argentina es uno de los pocos países del mundo que cuenta con la tecnología para producir <sup>99</sup>Mo por fisión de uranio.

Desde 1985 la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) producía <sup>99</sup>Mo por fisión de UAE (<sup>235</sup>U al 90%), contenido en blancos que son irradiados en el reactor RA-3, abasteciendo las necesidades del mercado local y generando a su vez saldos exportables. La preocupación mundial relativa al uso de UAE, ha conducido al corte definitivo del suministro de este material nuclear. La imposibilidad de abastecimiento externo de UAE, sumado al progresivo agotamiento del inventario existente, ha obligado a la CNEA al uso de ULE (<sup>235</sup>U menor al 20%).

Así, durante 1999 se encaró con éxito, en la División Elementos Combustibles para Reactores de Investigación (ECRI) del Departamento Combustibles Nucleares del CAC, el desarrollo de blancos de aluminuro de uranio de bajo enriquecimiento, los que, a fin de ser calificados, fueron sometidos a ensayos de irradiación y posterior procesamiento, con resultados altamente satisfactorios. Estos blancos son adecuados para cubrir las necesidades de <sup>99</sup>Mo que demanda el mercado nacional y exportar a países como Brasil.

Con estos resultados la República Argentina se convirtió en el primer país, entre los productores de <sup>99</sup>Mo por fisión, en desarrollar su propio blanco con uranio de bajo enriquecimiento, cumpliendo con los compromisos internacionales en cuanto a reducción de enriquecimiento.

### 1.3. El problema de los combustibles. Panorama mundial

#### 1.3.1. Breve reseña histórica [5]

El elemento principal del programa estadounidense “Átomos para la paz”, anunciado por su presidente Eisenhower en 1953, fue la provisión a diversos países de reactores de investigación y de los combustibles para su operación. Estos reactores de investigación utilizaban inicialmente combustibles fabricados con ULE ( $^{235}\text{U} < 20\%$ ). Sin embargo, la demanda de potencias específicas y flujos neutrónicos más altos se incrementaron junto con los avances de la tecnología nuclear y surgió la necesidad de combustibles con cargas físeles más elevadas. Es así que los reactores de investigación de alta potencia comenzaron a utilizar combustibles fabricados con UAE. Esta situación generó gran preocupación por la posibilidad de utilizar el UAE para la fabricación de armas nucleares. En agosto de 1978, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) creó el programa *Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR)* cuyo principal objetivo es desarrollar la tecnología necesaria para minimizar o eventualmente eliminar el uso de UAE en aplicaciones civiles en todo el mundo.

#### 1.3.2. Búsqueda de combustibles de mayores densidades [5, 6, 7, 8]

La clave para que la conversión de los reactores fuera posible radicó en el desarrollo de combustibles con densidades de uranio más elevadas. Para 1978, los principales combustibles usados en los reactores de diseño occidental eran disperso tipo placa con núcleo combustible de  $\text{UAl}_x$  ( $1.7 \text{ gU/cm}^3$ ) y  $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $1.3 \text{ gU/cm}^3$ ) enriquecidos al 93 % en  $^{235}\text{U}$ . Una placa de combustible disperso consta de un núcleo formado por una mezcla de polvos de la aleación combustible y de aluminio, esto último para lograr una buena transferencia térmica hacia el refrigerante. Esta mezcla se encierra entre dos placas de aleación de aluminio para impedir la salida de los fragmentos de fisión hacia el exterior del conjunto.

Los esfuerzos iniciales del RERTR se basaron en tratar de incrementar la carga de las partículas físeles en los combustibles antes mencionados. Como resultado de este esfuerzo se lograron combustibles dispersos utilizando ULE con concentraciones de uranio de  $2.3 \text{ gU/cm}^3$  para el  $\text{UAl}_x\text{-Al}$ ,  $3.2 \text{ gU/cm}^3$  para  $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$  y  $3.7 \text{ gU/cm}^3$  para  $\text{UZrH}_x$ . También estaban bajo desarrollo los combustibles base  $\text{U}_3\text{Si}$ ,  $\text{U}_3\text{Si}_2$  y los

intermetálicos  $U_6Me$  ( $Me$  – metales de transición). Para el año 1982 los ensayos con  $U_3Si$  comenzaron a fallar y fueron retirados de los programas de Alemania, Francia y Estados Unidos. Por otro lado, los combustibles dispersos  $U_3Si_2-Al$ , con densidades de  $4.8 \text{ gU/cm}^3$  fueron probados y demostraron ser muy estables bajo irradiación. Desde 1988, el  $U_3Si_2$  ha sido usado para la conversión o en la puesta e marcha de más de 30 reactores de investigación.

Por otro lado, para la conversión de los reactores de investigación de muy alta potencia que habían comenzado a operar a mediados de 1990, se requerían combustibles con densidades en el rango de  $8-10 \text{ gU/cm}^3$ . Con este objetivo, en 1996 el programa RERTR vio resurgir su financiación para desarrollar combustibles que pudieran satisfacer estos requerimientos pero tratando de utilizar los métodos e infraestructuras ya existentes y conocidas. Esto marcó un límite de carga práctico superior de aproximadamente 55 % en volumen de la aleación de uranio, por lo cual debían utilizarse compuestos de uranio con densidades de al menos  $14.5 \text{ gU/cm}^3$ . Dos tipos de combustibles que cumplían este criterio de densidad se encontraban disponibles: aleaciones de uranio metálico con bajo contenido de aleantes y los intermetálicos tipo  $U_6Me$  de alta densidad ( $Me = metal$ ). Entre estos últimos,  $U_6Fe$  y  $U_6Mn$  habían demostrado un comportamiento pobre bajo irradiación lo cual llevaba a pensar que el resto de este tipo de intermetálicos se comportaría de la misma manera. Se puso entonces el énfasis en los combustibles de aleaciones metálicas de uranio. Agregando el requerimiento extra de que la fase  $\gamma U$  (estable a alta temperatura y con buen comportamiento bajo irradiación) debía poder retenerse en forma metaestable a temperatura ambiente, sólo  $U-Nb-Zr$  y  $U-Mo$  quedaron como posibles candidatas. Dada la poca información existente respecto del comportamiento bajo irradiación de estos combustibles metálicos en el rango de alto quemado y baja temperatura, requerido para los reactores de investigación, se planificaron una serie de ensayos de irradiación. Los dos puntos importantes que se deseaban estudiar eran la estabilidad de la fase  $\gamma U$  en función de la cantidad de aleante agregado al uranio y la resistencia de estas aleaciones a interactuar con el aluminio de la matriz. Este último aspecto interviene decisivamente en el comportamiento térmico de la placa combustible.

Un importante esfuerzo internacional dio origen a numerosos programas de irradiación los cuales se describen con detalle en el *Apéndice A*. Estos ensayos mostraron que, para baja temperatura de irradiación y bajo quemado, las aleaciones de  $U(Mo)$  con al menos 6 % en peso de  $Mo$ , exhibían un comportamiento estable bajo

irradiación. Este resultado fue sumamente promisorio en el desarrollo de estos combustibles de alta densidad. Por otro lado, algunas aleaciones U-Nb-Zr mostraron un inminente mal comportamiento quedando así fuera de ensayos posteriores. Este mal comportamiento está caracterizado principalmente por un aumento en las dimensiones laterales de la placa combustible conocido con el nombre de *hinchado*.

A medida que los ensayos sobre las aleaciones de U(Mo) fueron avanzando, se pudo ver que cuando la temperatura de irradiación era más elevada, la ZI, formada por la interdifusión entre la aleación U(Mo) y el Al de la matriz, crecía rápidamente provocando una retroalimentación positiva de temperatura dentro del combustible. Es decir, a medida que se genera la ZI, se forma un compuesto de baja conductividad térmica, la extracción calórica decrece, la temperatura aumenta en el combustible y la reacción se ve aún más favorecida.

Para el año 2004 debió detenerse el experimento de irradiación más importante que se encontraba en curso (experimento francés *FUTURE* ver *Apéndice A*) debido a las fallas en el combustible ensayado. Se realizaron observaciones metalográficas en una zona en donde la placa mostró mayor hinchado y se vio que era debido a la formación de grandes poros interconectados dentro del combustible. Los poros pequeños, en donde se alojan los gases de fisión, son comunes en todo tipo de materiales combustibles pero en este caso se comprobó que muchos de ellos se acumulaban entre la ZI y el Al de la matriz generando poros de gran tamaño. Esta falla fue apareciendo en los distintos experimentos de irradiación independientemente de la geometría del elemento combustible.

Hofman y col., en 2004, propusieron como explicación que los compuestos de uranio que se forman en la ZI sufren de amorfización inducida por fisión comportándose entonces como fluidos por lo cual hay una importante disminución de la viscosidad con el consecuente incremento de la movilidad de los gases de fisión dentro de la ZI. Según estos mismos autores, las teorías de aleaciones muestran que los elementos del grupo IV A en la tabla periódica (por ejemplo Si, Ge y Sn) deberían fortalecer las uniones en los compuestos U-Al. Surgen entonces numerosas líneas de investigación en el mundo cuyo objetivo principal es estudiar modificaciones en la ZI U(Mo)/Al debido a la presencia de estos aleantes. En particular en esta tesis se estudiará la influencia sobre la ZI que surge de la presencia de Si en el Al. Más detalles de todas las líneas de investigación internacional y nacional, tanto dentro como fuera de reactor, se exponen en el *Capítulo II* y *Apéndice A*.

Actualmente los ensayos de irradiación internacionales mostraron resultados positivos respecto de la disminución en el hinchado de la placas cuando se agrega Si a la matriz de Al pero aún los combustibles de U(Mo) no han sido calificados.

### *1.3.3. Estado actual de la conversión de los reactores en el mundo [9]*

El Programa de Conversión del *Global Threat Reduction Initiative (GTRI)*, DOE, USA, desarrolla la tecnología necesaria para lograr la conversión a ULE de los reactores que actualmente utilizan UAE como combustible o blancos de irradiación.

El Programa de Conversión estuvo inicialmente enfocado en los reactores abastecidos por los Estados Unidos pero a fines de los años '90 se expandió y comenzó a colaborar con institutos rusos con el objetivo de convertir los reactores abastecidos por Rusia. El objetivo final de este Programa es la remoción del UAE de las distintas facilidades proveyendo una disposición segura. Para esto, el Programa de Conversión ha coordinado sus actividades con programas para la disposición segura como por ejemplo el Programa de Remoción del GTRI el cual coordina la repatriación de combustible de reactores de investigación, tanto fresco como gastado, de origen ruso o estadounidense.

El Programa de Conversión identifica 207 reactores de investigación en todo el mundo que utilizaron o utilizan UAE como combustible. De estos reactores, 129 han sido seleccionados e incluidos en una lista para ser convertidos dado que se considera que son factibles de utilizar combustible con ULE (ya sea con alguno ya calificado o en desarrollo) y porque existe un modo seguro de remover y disponer el combustible de UAE. Los 78 reactores restantes han sido excluidos del Programa de Conversión por alguno de los siguientes motivos: 1) son facilidades clasificadas como relacionadas con defensa, 2) se encuentran ubicados en países que no colaboran con los Estados Unidos en el Programa de Conversión, y 3) requieren de combustible de ULE muy especializado el cual resultaría demasiado costoso desarrollar, tanto en tiempo como en dinero.

Desde la existencia del Programa de Conversión, 48 de los 129 han sido convertidos a ULE o cerrados antes de su conversión. Actualmente, el objetivo del Programa es convertir los 81 reactores restantes antes del año 2018. De estos reactores, 53 pueden reconvertirse utilizando los combustibles ULE ya existentes. Sin embargo, los últimos 28 requieren del desarrollo y calificación del combustible avanzado de alta densidad mencionado en la sección anterior.

De todo lo expuesto en la parte final de este capítulo resulta evidente que el tema de esta tesis doctoral es de gran interés ya que aporta conocimientos básicos que están directamente relacionados con el desarrollo de un nuevo combustible de alta densidad para reactores de investigación requerido a nivel mundial. En lo referente a nivel nacional, Argentina se encuentra en carrera con firmes intenciones de convertirse en uno de los países fabricantes y proveedores de este nuevo tipo de combustible.



Capítulo II

Bibliografía relacionada a la investigación

## *II.1. Introducción*

En un combustible disperso, la interacción entre las partículas combustibles y la matriz contribuye en forma importante al hinchado de la placa combustible en servicio. El estudio de la ZI, crecida por interdifusión, entre la aleación U(Mo) y el Al o aleación de Al que la rodea, es de suma importancia en la calificación de esta aleación combustible particularmente desde 2003 cuando se presenta la falla durante las irradiaciones y más aún cuando se determina que esta falla está asociada a un mal comportamiento de esta ZI.

Esta tesis se inicia en el año 2004 a partir de la propuesta de modificar la matriz de Al puro con agregados de un segundo elemento. Dada la importancia del problema en estudio, el mismo fue abordado en forma simultánea en otros laboratorios del mundo dando lugar a la publicación de numerosos trabajos relacionados con el tema. Además, anualmente se celebran dos congresos internacionales específicos del área de interés (*Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, RERTR* y *Research Reactors Fuel Management, RRFM*), en muchos de los cuales se presentaron resultados parciales de esta tesis.

Es importante resaltar que muchos de los trabajos posteriores al año 2004 fueron publicados en forma simultánea con la realización de esta tesis. En este capítulo se consignarán los resultados nacionales e internacionales más destacados los cuales serán utilizados en la discusión.

## *II.2. Investigaciones sin irradiación neutrónica*

Muchos de los trabajos que se mencionarán a continuación mostraron, con mayor o menor profundidad, que las características morfológicas, la composición y las estructuras cristalinas presentes en la ZI son diferentes según el estado cristalográfico de la aleación U(Mo) durante la formación de la ZI. En otras palabras, si la ZI es el producto de la interdifusión entre el Al y el U(Mo) en fase  $\gamma$  o si la descomposición tipo celular con morfología laminar del U(Mo) (ver *Capítulo III Sección 3.1.2*) ha ocurrido durante el tratamiento térmico. Ambas situaciones son tenidas en cuenta y se comentarán separadamente.

### *II.2.1. Interacción entre U(Mo) y Al puro*

En el año 2003 Ryu y col. [10] analizan la composición de la ZI en pares de difusión U-10 % en peso de Mo (U-10Mo) y Al puro tratados térmicamente a 550 °C durante 5 h y 40 h. Para ambos casos, los autores reportan la presencia de tres capas en la ZI. Para la capa contigua al U-10Mo y la central, las composiciones medidas mediante espectroscopía dispersiva en energía, son cercanas a los compuestos binarios  $UAl_3$  y  $UAl_{4,4}$  respectivamente. Para la capa más cercana al Al, los autores sugieren la necesidad de un análisis cristalográfico ya que su composición no se ajusta a ninguna fase reportada en el diagrama de equilibrio de fases binario. Además de estudiar la ZI en pares de difusión, en ese trabajo se estudiaron combustibles dispersos fabricados con partículas de U-10Mo atomizadas y Al puro. Para un tratamiento térmico de 25 h, la ZI presentó una única capa a la temperatura de 500 °C y dos capas para temperaturas de 525 °C y 550 °C. Las medidas de composición indican que la capa de interacción a 500 °C y la capa cercana al U(Mo) para 525 °C y 550 °C son similares a  $(U,Mo)Al_3$  y la restante para estas dos últimas temperaturas tiene una composición correspondiente a  $(U,Mo)Al_{4,4}$ .

En ese mismo año, se publica un trabajo realizado en nuestro laboratorio que informa los resultados obtenidos en un par de difusión U-7Mo (homogeneizado en composición) y Al puro tratado térmicamente a 580 °C por dos lapsos consecutivos de 2h [11]. Los principales resultados reportados describen a las interfases de la ZI como planas y uniformes y también mencionan la existencia de dos capas bien distinguibles dentro de ella las cuales se interpenetran en la zona central de la ZI. Mediante un análisis conjunto de las mediciones de composición (realizadas mediante espectroscopía dispersiva en longitud de onda) y difracción de rayos X, a través de una sucesión de difractogramas tomados a distintas profundidades de la misma, se propuso que la fase  $(U,Mo)Al_3$  se encontraba en la capa cercana al U(Mo) y la fase  $(U,Mo)Al_4$  en la capa cercana al Al. Las estructuras cristalinas identificadas mediante la técnica de difracción de rayos X fueron  $UAl_3$ ,  $UAl_4$  y  $Al_{20}Mo_2U$ . Mediante la utilización de microscopía electrónica de barrido se observó una tercera capa muy delgada contigua al Al pero no se pudo corroborar que la misma correspondiera a la fase  $Al_{20}Mo_2U$ . Este trabajo realizó un aporte muy importante ya que, al incorporar la técnica de difracción de rayos X, se identificaron por primera vez las estructuras cristalinas de las fases que conforman la ZI en este tipo de pares de difusión.

En el año 2008, Mazaudier y col. [12] logran profundizar lo mencionado en los párrafos anteriores gracias a la utilización de las técnicas de difracción de rayos X microfocalizados ( $\mu$ -XRD) y espectroscopía de absorción de rayos X microfocalizados ( $\mu$ -XAS) de alta intensidad. Sus tratamientos térmicos fueron realizados a temperaturas entre 440 °C y 600 °C por períodos entre 20 min y 10 h utilizando geometrías de pares de difusión planos tanto como combustible disperso. Los resultados obtenidos para temperaturas mayores a 550 °C coinciden con los trabajos anteriores ya que ven que la ZI está formada por tres capas L1 (cerca al U(Mo)), L2 (intermedia) y L3 (muy pequeña y cerca al Al). El pasaje de L1 a L2 es descrito como progresivo sin un límite claro entre ambas. Para temperaturas menores a 550 °C, no observan estratificación dentro de la ZI. Mediante la utilización de la técnica de microscopía electrónica de barrido en el modo de electrones retrodispersados, obtienen imágenes en donde el contraste por número atómico les permite afirmar que las capas L1 y L2 son de carácter polifásico con morfología periódica. Sin embargo, el resultado más destacable de este trabajo, el cual es presentado con mayor completitud en [13], es la identificación espacial de estructuras cristalinas dentro de la ZI. Según los autores, la misma está formada por 5 zonas las cuales, desde el Al hasta el U(Mo), están compuestas por las siguientes fases: *A*)  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_2\text{U} + \text{UAl}_4$ , *B*)  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_2\text{U} + \text{UAl}_4 + \text{UAl}_3$ , *C*)  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_2\text{U} + \text{UAl}_3$ , *D*)  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_2\text{U} + \text{UAl}_3 + \text{Al}_{43}\text{Mo}_4\text{U}_6$  y *E*)  $\text{UAl}_3 + \text{Al}_{43}\text{Mo}_4\text{U}_6$ . Por último, este trabajo también enfatiza que el Mo está ubicado en forma casi exclusiva en las fases ternarias  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_2\text{U}$  y  $\text{Al}_{43}\text{Mo}_4\text{U}_6$  indicando entonces que la solubilidad de este elemento en  $\text{UAl}_3$  y  $\text{UAl}_4$  es muy improbable o nula. Los autores remarcan como inapropiada la nomenclatura de  $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_3$  y  $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_4$  presentada en [10 y 11].

#### *II.2.1.1. Efecto de la descomposición.*

Características muy diferentes se observan en la ZI como consecuencia de la descomposición tipo celular con morfología laminar de la fase  $\gamma\text{U}(\text{Mo})$ , retenida en forma metaestable a temperatura ambiente. Este proceso que sufre la fase  $\gamma\text{U}(\text{Mo})$  durante los tratamientos térmicos será explicado en el *Capítulo III Sección 3.1.2*, aquí sólo se detallarán las investigaciones que estudiaron modificaciones en la ZI como consecuencia de este proceso de descomposición.

El primer trabajo fue publicado por J.-S. Lee y col en el año 2002 [14]. El objetivo de este trabajo fue estudiar las fases formadas como producto de la reacción entre partículas de una aleación U-10Mo y una matriz de Al puro. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 400 °C durante 500 h y 1000 h y a 500 °C durante 100 h y 500 h. Los autores estudiaron además la influencia de la utilización de un tratamiento de homogeneización de 10 h a 800 °C, previo a los tratamientos térmicos. La técnica de caracterización utilizada fue la difracción de neutrones. El primer resultado importante mostró que luego de los tratamientos térmicos, las muestras sin homogeneización previa revelaron un mayor porcentaje de descomposición comparado con el de las muestras homogeneizadas. Respecto de la ZI, la misma resultó mucho mayor para las muestras no homogeneizadas. En los casos más extremos se vio que la ZI cubrió toda la partícula combustible. Las imágenes electrónicas revelaron un gris uniforme no logrando evidenciar variaciones en composición dentro de la misma. Mediante la técnica de difracción neutrónica, los autores reportan que la ZI está formada por las fases  $UAl_2$  y  $UAl_3$  y remarcan que no observaron la presencia de compuestos ternarios U-Al-Mo.

En el año 2002 en nuestro laboratorio [11] se analizó la ZI formada por interdifusión en un par U-7Mo y Al puro tratado térmicamente a 580 °C durante dos lapsos consecutivos de 2 h y 4 h. La aleación de U(Mo) se utilizó en las condiciones obtenidas luego de la fundición sin homogeneización previa en composición. La descomposición de la fase  $\gamma U(Mo)$  se comprobó por microscopía óptica y se corroboró con la técnica de difracción de rayos X. La ZI presentó interfases muy irregulares (principalmente la del lado U(Mo)), gran cantidad de fisuras e islas de U(Mo). La utilización del ataque químico apropiado no reveló la formación de capas sucesivas dentro de la ZI. El espesor promedio medido para la misma es reportado como mucho mayor que para un par de difusión para el cual la aleación U-7Mo fue previamente homogeneizada. Como puede observarse, estas dos últimas características mencionadas concuerdan con lo encontrado por J.-S. Lee y col en [14]. Sin embargo, existe una importante diferencia en las estructuras cristalinas identificadas en una sucesión de difractogramas realizados a diferentes profundidades de la ZI respecto de las identificadas en la muestra fabricada con U(Mo) homogeneizado en composición: todos los difractogramas mostraron las estructuras cristalinas correspondientes a las fases  $UAl_3$  y  $Al_{43}Mo_4U_6$ . Esto confirma la falta de estratificación mencionada dentro de la ZI.

Por último Palancher y col en el año 2007 [13] mediante la utilización de la técnica de difracción de rayos X convencional y microfocalizados estudian en detalle la

ZI crecida por interdifusión entre partículas de U-7Mo y Al puro luego de un tratamiento térmico de 4 h a 500 °C. El análisis de los resultados confirma la descomposición celular de la muestra en forma parcial durante el tratamiento térmico por lo que proponen la existencia de dos interacciones diferentes. Su principal conclusión es que las fases  $UAl_4$  y  $Al_{20}Mo_2U$  son el resultado de la interacción entre  $\gamma U(Mo)/Al$  mientras que las fases  $UAl_3$  y  $Al_{43}Mo_4U_6$  son el resultado de la interacción entre  $\alpha U/Al$  y  $U_2Mo/Al$ .

Un último comentario importante surge de la comparación de los resultados obtenidos en [12 y 13] con los obtenidos en nuestro laboratorio presentados en [11]. Ambos grupos de trabajo observan diferencias significativas en la ZI asociadas a la descomposición de la fase  $\gamma U(Mo)$  durante el tratamiento térmico. Sin embargo, según nuestros resultados, la fase  $UAl_3$  aparece como producto de interacción *tanto* cuando la descomposición ha ocurrido como cuando la misma no se produjo.

### *II.2.2. Interacción entre U y aleaciones Al-Si*

Las primeras investigaciones relacionadas con este tema datan del año 1957. En esa época, Green [15] presenta un informe en el cual estudia la difusión entre U y la aleación eutéctica Al-Si (Al-12.5 % en peso de Si). El objetivo principal de este trabajo consistió en determinar la velocidad de difusión de U/Al-Si en el rango de temperaturas 200-300 °C y comparar estos resultados con los obtenidos para Al puro. La conclusión más destacable muestra que, para 200 °C, las velocidades de difusión para el sistema U/Al son diez veces más grandes que las del sistema U/Al-Si. Sin embargo, para 300 °C, ambas parecerían ser iguales.

Con el mismo objetivo mencionado anteriormente, DeLuca y Sumsion [16] presentan un trabajo ese mismo año en donde miden y comparan las velocidades de crecimiento de las ZI entre U/Al y U/Al-Si (esta última con la composición eutéctica). En este caso el rango de temperaturas estudiado es 250-550 °C. Las conclusiones de este trabajo destacan que la ZI entre U/Al-Si se forma a una velocidad menor que la ZI U/Al. También se menciona, como una diferencia importante entre ambas ZI, la ausencia del compuesto  $UAl_4$  para el caso de Al-Si. A esto último los autores adjudican

bastante importancia ya que este compuesto no forma una capa adherente en la ZI U/Al y además se rompe ocasionando un mal contacto.

Este efecto del Si como supresor en la formación del compuesto  $UAl_4$  también fue estudiado por Thurber en 1957 [17]. Su investigación forma parte del desarrollo de una aleación 48 % en peso U - 3 % en peso de Si - Al que permita superar el problema tecnológico que poseen las aleaciones de U-Al (con 45 a 50 % en peso de U), las cuales son sumamente frágiles debido a la presencia de grandes cantidades del compuesto  $UAl_4$ . El autor reporta que el agregado de 3 % en peso de Si a una aleación 48 % en peso U - Al es suficiente para suprimir por completo la formación del compuesto  $UAl_4$  permitiendo la nucleación primaria del compuesto intermetálico  $UAl_3$ .

En el año 1958 Boucher [18] estudia la cinética de la transformación de la fase  $UAl_3$  a  $UAl_4$  en el estado sólido. En sus resultados muestra que a 600 °C, el agregado de 0.1 % de de Si permite retener durante 1000 h la fase  $UAl_3$  mientras que sin Si la transformación ocurre luego de 1 h.

En el año 1959 Thurber y Beaver [19] presentaron un completo estudio de la aleación presentada en [17] en el cual, a las conclusiones ya presentadas en ese trabajo, agregan que el Si incorporado a la aleación, forma parte del compuesto  $U(Al,Si)_3$  para el cual el parámetro de red es función del contenido de Si en la aleación. En este trabajo se establece además que no ocurren reversiones de  $UAl_3$  a  $UAl_4$  luego de extensos tratamientos térmicos realizados a 605 °C, en coincidencia con lo presentado por Boucher en [18], y se observan importantes cambios positivos tanto en la macroestructura como en las propiedades mecánicas de la aleación.

### *II.2.3. Interacción entre U(Mo) y aleaciones Al-Si*

A partir del año 2004, en nuestro laboratorio [20], y 2005 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).

Cornen y col. [21] en el año 2007 y en [22] en 2008, muestran resultados del estudio de la ZI en pares de difusión 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. Los autores informan haber observado importante descomposición para la aleación con 5 % en peso de Mo y descomposición local para la aleación con 7 % en

peso de Mo. 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, dentro de la aleación de Al, 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.

Perez y col. en el año 2007 [23] presentan un estudio sobre la cinética de crecimiento de las fases intermetálicas que se desarrollan en pares de difusión fabricados con U(Mo), con contenidos de 7, 10 y 12 % en peso Mo, y aleaciones de Al (Al, Al-2 % en peso de Si, Al-5 % en peso de 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 contra patrones 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). Además también concluyen que la presencia de Si en la aleación de Al reduce significativamente la velocidad de crecimiento de la ZI mientras que el aumento del Mo en la aleación U-Mo la incrementa pero en forma menos significativa. La disminución en el espesor de la ZI como consecuencia de la presencia de Si está de acuerdo con lo presentado en [21 y 22] descrito en el párrafo anterior.

Park y col. en el año 2008 presentaron un trabajo detallado [24] donde resumen sus investigaciones hechas hasta esa fecha las cuales habían sido presentadas en distintos congresos desde el año 2005 [25, 26]. En este trabajo los autores utilizaron una aleación U-7Mo y aleaciones de Al-Si con 0, 2, y 5 % en peso de Si. Los pares de difusión fueron tratados térmicamente a 580 y 600 °C por lapsos de tiempo en el rango 1-10 h. Una de sus conclusiones, en coincidencia con los trabajos anteriores, es la reducción de la ZI como consecuencia de la presencia de Si en la aleación de Al. Sin embargo, para cantidades de Si superiores al 2 % en peso esta reducción es poco significativa. 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 acercándose a la aleación U(Mo) a medida que la concentración de Si aumenta en la aleación de Al.

Los tres trabajos que se describirán a continuación fueron publicados una vez comenzada la escritura de esta tesis. Sin embargo, la profundidad de la investigación presentada en los mismos y la importancia de sus resultados respecto de la concordancia con los resultados de esta tesis, justifica su incorporación para ser utilizados en la discusión.

Keiser y col., a fines del año 2009, presentaron un detallado trabajo [27] en el cual exponen los resultados de la caracterización de placas combustibles fabricadas con U-7Mo disperso en matriz de Al+2Si (una mezcla de polvos), Al-2Si y Al 4043 utilizando las técnicas de SEM y TEM. El proceso de fabricación de estas placas combustibles consta de tres etapas con temperaturas en el rango de 480 °C-550 °C y una duración total de aproximadamente 4 h. En las conclusiones los autores resaltan que la descomposición de la aleación U-7Mo afecta el desarrollo de la ZI encontrando que la misma es mucho mayor en los sectores adyacentes a las áreas con descomposición y que está formada por las fases  $U(Al,Si)_3$  y  $U_6Mo_4Al_{43}$ . Cuando la ZI no está en contacto con áreas con descomposición, su espesor es mucho menor, es rica en Si y puede contener las fases  $U(Al,Si)_3$ ,  $U_3Al_2Si_3$ ,  $U_3S_5$  y  $USi_{1.88}$ .

Gan y col, también a fines del 2009, presentan en [28] los resultados de la irradiación con iones de Kr de muestras compuestas por las fases  $U(Al,Si)_3$ ,  $(U,Mo)(Al,Si)_3$ ,  $Al_{20}Mo_2U$ ,  $Al_{43}Mo_4U_6$  y  $UAl_4$ . La irradiación se realizó con una energía de 500keV hasta aprox. 100 dpa (desplazamientos por átomo) y una temperatura de 200 °C. El análisis de las muestras realizado con TEM mostró que las fases  $U(Al,Si)_3$  y  $UAl_4$  no pierden su estado cristalino ni presentan evidencia de formación de agujeros. Las fases  $(U,Mo)(Al,Si)_3$  y  $Al_{20}Mo_2U$  amorfizan para 10 dpa y 2 dpa respectivamente pero sin evidenciar la formación de agujeros durante toda la experiencia. Por último la fase  $Al_{43}Mo_4U_6$ , amorfiza antes de alcanzar 1 dpa revelando agujeros al final de la experiencia (100 dpa). Los autores concluyen entonces que esta fase ternaria podría ser la responsable del hinchado excesivo observado en las placas irradiadas como consecuencia de la formación de grandes burbujas en la ZI.

Allenou y col, en el año 2010, presentan un trabajo [29] en donde estudian 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  $\mu$ -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. Como conclusión principal los autores mencionan

que las ZI están compuestas por dos capas pero que las características de estas capas son diferentes según si la concentración de Si en la aleación de Al es menor o mayor que 5%. En el primer caso, 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  $Al_{20}Mo_2U$ .



Capítulo III

Introducción Teórica

### III.1. Elementos puros

#### III.1.1. Uranio [30, 31]

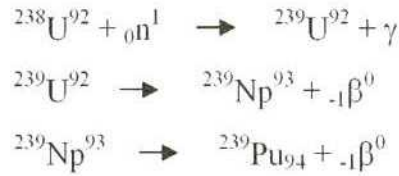
El U, número atómico 92 y peso atómico 238.03 g, es el combustible nuclear más utilizado porque se lo encuentra con relativa abundancia en la naturaleza y su isótopo  $^{235}\text{U}$ , si bien es minoritario, es capaz de fisiónar con una probabilidad muy grande cuando es bombardeado por neutrones, en especial los de baja energía. En las aplicaciones nucleares es de gran interés debido a su capacidad de proveer energía, productos de fisión y más material *fisil*. Para comprender la gran importancia de este elemento en el área nuclear es necesario detenerse brevemente en las diferentes reacciones nucleares de los isótopos de este elemento y para ello se deben tener en cuenta la composición y las propiedades del uranio natural expresadas en la TABLA 3.1.

Nº másico	Radiación			Abundancia en el U natural (%)
	Tipo	Energía (MeV)	Período de semidesintegración (años)	
234	$\alpha$	4.76	$2.48 \times 10^5$	0.0056
235	$\alpha$	4.39	$7.13 \times 10^8$	0.718
238	$\alpha$	4.18	$4.51 \times 10^9$	99.276

TABLA 3.1. Composición y propiedades radiactivas del U natural.

El isótopo  $^{235}\text{U}$  es el componente *fisil* del uranio natural, porque fisióna con neutrones de cualquier energía cinética. Al capturar un neutrón térmico (es decir neutrones con energías del orden de  $10^{-2}$  eV), el átomo de  $^{235}\text{U}$  fisióna en dos fragmentos, uno pesado con masa atómica próxima a 160 y uno liviano con masa atómica centrada en 70. La probabilidad de que este proceso de fisión ocurra o, en otras palabras, la *sección eficaz de fisión*  $\sigma_f$  es de 577 barn ( $1\text{barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$ ). Además en el proceso de fisión se liberan, en promedio, 2.5 neutrones. La energía total liberada se calcula comparando la masa del  $^{235}\text{U}$  inicial más un neutrón con las masas de los productos de fisión y los neutrones generados en la fisión. Esta diferencia se denomina decremento másico y, mediante la relación  $E=mc^2$  tenemos la energía liberada que típicamente es del orden de 200 MeV/fisión o  $2 \times 10^{10}$  cal/g.

El  $^{238}\text{U}$  es un isótopo *fisionable* (ya que fisiona únicamente con neutrones de energías mayores a 1 MeV) y *fértil* ya que por captura de un neutrón térmico se convierte en plutonio *fisil* mediante la siguiente secuencia:



Además de su uso en el área nuclear, el uranio es utilizado en otras aplicaciones debido a su alta densidad ( $19.1 \text{ g/cm}^3$ , 68 % mayor a la de plomo) y su conductividad térmica ( $0.0645 \text{ cal/cm } ^\circ\text{C s}$ ).

El uranio sólido tiene tres formas alotrópicas:

- ◆ Fase  $\alpha$ , ortorrómbica *oC4*, estable desde temperatura ambiente hasta  $662 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ◆ Fase  $\beta$ , tetragonal *tP30*, estable desde  $662 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $772 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ◆ Fase  $\gamma$ , cúbica *cI2*, desde  $772 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta el punto de fusión a  $1132 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En la TABLA 3.2 se exponen los parámetros de red de las tres fases para algunas temperaturas.

$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	Fase	Parámetros de red (Å)		
		$a_0$	$b_0$	$c_0$
25	$\alpha$	2.853	5.864	4.954
300	$\alpha$	2.874	5.862	4.985
600	$\alpha$	2.910	5.839	5.040
662	$\beta$	10.74		5.651
700	$\beta$	10.75		5.652
772	$\beta$	10.77		5.655
772	$\gamma$	3.532		
900	$\gamma$	3.542		
1100	$\gamma$	3.557		

TABLA 3.2. Parámetros de red de las distintas fases del U según la temperatura.

### **Consideraciones de seguridad. [32]**

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

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

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

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

#### *III.1.2. Molibdeno [33]*

El Mo, número atómico 42, es el elemento número 53 en orden de abundancia en la corteza terrestre encontrándose distribuido en diversos materiales como rocas, agua, etc. Su uso más importante es como elemento aleante en aceros impartiendoles mayor tenacidad y resistencia a la corrosión a alta temperaturas.

El Mo tiene un peso atómico de 95.94 g, presenta una estructura cúbica intercentrada, cI2, con un parámetro de red  $a = 3.140 \text{ \AA}$  sin presentar transformaciones alotrópicas. Su punto de fusión es  $2620 \text{ }^\circ\text{C}$  y su densidad  $10.28 \text{ g/cm}^3$  (a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Con respecto a las propiedades nucleares, el Mo en estado natural consiste de una mezcla de siete isótopos con números másicos entre 92 y 100. Todos ellos poseen secciones de captura para neutrones térmicos bajas ( $< 14$  barns), reacción a partir de la cual se generan más especies radiactivas entre ellos el nucleido  $^{99}\text{Mo}$  con 66 hs de período de semidesintegración. Su uso es de primordial importancia para la fabricación de radioisótopos medicinales.

### *III.1.3. Aluminio [34]*

El Al, número atómico 13, es uno de los metales más abundantes en la superficie terrestre encontrándose ampliamente distribuido en ella. Tanto puro como aleado se lo utiliza principalmente en la industria del transporte, para construcción, electricidad, ingeniería mecánica, en la industria química y de alimentos, en equipamientos de oficina y domésticos, etc.

Con respecto a sus propiedades nucleares, el Al natural consiste, casi en su totalidad de  $^{27}\text{Al}$ . Su sección eficaz de captura para neutrones térmicos es apenas de 0.21 barn siendo el  $^{28}\text{Al}$  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 cristalino tiene una estructura cúbica centrada en las caras, cF4, para todo el rango de temperaturas de existencia con un parámetro de red  $a = 4.0496 \text{ \AA}$ . Su temperatura de fusión es de  $660.45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Con respecto a sus propiedades químicas, el Al es estable en el aire y resistente a la corrosión por agua de mar y agentes químicos. Esto es debido a la capa transparente, tenaz y delgada de óxido que protege al material.

### *III.1.4. Silicio [35]*

El Si tiene un peso atómico de 28,08 g, su número atómico es 14 y su punto de fusión es  $1414 \text{ }^\circ\text{C}$ . Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras, cF8, y no presenta transformaciones alotrópicas.

El Si es el segundo elemento de mayor abundancia luego del oxígeno. Se encuentra en la naturaleza como óxido y silicatos. En estado ultrapuro, se lo puede dopar con boro, galio, fósforo o arsénico para ser usado en la industria electrónica. En metalurgia es muy usado como elemento aleante del Al para aleaciones de fundición.

Químicamente, el Si es muy inerte aunque puede ser atacado por halógenos y bases diluidas. A excepción del fluorhídrico, no es afectado por los ácidos.

### III.2. Aleaciones comerciales base aluminio [36]

#### III.2.1. Al 6061

Esta aleación pertenece a la serie 6xxx la cual contiene Si y Mg como aleantes principales aproximadamente en la proporción requerida para la formación del siliciuro de magnesio  $Mg_2Si$ . Las aleaciones de esta serie tienen buena soldabilidad y maquinabilidad, son fáciles de conformar y poseen buena resistencia a la corrosión.

Dado que las aleaciones de esta serie poseen una resistencia mecánica media, por lo general se les aplica un tratamiento de endurecimiento estructural mediante la formación de precipitados denominado T6. Esta aleación se utiliza en aplicaciones estructurales para las cuales la resistencia a la corrosión, la soldabilidad y la dureza son necesarias.

La densidad de esta aleación a 20 °C es 2.7 g/cm<sup>3</sup> y la temperatura de solubilización de los precipitados de  $Mg_2Si$  es de 529 °C y. En la TABLA 3.3 se presentan los rangos o valores máximos de su composición química. Además de los elementos mencionados se admite un máximo de 0.15 % en peso total de otros elementos sin que cada uno supere 0.05 % en peso.

	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>
<i>Al 6061</i>	0.8-1.2	0.15-0.40	0.40-0.80	0.04-0.35	0.15	0.7	0.25	0.15

TABLA 3.3. Composición química de la aleación Al 6061.

Las fases que pueden estar presentes en esta aleación en forma de precipitados son:  $(FeCr)_3SiAl_{12}$ ,  $Fe_2Si_2Al_9$ ,  $Mg_2Si$ , Si,  $FeMg_3Si_6Al_8$ .

### III.2.2. Al 4043

Esta aleación pertenece a la serie 4xxx. En esta serie el aleante principal es el Si el cual puede ser agregado hasta el 12 % de modo tal de disminuir substancialmente el punto de fusión sin fragilizarla. Es por esto que su principal uso consiste en electrodos para soldadura.

Su densidad es  $2.68 \text{ g/cm}^3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la TABLA 3.4 se presentan los rangos o valores máximos de su composición química. Además de los elementos mencionados se admite un máximo de 0.15 % en peso total de otros elementos sin que cada uno supere 0.05 % en peso.

	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>
<i>Al 4043</i>	0.05	0.3	4.5-6.0	0.20	0.8	0.10	0.05

TABLA 3.4. Composición química de la aleación Al 4043.

La segunda fase presente en esta aleación es Si en forma de precipitados aislados.

### III.2.3. Al A356

Pertenece a las aleaciones para fundición siendo su uso principal la fabricación de conectores eléctricos y piezas fundidas. Son factibles de someterse a tratamiento de endurecimiento T6.

Su densidad es  $2.68 \text{ g/cm}^3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la TABLA 3.5 se presentan los rangos o valores máximos de su composición química.

	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
<i>Al A356</i>	0.25-0.45	0.2	6.5-7.5	0.1	0.20	0.1

TABLA 3.5. Composición química de la aleación Al A356.

Las fases que pueden estar presentes en esta aleación en forma de precipitados son:  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , Si, y  $\text{FeMg}_3\text{Si}_6\text{Al}_8$ .

### III.3. Diagramas de equilibrio de fases binarios

Dentro de los posibles diagramas binarios que surgen de la combinación de dos de algunos de los elementos involucrados en la confección de los pares de difusión estudiados en esta tesis, se ha elegido mencionar y comentar sólo aquéllos que resultaron significativos durante la realización de la tesis ya sea porque corresponden a las aleaciones de partida de los pares o porque contienen las fases encontradas en las ZI.

#### III.3.1. Uranio-Molibdeno [37]

En la Figura 3.1 y en la TABLA 3.6 que se exponen a continuación se presentan el diagrama de equilibrio de fases binario y la estructura cristalina de las fases estables del sistema U-Mo.

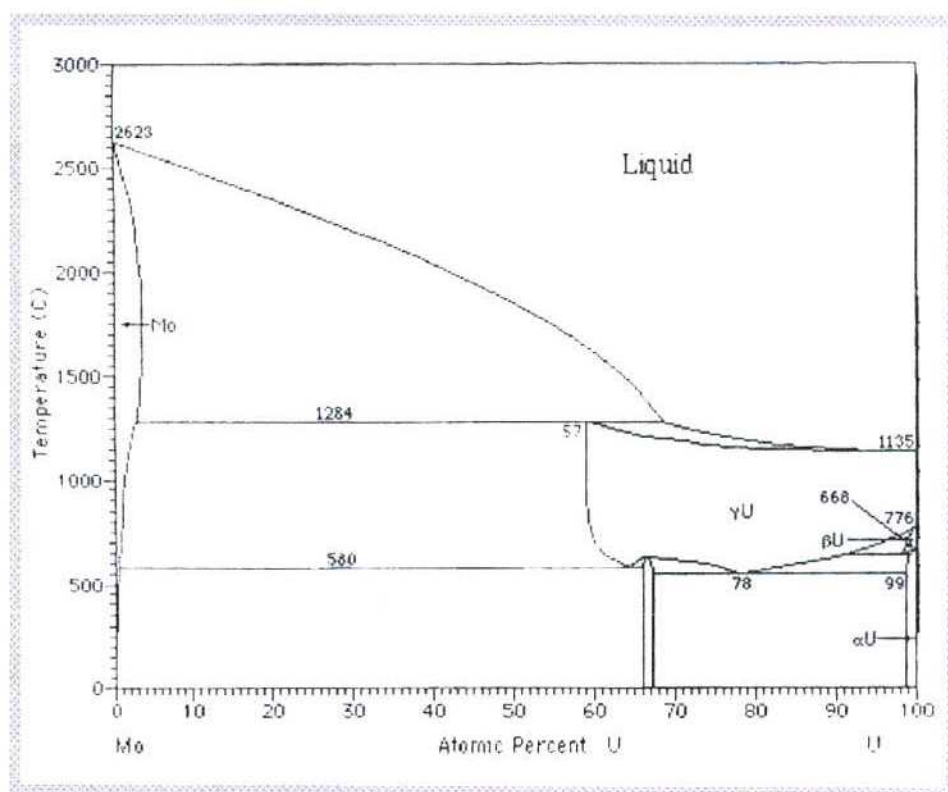


Fig. 3.1. Diagrama de equilibrio de fases binario del sistema U-Mo.

<i>Fase</i>	<i>Composición (% en peso U)</i>	<i>Símbolo de Pearson</i>
Mo	0 a 9	cI2
MoU <sub>2</sub>	83.2	tI6
γU	80 a 100	cI2
βU	98 a 100	tP30
αU	99 a 100	oC4

TABLA 3.6. Estructura cristalina de las fases estables del sistema U-Mo.

### III.3.1.1. Solidificación de una aleación con contenido de Mo 32 % at.

Dada la composición de la aleación portadora de U utilizada en la confección de los pares de difusión de esta tesis (U-7% en peso de Mo o U-15.7 %at. de Mo), es importante hacer especial referencia a la zona rica en U del diagrama U-Mo. Para su mejor análisis, la figura 3.2 muestra una ampliación de esta zona.

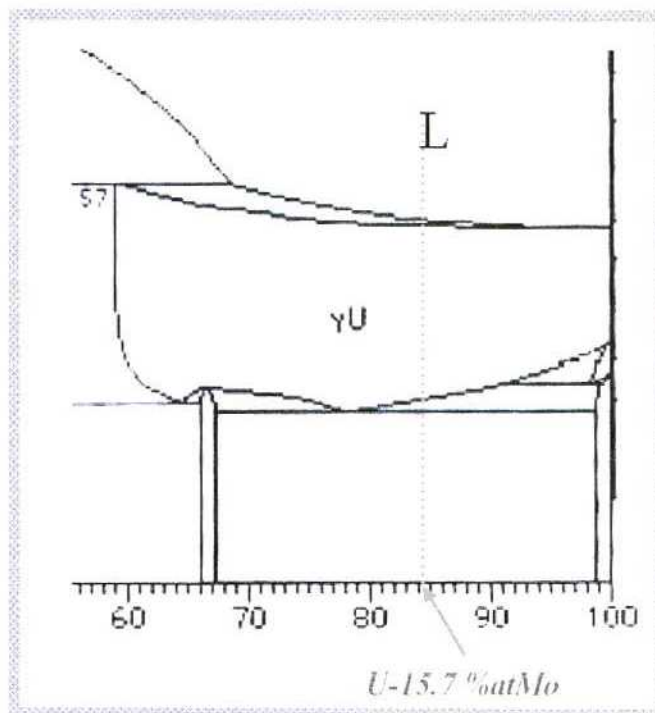


Fig. 3.2. Zona rica en U del diagrama de equilibrio de fases del sistema U-Mo.

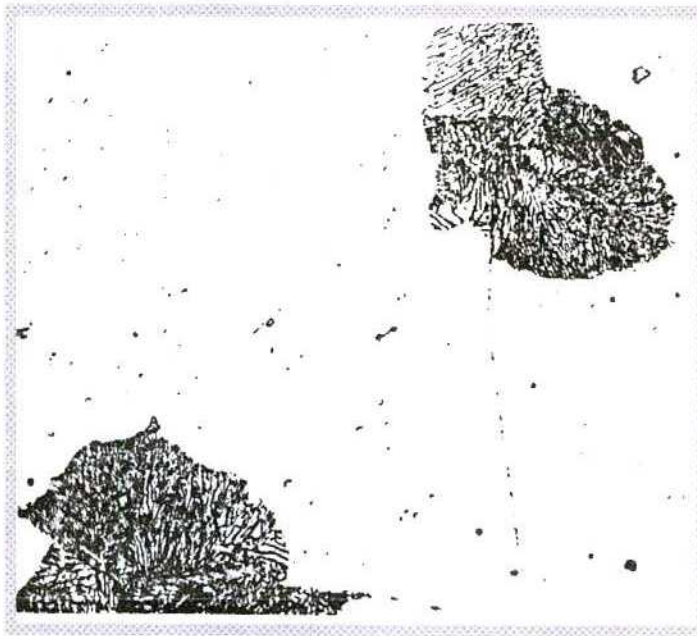
Como puede observarse en la Figura 3.2, la solidificación comienza atravesando el campo bifásico L + γ. Los primeros cristales de fase γU(Mo) que solidifican en el material son ricos en Mo produciéndose la consiguiente segregación de U al líquido

remanente. El crecimiento de los cristales hasta formar todo el sólido se produce progresivamente a partir de este líquido enriquecido en U. Para las aleaciones con concentraciones de Mo cercanas al 15 %at., el campo L +  $\gamma$  es muy angosto por lo que el resultado es un sólido con importante inhomogeneidad intragranular.

La fase  $\gamma$ U(Mo), para concentraciones mayores que 6 % en peso de Mo, tiene la característica de poder retenerse en forma metaestable, por enfriamiento rápido, a temperatura ambiente. Si el enfriamiento rápido se produce luego de la fundición de la aleación, la misma presentará, a temperatura ambiente, la inhomogeneidad en composición antes mencionada.

### *III.3.1.2. Transformación metaestable de la fase $\gamma$ U(Mo)[38]*

Uno de los mecanismos más comunes de descomposición de la fase  $\gamma$ U(Mo), retenida en forma metaestable, por efecto de tratamientos térmicos a temperaturas menores que la eutectoide y mayores que 375 °C, es el de la reacción tipo celular con morfología laminar. Esta reacción recibe este nombre debido a la apariencia del producto resultante. (Ver Figura 3.3)



*Fig. 3.3. Producto de la reacción tipo celular con morfología laminar de la fase metaestable  $\gamma$ U(Mo) observada en una aleación U-10% en peso Mo tratada 240 hs a 550 °C. (Aumento: 250x).*

Esta descomposición comienza principalmente en los bordes de grano de la fase  $\gamma\text{U}(\text{Mo})$  y en menor cantidad en inclusiones llegando, luego de un determinado tiempo, a consumir por completo la fase  $\gamma$  de origen. Las láminas que componen las celdas corresponden, alternadamente, a fase  $\alpha(\text{U})$  y fase  $\gamma(\text{U})$  enriquecida en Mo. El espaciado interlaminar decrece rápidamente con la disminución de la temperatura del tratamiento térmico. El inicio temporal de la descomposición o el tiempo que las soluciones sólidas en fase  $\gamma\text{U}(\text{Mo})$  permanecen como tal a temperatura ambiente, depende de la temperatura del tratamiento térmico aplicado y de la concentración del Mo. Existen para los diversos casos diagramas Temperatura, Tiempo y Transformación (TTT) que permiten estimar el rango de metaestabilidad.

Para temperaturas menores a 375 °C la transformación resulta poco evidente metalográficamente. Sin embargo, mediciones de dureza y experiencias de difracción de rayos X muestran que la misma ocurre en dos etapas: en una primera etapa la transformación se inicia con la formación de la fase ordenada  $\gamma'$ . A medida que la transformación avanza, se puede identificar la aparición de la fase  $\alpha\text{U}$  con alguna relación en sus parámetros de red con la fase  $\gamma\text{U}$  original.

### III.3.2. Uranio-Aluminio [39]

En la Figura 3.4 y en las TABLAS 3.7 y 3.8 que se exponen a continuación se presentan el diagrama de equilibrio de fases binario del sistema U-Al, el detalle de los puntos invariantes del diagrama y datos sobre las estructuras cristalinas de las fases.

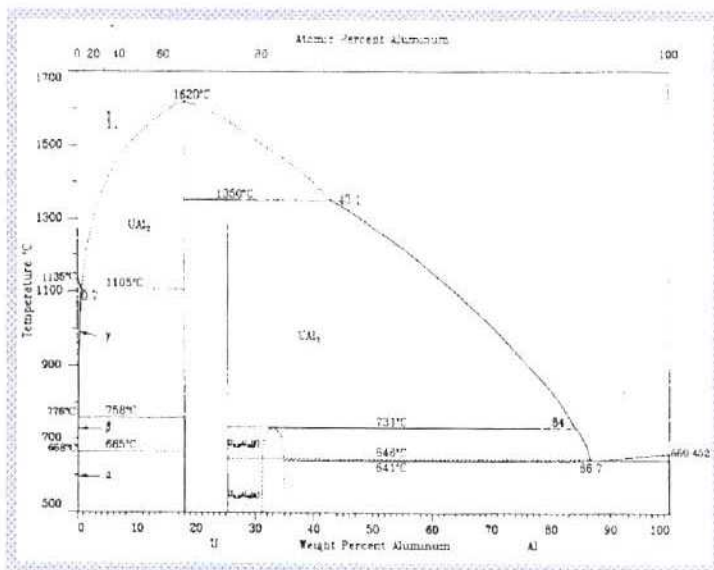


Fig. 3.4. Diagrama de equilibrio de fases binario del sistema U-Al

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

TABLA 3.7. Puntos invariantes del diagrama de fase U-Al.

Fase	Composición (% at. Al)	Símbolo de Pearson	Parámetro de red (nm)		
			a	b	c
$\gamma U$ (T > 776 °C)	0 a 4.7	cI2	0.3524		
$\beta U$ (T > 668 °C)	0 a 0.54	tP30	1.0759		0.5656
$\alpha U$ (T = 25°C)	< 0.07	oC4	0.28537	0.58695	0.49548
$UAl_2$	66.7	cF24	0.776		
$UAl_3$	75	cP4	0.426		
$UAl_4$	80	oI20	0.441	0.627	1.371
$(\alpha) U_{0.9}Al_4$	81.6	oI20	0.4397	0.6251	1.3714
$(\beta) U_{0.9}Al_4$	81.6	oI20	0.4397	0.6251	1.3714
$Al$ (T = 25°C)	100	cF4	0.40496		

TABLA 3.8. Estructura cristalina y parámetro de red de las fases del sistema U-Al.

### III.3.3. Aluminio-Silicio [40, 41]

En la Figura 3.5 se presenta el diagrama de equilibrio de fases binario para el sistema Al-Si y en las TABLAS 3.9 y 3.10, los puntos invariantes del diagrama y datos sobre las estructuras cristalinas de las distintas fases.

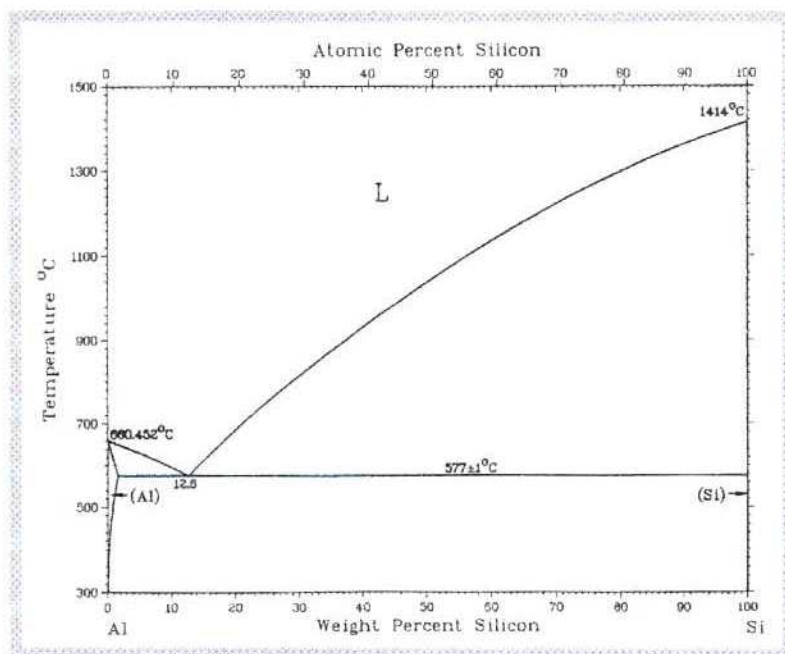


Fig. 3.5. Diagrama de equilibrio de fases binario del sistema Al-Si.

Reacción	Composición de las fases (% at Si)			T (°C)	Tipo de reacción
L ↔ Al	-	0	-	660.45	Fusión
L ↔ (Al) + (Si)	12.2	1.5	100	577	Eutéctica
L ↔ Si	-	100	-	1414	Fusión

TABLA 3.9. Puntos invariantes del diagrama de fase Al-Si.

Fase	Composición (% at Si)	Símbolo de Pearson	Parámetro de red (Å)		
			a	b	c
(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 3.10. Estructura cristalina y parámetro de red de las fases del sistema Al-Si.

### III.3.4. Uranio-Silicio [42]

En la Figura 3.6 se presenta el diagrama de equilibrio de fases binario para el sistema U-Si.

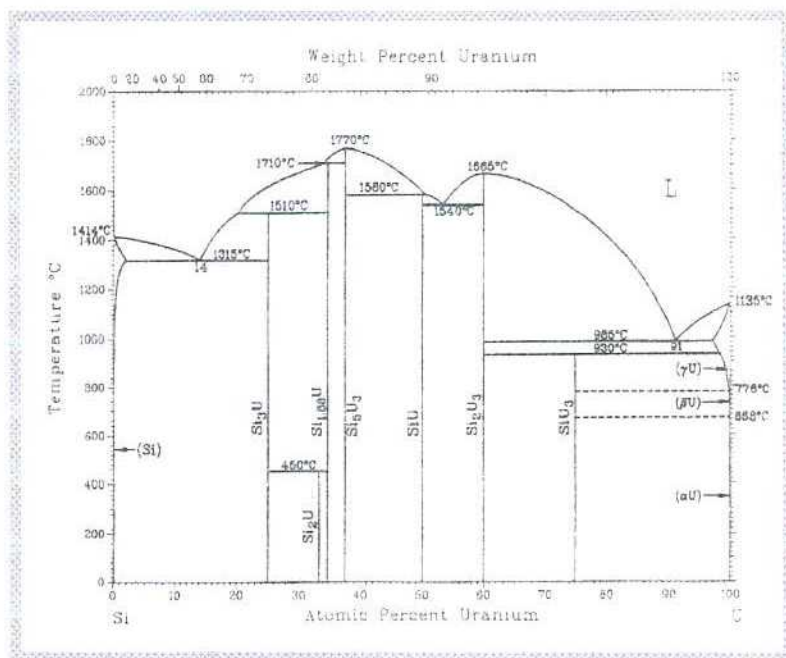


Fig. 3.6. Diagrama de equilibrio de fases binario del sistema U-Si.

En las TABLAS 3.11 y 3.12 se presentan los datos sobre las estructuras cristalinas de las distintas fases y los puntos invariantes del diagrama de equilibrio.

Fase	Composición (% at. Si)	Símbolo de Pearson	Parámetro de red (Å)		
			a	b	c
(Si)	100	cF8	5.4307	-	-
Si <sub>3</sub> U	75	cP4	4.03	-	-
Si <sub>2</sub> U	66.7	hP3	3.85	-	4.06
Si <sub>1.88</sub> U	65.3	tI12	3.97	-	13.71
Si <sub>5</sub> U <sub>3</sub>	62.5	hP3	3.8960	-	4.0170
SiU	50	oP8	5.65	7.65	3.90
Si <sub>2</sub> U <sub>3</sub>	40	tP19	7.3151	-	3.8925
SiU <sub>3</sub>	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 3.11. Estructura cristalina y parámetro de red de las fases del sistema U-Si.

<i>Reacción</i>	<i>Composición de las fases (% at. Si)</i>			<i>T (°C)</i>	<i>Tipo de reacción</i>
$(\text{Si}) \leftrightarrow \text{L}$	100	-	-	1414	Fusión
$\text{L} \leftrightarrow \text{Si} + \text{Si}_3\text{U}$	-	100	75	1315	Eutéctica
$\text{L} + \text{Si}_{1,88}\text{U} \leftrightarrow \text{Si}_3\text{U}$	-	65.3	75	1510	Peritética
$\text{Si}_3\text{U} + \text{Si}_{1,88}\text{U} \leftrightarrow \text{Si}_2\text{U}$	75	65.3	66.7	450	Peritectoide
$\text{L} \leftrightarrow \text{Si}_{1,88}\text{U}$	-	65.3	-	1710	Fusión
$\text{L} \leftrightarrow \text{Si}_5\text{U}_3$	-	62.5	-	1770	Fusión
$\text{L} \leftrightarrow \text{SiU}$	-	50	-	1580	Fusión
$\text{L} \leftrightarrow \text{SiU} + \text{Si}_2\text{U}_3$	-	50	40	1540	Eutéctico
$\text{L} \leftrightarrow \text{Si}_2\text{U}_3$	-	40	-	1665	Fusión
$\text{Si}_2\text{U}_3 + \gamma\text{U} \leftrightarrow \text{SiU}_3$	40	-	25	930	Peritectoide
$\text{L} \leftrightarrow \text{Si}_2\text{U}_3 + \gamma\text{U}$	-	40	0	985	Eutéctica
$\text{L} \leftrightarrow \text{U}$	-	0	-	1135	Fusión
$\gamma\text{U} \leftrightarrow \beta\text{U}$	0	0	-	776	Alotrópica
$\beta\text{U} \leftrightarrow \alpha\text{U}$	0	0	-	668	Alotrópica

*TABLA 3.12. Puntos invariantes del diagrama de fase U-Si.*

#### *III.4. Cortes isotérmicos de diagramas de equilibrio ternario*

Al igual que lo comentado en la *Sección 3*, aquí sólo se mencionarán y comentarán aquellos diagramas ternarios que resultaron significativos durante la realización de la tesis.

##### *III.4.1. Al-Mo-U [43]*

En la literatura se encontraron dos cortes isotérmicos del diagrama de equilibrio de fases ternario para las temperaturas 500 °C y 1050 °C. Los mismos se exponen en las Figuras 3.7 y 3.8.

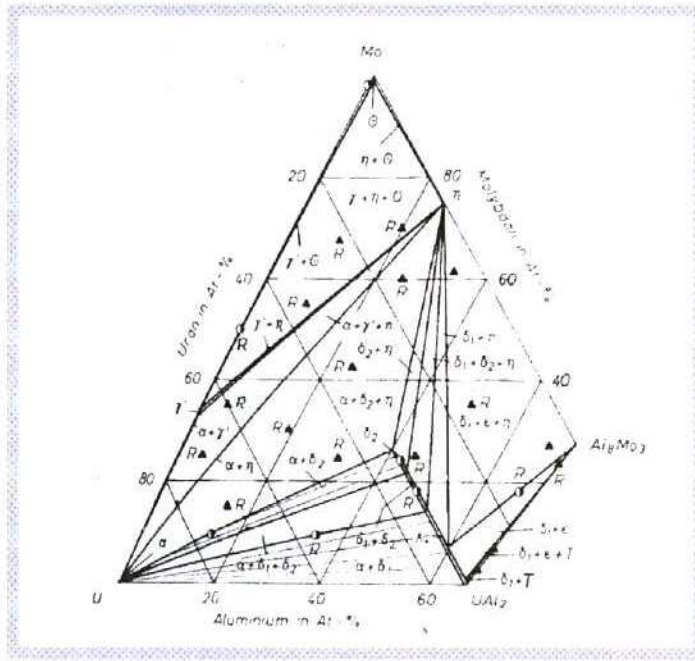


Fig. 3.7. Corte isotérmico a 500 °C del diagrama de equilibrio de fases ternario del sistema U-Mo-Al.

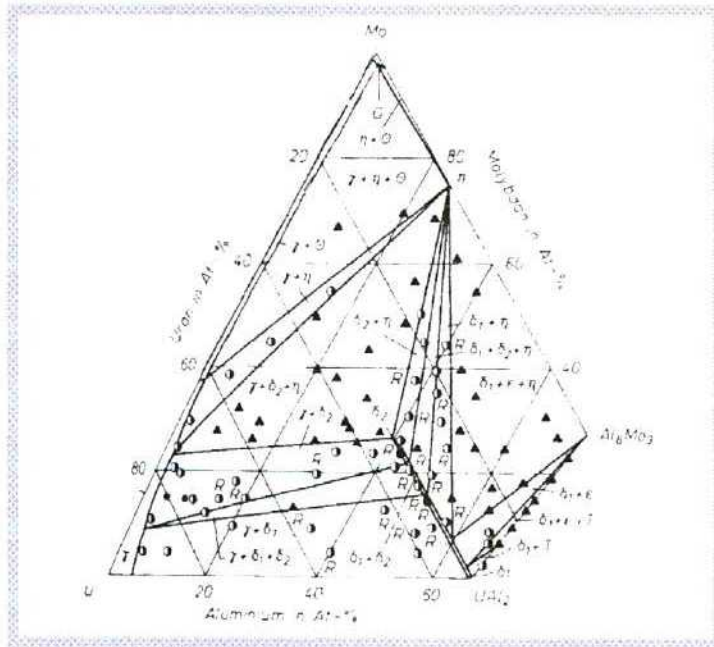


Fig. 3.8. Corte isotérmico a 1050 °C del diagrama de equilibrio de fases ternario del sistema U-Mo-Al

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

### III.4.2. Al-Si-U [44,45]



Con respecto a los aluminuros, para el más rico en U, el  $UAl_2$ , los autores reportan que el Si puede reemplazar al Al hasta, por lo menos un 12 %at. a  $900^\circ\text{C}$  existiendo indicios de que es posible encontrar una sustitución mayor en condiciones fuera del equilibrio como es el caso de muestras fundidas no recocidas. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras  $cF24$ .

El segundo aluminuro, el  $UAl_3$ , tiene una estructura cúbica  $cP4$  tipo  $Cu_3Au$  y es isoestructural con  $USi_3$ . Según los autores, sus datos indican una completa miscibilidad entre ambos compuestos a  $900^\circ\text{C}$ . La Figura 3.11 muestra la transición suave que sufre el parámetro de red desde  $UAl_3$  hasta  $USi_3$  y enfatiza el hecho de que el Si tiene un volumen atómico menor que el Al cuando está aleado con U.

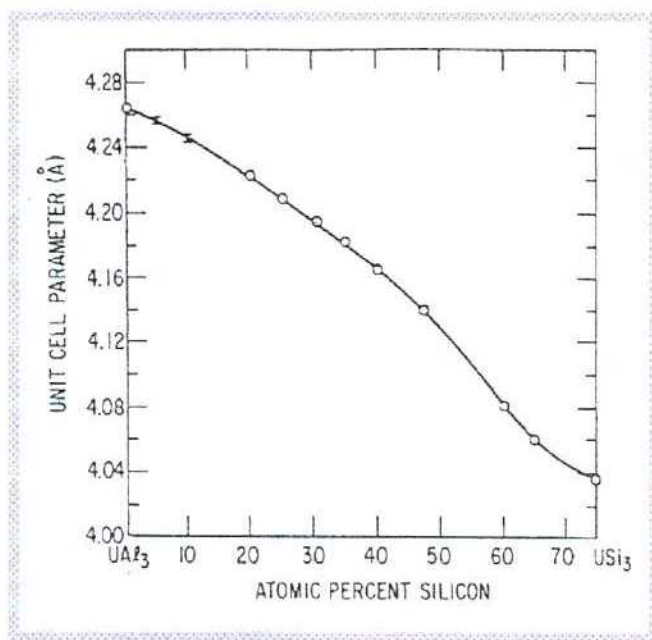


Fig. 3.11. Variación del parámetro de red del compuesto  $U(Al,Si)_3$ .

El tercer aluminuro, el  $UAl_4$ , se forma a  $730^\circ\text{C}$  mediante una reacción peritectoide. En el trabajo presentado por Dwight y col. no se intentó determinar la solubilidad del Si en esta fase. Tiene una estructura cristalina ortorrómbica centrada en el cuerpo  $oI20$ .

Con respecto a los siliciuros, comenzando por el más rico en U, el  $U_3Si$ , los autores resaltan que este compuesto es el único que no posee ligaduras entre átomos de Si mientras que para todos los otros siliciuros existen ligaduras covalentes Si-Si. Es de destacar, en relación con esto, que este es el único siliciuro dúctil y resistente a la fractura. El límite de solubilidad de Al en este compuesto no fue determinado en este

trabajo pero los autores consideran lo reportado en bibliografía que es del 1 %at. Posee una estructura cúbica centrada en las caras  $cP4$ .

El segundo siliciuro, el  $U_3Si_2$ , posee una estructura tetragonal primitiva  $tP19$ , pero puede ser considerado como una estructura tipo  $Cu_3Au$  deformada con pares de átomos de Si reemplazando un átomo de Si. Para este compuesto existen ligaduras Si-Si y el mismo es frágil. La ausencia de saltos en los espaciados “d” de las reflexiones a alto ángulo en los diagramas de difracción de rayos X confirman que no hay solubilidad medible de Al en este compuesto.

El tercer siliciuro,  $USi$ , presenta una solubilidad muy baja de Al, si es que la misma existiera. Su estructura cristalina es ortorrómbica primitiva  $oP18$ .

$U_3Si_5$ , también llamado  $USi_{1.67}$ , marca la composición a partir de la cual los siliciuros comienzan a aceptar Al en solución sólida. La estructura cristalina de este compuesto es hexagonal primitiva,  $hP3$ , pero del tipo defectuosa y un tercer elemento, por ejemplo Al, puede tanto ocupar un sitio vacío de la red como desplazar un átomo de Si.

El próximo siliciuro,  $USi_{2-x}$ , también tiene una estructura defectuosa pero tetragonal intercentrada,  $tI12$ , del tipo  $ThSi_2$ . Este compuesto puede disolver al menos 16 % at. de Al.

El siliciuro estequiométrico  $USi_2$  es un compuesto controversial. Los autores aceptan los datos reportados en bibliografía los cuales reportan que este compuesto es estable hasta 450 °C y que tiene una estructura hexagonal primitiva,  $hP3$ , del tipo  $AlB_2$ . Dado que los autores no pudieron encontrar este compuesto en ninguna aleación ternaria, asumen que el mismo “desaparece” mediante una región trifásica y proponen el corte isotérmico a 400 °C de la Figura 3.9.

Como ya se mencionó algunos párrafos atrás, el compuesto  $USi_3$  presenta una completa solubilidad sólida con el compuesto  $UAl_3$  a 900 °C y, como una verdadera sección pseudobinaria, separa el sistema ternario en dos partes.

Un compuesto intermetálico con la fórmula  $U_2AlSi_2$  o, posiblemente,  $U_2Al_2Si_3$  se encontró pero su estructura cristalina no pudo ser indexada por los autores.

En [45] Weitzel y col. indexaron la fase ternaria  $U_3Al_2Si_3$  de estructura cristalina tetragonal intercentrada,  $tI32$ .



Capítulo IV

Desarrollo Experimental

#### IV.1. Materiales utilizados

##### IV.1.1. Materiales puros: uranio, molibdeno y aluminio

Para la confección de la aleación U(Mo) utilizada en este trabajo se usó *uranio* empobrecido en el isótopo fisil (0.2 %  $^{235}\text{U}$ ) provisto por la planta ECRI del Departamento de Combustibles del Centro Atómico Constituyentes cuyas impurezas se presentan en la TABLA 4.1. El *molibdeno* obtenido comercialmente contenía las impurezas que se detallan en la TABLA 4.2 según el análisis cuantitativo entregado por el proveedor.

<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>
<10	12	27	60	24	100

TABLA 4.1: Contenido de las impurezas presentes en el U en ppm.

<i>As</i>	<i>Fe</i>	<i>K</i>	<i>Si</i>	<i>W</i>	<i>Ti</i>	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	<i>C</i>
<15	15	16	8	100	<10	<10	<20	<10

TABLA 4.2: Contenido de las impurezas presentes en el Mo en ppm.

El *aluminio* existía previamente en nuestro laboratorio y su pureza es de 99,99%. El análisis espectrográfico realizado a la muestra reveló la presencia de las impurezas detalladas en la TABLA 4.3.

<i>Si</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
<10	40	50	<4

TABLA 4.3: Contenido de las impurezas presentes en el Al en ppm.

##### IV.1.2. Aleaciones comerciales de Al

Para la realización de los pares se utilizaron las aleaciones comerciales *Al 6061*, *Al 4043* y *Al A356* siendo sus composiciones las detalladas en la TABLA 4.4.

	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>
<i>Al 6061</i> <sup>a</sup>	0.85	0.21	0.6	0.11	0.01	0.15			
	0.76	0.26	0.6	0.11	0.01	0.53			
<i>Al 4043</i> <sup>b</sup>			5.2						
<i>Al A356</i> <sup>c</sup>	0.38		7.1		0.12	0.10	0.002	0.001	0.001

TABLA 4.4. Composición de las aleaciones comerciales de Al en % en peso.

<sup>a</sup> Análisis químico, <sup>b</sup> [46], <sup>c</sup> Datos proporcionados por el proveedor.

El *Al 6061 T6* fue provisto por la planta ECRI, en primer lugar, y luego fue adquirido de manera comercial ambos en forma de placa de 20 cm de ancho x 1 m de largo y 1,6 cm de espesor. Las observaciones metalográficas permitieron corroborar la presencia de los precipitados típicos de esta aleación distribuidos de manera aleatoria, Figura 4.1. Como única diferencia entre ambas aleaciones de *Al 6061* se puede mencionar que la cantidad y el tamaño de los precipitados de  $Fe_2Si_2Al_9$  resultó menor para el material con menor cantidad de Fe. Dado que estos precipitados no son relevantes en el desarrollo de esta tesis ambos materiales fueron utilizados indistintamente.

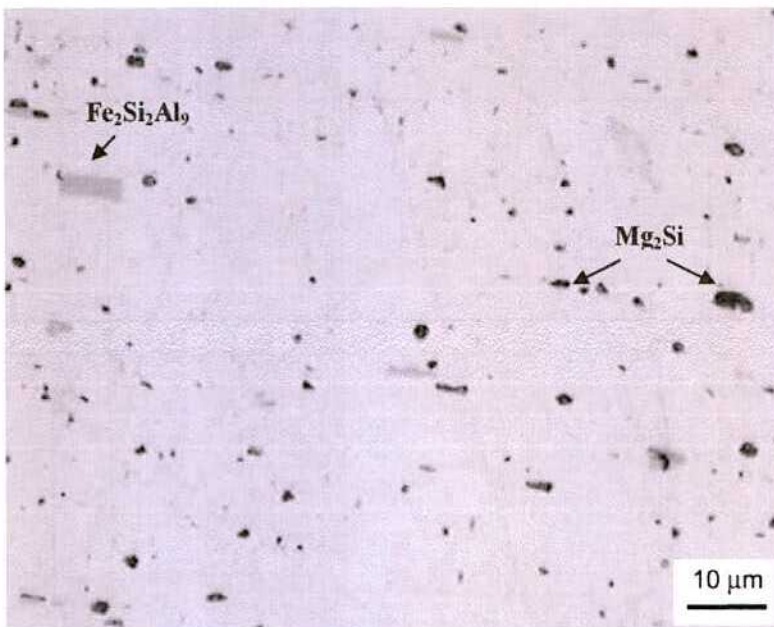


Figura 4.1. Aleación *Al 6061 T6*. Distribución de precipitados. MO

El *Al 4043* fue proporcionado por Argonne National Laboratory en forma de varillas las cuales fueron cortadas y fundidas en horno de arco. Se laminaron en frío con recocidos intermedios de modo tal de obtener una pieza de donde se pudieran cortar los prismas rectangulares que formarían parte de los pares de difusión. Una vez obtenida el área deseada se realizó un último recocido de 4 h a 550 °C para lograr una buena redistribución de los precipitados de Si propios de este material. Esta temperatura es la misma utilizada en el tratamiento de recocido del par de difusión. En la Figura 4.2 se muestra la distribución aleatoria de los precipitados.



Figura 4.2. Aleación *Al 4043*. Distribución de precipitados de Si. *M O*

El *Al A356* fue proporcionado por Aluar S.A. en forma de lingote de 10 cm de ancho x 30 cm de largo x 7 cm de espesor. La observación metalográfica permitió reconocer los precipitados de Si propios de este material los cuales se encontraban distribuidos en borde de grano. Luego de laminar y recocer el material durante 4 h a 550 °C, los mismos coalescieron agrandando su tamaño sin cambiar su distribución dentro del material. El proceso de soldadura por fricción agitación (ver *Sección 2.2* y *Apéndice B*) sí generó una re-distribución de los mismos siendo ahora tanto inter como intra granular. La Figura 4.3 muestra a este material en las dos condiciones en las que fue utilizado para formar el par de difusión.

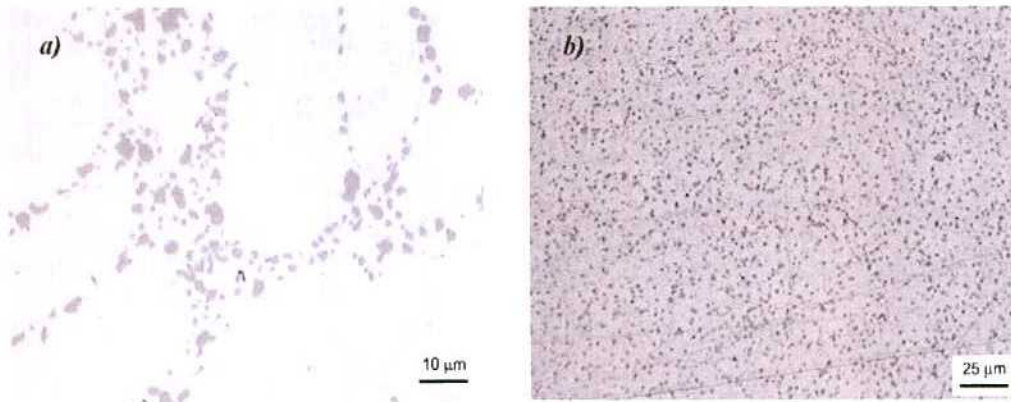
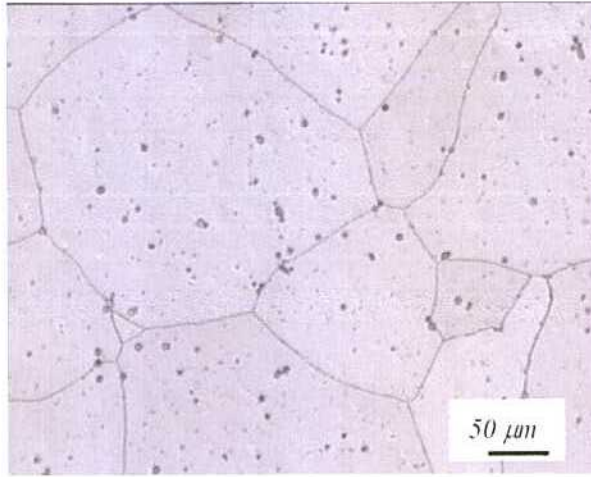


Figura 4.3. Aleación Al A356. Distribución de precipitados: *a)* luego del laminado y recocido. *b)* luego del proceso de soldadura por fricción agitación. M O.

#### IV.1.3. Confección de la aleación U-7% en peso Mo (U-15.7 % at.Mo)

La aleación U-7% en peso Mo (U-7Mo) se fabricó en un horno de arco con electrodo no consumible de W bajo atmósfera de Ar y crisol de Cu. Para lograr una buena integración de los elementos, el botón se refundió cuatro veces. El resultado fue un botón de ~60 gr con microestructura de fundición con segregación intragranular de Mo. La aleación fue sometida a un tratamiento de homogeneización en composición de 2 h a 1000 °C en tubo de cuarzo y templado en agua sin rotura. En la Figura 4.4 se presenta la microestructura final de la aleación antes de conformar el par de difusión. En esta micrografía pueden observarse precipitados distribuidos homogéneamente dentro de la aleación los cuales, según la bibliografía, podrían ser carburos o carbonitruros de uranio. A pesar de que se hicieron mediciones en composición, las mismas revelaron la ausencia de Mo dentro de los precipitados pero no mostraron la presencia de ningún otro elemento además del U. Sabiendo que los equipos utilizados para medir composición no detectan elementos con número atómico  $A \leq 8$  ( $A_C = 6$  y  $A_N = 7$ ) consideraremos que los precipitados encontrados corresponden a los mencionados en la bibliografía.



*Fig. 4.4. Microestructura de la aleación U-7Mo luego del proceso de homogeneización de 2 hs. a 1000°C. M O.*

## *IV.2. Fabricación de los pares de difusión*

### *IV.2.1. Fabricación con prensa de acero inoxidable*

Los materiales anteriormente mencionados se cortaron con sierra lenta de diamante. Los criterios utilizados para la elección de los cortes fue el menor desperdicio del material posible y la semejanza en tamaño de los componentes del par, resultando los mismos, por lo general de aproximadamente (4 x 4 x 2) mm. Para la utilización de la técnica de difracción de rayos X, los materiales debieron ser cortados con un tamaño de (15 x 8) mm. Cabe aclarar que en todos los casos siempre se intentó que las caras de cada componente quedaran lo más paralelas posible (sin que esto implique la utilización de ningún equipo especial) a través de un cuidadoso corte.

Una vez cortados, los materiales se sometieron a un pulido mecánico con papeles abrasivos de granulometría decreciente (hasta 2500) y paños con pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ . Este pulido tuvo como objetivo la obtención de caras lo más planas posibles para garantizar un buen contacto entre los materiales.

Luego del pulido se procedió a una limpieza con eter etílico para desengrasar los materiales. Para el caso del aluminio y sus aleaciones comerciales, el proceso incluyó un paso extra: el decapado con hidróxido de sodio al 1% en agua destilada seguido de una nueva limpieza con eter etílico.

Las muestras se colocaron dentro de una prensa de acero inoxidable para lograr un contacto firme de toda la superficie. En la Figura 4.5 se presenta un esquema de una muestra de dos componentes al cual denominamos *par doble de difusión*. Para los casos en los que se utilizaron las aleaciones comerciales de Al, se construyeron muestras de tres componentes, Al/U-Mo/aleación de Al, para facilitar la comparación de las zonas de interdifusión durante la observación óptica. A este tipo de muestras se las denominó *par triple*.

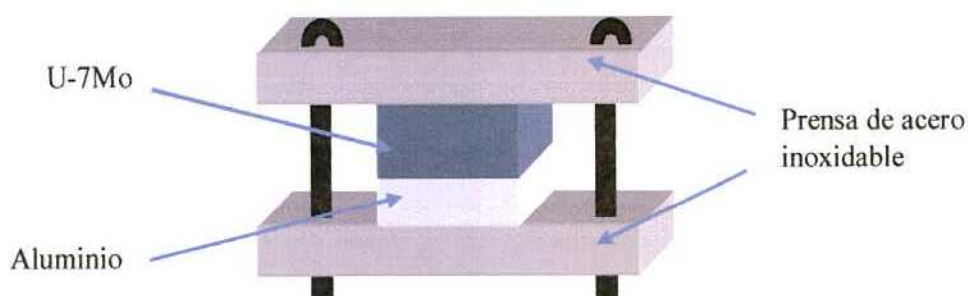


Fig.4.5. Esquema del par doble de difusión fabricado con prensa de acero inoxidable.

#### IV.2.2. Fabricación mediante la técnica de soldadura por fricción agitación (FSW)

En el *Apéndice B* se explican los principios de esta técnica en sus dos formas: convencional o *a tope* y no convencional o *a solape* y la puesta a punto de la misma para poder aplicarla a la fabricación de pares de difusión U-7Mo/Al o aleaciones de Al. Aquí sólo se describirá la etapa final del proceso de puesta a punto que fue la fabricación de los pares. Todo este proceso se realizó con la ayuda de los expertos del grupo de soldadura del Departamento de Ensayos no Destructivos de este centro atómico [47].

Para fabricar los pares de difusión se utilizó esta técnica en su forma *a solape* la cual permite encapsular la aleación U(Mo) entre dos placas de aleación de Al logrando una buena unión entre ellas pero sin mezcla de materiales ni alteraciones a nivel de interfase. Esta técnica resultó de vital importancia en la fabricación de los pares de difusión que iban a ser irradiados ya que al quedar el U(Mo) encapsulado en Al, se evita el contacto del mismo con el agua del reactor. La descripción del procedimiento es la siguiente:

◆ Sobre una de las placas de aleación de Al, se fabrica un alojamiento con las mismas dimensiones del U(Mo) a utilizar.

◆ Se coloca el U(Mo) en su alojamiento y se cubre el conjunto con la otra placa de aleación de Al.

◆ Todo el conjunto se sujeta fuertemente como se indica en la Figura 4.6.a.

◆ La herramienta posee un *pin* que se inserta sobre la lámina superior de aleación de Al con su extremo algunas décimas de mm por encima del U(Mo) y girando a alta velocidad avanza plastificando la aleación de Al y soldándola tanto al U(Mo) como a la placa inferior de aleación de Al. Todo esto se esquematiza en la Figura 4.6.b.

◆ Todo el conjunto luego se invierte y el proceso se repite del otro lado.

Algo importante a tener en cuenta es que el espesor de las placas de aleación de Al y del U(Mo) puede variar pero las variaciones en la aleación de Al involucran necesariamente la utilización de distintas herramientas ya que el largo del *pin* debe coincidir con el espesor de las placas.

En la TABLA 4.5 se presentan las variables de proceso seleccionadas para la confección de los pares de difusión:  $\Omega$  = Velocidad de giro de la herramienta,  $v$  = Velocidad de avance de la herramienta,  $\alpha$  = Ángulo de inclinación de la herramienta,  $h$  = Distancia pin-interfase,  $D$  = Diámetro del hombro,  $d$  = Largo del pin y  $S$  = Solape entre pasadas.

En la Figura 4.6.c se muestra un corte transversal de uno de los pares de difusión donde puede apreciarse la buena unión entre los componentes del par.

<i>Pares de difusión utilizados...</i>	$\Omega$ (r.p.m.)	$v$ (cm/min)	$\alpha$ (°)	$h$ (mm)	$D$ (mm)	$d$ (mm)	$S$ (mm)
<i>fuera de reactor</i>	1380	9	0.5	0.1	24	1.9	1
	1060	9	0	0.1	24	1.9	1
	322	42	0	0.1	34	0.7	1
<i>bajo irradiación</i>	322	42	0	0.1	34	0.7	1

TABLA 4.5. Variables de proceso de soldadura por fricción agitación(FSW) seleccionadas para la confección de los pares de difusión.

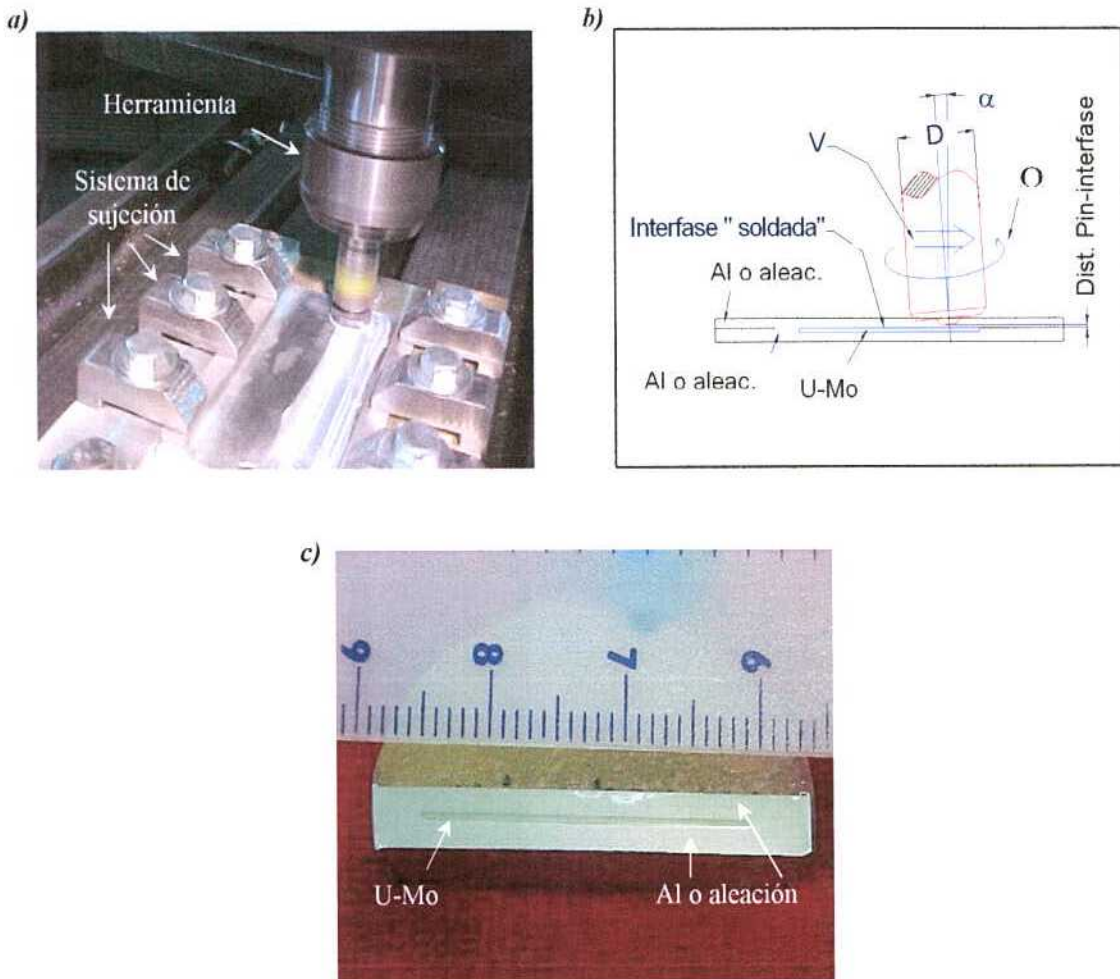


Fig. 4.6. Fabricación de pares de difusión mediante el proceso de soldadura por fricción agitación (FSW). a) sujeción de todo el conjunto, b) esquema del proceso, c) corte transversal de uno de los pares.

### IV.3. Experiencias de interdifusión fuera de reactor

Las TABLAS 4.6 y 4.7 presentan los detalles experimentales de los pares de difusión confeccionados para el estudio de la ZI sin irradiación. Ambas tablas muestran los elementos base del par, la técnica de fabricación del mismo y la longitud de los tratamientos térmicos a los que fueron sometidos. La primera tabla corresponde a 550 °C y la segunda a 340 °C. Como puede observarse en la primera de ellas, a todas las muestras se les realizaron tratamientos térmicos sucesivos siendo el objetivo de esto, lograr crecer la ZI tratando de evitar el proceso de descomposición de la fase  $\gamma$ U(Mo) descrito en el *Capítulo III Sección 3.1.2*. Sin embargo, a pesar de este cuidado, en general no fue posible evitar por completo este proceso de transformación. Para el caso

de los tratamientos térmicos a 340 °C, el proceso de descomposición no es un problema pero los pocos micrones de espesor de las ZI obtenidos, obligaron a realizar sucesivos tratamientos térmicos de modo de incrementarlas y facilitar su análisis.

<i>Muestra</i>	<i>Componentes del par</i>	<i>Técnica de fabricación</i>	<i>Tiempo del trat. térmico a 550°C (h)</i>
<i>I</i>	Al 6061/U-7Mo/Al 6061	FSW	1.5
			1.5
<i>II</i>	Al/U-7Mo/Al 4043	Prensa	2
<i>III</i>	Al/U-7Mo/Al A 356	Prensa	2
			2
<i>IV</i>	Al A356/U-7Mo/Al A 356	FSW	1.5
			1.5
<i>V</i>	Al A356/U-7Mo/Al A 356	FSW	1.5
			1.5
			0.6

TABLA 4.6. Detalles de los pares de difusión tratados a 550 °C

<i>Muestra</i>	<i>Componentes del par</i>	<i>Técnica de fabricación</i>	<i>Tiempo del trat. térmico a 340°C (días)</i>
<i>VI</i>	Al 6061/U-7Mo/Al 6061	FSW	52
<i>VII</i>	Al 6061/U-7Mo/Al 6061	FSW	65
			69
<i>VIII</i>	Al A356/U-7Mo/Al A 356	FSW	26
			18
			42
<i>IX</i>	Al/U-7Mo/Al A 356	FSW	49
<i>X</i>	Al A356/U-7Mo/Al A 356	FSW	23
			87

TABLA 4.7. Detalles de los pares de difusión tratados a 340 °C

#### IV.4. Experiencias de interdifusión bajo irradiación

Para esta tesis se fabricaron un total de cinco (5) pares de difusión (miniplacas) mediante la técnica de soldadura por fricción agitación en los cuales se encapsuló la aleación U-7Mo entre dos placas de Al 6061 comercial. El lugar de irradiación asignado por el personal responsable del reactor RA-3 fue la caja de irradiación utilizada en la fabricación de los blancos de  $^{99}\text{Mo}$  la cual está ubicada en la zona central del reactor donde el flujo neutrónico térmico es máximo ( $\sim 2 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ ). Dada esta ubicación, estos cinco pares de difusión debieron confeccionarse con ciertas restricciones en sus dimensiones siendo sus medidas finales las que se presentan en la Figura 4.7.

Para poder realizar estas experiencias fue necesaria la preparación y presentación de un procedimiento escrito el cual incluía la descripción del experimento, el cálculo de la potencia disipada por una miniplaca, las necesidades de refrigeración y la interacción con el refrigerante, el postulado de posibles accidentes durante la irradiación, variaciones en la reactividad del reactor, los métodos de extracción y el costo-beneficio desprendido de la realización de esta irradiación. El procedimiento en forma completa se presenta en el Apéndice C.

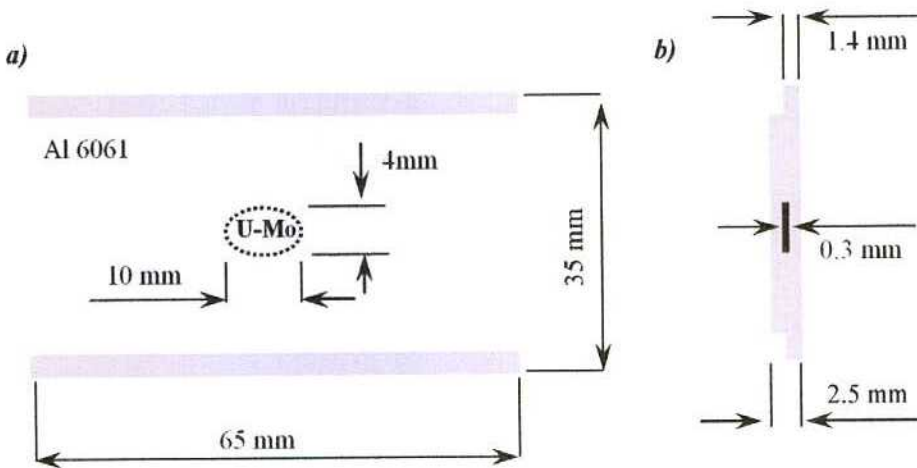


Fig. 4.7. Esquema de los pares de difusión para irradiación. a) Vista de frente, b) Vista de perfil.

Los períodos de irradiación fueron seleccionados de forma tal que la fluencia neutrónica total acumulada por cada par duplicara la del último par extraído y teniendo en cuenta también algunos requerimientos de seguridad del RA-3 o su disponibilidad de la caja de irradiación. Todos los detalles de las irradiaciones se presentan en la TABLA 4.8.

<i>Miniplaca</i>	<i>Fecha de ingreso-egreso del reactor</i>	<i>Horas totales de irradiación (h)</i>	<i>Fluencia neutrónica acumulada (n/cm<sup>2</sup> s)</i>
05-001	17/3/06 – 7/6/06	1187.3 (~ 49 días)	4.85 x 10 <sup>20</sup>
05-002	10/6/6 -28/5/09	14328 (~ 20 meses)	6.15 x 10 <sup>21</sup>
05-003	17/3/06 – 15/3/07	4673.8 (~ 6.5 meses)	2.29 x 10 <sup>21</sup>
05-004	17/3/06 – 21/5/08	9946.51 (~14 meses)	5.11 x 10 <sup>21</sup>
05-005	17/3/06 – 20/9/06	2856.9 (~ 4 meses)	1.23 x 10 <sup>21</sup>

*TABLA 4.8. Detalle de las irradiaciones*

Cada una de las muestras que fueron extraídas del reactor se colocó en un contenedor de acero inoxidable especialmente diseñado con el fin de facilitar su manipulación en la celda caliente de maniobras del reactor, ver Figura 4.8. Cada uno de los cinco contenedores se encuentra en el fondo de la pileta de decaimiento del reactor.



*Fig. 4.8. Contenedor de acero inoxidable para pileta de decaimiento.*

La muestra 05-002, debería haber sido retirada del reactor en el mes de junio de 2010 para alcanzar una fluencia igual al doble de la alcanzada por la placa 05-004. Sin

embargo, debió ser retirada con anterioridad por requerimiento del personal del reactor quien solicitó utilizar ese espacio con fines de producción y exportación de  $^{99}\text{Mo}$ .

#### *IV.5. Equipamientos o instalaciones*

##### *IV.5.1 Microscopía óptica (MO)*

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

Para la medición de los espesores de las ZI se utilizó un ocular graduado cuya apreciación es  $\pm 1 \mu\text{m}$  con el cual se realizaron diez medidas a lo largo de toda la ZI y se obtuvo el promedio.

##### *IV.5.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva en energía. (SEM y EDS)*

En la caracterización de las muestras por esta técnica se utilizaron tres equipos diferentes. El primero de ellos es un equipo marca Philips modelo PSEM 500 del departamento de Materiales, GAEN. 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 de Química, Gerencia Química. La tensión de aceleración utilizada fue de 27 kV. Este equipo posee el programa EDAX Phoenix 3.2 con el que se realizaron los análisis puntuales cualitativos que se exponen en el capítulo de resultados. El volumen de muestra involucrado en cada medición fue de  $1 \mu\text{m}^3$  y las líneas utilizadas para cada elemento fueron la  $K\alpha$  del Al,  $L\alpha$  del Mo,  $K\alpha$  del Si y  $M\alpha$  del U.

El tercero es un equipo marca Philips modelo XL30 ESEM con EDAX incorporado perteneciente al Instituto SEGEMAR. La tensión de aceleración utilizada fue de 30 kV.

#### *IV.5.3. Espectroscopía dispersiva en longitud de onda. (WDS)*

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

#### *IV.5.4. Difracción de rayos X convencionales (XRD)*

Los estudios se llevaron a cabo en un difractómetro automático marca Phillips, modelo PW3710, del departamento de Materiales, GAEN, utilizando radiación  $CuK\alpha$  con filtro de Niquel. Los barridos se realizaron entre  $20^\circ$  y  $140^\circ$  en  $2\theta$ , para la mayoría de los espectros, con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo por paso de 15 segundos. Sólo se practicó difracción sobre muestras masivas y planas.

La identificación de fases se realizó, en primer lugar, utilizando las rutinas de comparación de picos disponibles en el equipo y luego en forma más detallada mediante el empleo del programa Powder Cell [48]. 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.

#### *IV.5.5. Difracción de rayos X de alta intensidad (XRD)*

Para la realización de estas experiencias se utilizó la fuente de luz síncrotron del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Campinas, Brasil. El uso de ese laboratorio requiere la presentación y aprobación de un proyecto de investigación el cual se presenta en forma completa en el Apéndice D junto con la descripción del laboratorio.

Las experiencias fueron realizadas en la línea XRD-1 de ese laboratorio, bajo el proyecto D12A-XRD1-# 5747/06, la cual opera con fotones con energías continuas en

el rango 3-15 keV y una longitud de onda de 1-3 Å. Esta línea es utilizada principalmente para el estudio de estructuras mono y policristalinas a través de la técnica de difracción de rayos X de alta resolución.

Para la realización de los difractogramas presentados en esta tesis se utilizó una energía de 8.014 keV la cual corresponde a una longitud de onda de 1.547 Å.

El rango angular de los barridos fue variable según el objetivo de cada espectro y los pasos fueron de 0.02° o 0.05°. Las intensidades por paso fueron de 120000, 600000 o 700000 fotones según las dimensiones de las distintas ZI. Se practicó difracción sobre muestras masivas y planas y la identificación de las fases se hizo mediante la utilización del programa Powder Cell según lo descrito en la sección anterior.

#### *IV.5.6. RA-3*

En el *Capítulo I Sección 2.1 (Reactores nucleares de investigación argentinos)* se realizó una descripción detallada de esta instalación.

#### *IV.5.7. Celdas calientes*

La instalación de celdas calientes CELCA-PIE está en el Centro Atómico Ezeiza de la CNEA. Estas celdas calientes cuentan con el equipamiento necesario para llevar a cabo ensayos metalúrgicos de tipo beta/gamma en materiales irradiados, o bien ensayos de tipo alfa/beta/gamma sobre elementos combustibles “quemados”. Fueron diseñadas para soportar hasta 10.000 Curies de material radioactivo.

Aunque las celdas calientes varían según su destino específico, todos los modelos comparten características básicas: tienen estructuras autoportantes blindadas de acero y aleación de plomo-antimonio, visión directa hacia el interior de la celda a través de una ventana de vidrio al plomo, y telemanipuladores para los trabajos internos, Figura 4.9 a.

Asimismo, en la parte posterior, poseen puertas y exclusas blindadas y herméticas en las posiciones adecuadas para la entrada o extracción de los materiales irradiados, Figura 4.9 b. Toda transferencia de los mismos entre celda y celda se hace a través de conductos herméticos con puertas tipo guillotina y acoplamientos neumáticos a control remoto.

Cada estación de trabajo tiene una consola de comando y un panel de control a válvulas y conectores eléctricos, con un indicador de la presión interna.

Esta instalación también consta de un sector de entrenamiento denominado *mock up* donde se realizan la práctica de uso de telemanipuladores y la prueba de nuevos dispositivos diseñados antes de introducirlos a las celdas. Este es un sector abierto con acceso a la parte posterior y un recipiente con agua en lugar del vidrio plomado para simular las aberraciones ópticas del mismo.



Fig. 9. Instalación CELCA. a) Vista del frente, b) Vista de la parte posterior

#### *IV.6. Preparación de las muestras según la técnica de análisis*

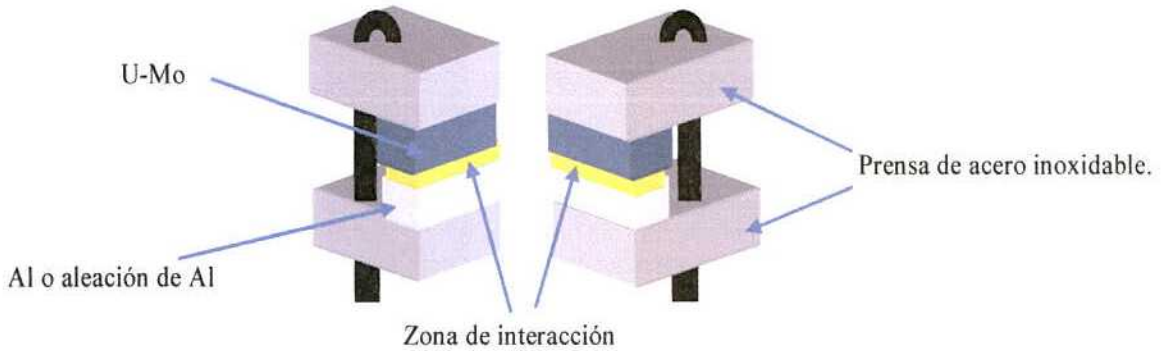
Para el análisis de las muestras confeccionadas con prensa de acero inoxidable, las mismas se incluyeron en resina polimérica para su mejor manipuleo. En muchos casos esta inclusión debió hacerse con la prensa inclusive para evitar la ruptura de la ZI durante los procesos de corte y pulido.

Las muestras confeccionadas mediante la técnica de soldadura por fricción agitación sólo fueron cortadas de modo tal de dejar 1 cm de aleación de Al alrededor del U(Mo).

##### *IV.6.1. Observación con microscopio óptico y electrónico de barrido*

Dado que lo que se desea en este caso es una visión completa de la ZI junto con los materiales base que le dieron origen, se debe observar una superficie perpendicular

al frente de difusión. Esto se obtuvo cortando la muestra según se esquematiza en la Figura 4.10.



*Fig.4.10. Esquema del corte perpendicular al frente de difusión para observación con microscopio óptico o electrónico de barrido.*

Las superficies a observar se prepararon metalográficamente mediante un pulido mecánico con papeles abrasivos de granulometría decreciente hasta 2500, paños con pasta de diamante de  $6\mu\text{m}$  y  $1\mu\text{m}$ , pulido electrolítico con Opalú B (ácido fosfórico: 54ml, alcohol etílico: 21.6 ml, agua destilada: 2.8 ml y butillcelosolve: 21.6 ml), ataque químico con ácido fluorídrico al 1% en agua destilada y limpieza final con alcohol.

En particular para las observaciones a alto aumento en el microscopio electrónico de barrido, se evitó el ataque químico y se prolongaron los tiempos del pulido electrolítico con el fin de profundizar los relieves en la muestra y revelar la microestructura.

#### *IV.6.2. Espectroscopia dispersiva en energía y longitud de onda.*

Los cortes adecuados para esta técnica son los mismos que los utilizados para la observación con microscopio óptico y electrónico de barrido descritos en la *Sección 6.1.*

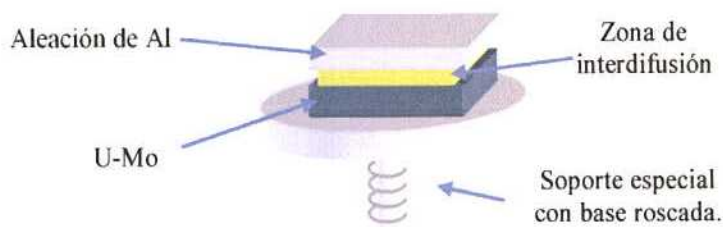
La preparación de las muestras en este caso consistió únicamente en el pulido mecánico mencionado en esa sección prolongando la etapa final del pulido con pasta de  $1\mu\text{m}$  utilizando paño de nylon (recomendado para muestras que posean zonas con diferente dureza) a fin de evitar, dentro de lo posible, los relieves entre la ZI y los materiales base del par. A pesar de esto, cabe aclarar que no se pudo evitar

completamente la diferencia de nivel entre el Al y la ZI, pero sí optimizó la diferencia de nivel entre ésta y el U(Mo).

Las muestras que se encontraban incluidas en material polimérico no conductor, fueron metalizadas con Au o Ag para asegurar una buena conducción eléctrica teniendo en cuenta de no cubrir el área de interés.

#### *IV.6.3. Difracción de rayos X convencionales.*

Los valores de los espesores de las ZI estudiadas en esta tesis se encuentran en el rango de algunos micrones hasta algunas décimas de micrones. Es por esto que, para las intensidades fotónicas conseguidas con un difractómetro convencional de laboratorio, es necesario maximizar la ZI expuesta a fin de obtener un difractograma con picos bien definidos. Esto se consigue desbastando el par a partir de uno de los materiales de origen, en nuestro caso aleación de Al, hasta dejar expuesta la mayor área posible de la ZI. Para ello se utilizó una máquina de seccionamiento directo circular, de la Sección Difusión del Departamento de Materiales, GAEN, que permite mantener paralelas las sucesivas superficies de pulido. Mediante un portamuestra solidario a una rótula espacial, la muestra se puede retirar para medir y continuar desbastando sin perder el paralelismo. En la Figura 4.11 se presenta un esquema del portamuestra, en posición invertida al de su colocación en la pulidora, con la muestra adherida a él.



*Fig. 4.11. Esquema del cabezal de la pulidora circular con la muestra utilizado en el desbaste para la obtención de diagramas de DRX con equipo convencional.*

A esta pulidora se le colocan papeles abrasivos sobre la periferia de un disco metálico que gira alrededor de su eje central de forma tal que la muestra apoya sobre los papeles y es desbastada al girar este disco. (Ver Figura 4.12.) Esta valiosa herramienta nos permitió rebajar la muestra con sucesivos pulidos, sin perder el paralelismo entre ellos, y realizar diferentes difractogramas comenzando desde el Al hasta atravesar por

completo la ZI, llegando finalmente al U(Mo). Cabe aclarar que el pulido final con paños y pasta de pulir de  $6\mu\text{m}$  y  $1\mu\text{m}$  se hicieron en la forma habitual con la pulidora de disco giratorio teniendo especial cuidado de mantener este paralelismo.



*Fig. 4.12. Foto de la pulidora circular utilizada en la preparación de las muestras para DRX con equipo convencional.*

#### *IV.6.4. Difracción de rayos X de alta intensidad.*

Dada la alta intensidad fotónica provista por la fuente de luz síncrotron del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, tanto las configuraciones descritas en la *Sección 6.2* como en la *Sección 6.3* pudieron ser utilizadas sin que se requieran preparaciones especiales de la muestra tendientes a mejorar los difractogramas.



Capítulo V  
Resultados



*V.1. Estudio de la zona de interacción en pares de difusión fuera de reactor.*

*V.1.1. Interacción a 550 °C*

En esta sección se presentarán en detalle los resultados obtenidos para todas las muestras tratadas térmicamente a 550 °C. Para mayor comodidad del lector se repitió la TABLA 4.6 presentada en el *Capítulo IV Sección 3* en la que se consignan los detalles experimentales de los pares de difusión.

<i>Muestra</i>	<i>Componentes del par</i>	<i>Técnica de fabricación</i>	<i>Tiempo del trat. térmico (h)</i>
<i>I</i>	Al 6061/U-7Mo/Al 6061	FSW	1.5
			1.5
<i>II</i>	Al/U-7Mo/Al 4043	Prensa	2
<i>III</i>	Al/U-7Mo/Al A 356	Prensa	2
			2
<i>IV</i>	Al A356/U-7Mo/Al A 356	FSW	1.5
			1.5
<i>V</i>	Al A356/U-7Mo/Al A 356	FSW	1.5
			1.5
			0.6

*TABLA 5.1. Detalles de los pares de difusión tratados térmicamente a 550 °C*

Como consecuencia de los tratamientos térmicos todas las muestras desarrollaron una ZI entre el U-7Mo y la aleación de Al. Estas ZI presentaron características notablemente diferentes, tanto en morfología, composición como estructuras cristalinas, según la aleación de Al utilizada. Del mismo modo, se observaron cambios en los componentes iniciales de los pares de difusión.

*V.1.1.1. Interacción entre U-7Mo y Al 6061 (0.6 %Si).*

Como consecuencia de los dos tratamientos térmicos el componente U-7Mo presentó gran cantidad de zonas aisladas en las cuales la fase de partida de la aleación,  $\gamma$ U(Mo), se transformó mediante una descomposición del tipo celular con morfología

laminar. Una de estas zonas puede observarse en la Figura 5.1. Dentro del componente Al 6061 no se observaron cambios significativos en la distribución o morfología de sus precipitados.

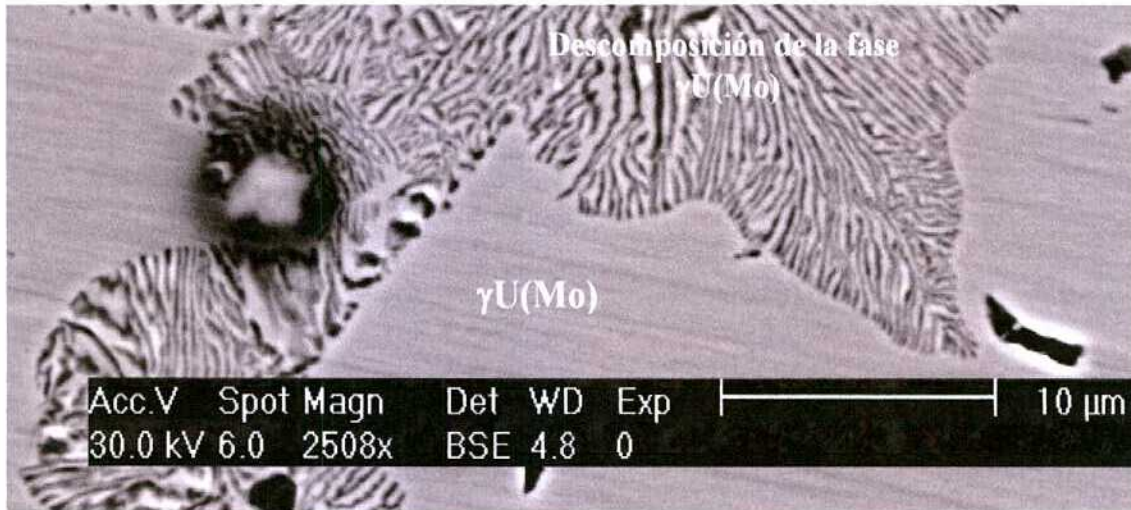


Fig. 5.1. Descomposición localizada de la fase  $\gamma U(Mo)$  con morfología celular-laminar. Muestra I – (1.5 + 1.5) h. SEM.

Entre el U-7Mo y el Al 6061 se observó una ZI de ancho muy irregular. Los anchos mínimo y máximo medidos a lo largo de toda la ZI, luego del segundo tratamiento térmico, fueron de aproximadamente 6  $\mu m$  y 300  $\mu m$ . Dentro de esta ZI se identificaron una banda continua, de espesor relativamente uniforme, siempre contigua al Al 6061, y algunas protuberancias aisladas crecidas entre esa banda y el U-7Mo, Figura 5.2. Existe una correspondencia biunívoca entre estas protuberancias y las zonas aisladas de descomposición de la fase  $\gamma U(Mo)$  siendo este un comportamiento que se repitió sistemáticamente en toda la muestra.

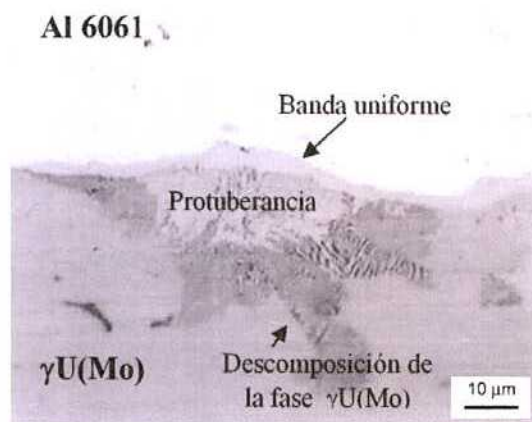


Fig. 5.2. Corte perpendicular al frente de difusión. Detalle de una protuberancia. Muestra I – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. MO.

En la Figura 5.3, a través de una vista a menor magnificación, se presenta una zona representativa de la muestra en donde pueden observarse una serie de protuberancias de diversos tamaños. En el extremo inferior derecho de la imagen se ve la morfología que adopta la ZI cuando varias protuberancias entran en contacto.

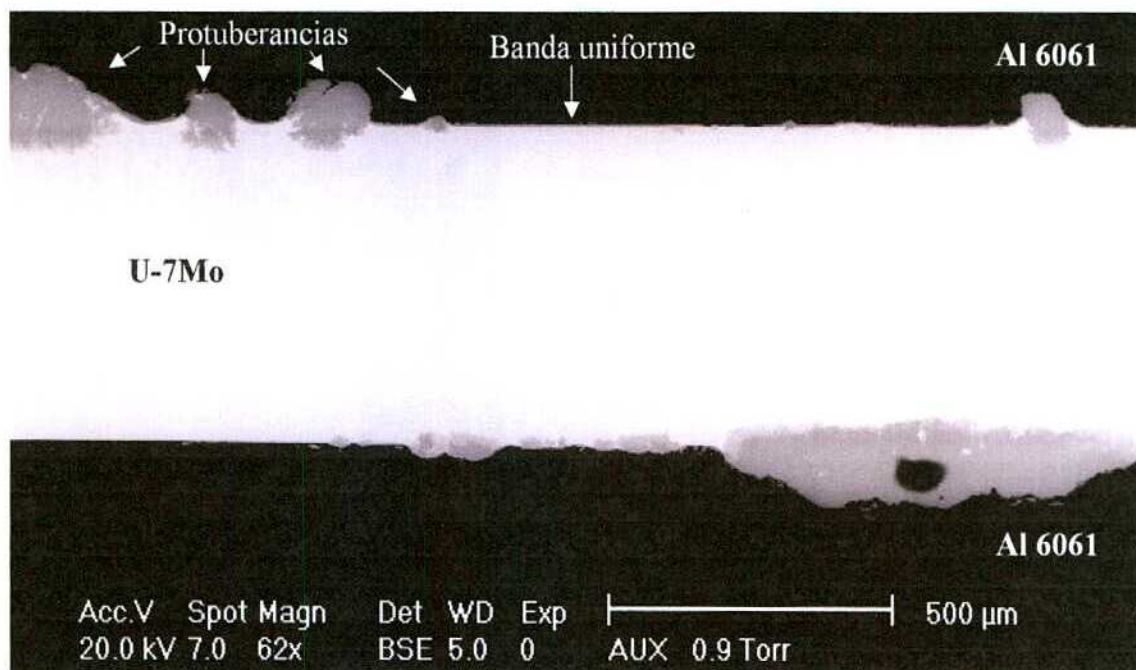


Fig. 5.3. Corte perpendicular al frente de difusión. Zona representativa de la muestra donde pueden observarse las distintas morfologías de la ZI. Muestra I – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. SEM

Observaciones a mayores aumentos dentro de las protuberancias, obtenidas por microscopía electrónica de barrido utilizando el modo de electrones retrodispersados, revelaron que las mismas están compuestas al menos por dos fases como se muestra en la Figura 5.4.

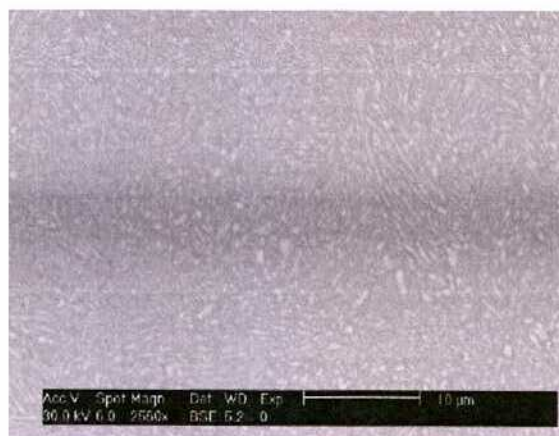
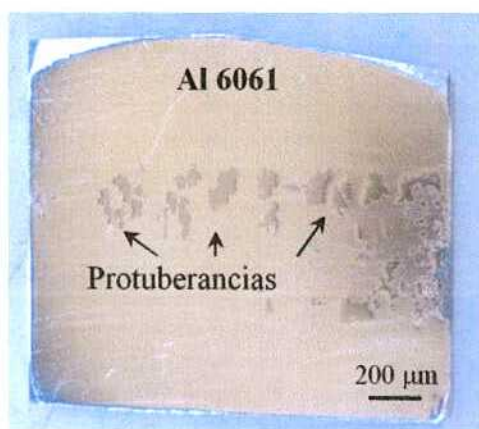


Fig. 5.4. Micrografía del interior de una protuberancia. Muestra I – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. SEM.

Las experiencias de difracción de rayos X y las mediciones de concentración se realizaron con el objetivo de obtener la caracterización individual de cada una de las dos morfologías que conforman la ZI: banda uniforme y protuberancia.

Para determinar las estructuras cristalinas, se realizaron dos difractogramas, con equipo convencional. Se siguió el procedimiento descrito en el *Capítulo IV Sección 6.3* para analizar superficies paralelas al frente de difusión. El primer difractograma se obtuvo luego de desbastar una de las caras del Al 6061 hasta comenzar a intersecar las protuberancias de modo que el área irradiada por los rayos X estuviera compuesta, en su mayoría, por Al 6061 y protuberancias. Para el segundo difractograma se continuó con el desbaste de modo de alcanzar mayor profundidad y lograr intersecar también la banda uniforme. En las Figuras 5.5 y 5.6 se presenta la muestra en las condiciones en las que se realizaron ambos difractogramas. Para una mejor comprensión de esta explicación, en la Figura 5.7 se presentan esquemáticamente las profundidades aproximadas a las que se realizaron ambos difractogramas sobre un corte perpendicular al frente de difusión.



*Fig. 5.5. Superficie paralela al frente de difusión utilizada para la realización del primer difractograma.  
Muestra I - (1.5 + 1.5) h, 550 °C.*



*Fig. 5.6. Superficie paralela al frente de difusión utilizada para la realización del segundo difractograma.  
Muestra I - (1.5 + 1.5) h, 550 °C.*

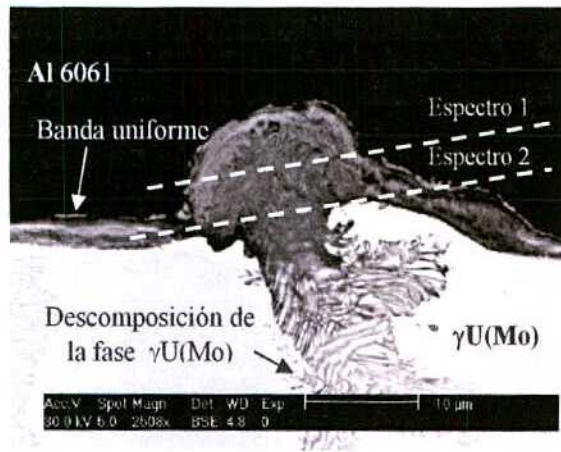


Fig. 5.7. Corte perpendicular al frente de difusión. Representación esquemática de la profundidad a la cual se realizaron los espectros con difractómetro convencional. Muestra I – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. SEM.

En la Figura 5.8 se muestran los dos difractogramas obtenidos. En el espectro 1 se identificaron las estructuras cristalinas del Al y el  $Mg_2Si$ , correspondientes al componente Al 6061, y las estructuras cristalinas de las fases  $Al_3Mo_4U_6$  y  $UAl_3$  correspondientes a la ZI.

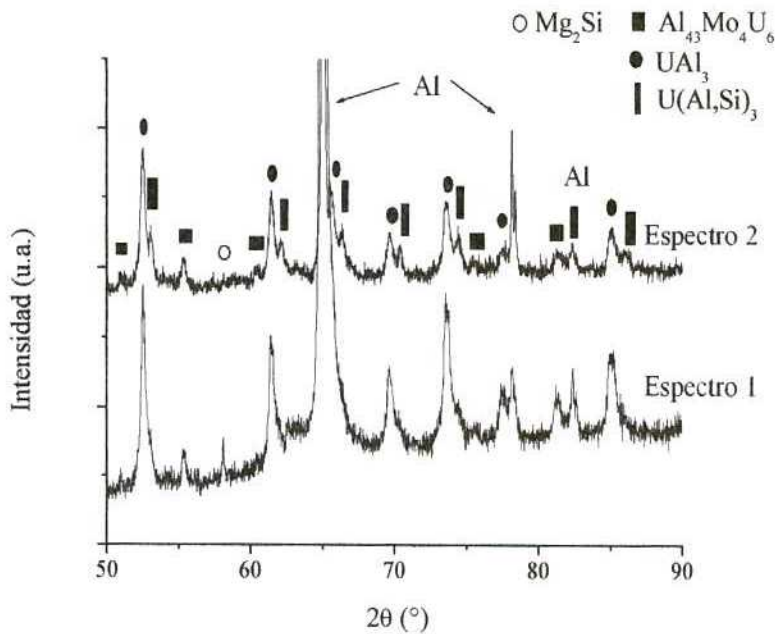


Fig. 5.8. Identificación de estructuras cristalinas a distintas profundidades de la ZI. Muestra I – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. XRD con difractómetro convencional.

En el espectro 2, además de los picos correspondientes a las estructuras cristalinas identificadas en el espectro 1, se observó un desdoblamiento en los picos correspondientes a la fase  $UAl_3$ . Este nuevo conjunto de picos resultó de menor intensidad y con un corrimiento hacia ángulos mayores. Los mismos fueron ajustados con la estructura cristalina de la fase  $UAl_3$  pero con su parámetro de red modificado. Teniendo en cuenta lo ya explicado en el *Capítulo III Sección 4.2*, este conjunto de picos corresponde a la fase  $U(Al, Si)_3$  con una determinada relación entre Al y Si que está dada por el valor del parámetro de red.

Con la muestra en la condición del espectro 2 se realizó una experiencia de difracción de rayos X con el haz de fotones de alta intensidad del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron. Con esto se pudo mejorar la definición de este conjunto de picos lo cual permitió una mejor estimación del parámetro de red. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 5.9 y el valor de este parámetro se estimó en  $a \sim 0.423 \text{ nm}$ . Haciendo uso de la correlación mostrada en la Figura 3.11, este valor de parámetro de red se corresponde con una concentración de 17 % at. de Si en la fase  $U(Al, Si)_3$ .

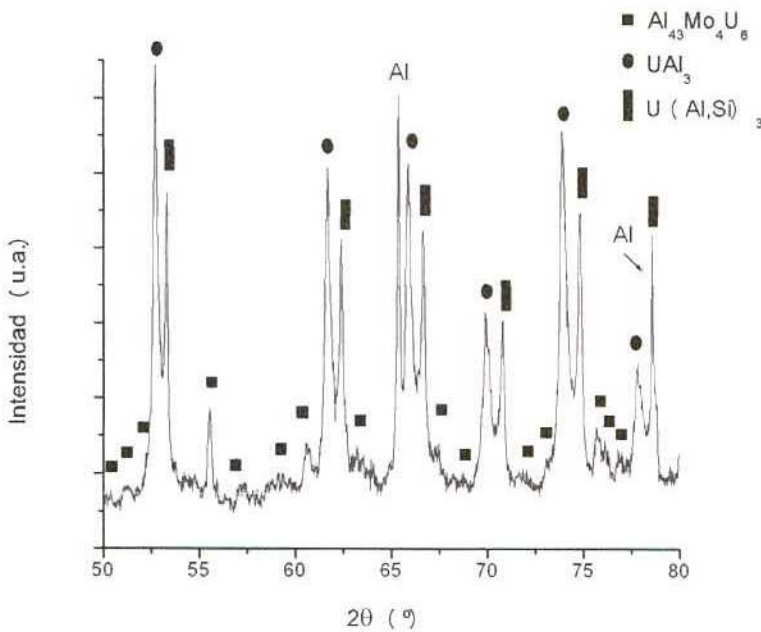
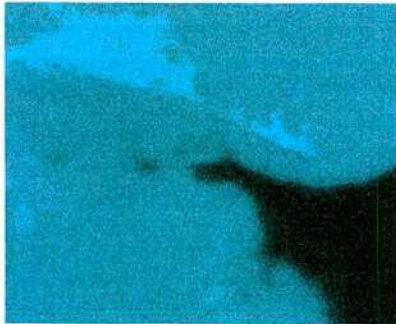
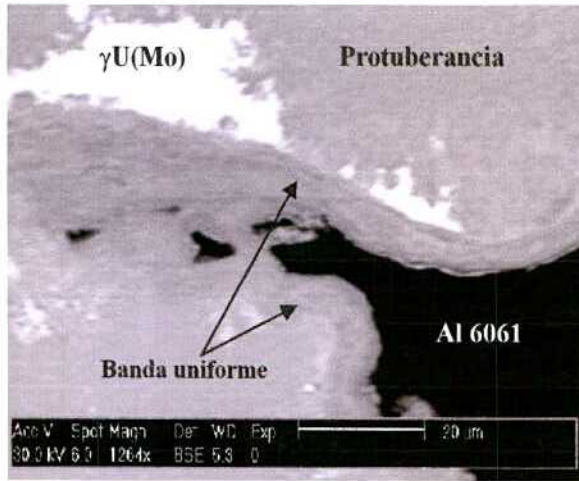


Fig. 5.9. Identificación de estructuras cristalinas de la ZI. Muestra I – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. XRD de alta intensidad.

Para obtener información sobre la distribución espacial de concentración de los elementos en la ZI se hizo un mapa de rayos X sobre una fracción del área utilizada para el espectro 2 (Figuras 5.5 y 5.6) y se realizaron, además, mediciones puntuales sobre esta misma superficie y sobre una superficie perpendicular a lo largo de toda la ZI.



Línea m del U (E=3.165 keV)



Línea l del Mo (E=2.293 keV)



Línea k del Al (E=1.486 keV)



Línea k del Si (E=1.740 keV)



Línea k del Mg (E=1.254 keV)

Fig. 5.10. Mapa de rayos X de un área paralela al frente de difusión. Muestra 1 – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. Las zonas brillantes corresponden a mayores concentraciones del elemento analizado.

Los resultados obtenidos del mapa de rayos X, mostraron que los elementos U, Mo y Al presentaron una distribución uniforme dentro de toda la ZI sin poder observarse diferencias significativas entre la banda uniforme y las protuberancias.

El resultado más destacable extraído del mapa de rayos X surge del análisis de la distribución de Mg y Si. Ambos elementos se encuentran inicialmente en el par de difusión formando parte del componente Al 6061 tanto en forma de precipitados o, para el caso del Mg, también en solución sólida dentro de la matriz de Al. El análisis de la Figura 5.10 muestra que el Mg permanece casi en su totalidad dentro del Al 6061 pudiéndose apreciar muy baja concentración de este elemento en la ZI con una leve preferencia a ubicarse en la banda uniforme. El caso del Si es sumamente diferente ya que se pudo observar una importante acumulación de este elemento dentro de la banda uniforme de la ZI lo cual está de acuerdo con el análisis de los resultados de difracción de rayos X.

Las mediciones de concentración que se describen a continuación fueron realizadas en forma simultánea con las experiencias de difracción de rayos X y fueron de vital importancia para el análisis de los difractogramas. Además, permitieron corroborar los resultados obtenidos mediante las técnicas anteriores.

Las mediciones puntuales de concentración fueron realizadas tanto sobre el corte perpendicular al frente de difusión, Figura 5.7, como sobre las superficies paralelas al frente de difusión, Figuras 5.5 y 5.6, utilizadas para la realización de los dos difractogramas anteriormente presentados, Figuras 5.8 y 5.9. Los resultados graficados en un triángulo de Gibbs pseudoternario se presentan en las Figuras 5.11 y 5.12 respectivamente. En la primera de ellas se observa que todas las mediciones realizadas sobre la banda uniforme se ubican sobre la línea que une el vértice del Al puro y el punto de concentración 25 %at (U+Mo) – 58 %at. Al – 17 %at. Si que es el correspondiente a la fase  $U(Al,Si)_3$  con 17 %at. Si identificada por rayos X. Cada uno de estas mediciones corresponde entonces a la combinación, en distintas proporciones, de Al y  $U(Al,Si)_3$  con 17 %at. Si con lo cual las medidas de concentración confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

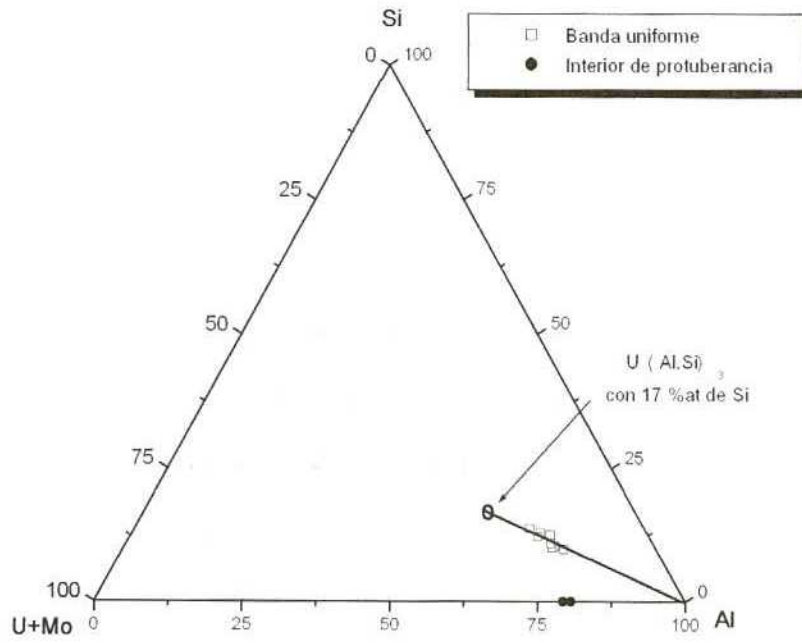


Fig. 5.11. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión. Muestra I – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. EDS

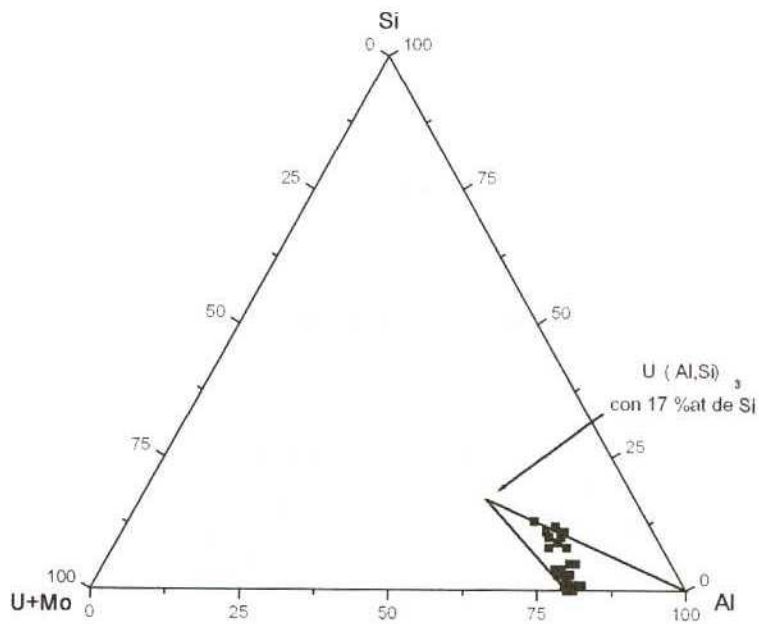


Fig. 5.12. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre dos superficies paralelas al frente de difusión. Muestra I – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. EDS

Las mediciones hechas dentro de las protuberancias se encuentran todas sobre el eje (U+Mo) – Al, demostrando la ausencia de Si. El valor promedio obtenido fue de 21 %at. (U+Mo) – 79%at. Al. Este valor no corresponde a la composición estequiométrica de ninguna de las dos fases identificadas por difracción:  $UAl_3$  (75 %at Al) y  $Al_{43}Mo_4U_6$  (81%at Al) por lo que se lo interpreta como la concentración global de la protuberancia (Ver Figura 5.4).

Las mediciones presentadas en la Figura 5.12, por la condición de la muestra, son mediciones aleatorias para las que no existe manera de determinar si fueron hechas sobre la banda uniforme, dentro de una protuberancia o tomando ambos a la vez. El resultado obtenido muestra un muy buen acuerdo con los resultados presentados hasta el momento ya que todas las medidas se ubican dentro del triángulo con vértices  $U(Al,Si)_3$  con 17 %at. Si, Al puro y el punto de concentración 21 %at. (U+Mo) – 79%at. Al por lo que cada concentración medida corresponde a distintas proporciones de estos vértices.

#### V.1.1.2. Interacción entre U-7Mo y Al 4043 (5.2 %Si).

Como consecuencia del tratamiento térmico de 2 h, el componente U-7Mo se transformó parcialmente mediante la descomposición del tipo celular con morfología laminar (similar a la presentada en la Figura 5.1) como se observa en la Figura 5.13.

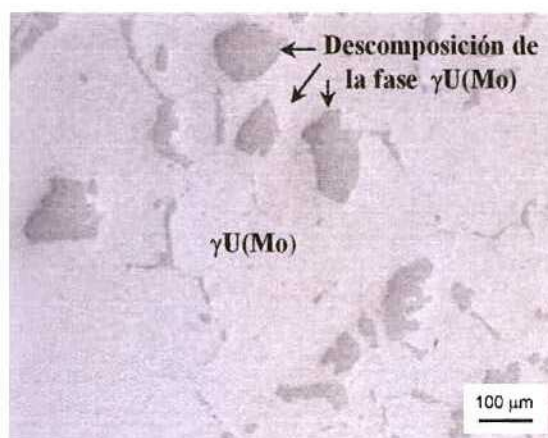


Fig. 5.13. Aleación U-7Mo con zonas aisladas de descomposición. Muestra II – 2 h, 550 °C. MO

En la aleación Al 4043 se observó ausencia de precipitados de Si en la región adyacente a la ZI. A esta zona se la denominó *Zona Libre de Precipitados (ZLP)* y su ancho se estimó en 50  $\mu m$ , Figura 5.14.

La ZI crecida por interdifusión entre ambos componentes del par presentó una morfología tipo banda con un ancho relativamente uniforme de 9  $\mu\text{m}$  e interfases planas, Figura 5.14.

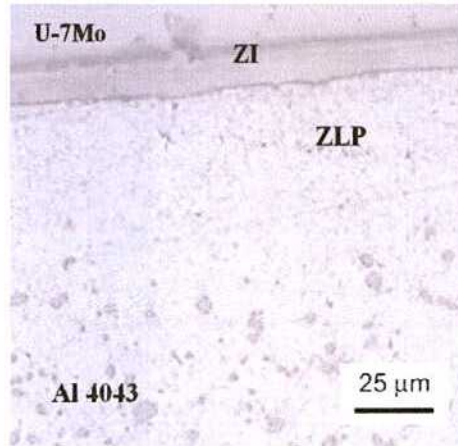


Fig. 5.14. Corte perpendicular al frente de difusión. Formación de ZI y ZLP debido al tratamiento térmico. Muestra II – 2 h, 550 °C. MO.

El ataque químico realizado a la muestra reveló la presencia de dos regiones dentro de la ZI. Una de ellas, contigua al U(Mo) de menor ancho y de color más oscuro y la otra, contigua al Al 4043, más ancha y coloración más clara. Entre ambas regiones pudo observarse una interfase de separación irregular pero bien definida, Figura 5.15.

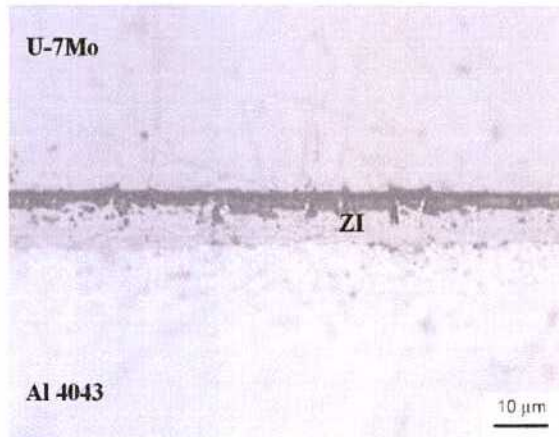
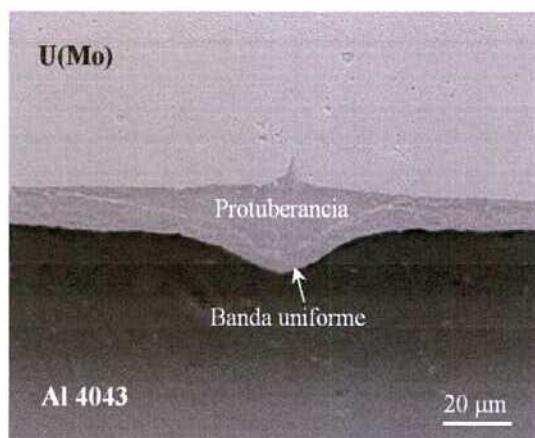


Fig. 5.15. Observación de dos regiones dentro de la ZI. Muestra II – 2 h, 550 °C. MO

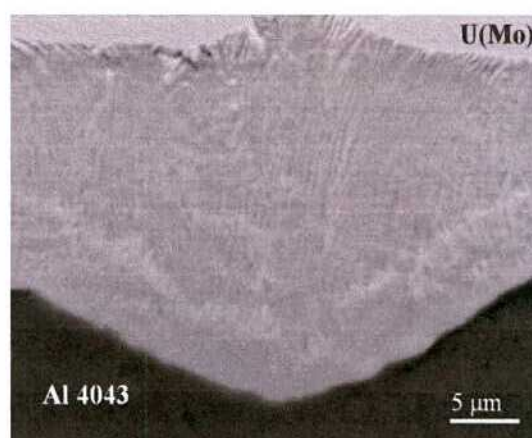
A lo largo de toda la ZI se encontraron muy pocos sectores localizados en los cuales el ancho de la misma se incrementó considerablemente duplicando o hasta triplicando su valor. Sin embargo, podrían considerarse como singularidades ya que son un porcentaje poco representativo dentro de la ZI. Estos sectores, protuberancias, están

asociados a zonas aisladas de descomposición dentro del U-7Mo. No constituyen una interrupción para la banda uniforme, la cual permanece contigua al Al 4043, sino que se forman entre ella y el U-7Mo, Figura 5.16. La Figura 5.17 es una magnificación de este sector de interés y permitió observar, dentro de las protuberancias, una morfología similar a la de la descomposición del tipo celular con morfología laminar de la aleación  $\gamma$ U(Mo) (Ver *Capítulo III, Sección 3.1.2* o Figura 5.1 de la sección anterior).

Es importante mencionar que para esta muestra no todos los sectores aislados con descomposición localizada de la aleación U-7Mo tienen asociada la formación de protuberancia como en el caso de la aleación Al 6061. En esta muestra se encontró una importante cantidad de sectores con descomposición para los cuales no se observó ensanchamiento de la ZI.



*Fig. 5.16. Sector localizado con ensanchamiento de la ZI. Banda uniforme + protuberancia. Muestra II – 2 h, 550 °C. SEM*



*Fig. 5.17. Morfología del interior de una protuberancia. Muestra II – 2 h, 550 °C. SEM*

Dentro de la ZI se midió la concentración de U, Mo, Al y Si tomando determinaciones puntuales en dos líneas paralelas a las interfases ZI/U(Mo) y ZI/Al 4043. Los resultados graficados en un triángulo de Gibbs pseudoternario mostraron que las mediciones se distribuyen en el diagrama formando dos grupos claramente distinguibles como puede observarse en la Figura 5.18. Esto permite afirmar que la ZI está formada, al menos, por dos fases. El rasgo más significativo es la importante acumulación de Si en toda la ZI, respecto de la concentración de Si en la aleación Al 4043, siendo ésta mayor en la región cercana al U(Mo). El valor máximo medido en esta región fue de 36 %at. mientras que en la región cercana al Al 4043 fue de 17 %at.

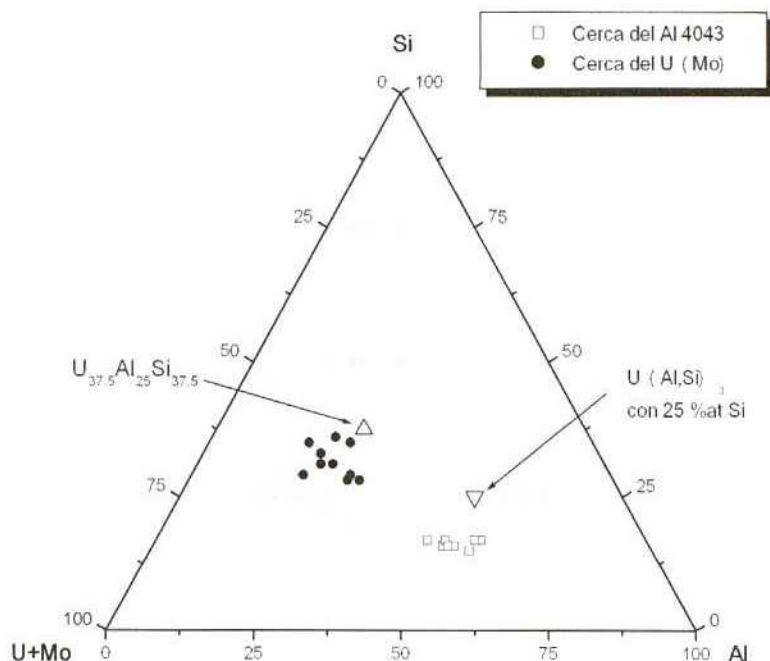


Fig. 5.18. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión - Muestra II - 2h, 550 °C. EDS

Mediante la técnica de difracción de rayos X con difractómetro convencional, Figura 5.19, se identificaron las estructuras cristalinas de las fases Al, Si (correspondientes al Al 4043) y  $U^{\gamma}$ ,  $U^{\alpha}$  y OU (correspondientes al U-7Mo).

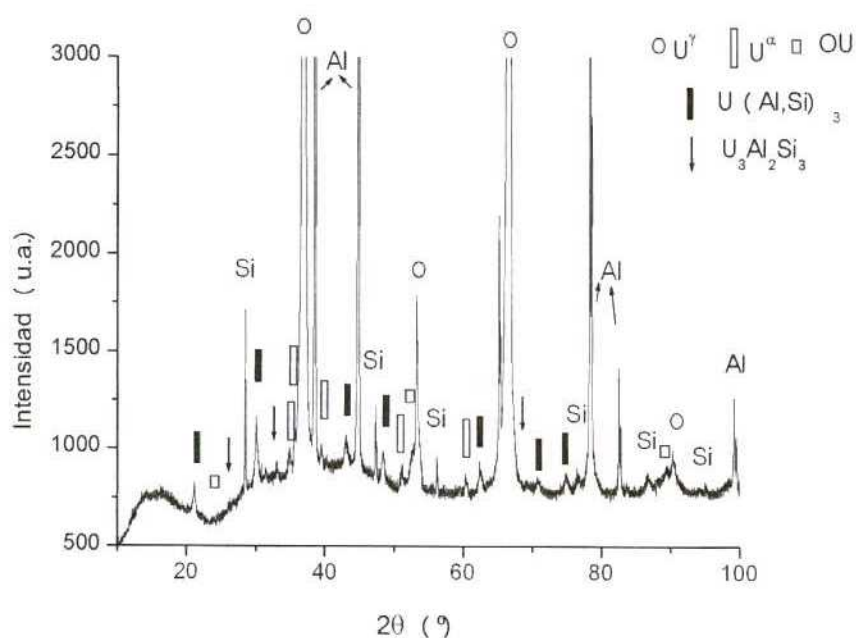


Fig. 5.19. Identificación de estructuras cristalinas de la ZI. Muestra II - 2 h, 550 °C. XRD con equipo convencional.

Con respecto a las fases que forman la ZI, se identificó un conjunto de picos de considerable intensidad correspondiente a la fase  $U(Al, Si)_3$  con un parámetro de red estimado de  $a \sim 0.421 \text{ nm}$ . Haciendo uso de la correlación de la Figura 3.11 (*Capítulo III Sección 4.2*), la concentración de Si para este parámetro de red es de 25 %at. Comparando este resultado con las mediciones de concentración (ver Figura 5.18) surge que esta fase se asocia al conjunto de mediciones con menor concentración de Si y en consecuencia se encuentra ubicada espacialmente en la región cercana al Al 4043.

La identificación de la segunda fase que forma la ZI resultó bastante más complicada ya que de los 38 picos presentes en el difractograma experimental 35 correspondieron a las seis estructuras cristalinas previamente mencionadas, quedando por identificar únicamente tres picos de muy baja intensidad (posiciones angulares  $2\theta$ :  $26.76^\circ$ ,  $33.12^\circ$  y  $66.85^\circ$ ) los que se supusieron asociados al conjunto de mediciones de concentración realizadas en la región cercana al U(Mo). La búsqueda de estructuras cristalinas se orientó principalmente a los compuestos de U-Si, principalmente aquéllos que aceptan Al en solución (entre otras  $USi_{2-x}$ ,  $U_3Si_5$ ) y los compuestos ternarios U-Si-Al informados en la bibliografía. De todos ellos la fase ternaria  $U_3Al_2Si_3$ , o  $U_{37.5}Al_{25}Si_{37.5}$  en % at, cuya composición es cercana a las concentraciones experimentales presentadas en la Figura 5.18, resultó ser la de mejor ajuste con el difractograma experimental. Se considera entonces que esta es la fase presente en la ZI en la región contigua al componente U-7Mo.

#### *V.1.1.3. Interacción entre U-7Mo y Al A356 (7.1 %Si)*

Durante los tratamientos térmicos la aleación U-7Mo, descompuso parcialmente en forma celular con morfología laminar similar a la presentada en la Figura 5.1. Este comportamiento se observó de manera semejante en las tres muestras correspondientes a esta sección (*Muestras III, IV y V*). En la Figura 5.20 se presenta una composición de micrografías que permite apreciar el grado de descomposición en una de las muestras y su distribución espacial luego de un tratamiento térmico de 1.5 h. El tratamiento térmico posterior incrementó la fracción de fase transformada como se observa en la Figura 5.21.

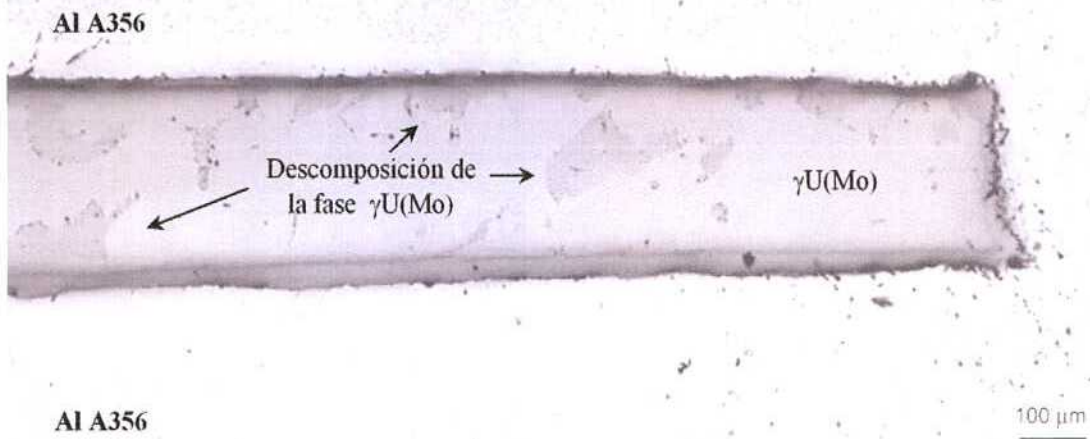


Fig. 5.20. Corte perpendicular al frente de difusión. Composición de imágenes donde se observan la fracción de fase  $\gamma U(Mo)$  transformada por descomposición. Muestra IV – 1.5 h, 550 °C. MO

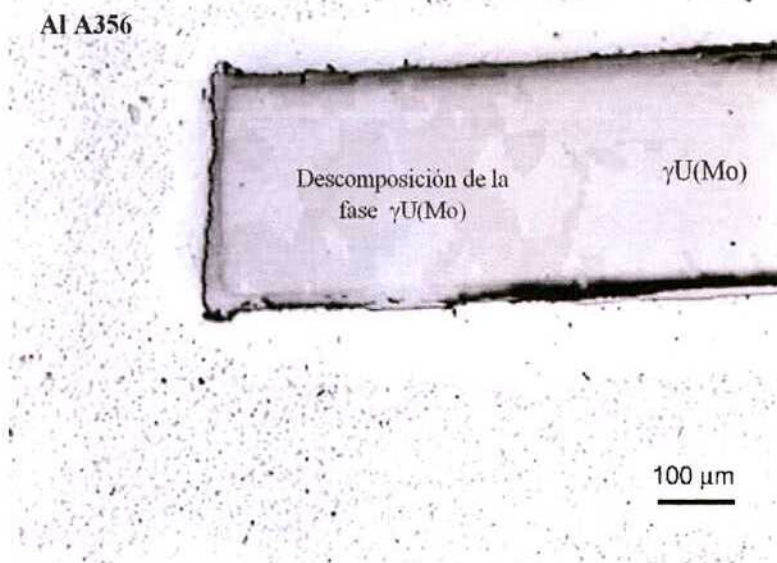


Fig. 5.21. Corte perpendicular al frente de difusión. Incremento la fracción de fase  $\gamma U(Mo)$  transformada por descomposición debido a los sucesivos tratamientos térmicos. Muestra IV – (1.5 + 1.5) h, 550 °C. MO

La aleación Al A356 presentó una ZLP (ausencia de precipitados de Si en la aleación de Al) en la región adyacente a la ZI, Figuras 5.20 a 5.24. La ZI, crecida por interdifusión entre ambos componentes del par, presentó una morfología tipo banda con un ancho relativamente uniforme, Figuras 5.22 a 5.24. Ambas zonas incrementaron sus espesores con los sucesivos tratamientos térmicos siendo sus valores promedios los presentados en la TABLA 5.2.

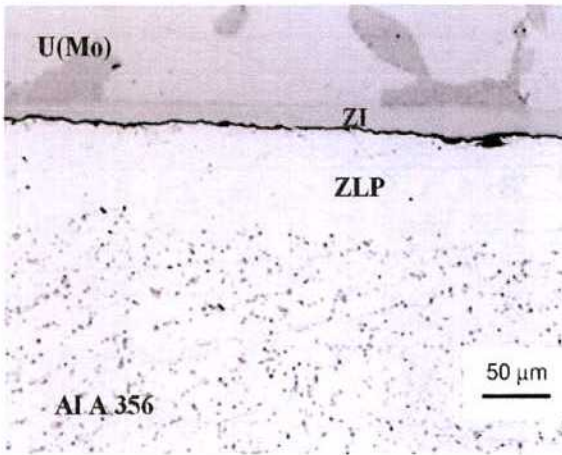


Fig. 5.22. Corte perpendicular al frente de difusión. ZI con morfología tipo banda uniforme y ZLP. Muestra III – (2 + 2) h, 550 °C. MO

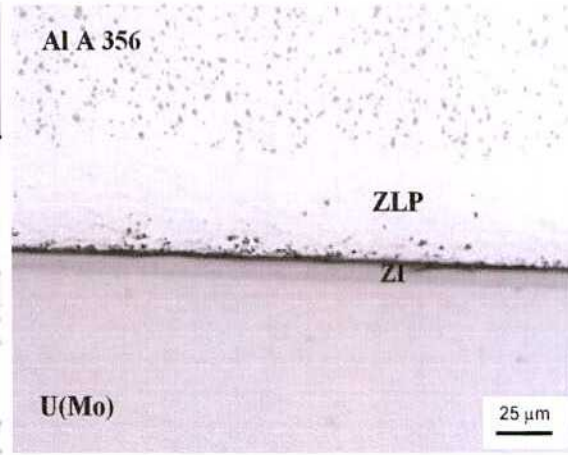


Fig. 5.23. Corte perpendicular al frente de difusión. ZI con morfología tipo banda uniforme y ZLP. Muestra IV – 1.5 h, 550 °C. MO

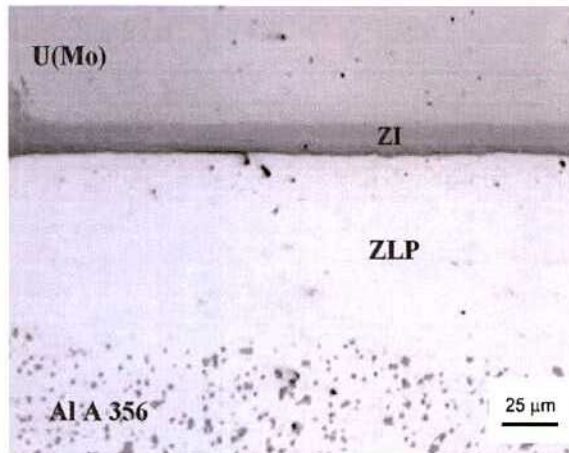
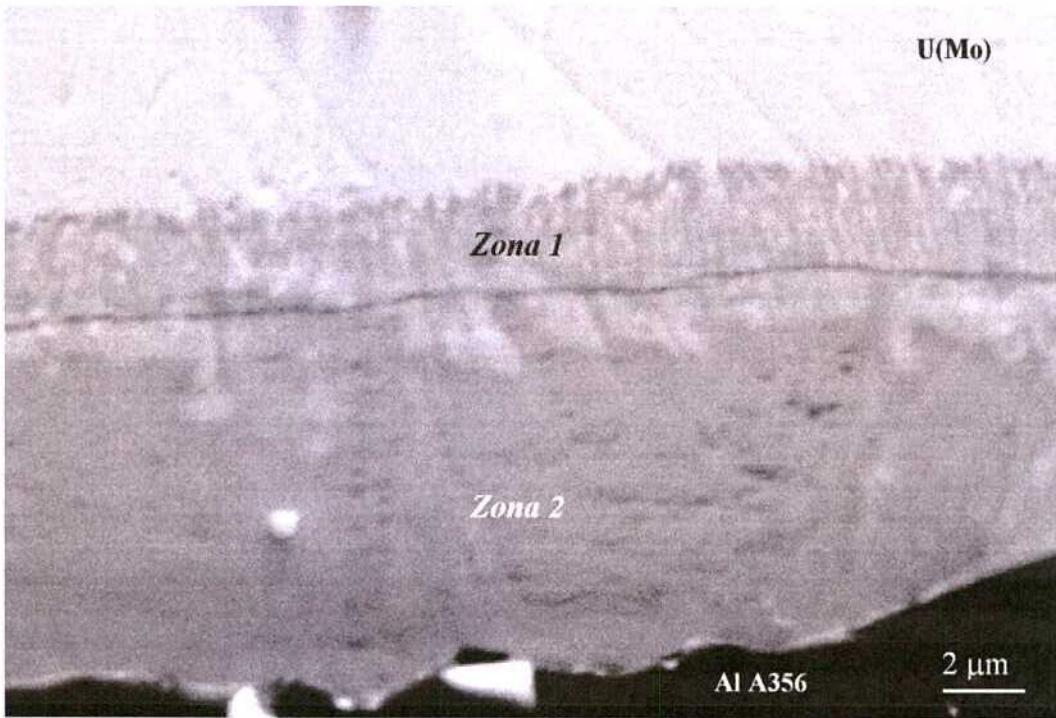


Fig. 5.24. Corte perpendicular al frente de difusión. ZI con morfología tipo banda uniforme y ZLP. Muestra V – (1.5 + 1.5 + 0.6) h, 550 °C. MO

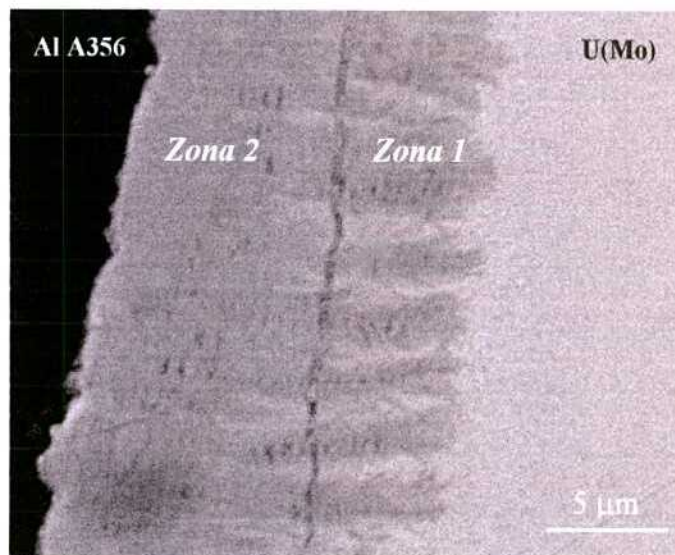
Muestra	Tiempo del trat. térmico (horas)	Ancho ZI (μm)	Ancho ZLP (μm)
III	2	-	-
	2 + 2 (=4)	18	67
IV	1.5	10	46
	1.5 + 1.5 (=3)	12	61
V	1.5	9	55
	1.5 + 1.5 (=3)	13	79
	1.5 + 1.5 + 0.6 (=3h 40min)	14	83

TABLA 5.2. Anchos promedio de las ZI y ZLP para las muestras fabricadas con la aleación Al A356 y tratadas térmicamente a 550 °C

Dentro de las ZI se identificaron dos zonas denominadas como *Zona 1*, adyacente al componente U-7Mo y *Zona 2*, adyacente al componente Al A356. La primera de estas zonas presentó una fisura longitudinal paralela a la interfase ZI/U(Mo) atravesando toda la muestra y una morfología de bandas transversales muy delgadas, Figura 5.25. En muy pocos sectores dentro de las ZI, estas bandas transversales desarrollaron un espesor mayor mostrando concordancia de coloración y continuidad entre las bandas transversales más oscuras de la *Zona 1* y la *Zona 2*, Figura 5.26.



*Fig. 5.25. Corte perpendicular al frente de difusión. Identificación de dos zonas dentro de la ZI. Muestra IV – 1.5 h, 550 °C. MEB*



*Fig. 5.26. Corte perpendicular al frente de difusión. Concordancia de coloración y continuidad entre las bandas más oscuras de la Zona 1 y la Zona 2. Muestra IV – (1.5 +1.5) h, 550 °C. MEB*

Como puede apreciarse en las Figuras 5.20, 5.21 y 5.22, algunas de las zonas localizadas en las cuales la aleación U-7Mo presentó descomposición, se encuentran en contacto con la ZI. El análisis de estas zonas localizadas mostró que, en la mayoría de los casos, no se observó difusión preferencial dentro de las mismas, Figura 5.27. En el interior de algunas zonas, Figura 5.28, sí se observó difusión preferencial pero sin la formación de protuberancias como las descritas en las dos secciones anteriores. Como característica general se destaca que para todas las muestras, las ZI mantuvieron su morfología general tipo banda uniforme.

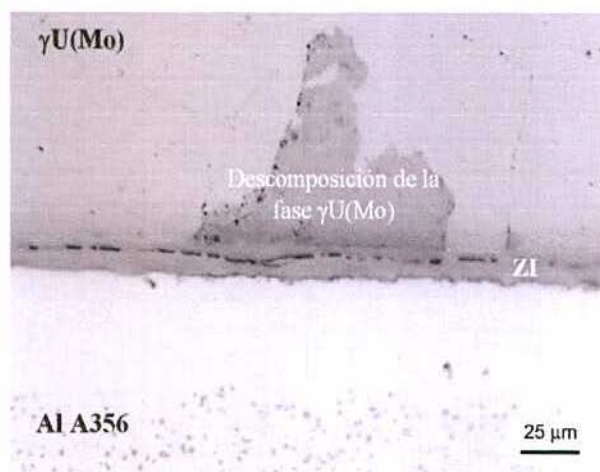


Fig. 5.27 Corte perpendicular al frente de difusión. No se observa difusión preferencial dentro de las zonas con descomposición de la fase  $\gamma\text{U}(\text{Mo})$  en contacto con la ZI. Muestra IV – 1.5 h, 550 °C. MO

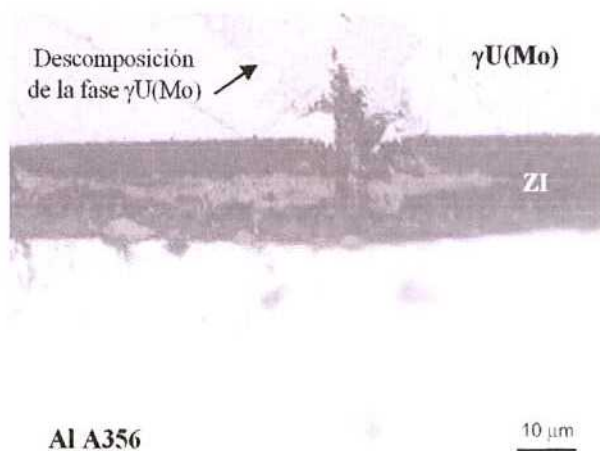


Fig. 5.28. Corte perpendicular al frente de difusión. Difusión preferencial dentro de las zonas con descomposición pero sin modificación de la morfología de banda uniforme de la ZI. Muestra V – (1.5 + 1.5 + 0.6) h., 550 °C. MO

Para la obtención de las concentraciones de U, Mo, Al y Si se tomaron determinaciones puntuales ubicadas de la siguiente manera dentro de la ZI: para la Muestra III y el segundo tratamiento térmico de las Muestras IV y V se realizaron sobre dos líneas paralelas y cercanas a las interfases ZI/U(Mo) y ZI/Al A356 respectivamente; para el primer tratamiento térmico de la Muestra IV se realizaron sobre cuatro líneas situadas a 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$  de la interfase ZI/U(Mo) y para el tercer tratamiento térmico de la Muestra V se realizaron en forma aleatoria. En todos los casos, los resultados obtenidos se graficaron en triángulos de Gibbs pseudoternarios y se exponen en las Figuras 5.29 a 5.33.

Para todas las muestras, los valores de concentración de Si medidos dentro de las ZI se encuentran comprendidos en el rango 10 % at – 60 % at. Estos valores son superiores a la concentración nominal de Si de la aleación Al A356 (7.1 %at). Cabe destacar que los mayores valores fueron medidos en las zonas cercanas al U(Mo).

En las Figuras 5.29 a 5.32 puede observarse que las determinaciones realizadas en la *Zona 2* (10  $\mu\text{m}$  en el caso de la Muestra IV, Figura 5.30) presentan poca dispersión acumulándose alrededor de una concentración aproximada de 25 %at (U+Mo) - 50%at Al - 25 %at Si. Las determinaciones realizadas en la *Zona 1* (correspondientes a 3  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$  en el caso de la Muestra IV, Figura 5.30) mostraron una mayor dispersión con comportamiento lineal indicando la presencia de al menos dos fases dentro de esta zona. Las concentraciones aproximadas en los extremos son: 25 %at (U+Mo) - 50%at Al - 25 %at Si, idem *Zona 2*, y 35 %at (U+Mo) - 15%at Al - 50 %at Si. Esta concentración resultó más rica en (U+Mo) y más pobre en Si para el caso de la Muestra III graficada en la Figura 5.29. Con respecto a la Figura 5.30, las determinaciones tomadas a 1  $\mu\text{m}$  contienen información del componente U(Mo) mientras que las tomadas a 10  $\mu\text{m}$  contienen información del componente Al A356. Las mediciones realizadas en forma aleatoria en la ZI de la Muestra V, Figura 5.33, muestran la misma tendencia descrita anteriormente.

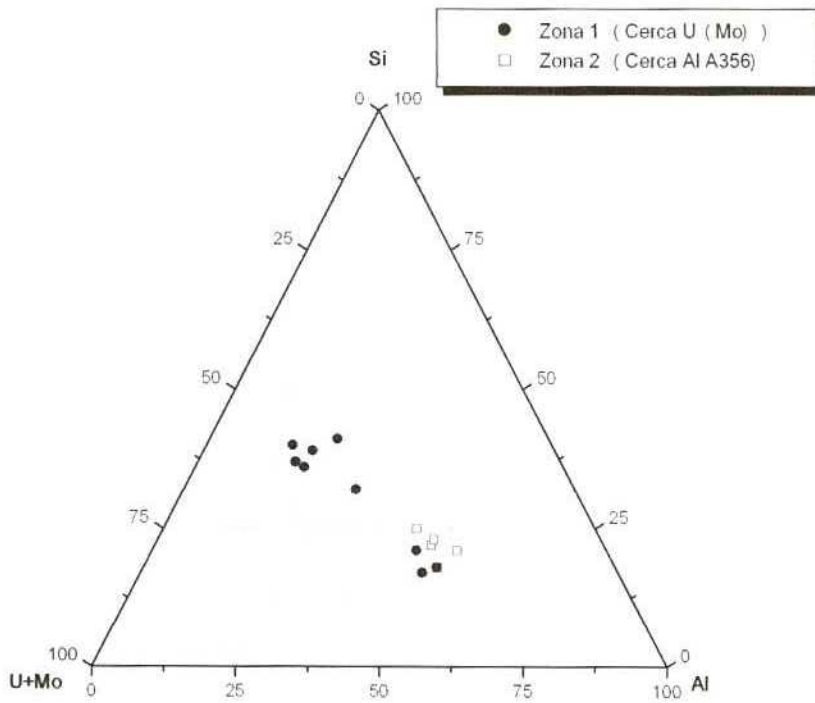


Fig. 5.29 Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión - Muestra III - (2 + 2) h, 550 °C. EDS

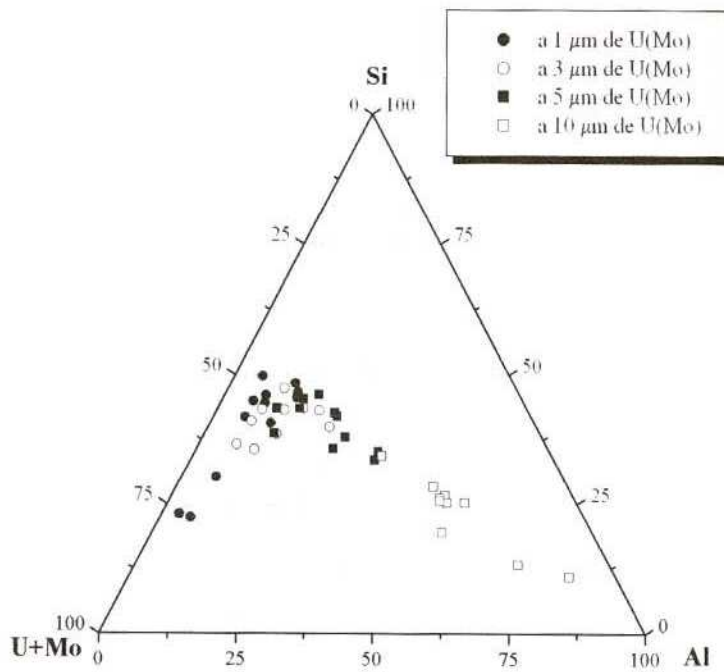


Fig. 5.30 Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión - Muestra IV - 1.5 h, 550 °C. WDS

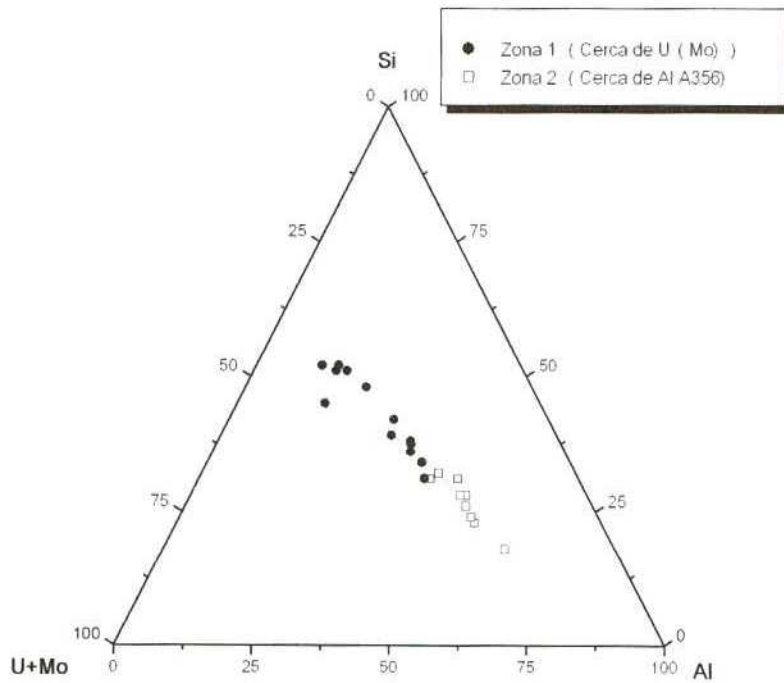


Fig. 5.31 Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión - Muestra IV - (1.5 + 1.5) h, 550 °C. EDS

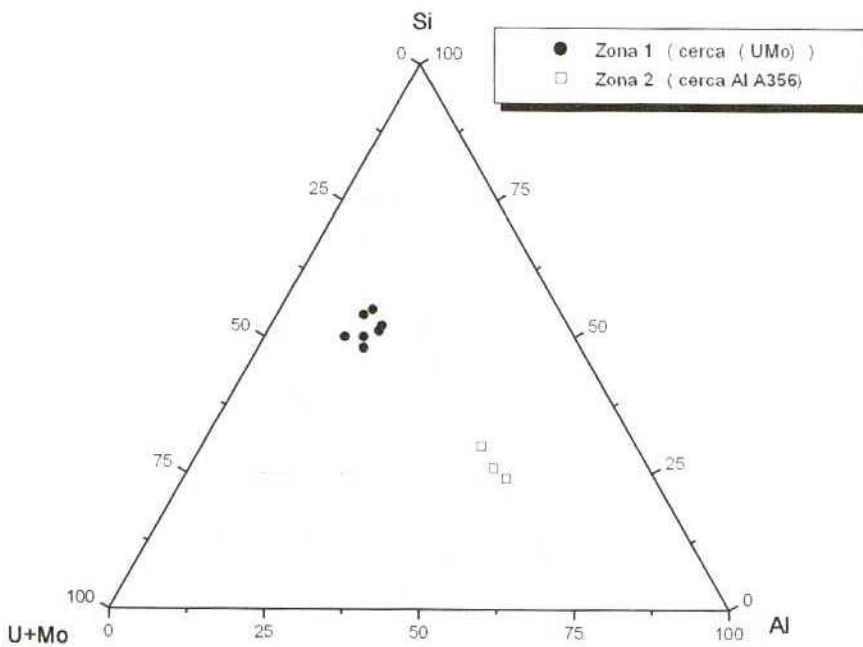


Fig. 5.32 Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión - Muestra V - (1.5 + 1.5) h, 550 °C. EDS

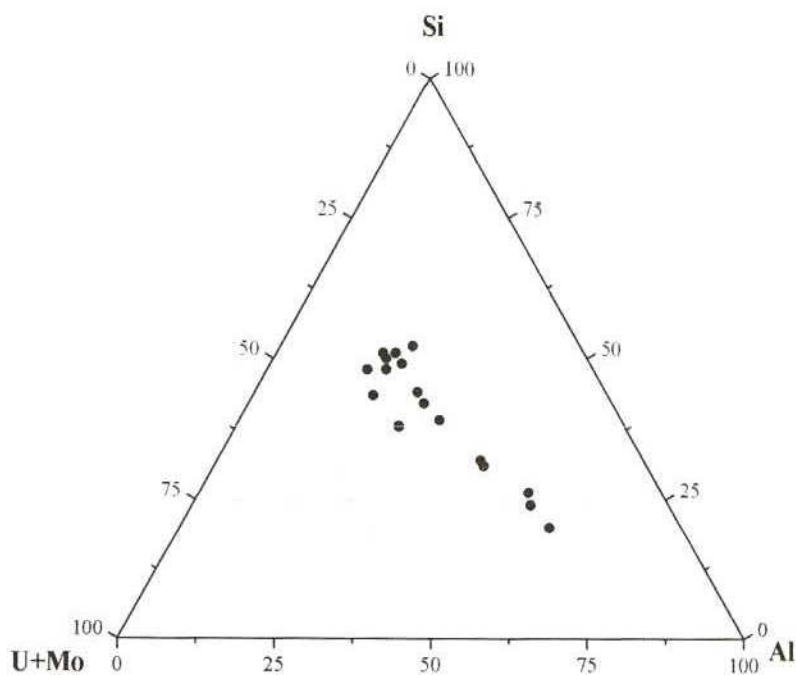


Fig. 5.33. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión - Muestra V - (1.5 + 1.5 + 0.6) h, 550 °C. EDS

En la Figura 5.34 se presenta el gráfico *concentración vs. tipo de banda transversal* confeccionado con las determinaciones puntuales realizadas sobre la Muestra IV en el sector de la muestra presentado en la Figura 5.26. En el eje de abscisas “BO” corresponde a las Bandas Oscuras y “BC” a las Bandas Claras.

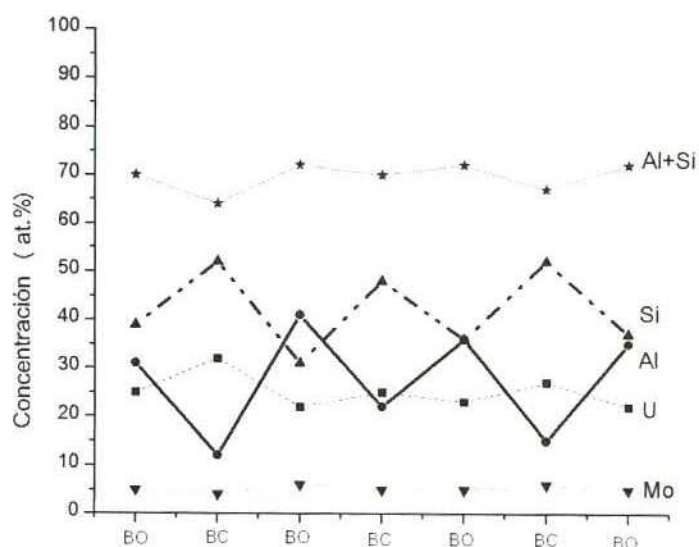


Fig. 5.34 Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión en las Bandas Claras y Oscuras de la Zona 1. Muestra IV - (1.5 + 1.5) h, 550 °C. EDS

Como puede observarse en el gráfico anterior, las concentraciones de Al y Si presentan fluctuaciones importantes entre ambas bandas. Para las bandas claras la concentración de Si alcanza su valor más alto siendo las concentraciones aproximadas dentro de las mismas de: 35 %at.(U+Mo) – 15 %atAl – 50 %atSi. Las concentraciones dentro de las bandas oscuras oscilan alrededor de: 30 %at.(U+Mo) – 35 %atAl – 35 %atSi. Este análisis realizado dentro de las bandas explica la dispersión encontrada en las determinaciones obtenidas en la *Zona I* para todas las muestras.

Las Muestras III y IV fueron utilizadas para identificar las estructuras cristalinas de las fases que forman la ZI. En la Muestra III se expuso completamente la ZI y se realizó un único difractograma, con difractómetro convencional, Figura 5.35. Se identificaron las estructuras cristalinas de las fases Al, Si,  $U^\gamma$  y  $U^\alpha$ , correspondientes a los componentes iniciales del par de difusión. Con respecto a las fases que forman la ZI se identificó un conjunto de picos de muy baja intensidad asociado al compuesto ternario  $Al_{20}Mo_2U$  y un segundo conjunto de picos de mayor intensidad correspondiente a la estructura cristalina de la fase  $U(Al, Si)_3$  con un parámetro de red estimado  $a \sim 0.420 \text{ nm}$ .

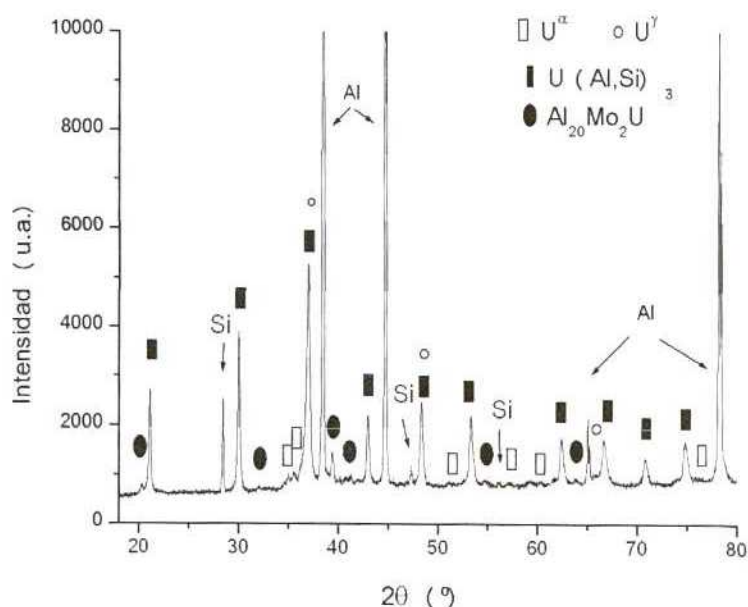


Fig. 5.35. Identificación de estructuras cristalinas de la ZI. Muestra III – (2+2) h, 550 °C. XRD con equipo convencional

Haciendo uso de la correlación en la Figura 3.11 (*Capítulo III Sección 4.2*), la concentración de Si para este parámetro de red es de 28 %at. Comparando estos resultados con los obtenidos de las determinaciones de concentración, la fase  $U(Al, Si)_3$  forma la *Zona 2* y las bandas transversales oscuras de la *Zona 1*.

La identificación de la fase más rica en Si que forma las bandas claras de la *Zona 1* resultó bastante más complicada ya que de los 42 picos presentes en el difractograma experimental quedaron únicamente tres picos de muy baja intensidad los cuales no fueron asociados a ninguna de las estructuras cristalinas de las dos fases que forman la ZI ni a ningún compuesto esperable en los componentes iniciales del par de difusión. Sus posiciones angulares son  $2\theta = 34.59^\circ$ ,  $40.18^\circ$  y  $42.00^\circ$ . Se supuso entonces que estos tres picos corresponden a la fase rica en Si y se realizó una búsqueda de estructuras cristalinas de las fases del sistema U-Si y U-Si-Al con las características ya mencionadas en la sección anterior. En este caso no se logró asociar estos tres picos a ninguna fase.

Teniendo como objetivos principales identificar la fase rica en Si y ubicar espacialmente dentro de la ZI a la fase  $Al_{20}Mo_2U$ , se realizaron, sobre la Muestra IV, seis difractogramas a distintas profundidades de la ZI los cuales se exponen en la Figura 5.36.

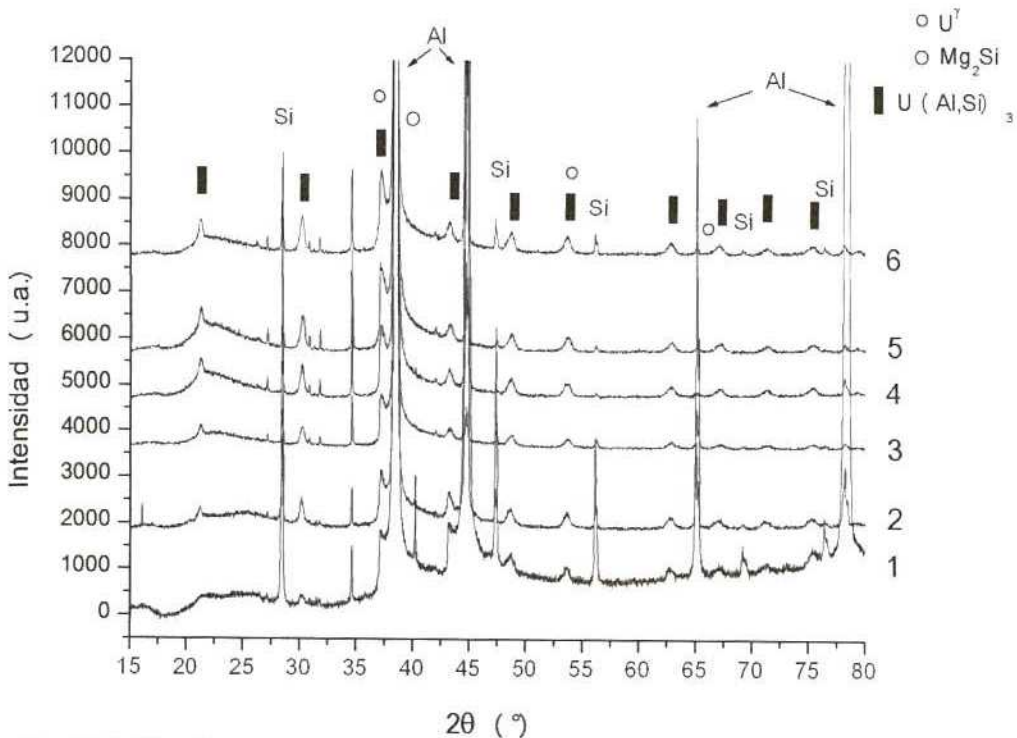


Fig. 5.36. Identificación de estructuras cristalinas a distintas profundidades de la ZI. Muestra IV – (1.5+1.5) h, 550 °C. XRD con equipo convencional

Dado que el desbaste se comienza por la aleación de Al, se espera obtener primero información de la *Zona 2* y luego de la *Zona 1*. Con respecto a las fases que conforman la ZI se identificó únicamente la estructura cristalina de la fase  $U(\text{Al}, \text{Si})_3$  con un parámetro de red estimado  $a \sim 0.418 \text{ nm}$  (este valor es un promedio de los valores obtenidos en cada uno de los seis difractogramas) para el cual la concentración de Si, según la correlación en la Figura 3.11 (*Capítulo III Sección 4.2*), es de 36 %at.

Al igual que para la Muestra III, se encontró un conjunto de picos, en este caso ocho entre los que se encuentran incluidos los tres sobrantes en la Figura 5.35, los cuales no pudieron ser asociados con ninguna fase esperable dentro de la ZI ni con los precipitados esperables en la aleación Al A356 previamente informados en el *Capítulo III Sección 2.3*. Las posiciones angulares en  $2\theta$  son:  $17.21^\circ$ ,  $26.19^\circ$ ,  $27.10^\circ$ ,  $30.81^\circ$ ,  $31.74^\circ$ ,  $34.59^\circ$ ,  $40.20^\circ$  y  $42.00^\circ$ . En la Figura 5.37 se presenta el difractograma realizado a la aleación Al A356 (en las mismas condiciones termomecánicas que las de los pares) en el cual se identificaron las estructuras cristalinas correspondiente a Al y Si, quedando un conjunto de ocho picos de baja intensidad, identificados con flechas en la Figura 5.37, cuyas posiciones angulares coinciden con la de los picos sobrantes en las Figuras 5.35 y 5.36.

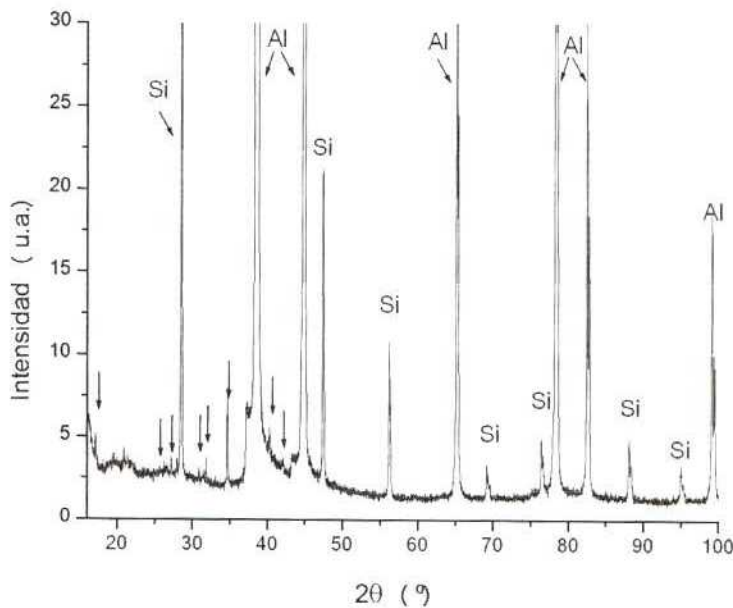


Fig. 5.37. Identificación de estructuras cristalinas en la aleación de Al A356. XRD con equipo convencional

De este análisis se puede asegurar que el conjunto de picos incógnita corresponde a algún precipitado, o precipitados, de la aleación de Al A356 por lo que queda aún sin identificar la fase rica en Si de la ZI.

Para poder identificarla resultó indispensable la utilización del haz de rayos X de alta intensidad del LNLS. El difractograma realizado sobre la ZI completamente expuesta de la Muestra IV se presenta en la Figura 5.38. Se identificaron las fases Al, Si,  $U^\gamma$  y  $U^\alpha$  correspondientes a los componentes iniciales del par de difusión y, formando la ZI, se confirmó la presencia de las fases  $Al_{20}Mo_2U$  y  $U(Al, Si)_3$  con parámetro de red  $a \sim 0.419 \text{ nm}$  (el cual corresponde a 32 % atSi) quedando por identificar cinco picos nuevos. De la búsqueda de estructuras cristalinas de los sistemas U-Si y U-Al-Si, se encontró una buena concordancia entre todos ellos y el patrón de difracción de la estructura cristalina de la fase  $U_3Si_5$ . Los parámetros de red fueron estimados en  $a \sim 0.392 \text{ nm}$  y  $c \sim 0.405 \text{ nm}$  los cuales presentan un incremento respecto de los parámetros propios de esta fase. Dado el valor estequiométrico de Si en esta fase (62.5 %at), se considera que ésta es la fase rica en Si de las bandas claras de la Zona I.

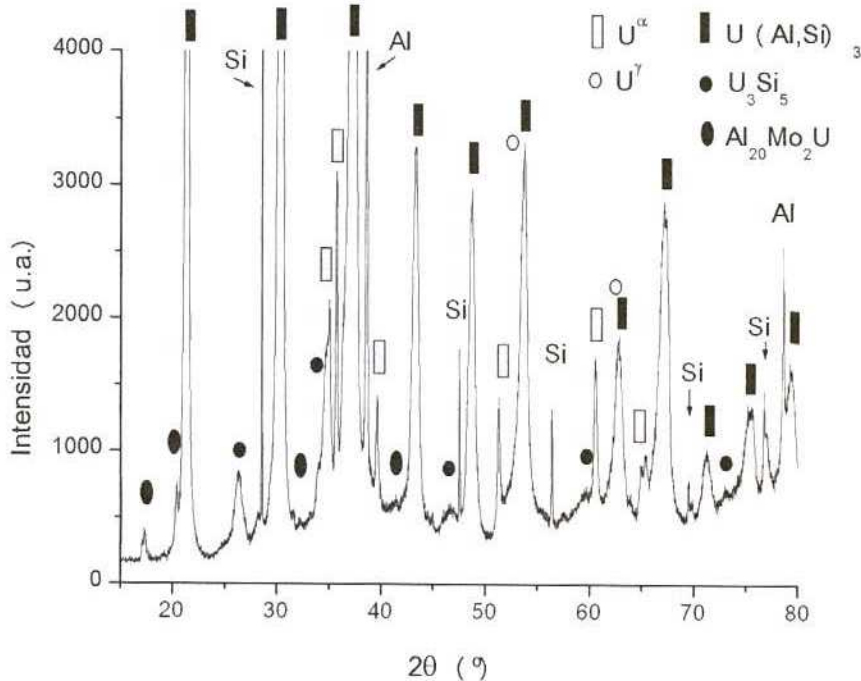


Fig. 5.38. Identificación de estructuras cristalinas de la ZI. Muestra IV - (1.5+1.5) h, 550 °C. XRD de alta intensidad.

Para corroborar esta última propuesta y para encontrar la posición espacial dentro de la ZI de la fase  $Al_{20}Mo_2U$ , se hizo uso de una importante facilidad que presenta la línea XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron. En esta línea, todo el sistema de sujeción de la muestra se encuentra sobre una platina con seis motores a pasos micrométricos que permiten mover espacialmente la muestra en las tres direcciones x,y,z y rotarla respecto de estos tres ejes. Utilizando el movimiento de traslación en la dirección X se realizaron una serie de difractogramas, de modo de obtener información progresiva de la ubicación espacial de las fases dentro de la ZI. En la Figura 5.39 c) se presenta una representación esquemática del área de la muestra que fue irradiada luego de cada traslación en X. Para una mejor comprensión, en la parte a) de la misma figura se muestra un corte perpendicular de una muestra fabricada por FSW y el ángulo aproximado de pulido y en la parte b) se esquematiza el área expuesta luego del pulido en ángulo.

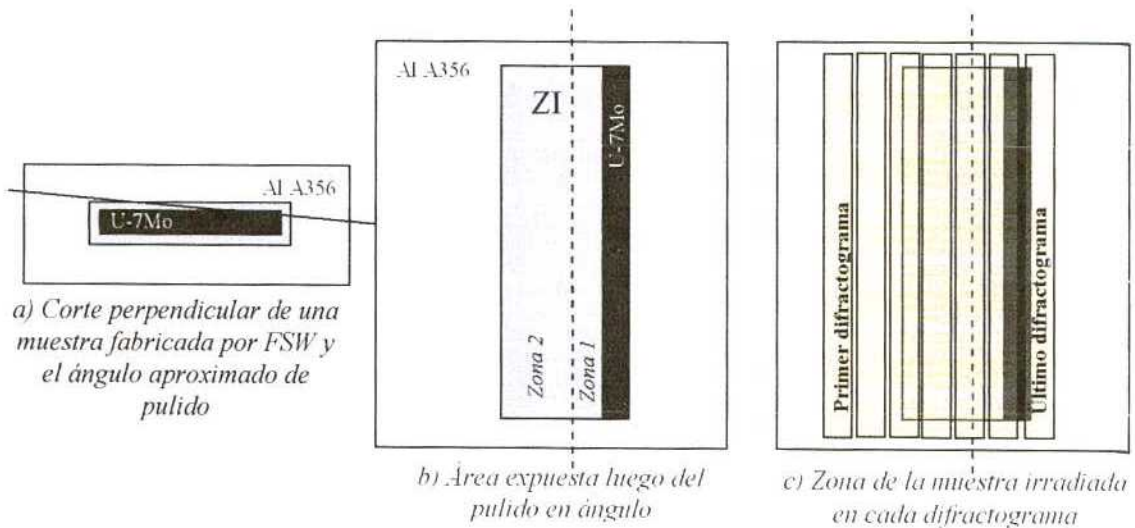


Fig. 5.39. Esquema de experiencia de difracción seriada utilizando la facilidad de trasladar la muestra en la dirección X provista por la línea XRD1 del LNLS.

Como simplificación en el esquema anterior se presenta el área irradiada con un ancho constante lo cual no es cierto ya que, en las experiencias de difracción, el ancho del área irradiada, "A", disminuye a medida que el ángulo  $2\theta$  aumenta. Para el rango angular utilizado en esta experiencia ( $2\theta_{\min} = 15^\circ$  a  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ ) y para una rendija de incidencia de 1mm, el ancho varió entre  $A_{\max} = 3,864$  mm y  $A_{\min} = 1,296$  mm. Por el

pulido en ángulo, el ancho de la ZI resultó de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . En la Figura 5.40 se presentan cinco de los difractogramas obtenidos.

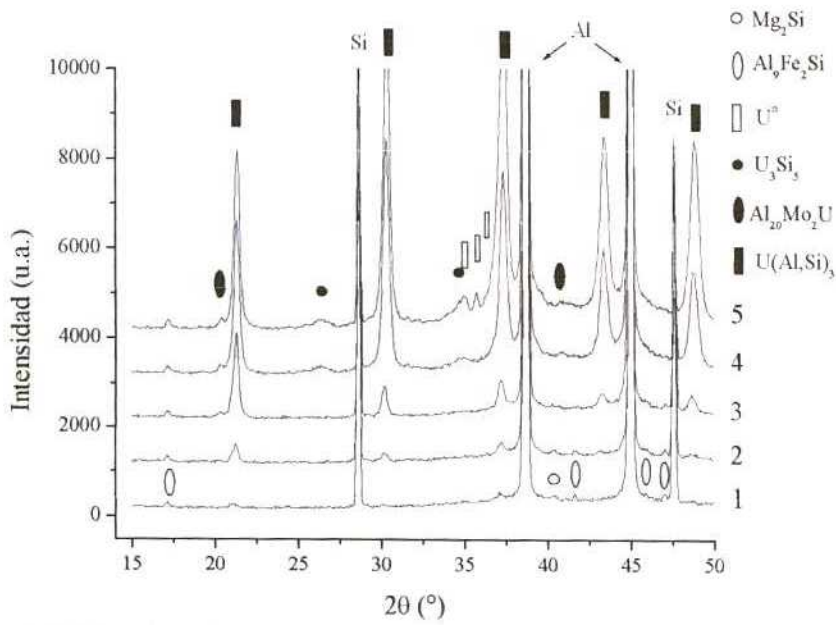


Fig. 5.40. Identificación progresiva de la ubicación espacial de las fases dentro de la ZI. Muestra IV – (1.5+1.5) h, 550 °C. XRD de alta intensidad.

Como puede observarse en el difractograma 1 se identificaron únicamente las estructuras cristalinas de las fases Si, Al,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  y  $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}$  correspondientes a la aleación Al A356. A partir del difractograma 2 se identifica la fase  $\text{U}(\text{Al}, \text{Si})_3$  en donde la intensidad de los picos aumentan conforme aumenta la proporción relativa de fase presente en el área irradiada. Debió avanzarse en X hasta el difractograma 4 para identificar la estructura cristalina de la fase  $\text{U}_3\text{Si}_5$ . Esta experiencia refuerza entonces lo propuesto anteriormente respecto de que esta es la fase que forma las bandas claras de la Zona 1 (ubicada contigua al U-7Mo). Con respecto a la fase  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_2\text{U}$ , como ya se ha mencionado, la misma se encuentra en muy poca cantidad dentro de la ZI por lo que la intensidad de sus picos es baja. Se considera que a partir del segundo difractograma podría estar presente esta fase quedando inconcluso si la misma se ubica únicamente en la Zona 2 o en toda la ZI.

### V.1.2. Interacción a 340 °C

En esta sección se expondrán los resultados obtenidos para las muestras tratadas térmicamente a 340 °C. Para mayor comodidad del lector se repitió la TABLA 4.7 presentada en el *Capítulo IV Sección 3* en la que se presentan los detalles experimentales de los pares de difusión.

<i>Muestra</i>	<i>Componentes del par</i>	<i>Técnica de fabricación</i>	<i>Tiempo del trat. térmico (días)</i>
<i>VI</i>	Al 6061/U-7Mo/Al 6061	FSW	52
<i>VII</i>	Al 6061/U-7Mo/Al 6061	FSW	65
			69
<i>VIII</i>	Al A356/U-7Mo/Al A 356	FSW	26
			18
			42
<i>IX</i>	Al/U-7Mo/Al A 356	FSW	49
<i>X</i>	Al A356/U-7Mo/Al A 356	FSW	23
			87

TABLA 5.3. Detalles de los pares de difusión tratados térmicamente a 340 °C

Como consecuencia de los tratamientos térmicos todas las muestras desarrollaron una ZI entre el U(Mo) y la aleación de Al la cual mostró un incremento en su tamaño para los casos en los que se realizaron tratamientos sucesivos.

#### V.1.2.1. Interacción entre U-7Mo y Al 6061 (0.6 %Si)

Las dos muestras descritas en esta sección presentaron ZI con morfología tipo banda e interfases planas, Figura 5.41. En la TABLA 5.4, se presentan los anchos promedio obtenidos para las dos muestras. En los casos en que los valores obtenidos fueron menores que la resolución del ocular graduado, se consignaron como “< 2”.

Sobre la aleación Al 6061, en la zona adyacente a la ZI, se observó la ZLP debido a la disolución de los precipitados de  $Mg_2Si$ , Figura 5.42. El resto de los precipitados propios de esta aleación no presentaron variaciones apreciables en su tamaño o distribución (esto no es distinguible en la micrografía de la Figura 5.42).

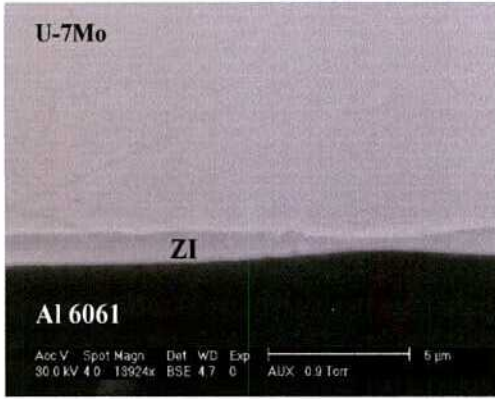


Fig. 5.41. Corte perpendicular al frente de difusión. ZI con morfología tipo banda. Muestra VI – 52 días, 340 °C. SEM.

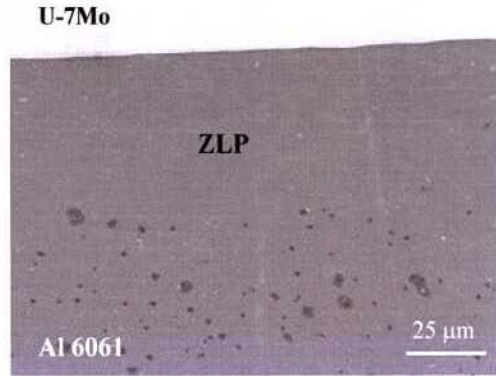


Fig. 5.42. Corte perpendicular al frente de difusión. ZLP sobre el Al 6061. Muestra VII – (65 + 69) días, 340 °C. SEM.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo del trat. térmico (días)</i>	<i>Ancho ZI (µm)</i>	<i>Ancho ZLP (µm)</i>
<i>VI</i>	52	< 2	26
<i>VII</i>	65	< 2	19
	65 + 69 (=134)	2	40

TABLA 5.4. Anchos promedio de las ZI y ZLP para las muestras fabricadas con la aleación Al 6061 y tratadas térmicamente a 340 °C

La identificación de estructuras cristalinas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X sobre la Muestra VI con difractómetro convencional y sobre la Muestra VII, luego de su segundo tratamiento térmico, con difractómetro convencional y mediante la utilización del haz de alta intensidad del LNLS. En todos los difractogramas se identificaron las estructuras cristalinas de las fases  $\gamma U$ ,  $\alpha U$  y  $O_2U$  de la aleación U-7Mo junto con Al y  $Mg_2Si$  de la aleación Al 6061. La información referida a las fases que conforman la ZI pudo obtenerse exclusivamente de las experiencias realizadas con el haz de alta intensidad debido a las escasas dimensiones de las ZI, Figura 5.43. Conformando la ZI se identificó únicamente la estructura

cristalina de la fase  $U_3Si_5$  con parámetros de red  $a \sim 0.395$  nm y  $c \sim 0.409$  nm los cuales presentan un incremento respecto de los parámetros propios de esta fase.

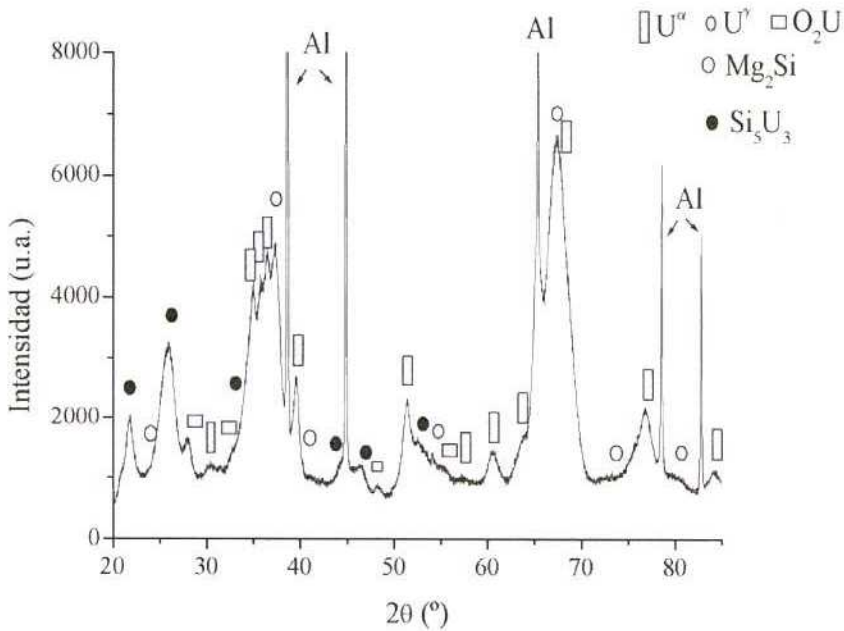


Fig. 5.43. Identificación de estructuras cristalinas de la ZI. Muestra VII – (65+69) días, 340 °C. XRD de alta intensidad.

Para planificar la estrategia de medición más adecuada para obtener los valores de concentración de Al, Si, U y Mo dentro de la ZI, se tuvieron en cuenta dos factores importantes: el primero de ellos es que dentro del volumen de muestra involucrado en cada medición puntual hay información tanto de la ZI como de los componentes de partida del par debido a que el ancho de la ZI, para ambas muestras, coincide con el límite espacial de resolución de la técnica. El segundo es que por XRD se identificó, para la Muestra VII, una única estructura cristalina. Las determinaciones fueron entonces realizadas según lo esquematizado en la Figura 5.44 de modo de definir adecuadamente las líneas Al -  $U_3Si_5$  y U(Mo) -  $U_3Si_5$  al graficar las determinaciones puntuales en un triángulo de Gibbs pseudoternario. La concentración de la ZI se obtiene de la intersección de ambas líneas.

Para la Muestra VII, cuya ZI luego del segundo tratamiento térmico tenía un ancho promedio de 2  $\mu$ m, ambas líneas se definieron adecuadamente y el valor aproximado obtenido de la intersección, Figura 5.45, fue de: 35 %at (U+Mo), 55 %at Si y 10 %at Al.

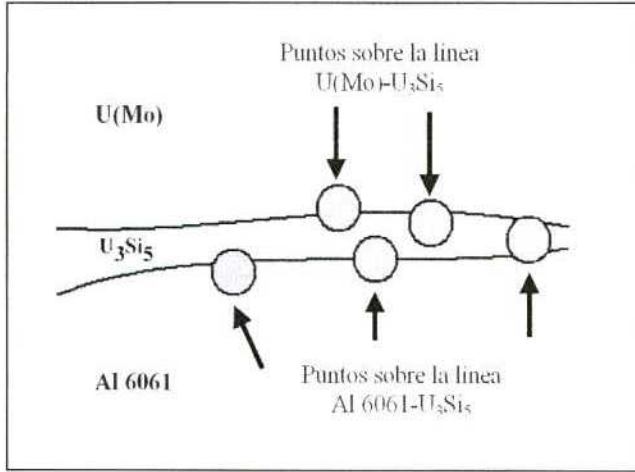


Fig. 5.44. Esquema de la metodología utilizada en la determinación de la concentración de la ZI para las Muestras VI y VII.

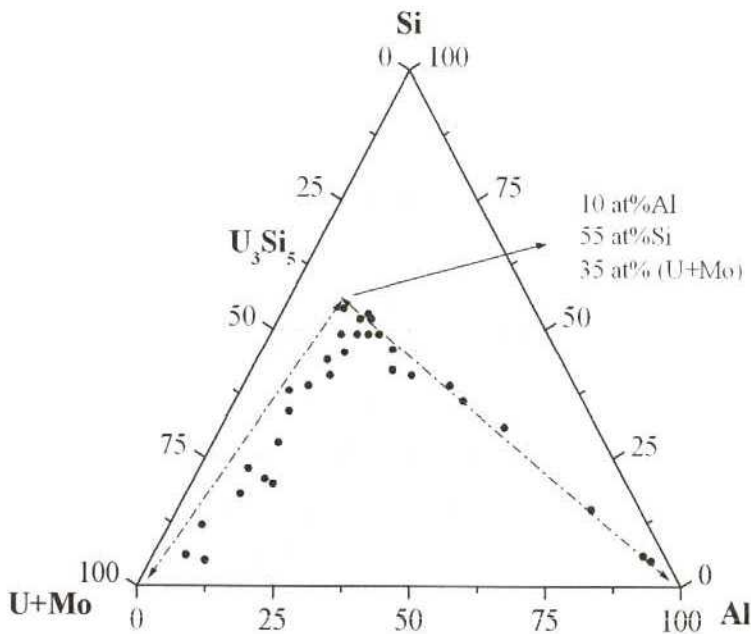


Fig. 5.45. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión - Muestra VII - (65+69) días, 340 °C. EDS

Para la Muestra VI, cuya ZI tiene un espesor  $< 2\ \mu m$ , todas las determinaciones puntuales involucraron información combinada tanto de la ZI como de *ambos* componentes del par haciendo más complicada la definición de las líneas Al -  $U_3Si_5$  y

U(Mo) -  $U_3Si_5$ . Suponiendo que esta ZI está formada por la misma fase identificada para la Muestra VII, en la Figura 5.46 se proponen dos líneas de modo tal que todas las determinaciones queden comprendidas en el triángulo (U+Mo) – Al - intersección. El valor de concentración obtenido en este caso es: 39 %at (U+Mo), 53 %at Si y 8 %at Al.

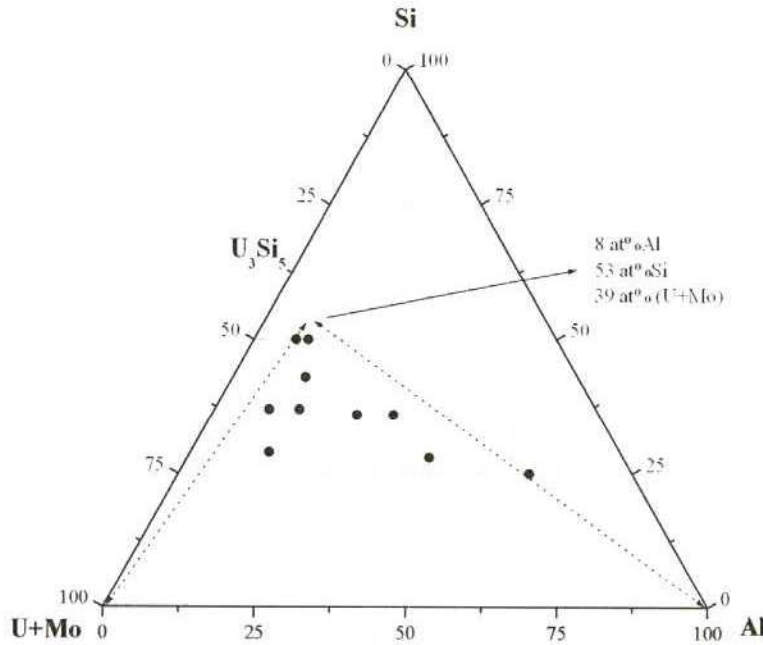


Fig. 5.46. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular y paralelo al frente de difusión - Muestra VI – 52 días, 340 °C. EDS

#### V.1.2.2. Interacción entre U-7Mo y Al A356 (7.1 %Si)

Todas las ZI mostraron una morfología tipo banda uniforme con interfaces planas, Figura 5.47, a lo largo de las cuales se observaron ensanchamientos localizados. A diferencia de lo observado para las muestras tratadas térmicamente a 550 °C, estos ensanchamientos no están asociados con la descomposición de la fase  $\gamma$ U(Mo). En este caso los denominaremos *lentejas* y pueden observarse en la Figura 5.48. La cantidad de lentejas encontradas fue mayor para los tratamientos térmicos más prolongados. En todos los casos, las mismas fueron tenidas en cuenta, en forma proporcional, para la obtención de los anchos promedio presentados en la TABLA 5.5.

Sobre la aleación Al A356, adyacente a la ZI, se observó la ZLP, Figura 5.47 y TABLA 5.5 la cual mostró un ancho inhomogéneo. Los mayores valores obtenidos coinciden espacialmente con la ubicación de las lentejas.

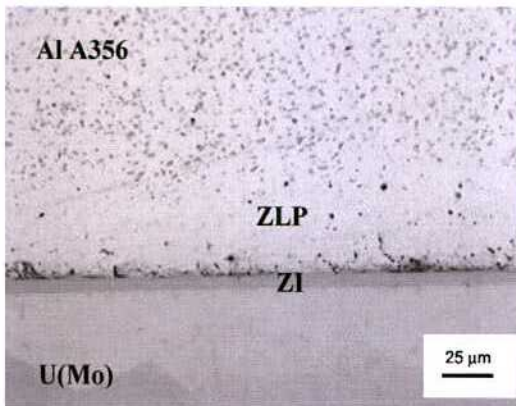


Fig. 5.47. Corte perpendicular al frente de difusión. ZI con morfología tipo banda y ZLP. Muestra VIII – 26 días, 340 °C. MO.

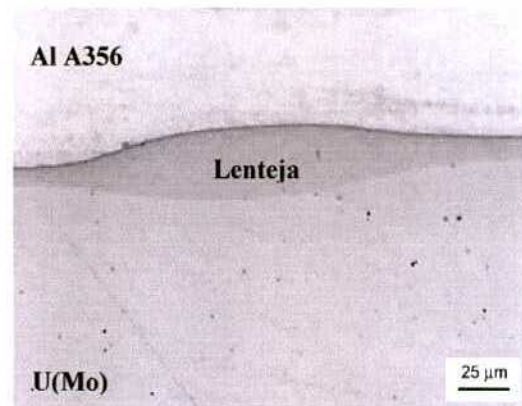
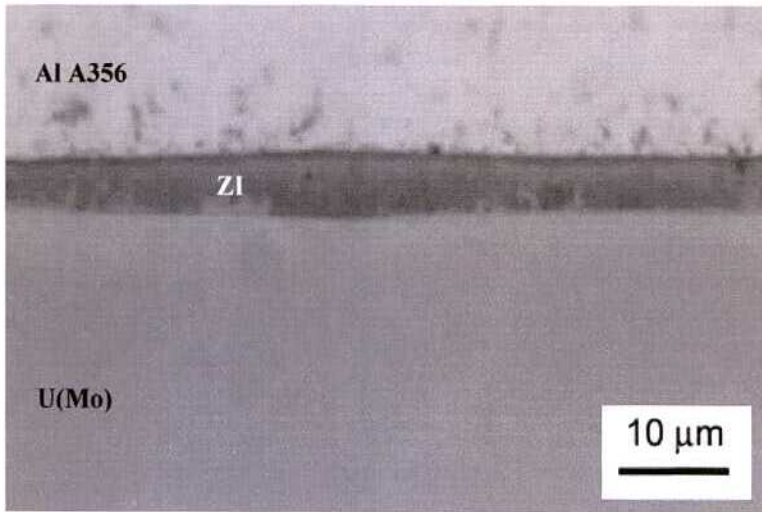


Fig. 5.48. Corte perpendicular al frente de difusión. Ensanchamiento localizado de la ZI denominado lenteja. Muestra X – 23 + 87 días, 340 °C. MO

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo del trat. térmico (días)</i>	<i>Ancho ZI (μm)</i>	<i>Ancho ZLP (μm)</i>
<i>VIII</i>	26	5	33
	26 + 18 (=44)	7	55
	26 + 18 + 42 (=86)	11	78
<i>IX</i>	49	9	48
<i>X</i>	23	-	-
	23 + 87 (=110)	13	100

TABLA 5.5. Anchos promedio de las ZI y ZLP para las muestras fabricadas con la aleación Al A356 y tratadas térmicamente a 340 °C

El ataque químico realizado sobre estas muestras reveló diferencia en coloración dentro de la ZI pudiéndose observar regiones claras y oscuras, Figura 5.49.



*Fig. 5.49. Zonas claras y oscuras dentro de la ZI reveladas por ataque químico. Muestra VIII – (26 + 18) días, 340 °C. MO*

Para cada una de las tres etapas de tratamiento térmico de la Muestra VIII, para la Muestra IX y para la última etapa de la Muestra X se realizaron mediciones puntuales de concentración de U, Mo, Si y Al dentro de la ZI. Para el primer tratamiento térmico de la Muestra VIII ( $ZI = 5 \mu\text{m}$ ), se hicieron en forma aleatoria. Para el resto de las muestras ( $ZI \geq 7 \mu\text{m}$ ), se tomaron dos conjuntos de determinaciones: el primero de ellos cercano a la interfase ZI/U(Mo) y el segundo cercano a la interfase ZI/Al A356. Al graficar los resultados de las muestras VIII y IX en triángulos de Gibbs pseudoternario, se observó que todas las determinaciones se agrupan en un único conjunto. Todos los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 5.50, 5.51, 5.52 y 5.53.

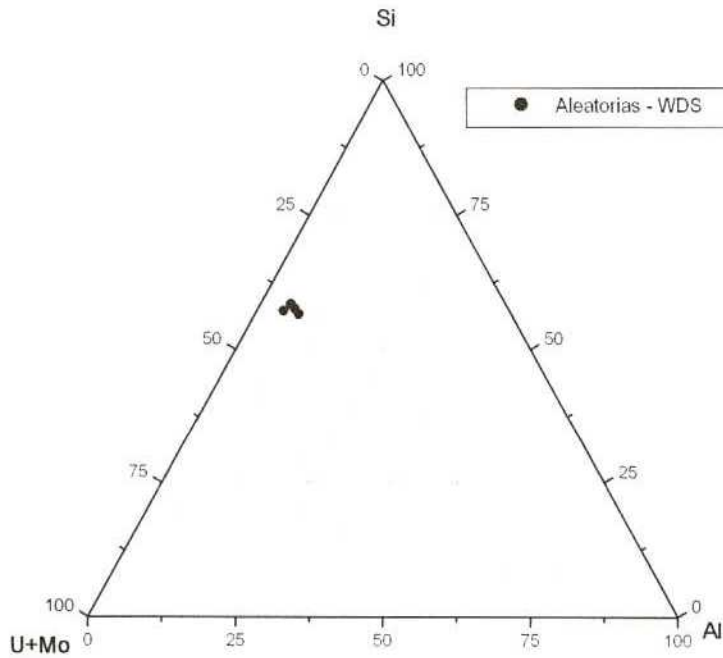


Fig. 5.50. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión.- Muestra VIII – 26 días, 340 °C. WDS

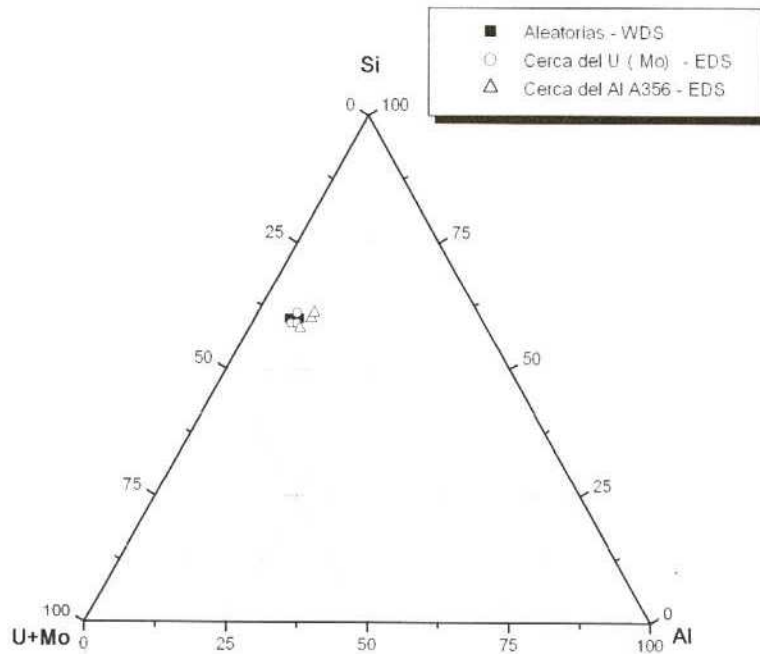


Fig. 5.51. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión.- Muestra VIII – (26 + 18) días, 340 °C. WDS y EDS

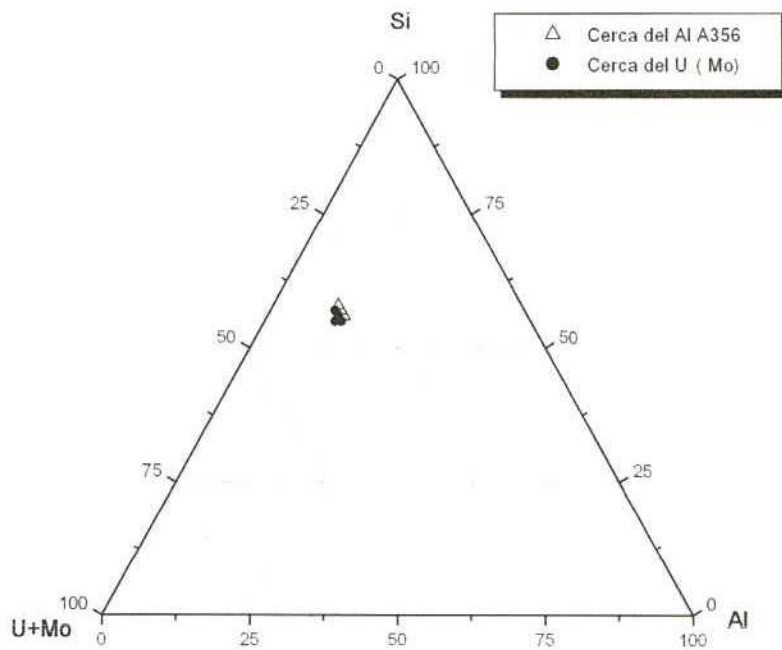


Fig. 5.52. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión.- Muestra VIII – (26 + 18 + 42) días, 340 °C. EDS

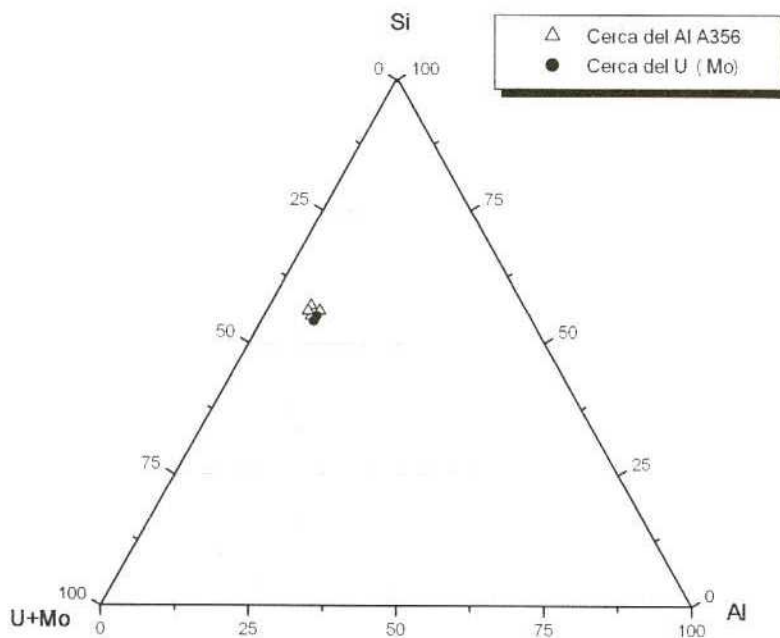


Fig. 5.53. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión.- Muestra IX – 49 días, 340 °C. EDS

En la Figura 5.54 puede observarse que las mediciones de concentración realizadas sobre la Muestra X, luego del segundo tratamiento térmico, mostraron una mayor dispersión respecto de los conjuntos de medidas realizados sobre las otras muestras. Esta dispersión tiende a alinearse lo que sugiere que la ZI estaría compuesta al menos por dos fases. Un mayor análisis de este gráfico se mostrará luego de presentar los resultados obtenidos con la técnica de XRD.

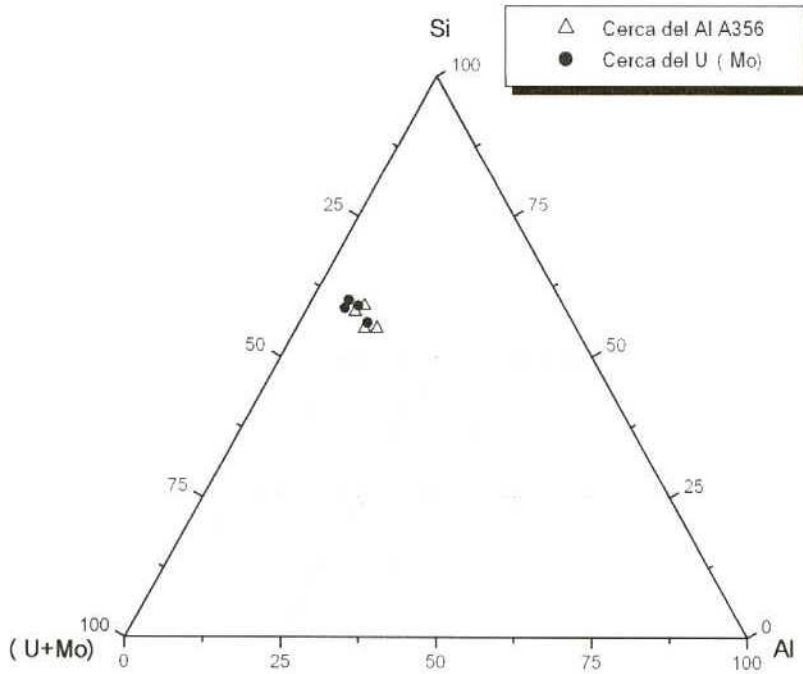


Fig. 5.54. Mediciones puntuales de concentración realizadas sobre el corte perpendicular al frente de difusión.- Muestra X – (23 + 87) días, 340 °C. EDS

La identificación de estructuras cristalinas se realizó sobre la Muestra X de la siguiente manera: luego del primer tratamiento térmico utilizando difractómetro convencional, Figura 5.55, y luego del segundo con radiación sincrotron, Figura 5.56. Ambos difractogramas permitieron identificar las estructuras cristalinas de las fases  $\gamma$ U,  $\alpha$ U y  $O_2$ U de la aleación U(Mo) junto con Al y/o precipitados propios de la aleación Al A356. Conformando la ZI se identificaron las estructuras cristalinas de las fases  $U_3Si_5$  (con parámetros de red  $a \sim 0.397$  nm y  $c \sim 0.403$  nm los cuales presentan un incremento respecto de los parámetros propios de esta fase) y la estructura cristalina de la fase U(Al, Si)<sub>3</sub> con un parámetro de red estimado  $a \sim 0.416$  nm. Según la correlación presentada en la Figura 3.11 (Capítulo III Sección 4.2), este valor corresponde a 42 at% Si.

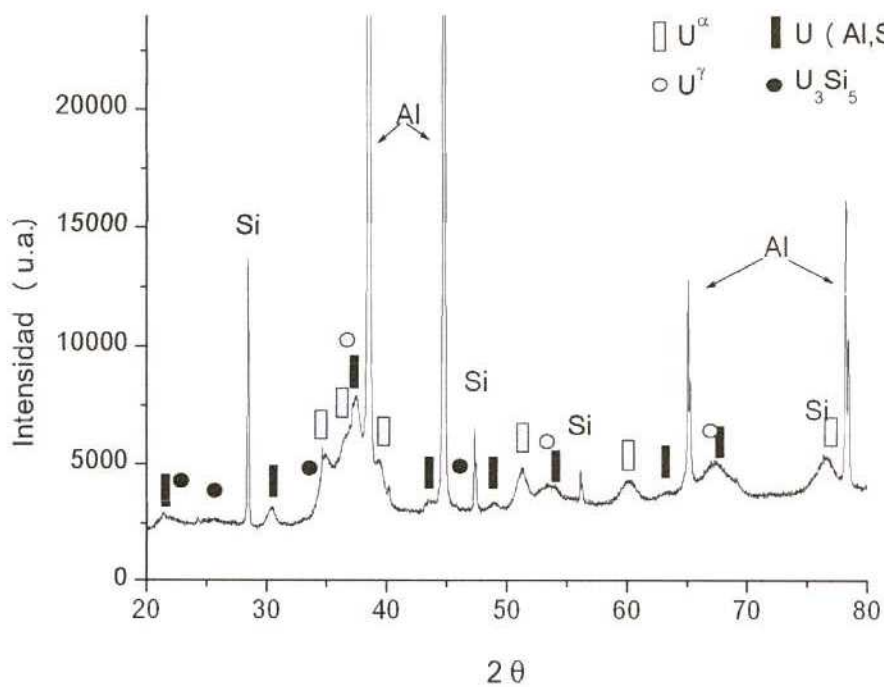


Fig. 5.55. Identificación de estructuras cristalinas de la ZI. Muestra X – 23 días. XRD con equipo convencional.

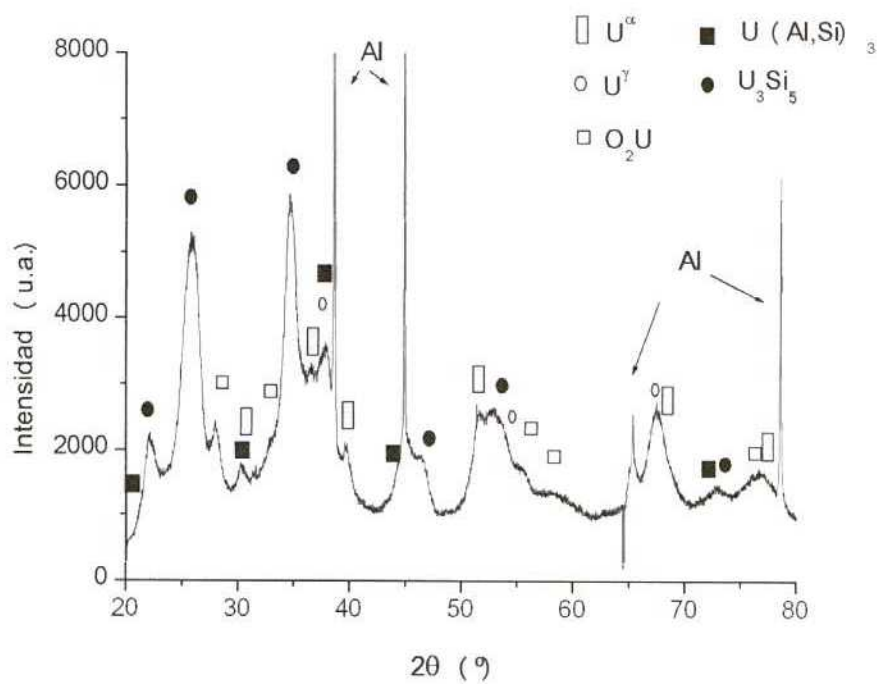


Fig. 5.56. Identificación de estructuras cristalinas de la ZI. Muestra X – (23 + 87) días, 340 °C. XRD de alta intensidad.

Sobre la Figura 5.54 presentada anteriormente, se indican las fases obtenidas por XRD y la línea que une ambas fases. A esta nueva figura la llamaremos Figura 5.57.

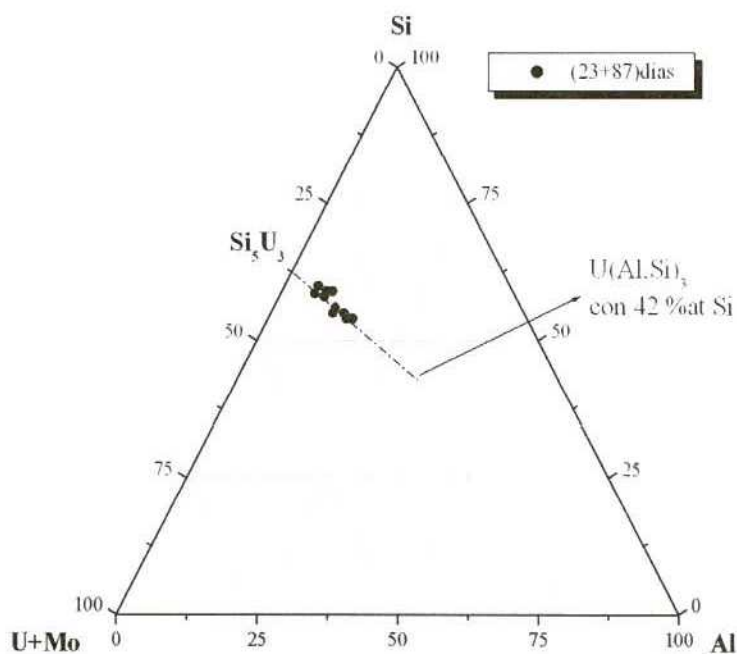


Fig. 5.57. Análisis conjunto de resultados obtenidos por EDS y XRD. Muestra X – (23 + 87) días, 340 °C

Como puede observarse todas las determinaciones puntuales de concentración se ubican sobre esta línea. Esto significa que cada una de ellas corresponde a una combinación de distintas proporciones de ambas fases pudiéndose estimar una participación mayoritaria de la fase  $U_3Si_5$ .

### V.1.3. Resumen de resultados en pares de difusión fuera de reactor

Para finalizar la *Sección I* de este Capítulo en donde se presentaron todos los resultados obtenidos con los pares de difusión fuera de reactor, a continuación se presenta una tabla en donde se resumen las fases identificadas en las distintas ZI.

<i>Par de difusión</i>	<i>550 °C</i>	<i>340 °C</i>
<i>U-7Mo/Al 6061</i>	U(Al, Si) <sub>3</sub> <i>(En banda uniforme)</i>	U <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>
	UAl <sub>3</sub> Al <sub>43</sub> Mo <sub>4</sub> U <sub>6</sub> <i>(En protuberancias)</i>	
<i>U-7Mo/Al 4043</i>	U(Al, Si) <sub>3</sub> U <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	-
<i>U-7Mo/Al A 356</i>	U(Al, Si) <sub>3</sub> Al <sub>20</sub> Mo <sub>2</sub> U U <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	U(Al, Si) <sub>3</sub> U <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>

TABLA 5.6. Resumen de las fases identificadas en las ZI estudiadas

## *V.2. Experiencias de interdifusión bajo irradiación.*

La realización de los ensayos pos-irradiación de las cinco miniplacas irradiadas en el RA-3, resultan de suma importancia ya que es la primera vez que en Argentina se irradian prototipos realizados con la aleación U(Mo). Sin embargo, estos ensayos requieren de la concreción de dos puntos fundamentales: licenciamiento de la instalación CELCA (o autorización de la práctica) por parte de la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) y mi entrenamiento personal tanto teórico como práctico. Lamentablemente, en el período de realización de esta tesis, el personal a cargo de la instalación no pudo cumplimentar los requisitos necesarios para el licenciamiento de la misma ni tramitar la autorización de práctica correspondiente. Es por esto que no se podrán presentar resultados concretos referentes a los ensayos pos-irradiación ya que se optó por concluir con esta tesis dentro de los tiempos razonables y esperables de realización de la misma.

Se presentará entonces en esta sección las mediciones de tasa de dosis realizadas sobre las muestras para evaluar su decaimiento radiactivo mientras existió la posibilidad de hacer los ensayos pos-irradiación. Se describirán también todas las etapas de entrenamiento que se realizaron como preparación personal para trabajar en la instalación.

### *V.2.1 Mediciones de tasa de dosis de las muestras.*

Como se mencionara previamente en el *Capítulo IV Sección 4*, todas las miniplacas extraídas del reactor fueron colocadas en forma individual en contenedores de acero inoxidable y colocadas en la pileta de decaimiento del reactor. Periódicamente se realizaron mediciones de tasa de dosis de las miniplacas dentro de sus contenedores de modo de ir evaluando su decaimiento y el traslado seguro a la instalación CELCA si es que se pudiera hacer los ensayos pos-irradiación. Los últimos valores de tasa de dosis obtenidos para las cinco miniplacas se detallan en la Tabla 5.7 junto con las horas totales de irradiación.

Miniplaca	Horas totales de irradiación (h)	Tasa de dosis a contacto del contenedor de acero inoxidable al 5/6/09
05-001	1187.3 (~1.6 meses)	1.24 mSv/h
05-002	14328 (~ 20 meses)	240 mSv/h
05-003	4673.8 (~ 6.5 meses)	10.5 mSv/h
05-004	9946.51 (~ 14 meses)	24 mSv/h
05-005	2856.9 (~ 4 meses)	3.5 mSv/h

*TABLA 5.7: Tasa de dosis de las miniplacas irradiadas*

Para poder realizar el eventual traslado de las muestras a la instalación CELCA, se diseñó y construyó, con ayuda de otros integrantes del grupo, un contenedor de plomo de 3.5 cm de pared especialmente diseñado para alojar fácilmente el contenedor de acero inoxidable. Otra de las mediciones que se hizo entonces fue la tasa de dosis a contacto de la pared externa de este contenedor luego de colocar en su interior el contenedor de acero inoxidable conteniendo a la placa 05-001 cuando su tasa de dosis era de 2.5 mSv/h. El apantallamiento generado por la pared de plomo permitió obtener un valor de tasa de dosis fuera del mismo de 40  $\mu$ Sv/h. Este valor se encontraría dentro de los límites aceptados por la ARN para el traslado de material radiactivo. Esto significa, que tanto esa placa como la 05-005 estarían en condiciones de ser trasladadas en forma segura a la instalación CELCA para comenzar con los ensayos pos-irradiación.

### *V.2.2 Descripción de las etapas de entrenamiento.*

El entrenamiento constó de dos etapas: una teórica y la otra práctica.

***Etapas teóricas:*** Se realizó y aprobó el curso sobre *Protección Radiológica - Nivel Técnico* dictado por la ARN de dos meses de duración a tiempo completo. A través de este curso se obtuvieron las herramientas y los conocimientos básicos para trabajar en forma segura en cualquier instalación en donde se está en presencia de radiaciones ionizantes. Una vez aprobado este curso se rindió el examen que permitió obtener la Licencia personal como Operadora de la Instalación CELCA.

**Etapa práctica:** Durante un año se realizó el entrenamiento en el uso de telemanipuladores. El mismo comenzó en el *mock up* de modo de adquirir destreza en el manejo de los mismos pudiendo además llevar dispositivos especiales (como un contenedor de acero inoxidable igual al que contiene cada muestra en la pileta de decaimiento, muletos con el mismo tamaño y forma que las muestras irradiadas, etc) para practicar algunas de las secuencia de actividades que se iban a realizar luego en la celda propiamente dicha. Una vez finalizada esta etapa del entrenamiento se continuó el mismo en las celdas haciendo prácticas específicas con el equipamiento disponible para la preparación metalográfica de las muestras. En primer lugar se realizaron la limpieza y orden de dos de los puestos de trabajo de las celdas *alfa/beta/gamma*. También se hicieron prácticas de manejo de la punzonadora con accionamiento hidráulico para aprender a posicionar muestras, realizar el punzonado y rescatar la porción a estudiar. Finalmente se hicieron ensayos de cambio de discos de pulido y posicionamiento de la muestra en la pulidora automática. Cada una de estas actividades dentro de la celda requiere de mucha práctica para aprender a utilizar los dispositivos de precisión especialmente contruidos por el personal de la instalación para tal fin.

Como tarea pendiente dentro del entrenamiento quedó la fabricación de un muleto, con las mismas dimensiones y características que las miniplacas irradiadas, para realizar un punzonado y pulido real completo sobre una muestra sin irradiar.

Es importante mencionar que la ausencia de fallas o inconvenientes tanto en el posicionamiento de las muestras dentro la caja de irradiación como durante las irradiaciones, permite asegurar que la técnica de soldadura por fricción agitación resultó ser un método adecuado para la fabricación de pares de difusión que vayan a ser estudiados bajo irradiación.

Dado el interés que existe dentro del grupo en estudiar el efecto de la radiación sobre estos pares de difusión y la importancia de este resultado, se continuará trabajando para conseguir las autorizaciones necesarias para poder llevar a cabo los ensayos pos-irradiación.



Capítulo VI

Discusión



El objetivo de esta tesis doctoral es la caracterización de la ZI crecida por interdifusión entre la aleación U-7 %en peso Mo y aleaciones comerciales de Al con distintas concentraciones de Si.

Todas las ZI estudiadas mostraron un alto nivel de complejidad principalmente debido a la presencia de varias fases con porcentajes de participación muy diferentes. Esto hizo que fuera indispensable la utilización combinada y simultánea de cuatro técnicas (microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microanálisis cuantitativo y difracción de rayos X) de modo de realimentar y reforzar los resultados obtenidos. La utilización del haz de fotones de alta intensidad del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron de Campinas, Brasil fue de vital importancia para la completitud de la identificación de las estructuras cristalinas.

En este capítulo se discutirán los resultados presentados en el capítulo anterior haciendo hincapié en las dos variables trabajadas en esta tesis: temperatura de los tratamientos térmicos y concentración de Si en la aleación de Al. Se destacarán semejanzas y diferencias con resultados internacionales y se presentarán comparaciones entre las zonas de interacción estudiadas en esta tesis respecto de las obtenidas en pares de difusión fabricados con Al puro.

### *VI.1. Interdifusión a 550 °C*

En el *Capítulo V Sección 1.1* se presentaron los resultados obtenidos con tres aleaciones de Al con concentraciones muy diferentes de Si: Al 6061 (0.6 % de Si), Al 4043 (5.2 %Si) y Al A356 (7.1 % de Si). En esta sección se resaltarán las diferencias obtenidas como consecuencia de la variación de Si manteniendo fija la temperatura y se discutirán con trabajos de otros autores.

Una característica común a todas las muestras estudiadas es que el valor de concentración de Si dentro de la ZI resultó superior al valor nominal de concentración de Si en la aleación comercial de Al. Esta acumulación de Si en la ZI fue observada por primera vez en la investigación dentro del marco de esta tesis, presentados en [21], siendo un resultado que adquirió gran relevancia a nivel internacional. Para las muestras fabricadas con las aleaciones Al 4043 y Al A 356, la distribución de Si dentro de la ZI no fue homogénea. Las determinaciones puntuales de concentración mostraron que, dentro de la ZI, el contenido de Si se incrementa notablemente en la región próxima a la aleación U-7Mo. Investigaciones posteriores realizadas en diversos laboratorios en

experiencias de similares características a las estudiadas en esta tesis [21-26], resumidas en el *Capítulo II Sección 2.3*, coinciden con esta acumulación de Si dentro de la ZI. Con respecto a la distribución espacial de la máxima concentración de Si algunos autores profundizaron un poco más. Park y col [24-26] encuentran que el pico de máxima concentración de Si se desplaza acercándose a la aleación U(Mo) a medida que la concentración de Si aumenta en la aleación de Al. Esto fue corroborado por Allenou y col en [29] quienes concluyen que las ZI están compuestas por dos sub-capas que cambian sus características según si la concentración de Si en la aleación de Al es menor o mayor que 5%. Para concentraciones de Si superiores al 5%, la sub-capas rica en Si se ubica contigua al U(Mo) mientras que para concentraciones menores al 5%, la sub-capas rica en Si se ubica contigua a la aleación Al-Si.

Con respecto a la ZLP, la misma fue observada en las aleaciones Al 4043 y Al A 356 pero no en la aleación Al 6061. En relación a esto, existen dos datos importantes a tener en cuenta: el primero de ellos es que la solubilidad máxima de Si en Al, a 550 °C, es 1.5 %at. y el segundo es que la temperatura de solubilización de los precipitados de Mg<sub>2</sub>Si, en la aleación Al 6061, es 529 °C. Esto significa que a 550 °C los precipitados de Mg<sub>2</sub>Si, observables a temperaturas menores a 529 °C, están disueltos y todo el Si se encuentra en la matriz de Al formando una solución sólida. Cuando el par de difusión es templado, luego del tratamiento térmico, los precipitados de Mg<sub>2</sub>Si re-precipitan aleatoriamente en toda la aleación (incluso cerca de la ZI) sin formarse entonces la ZLP.

En la TABLA 6.1 se resumen los resultados obtenidos para los anchos de las ZI y las ZLP para las muestras fabricadas con las aleaciones Al 4043 y Al A356.

<i>Aleación de Al</i>	<i>Tiempo del trat. térmico (h)</i>	<i>Ancho ZI (μm)</i>	<i>Ancho ZLP (μm)</i>
<i>4043</i>	2	9	50
<i>A 356</i>	2 + 2	18	67
	1.5	10	46
	1.5 + 1.5	12	61
	1.5	9	55
	1.5 + 1.5	13	79
	1.5 + 1.5 + 0.6	14	83

TABLA 6.1. Anchos promedio de las ZI y ZLP para las muestras fabricadas con las aleaciones Al 4043 y Al A356 tratadas térmicamente a 550 °C.

Como puede observarse los valores medidos para las ZLP son siempre superiores a los correspondientes para las ZI. Esto es una consecuencia directa de la acumulación de Si dentro de la ZI mencionada anteriormente.

Con respecto a las estructuras cristalinas identificadas dentro de las ZI (Ver Tabla 5.6 en *Capítulo V Sección 1.3*), la fase  $U(Al,Si)_3$  resultó común a las tres aleaciones. En la TABLA 6.2 se resumen los parámetros de red estimados para esta fase obtenidos por XRD y las concentraciones de Si obtenidas mediante los siguientes métodos: medición directa de concentración por EDS o indirectamente utilizando el parámetro de red y la correlación parámetro de red vs. concentración de Si presentada en la Figura 3.11.

<i>Aleación de Al</i>	<i>Parámetro de red estimado (nm)</i>	<i>Concentración de Si obtenida por XRD (% at.)</i>	<i>Concentración de Si obtenida por EDS (% at.)</i>
<b>6061</b> (0.6 %Si)	0.423	17	17
<b>4043</b> (5.2 %Si)	0.421	25	17
<b>A 356</b> (7.1 %Si)	0.420 (Muestra III)	28	22
	0.419 (Muestra IV)	32	25

TABLA 6.2. Parámetro de red estimado de la fase  $U(Al,Si)_3$  obtenidos por XRD y concentración de Si en la esta fase obtenida por medición directa de concentración (EDS) o indirectamente con el parámetro de red y la correlación en la Figura 3.11.

Como puede observarse, a medida que la concentración de Si en la aleación de Al aumenta, el valor estimado de parámetro de red disminuye marcando un aumento en la concentración de Si dentro de la fase. Las mediciones directas de concentración obtenidas por EDS, corroboran esta tendencia. Sin embargo, la concordancia entre ambos métodos resultó muy buena únicamente para la aleación Al 6061. Una posible explicación para esto surge de la siguiente diferencia encontrada entre las muestras fabricadas con las tres aleaciones: la banda uniforme de la ZI con Al 6061, está formada únicamente por  $U(Al,Si)_3$  mientras que para las aleaciones Al 4043 y Al A356 se identificaron también otras fases en sus correspondientes ZI. Entonces, para las muestras fabricadas con las aleaciones Al 4043 y Al A356, cada determinación puntual

de concentración en la ZI puede contener información conjunta de dos, o hasta tres fases, y entonces, la determinación de la concentración de cada elemento dentro de cada fase depende de la resolución espacial de la técnica. Debido a esto, se considera que el valor real de Si en la fase  $U(Al,Si)_3$  es el obtenido indirectamente por XRD.

El análisis conjunto de la identificación de estructuras cristalinas y las determinaciones puntuales de composición, mostró que, además de la fase  $U(Al,Si)_3$ , la ZI de la muestra fabricada con la aleación Al 4043 está formada por  $U_3Al_2Si_3$  y la ZI de las muestras fabricadas con la aleación Al A356 están formadas por  $U_3Si_5$  y  $Al_{20}Mo_2U$ . Keiser y col en [27] y Allenou y col en [29] corroboran los resultados de esta tesis al identificar estas mismas estructuras cristalinas en pares de difusión de similares características.

Con respecto a la fase  $U_3Si_5$  identificada en las muestras fabricadas con la aleación Al A356, en el *Capítulo V Sección 1.1.3* se mostró que los parámetros de red estimados ( $a \sim 0.392$  nm y  $c \sim 0.405$  nm) presentan un incremento respecto de los parámetros de red de esta fase reportados en [42] ( $a \sim 0.3896$  nm y  $c \sim 0.4017$  nm). En el *Capítulo 3 Sección 4.2*, se mencionó que la estructura cristalina de esta fase es del tipo defectuosa y que un tercer elemento, por ejemplo Al, puede tanto ocupar un sitio vacío de la red como desplazar un átomo de Si. Por otro lado, los cortes isotérmicos a 400 °C y 900 °C del sistema ternario U-Al-Si (presentados en las Figuras 3.9 y 3.10 de esa sección), muestran que la fase  $U_3Si_5$  acepta hasta ~5 % at de Al. Teniendo en cuenta además, que las mediciones de composición graficadas en las Figuras 5.29 a 5.33 muestran que esta fase contendría una concentración de Al comprendida en el rango 12-15 %at. aproximadamente, se propone que el incremento en los parámetros de red de esta fase estaría asociado a la incorporación de Al. A pesar de una exhaustiva búsqueda bibliográfica no se encontró evidencia que respalde esta suposición. Una línea de investigación ha sido iniciada en nuestro laboratorio para corroborarla.

Comparando todos los resultados presentados en esta tesis para 550 °C con los resultados obtenidos en pares de difusión entre  $U(Mo)$  y Al puro para temperaturas similares [10-13], (resumidos en el *Capítulo II Sección 2.1*) se observa que la fase  $UAl_4$  no fue identificada en ninguna de las ZI de las muestras fabricadas con aleaciones Al-Si mientras que sí lo fue para las muestras fabricadas con Al puro. El efecto del Si como supresor de esta fase había sido reportado en varios trabajos presentados entre 1957 y 1959 en donde se estudiaron pares de difusión fabricados con U puro [16-20] (Ver

Capítulo II Sección 2.2). Los resultados de esta tesis muestran, entonces, que el efecto del Si se extiende a la interacción entre U(Mo) y Al(Si).

### VI.2. Interdifusión a 340 °C

En el *Capítulo 5 Sección 1.2* se presentaron los resultados obtenidos para los pares de difusión fabricados con dos aleaciones de Al con contenidos muy diferentes de Si: Al 6061 (0.6 % de Si) y Al A356 (7.1 % de Si). Al igual que para la sección anterior, en esta sección se discutirán esos resultados resaltando las diferencias obtenidas como consecuencia de la variación de Si manteniendo fija la temperatura.

En la TABLA 6.3 se resumen los anchos promedios de las ZI y ZLP obtenidos para todas las muestras estudiadas. Es de notar que la relación ZLP/ZI es mayor para las muestras fabricadas con la aleación Al 6061 que para las fabricadas con la aleación Al A 356. Este efecto es esperable debido a la mayor concentración de Si presente en la aleación Al A356 respecto de la aleación Al 6061.

<i>Aleación de Al</i>	<i>Tiempo del trat. térmico (días)</i>	<i>Ancho ZI (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Ancho ZLP (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
<b>6061</b>	52	<2	26
	65	<2	19
	65 + 69 (=134)	2	40
<b>A 356</b>	26	5	33
	26 + 18	7	55
	26 + 18+ 42	11	78
	49	9	48
	23 + 87 (=110)	13	100

TABLA 6.3. Anchos promedio de las ZI y ZLP para las muestras fabricadas con las aleaciones Al 6061 y Al A356 tratadas térmicamente a 340 °C.

Analizando la columna donde se presentan los anchos de las ZI, puede observarse que para tratamientos térmicos semejantes (como 52 y 49 días, o 110 y 134 días) la muestra fabricada con la aleación Al A 356 desarrolló una ZI muy superior que la muestra fabricada con Al 6061. A pesar de que se requeriría un estudio con una mayor cantidad de aleaciones Al-Si, este resultado estaría mostrando que para 340 °C el

aumento en la concentración de Si en la aleación de Al favorece el crecimiento de la ZI. Dado que el agregado de Si a la matriz de Al está siendo ensayado con el objetivo de minimizar el ancho de la ZI, la observación mencionada en el párrafo anterior sería negativa. Sin embargo, es importante notar que 340 °C es una temperatura muy inferior a la utilizada actualmente durante el proceso de fabricación de las placas combustibles (los distintos pasos comprenden temperaturas en el rango 480 – 550 °C). A pesar de que 340 °C es una temperatura comparable con las alcanzadas por los combustibles en servicio adentro del reactor, los resultados obtenidos de los pares de difusión no representan totalmente la evolución de la ZI bajo irradiación ya que la radiación agrega otros mecanismos que deben ser tenidos en cuenta y estudiados en forma particular.

Respecto de las fases que conforman la ZI para ambas aleaciones es importante resaltar que todas las fases identificadas contienen Si. En particular es positivo no haber identificado  $UAl_4$  por su alto contenido de Al ni ternarias U-Al-Mo algunas de las cuales presentarían un mal comportamiento bajo irradiación según lo reportado en [28] Para la muestra fabricada con Al 6061 se identificó únicamente la estructura cristalina de  $U_3Si_5$  y para la muestra fabricada con Al A356 se identificaron esta misma fase, en forma mayoritaria, junto con  $U(Al,Si)_3$ . En la TABLA 6.4 se presentan los resultados de los parámetros de red de la fase  $U_3Si_5$  reportados en [42] junto con los valores estimados en esta tesis para las muestras fabricadas con ambas aleaciones.

<i>Parámetros de red de la fase <math>U_3Si_5</math></i>	<i>Reportados en [42]</i>	<i>Al 6061</i>	<i>Al A356</i>
<i>a</i>	0.3896	0.395	0.397
<i>c</i>	0.4017	0.409	0.403

TABLA 6.4. Parámetros de red reportados para la fase  $U_3Si_5$  (nm) y las estimaciones obtenidas para las muestras fabricadas con Al 6061 y A356.

Como puede observarse en la tabla anterior, los parámetros de red estimados para las muestras fabricadas con ambas aleaciones presentan un incremento respecto de los originales. Esta tendencia es igual a la observada para 550 °C. Las mediciones de composición graficadas en las Figuras 5.45 y 5.46 para las muestras fabricadas con Al 6061 y Figuras 5.50 a 5.54 para Al A356, muestran que esta fase contendría una concentración de Al comprendida en el rango 8-10 %at. y 6-12 %at. para las muestras

fabricadas con ambas aleaciones respectivamente. A pesar de que no se encontró evidencia bibliográfica que lo respalde, del mismo modo que lo propuesto para 550 °C, las características de la estructura cristalina de esta fase permiten proponer que el incremento en los parámetros de red está asociado a la incorporación de Al. Una línea de investigación ha sido iniciada en nuestro laboratorio para corroborar esta suposición.

Por último, es importante aclarar, que los resultados presentados en esta sección no pueden ser comparados ni discutidos con otros trabajos ya que no existe bibliografía de pares de difusión estudiados a temperaturas similares a 340 °C.

### *VI.3. Influencia de la descomposición de la fase $\gamma_{U(Mo)}$ sobre la morfología de la ZI y las fases que la conforman.*

En el *Capítulo III Sección 3.1.2* se describió brevemente la transformación metaestable de la fase  $\gamma_{U(Mo)}$  mencionándose que presenta dos morfologías diferentes según si la temperatura del tratamiento isotérmico, durante el cual ocurre la descomposición, es mayor o menor a 375 °C. En esta tesis se utilizaron 550 °C y 340 °C como temperaturas para los recocidos de interdifusión por lo que se obtuvieron ambas morfologías de descomposición para la aleación U-7Mo. La morfología de descomposición de alta temperatura, pudo ser observada claramente por microscopía óptica y electrónica de barrido (ver Figuras 5.1, 5.2, 5.7, 5.13, 5.20, 5.21, 5.27 y 5.28) e identificada por difracción de rayos X (ver Figuras 5.19, 5.35, 5.38 y 5.40), mientras que la descomposición de baja temperatura únicamente se hizo evidente en los distintos difractogramas (ver Figuras 5.43, 5.55 y 5.56).

Sin embargo, a pesar de que para ambas temperaturas la fase  $\gamma_{U(Mo)}$  presentó descomposición, el efecto de este proceso sobre la ZI fue notablemente diferente:

- ◆ A 340°C todas las ZI presentaron una morfología de banda con interfases planas independientemente de la aleación de Al utilizada, (es decir, de la cantidad de Si en la aleación), y de la duración del tratamiento térmico (o dicho de otro modo del porcentaje de descomposición).

- ◆ Para 550 °C, los resultados son diferentes. En este caso el grado de influencia de la descomposición de la fase  $\gamma_{U(Mo)}$  sobre la morfología de la ZI *sí* guarda una íntima relación con la concentración de Si presente en la aleación de Al. De los resultados de

esta tesis puede deducirse que las zonas localizadas de descomposición celular con morfología laminar que se encuentran en contacto con la ZI desestabilizan su crecimiento, incrementando su ancho en forma localizada generando lo que en esta tesis se denominaron protuberancias. Sin embargo, tanto el porcentaje relativo de las mismas como la relación entre su tamaño y el espesor general de la ZI decrecen notablemente con el incremento de Si en la aleación de Al. Es de destacar también que únicamente la muestra fabricada con Al 6061 desarrolló sectores deficientes en Si dentro de las protuberancias en la ZI formados por las fases  $Al_{43}Mo_4U_6$  y  $UAl_3$ . Estas dos fases son las mismas identificadas en [11] para un par U-7Mo/Al para el cual la aleación U(Mo) presentó descomposición total y en [12 y 13] en donde los autores identifican estas dos fases junto con  $UAl_4$  y  $Al_{20}Mo_2U$  en muestras donde ocurrió descomposición parcial.

La interpretación conjunta de la caracterización morfológica y de la composición de la ZI a 550 °C, permite proponer una evolución temporal de la formación de la ZI por interdifusión. Esta evolución consta de dos etapas asociadas al estado cristalográfico de la aleación U-7Mo. Durante la primera etapa, mientras la aleación U-7Mo se encuentra en fase  $\gamma U(Mo)$ , la ZI crece a lo largo de *toda* la interfaz como una banda de espesor relativamente uniforme e interfases planas (identificada como *banda uniforme* en Figuras 5.2 y 5.7). Estas características morfológicas se corresponden con las ya informadas en otros trabajos en pares U-7Mo/Al [10-13] en los que la aleación de U(Mo) no presentó descomposición. Cuando se produce la descomposición localizada de la fase  $\gamma U(Mo)$ , comienza la segunda etapa sólo en los lugares en los que los productos de la descomposición se ubican adyacentes a la banda uniforme formada durante la primera etapa. La morfología celular, compuesta por finas láminas de  $\alpha U$  y  $\gamma' U$ , aceleraría la difusión del Al dando lugar a la creación de las protuberancias.

En el *Capítulo II Sección 2.3* se presentaron los detalles experimentales del trabajo [27] en el cual los autores estudiaron placas combustibles dispersas fabricadas con aleaciones Al-2Si y Al 4043. Dentro de los resultados más importantes, los autores muestran que la ZI está compuesta por sectores anchos deficientes en Si y sectores más angostos ricos en Si. Corroborando lo observado en esta tesis, los autores concluyen que los sectores más anchos de la ZI se desarrollan adyacentes a las áreas donde el U-7Mo había descompuesto. Las estructuras cristalinas identificadas dentro de esos sectores son las correspondientes a las fases  $Al_{43}Mo_4U_6$  y  $U(Al,Si)_3$ . Otra conclusión a destacar, la cual también coincide con los resultados de esta tesis, es que el porcentaje de sectores

deficientes en Si es menor para las muestras fabricadas con la aleación Al 4043 (5.2 %Si) que para las muestras fabricadas con Al-2Si.

Un resultado muy destacable es el presentado por Gan y col en [28]. En este trabajo los autores irradian muestras compuestas por las fases  $U(Al,Si)_3$ ,  $(U,Mo)(Al,Si)_3$ ,  $Al_{20}Mo_2U$ ,  $Al_{43}Mo_4U_6$  y  $UAl_4$  con iones de Kr mostrando que la fase  $Al_{43}Mo_4U_6$  es la primera que pierde su estado cristalino pasando al estado amorfo revelando agujeros de alta densidad al final de la experiencia. Los autores concluyen entonces que esta fase ternaria podría ser la responsable del hinchado observado en las placas irradiadas en los ensayos de irradiación (Ver *Apéndice A*) como consecuencia de la formación de grandes burbujas en la ZI.

Esto resulta auspicioso en relación al proceso de fabricación de las placas combustibles ya que ante la eventual (y prácticamente inevitable) descomposición de la fase  $\gamma U(Mo)$  debido a la temperatura involucrada en el mismo (entre 480 °C y 550 °C), una adecuada elección de la cantidad de Si podría prevenir la desestabilización y el crecimiento abrupto de la ZI y, en consecuencia, la aparición de la fase ternaria  $Al_{43}Mo_4U_6$ , indeseable por su mal comportamiento bajo irradiación.

#### *VI.4. Influencia de la variación de la temperatura del tratamiento térmico.*

En la TABLA 6.5 se presentan las concentraciones de Si obtenidas dentro de la ZI en pares de difusión fabricados con la aleación Al 6061 tratados térmicamente a 580 °C, 550 °C y 340 °C.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Concentración máxima de Si (%at.)</i>	<i>Dato obtenido en...</i>	<i>Técnica</i>
<b>580</b>	2-3	Ref [21]	EDS
<b>550</b>	17	Esta tesis	XRD y EDS
<b>340</b>	53-55	Esta tesis	EDS

*TABLA 6.5. Concentración de Si medido en la ZI en pares de difusión fabricados con Al 6061 tratados térmicamente a, 580°C, 550°C y 340°C.*

Como puede observarse, la migración de Si, desde la aleación de Al que lo contiene inicialmente, hacia la ZI se incrementa notablemente a medida que la temperatura disminuye.

Este efecto también fue observado en las muestras fabricadas con la aleación Al A 356 aunque su análisis es más complicado ya que la ZI está compuesta por más de una fase tanto para 340 °C como para 550 °C. En la TABLA 6.6 se resumen los rangos de concentraciones máximas medidos en las dos fases que contienen Si ( $U(Al,Si)_3$  y  $U_3Si_5$ ) que conforman la ZI. Como puede observarse, esos rangos son siempre mayores para 340 °C.

550 °C		340 °C	
Fase	Concentración máxima de Si (%at.)	Fase	Concentración máxima de Si (%at.)
$U_3Si_5$	42-55	$U_3Si_5$	58-62
$U(Al,Si)_3$	28-32	$U(Al,Si)_3$	42

TABLA 6.6. Concentración máxima de Si medido en las dos fases que contienen Si que conforman la ZI de las muestras fabricadas con Al A356 tratados térmicamente a 340°C, 550°C.

Finalmente, y como corolario de esta discusión, es importante destacar que los resultados de esta tesis resultan ser un aporte significativo, tanto en el ámbito nacional como internacional, dentro del proceso de calificación de los combustibles de alta densidad de U(Mo). Esto se vio reforzado con los resultados presentados por Keiser y col. a fines del año 2009 [27] al mostrar que las placas que funcionaron adecuadamente bajo irradiación en el experimento RERTR 9A fueron aquellas que habían formado, como consecuencia del proceso de fabricación, una ZI rica en Si.

Todos los resultados de esta tesis han dado lugar a la publicación de los siguientes trabajos en revistas internacionales:

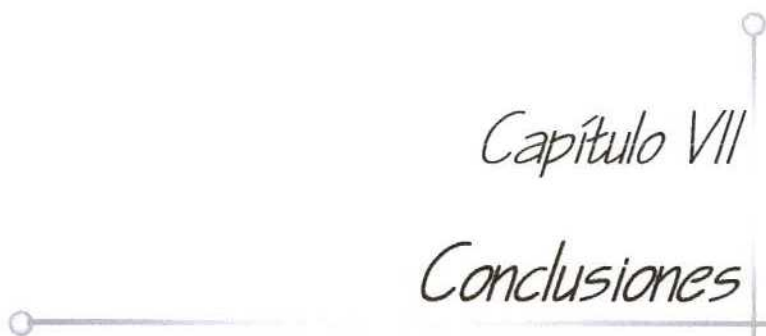
◆ M. Mirandou, S. Aricó, M. Rosenbusch, M. Ortiz, S. Balart, L. Gribaudo, “*Characterization of the interaction layer grown by interdiffusion between U-7wt%Mo and Al A356 alloy at 550 and 340 °C*”. Journal of Nuclear Materials 384 (2009) pp 268-273, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.11.035.

◆ M.I. Mirandou, S.F. Aricó, S.N. Balart, L.M. Gribaudo, “*Characterization of the interaction layer in diffusion couples U-7wt%Mo/Al 6061 alloy at 550 °C and 340 °C*”. *Effect of the  $\gamma$ U(Mo) cellular decomposition*”. Materials Characterization 60 (2009) pp 888-893, doi: 10.1016/j.matchar.2009.02.010.



Capítulo VII

Conclusiones



◆ En estas tesis se caracterizaron las zonas de interacción crecidas por interdifusión entre la aleación U-7%en peso Mo y aleaciones comerciales de Al con distintas concentraciones de Si. Todas las zonas de interacción mostraron un alto nivel de complejidad principalmente debido a la presencia de varias fases con porcentajes de participación muy diferentes. Esto hizo que fuera indispensable la utilización combinada y simultánea de las técnicas: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microanálisis cuantitativo y difracción de rayos X.

◆ La completa caracterización de las zonas de interacción se logró mediante la técnica de difracción de rayos X usando el haz de fotones de muy alta intensidad del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil.

◆ Todas las zonas de interacción crecidas por interdifusión entre la aleación U-7Mo y aleaciones Al-Si mostraron concentraciones de Si mayores que las composiciones nominales de las aleaciones de Al utilizadas en los pares de difusión.

◆ La zona de interacción, entre la aleación U(Mo) y Al 6061 obtenida a 550°C mostró importantes diferencias en su morfología, composición y las fases que la conforman en relación a los cambios cristalográficos ocurridos en la aleación U(Mo) como consecuencia de la descomposición de la fase  $\gamma$ U(Mo). La zona de interacción entre  $\gamma$ U(Mo) y Al 6061 está formada por la fase  $U(Al,Si)_3$  mientras que, cuando la fase  $\gamma$ U(Mo) descompone en forma laminar con morfología celular, las fases presentes en la zona de interacción son  $UAl_3$  y  $Al_{43}Mo_4U_6$ .

◆ La zona de interacción, entre la aleación U(Mo) y Al 4043 obtenida a 550°C está formada por las fases  $U(Al,Si)_3$  y  $U_3Al_2Si_3$ .

◆ La zona de interacción, entre la aleación U(Mo) y Al A356 obtenida a 550°C está formada por las fases  $U(Al,Si)_3$ ,  $U_3Si_5$  y  $Al_{20}Mo_2U$ .

◆ La zona de interacción, entre la aleación U(Mo) y Al 6061 obtenida a 340°C está formada por la fase  $U_3Si_5$ .

◆ La zona de interacción, entre la aleación U(Mo) y Al A356 obtenida a 340°C está formada por las fases  $U(Al,Si)_3$  y  $U_3Si_5$ .

◆ La técnica de Soldadura por Fricción-Agitación resultó adecuada para la fabricación de pares de difusión. La utilización de esta técnica adquiere mayor interés ante el requerimiento de que la aleación U(Mo) no entre en contacto con el medio exterior.

◆ Los resultados de esta tesis resultan ser un aporte significativo, tanto en el ámbito nacional como internacional, dentro del proceso de calificación de los combustibles de alta densidad de U(Mo).

## *Futuras líneas de trabajo*

◆ Realizar los ensayos pos-irradiación de las miniplacas irradiadas en el RA-3 para caracterizar el efecto de la radiación sobre la zona de interacción crecida por interdifusión en pares U-Mo/Al 6061. Este trabajo queda supeditado a la obtención de la licencia de práctica correspondiente.

◆ Estudiar la influencia de la cantidad de Si, presente en el componente Al-Si en pares U-Mo/Al-Si, sobre las fases que se forman en la ZI. Se fabricarán aleaciones Al-Si, con concentraciones de Si entre 0.6 % y 7.1 %, y se confeccionarán pares de difusión utilizando una aleación de U-Mo. Una variable importante a considerar será el porcentaje de descomposición del componente U(Mo).

◆ Evaluar la variación de parámetros de red de la fase  $U_3Si_5$  con la incorporación de Al.

◆ Estudiar los efectos de la radiación sobre cada una de las fases encontradas internacionalmente en las zonas de interacción en pares  $U(Mo,x)/Al$  o  $Al(Si)$ . La composición de las aleaciones serán elegidas en función de las concentraciones medidas en las ZI de los pares de difusión. Las irradiaciones se realizarán en el RA-3.

# Referencias

- 1.- S. Glasstone y A. Sesonske, Nuclear Reactor Engineering, Ed. D.Van Nostrand Company Inc (1963).
- 2.- <http://www.cchen.cl>
- 3.- Proyecto de inversión RA10, GAEN, *Comunicación interna*.
- 4.- <http://www.cnea.gov.ar>
- 5.- D. M. Wachs, RERTR Fuel Development and Qualification Plan, INL/EXT – 05-01017 Rev. 3, Enero, 2007.
- 6.- J. Snelgrove, G. Hofman, M. Mayer, C. Trybus, T. Wiencek, Nuclear Engineering and Design 178 (1997) pp 119-126. PII S0029-5493(97)00217-3
- 7.- G. Hofman Y. Kim, M. Finlay, J. Snelgrove, S. Hayes, M. Mayer, C. Clark, F. Huet, 8<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 21-24 de Marzo, 2004, Munich, Alemania. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2006>
- 8.- G. Hofman, M. Finlay y Y. Kim, RERTR-2004 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, 7-12 de Noviembre, 2004, Viena, Austria. <http://www.rertr.anl.gov>.
- 9.- P. Staples y N. Butler, 11<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) and Meeting of the International Group on Reactor Research (IGORR), 11-15 de Marzo, 2007, Lyon, Francia. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2007>.
- 10.- H.J. Ryu, Y.S. Han, J.M. Park, S.D. Park, C.K. Kim. J. Nucl. Mater., 321 (2003) pp 210-220. doi: 10.1016/S0022-3115(03)00251-4.
- 11.- M. Mirandou, S. Balart, M. Ortiz, M. Granovsky, J. Nucl. Mater. 323 (2003) pp 29-35. doi: 10.1016/j.jnucmat.2003.07.006.
- 12.- F. Mazaudier, C. Proye, F. Hodaj, J. Nucl. Mater. 377 (2008) pp 476-485. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.04.016
- 13.- H. Palancher, Ph. Marti, V. Nassif, R. Tucoulou, O. Proux, J-L. hazemann, O. Togait, E. Lahéra, F. Mazaudier, C. Valot y S. Dobois, J. Appl. Cryst. 40 ( 2007) pp 1064-1075. doi: 10.1107/S0021889807040010.
- 14.- J. Lee, Ch Lee, K. Kim, V. Em, J. Nucl. Mater. 306 (2002) pp 147-152
- 15.- D .Green, Difusion of uranium and aluminum-silicon eutectic alloy, HW-49697 (1957)

- 16.- L. DeLuca y H. Sumsion, Rate of growth of diffusion layers in U-Al and U- $\text{AlSi}$  couples, KAPL 1747 (1957).
- 17.- W. Thurber, Annual Progress Report: Development of 48 % U-3 % Si-Al alloys, ORNL-2422 (1957).
- 18.- R. Boucher, J. Nucl. Mater. **1** (1959) pp 13-27.
- 19.- W. Thurber y R. Beaver, Development of silicon-modified 48 wt % U-Al alloys for aluminum plate-type elements, ORNL-2602 (1959).
- 20.- M. Mirandou, M. Granovsky, M. Ortiz, S. Balart, S. Aricó y L. Gribaudo, RERTR-2004 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, 7-12 de Noviembre, 2004, Viena, Austria. <http://www.rertr.anl.gov>.
- 21.- M. Cornen, F. Mazaudier, X. Iltis, M. Rodier, S. Dubois y P. Lemoine, 11<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) and Meeting of the International Group on Reactor Research (IGORR), 11-15 de Marzo, 2007, Lyon, Francia. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2007>.
- 22.- M. Cornen, M. Rodier, X. Iltis, S. Dubois y P. Lemoine, 12<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 3-5 de Marzo, 2008, Hamburgo, Alemania. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2008>.
- 23.- E. Perez, N. Hotaling, A. Ewh, D. Keiser, Y. Sohn, Defect and diffusion 266 (2007) pp 149-156.
- 24.- Park, H. Ryu, S. Oh, D. Lee, Ch. Kim, Y. Kim, y G. Hofman, J. Nucl. Mater. 374 (2008) pp 422-430.
- 25.- J. Park, H. Ryu, G. Lee, H. Kim, Y. Lee, C. Kim, Y. Kim, y G. Hofman, RERTR-2005 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, 6-11 de Noviembre, 2005, Boston, Estados Unidos. <http://www.rertr.anl.gov>.
- 26.- J. Park, H. Ryu, S. Oh, D. Lee, Ch. Kim, Y. Kim, y G. Hofman, RERTR-2006 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, 29 de Octubre-2 de Noviembre, 2006, Ciudad del Cabo, Sud Africa. <http://www.rertr.anl.gov>.
- 27.- D. Keiser, B. Yao, E. Perez y Y. Shon, RERTR-2009 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, 1-5 de Noviembre, 2009, Beijing, China. <http://www.rertr.anl.gov>.
- 28.- J. Gan, D. Keiser, D. Wachs, B. Miller, T. Allen, M. Kirk y J. Rest, RERTR-2009 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, 1-5 de Noviembre, 2009, Beijing, China. <http://www.rertr.anl.gov>.
- 29.- J. Allenou, H. Palancher, X. Iltis, M. Cornen, O. Tougait, R. Tucoulou, E. Welcomme, Ph. Martin, C. Valot, F. Charollais, M.C. Anselmet y P. Lemoine, J. Nucl. Mater. 399 (2010) pp 189-199. doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.01.018

- 30.- J. L. Klein, *Uranium and its alloys* en A.R. Kaufmann, Nuclear reactors fuel elements, metallurgical fabrication, Interscience Publishers Inc., Nueva York.
- 31.- S. Isserow, *Uranium*, en *Rare Metals Handbook*, Cap. 31, pp 595-628.
- 32.- K. H. Eckelmeyer, *Uranium and Uranium Alloys*, en *Metals Handbook*, 9<sup>th</sup> ed, Vol. 9, pp 476-487.
- 33.- J.C. Bailar, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Tomo 3, Cap. 2.
- 34.- J.C. Bailar, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Tomo 1, Cap. 12.
- 35.- CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 79<sup>th</sup> ed., Cap 4.
- 36.- *Metals Handbook*, 9<sup>th</sup> ed, Vol 2, Properties and selection: Non ferrous Alloys and Pure Metals.
- 37.- Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook, Vol 3, Sección 2 (1992) pp 297.
- 38.- D. Blake y R. F. Hehemann, *Transformation in Uranium base alloys*, en *Physical Metallurgy of Uranium Alloys*, J.J. Burke, D.A. Colling, A.E. Gorum and J. Greenspan (eds.), Cap 5, pp 189-218.
- 39.- M. E. Kassner, M. G. Adamson, P. H. Adler y D. E. Peterson, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11(1) (1990).
- 40.- T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2<sup>nd</sup> ed, 1 (1996) ASM International, pp 211-213.
- 41.- J. L. Murray y A. J. McAlister, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5(1) (1984) pp 74-84.
- 42.- T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2<sup>nd</sup> ed, 3 (1996) ASM International, pp 3374-3375.
- 43.- V. G. Petzow y J. Rexer, *Z. Metallkde* 62 (1971) pp 34.
- 44.- A. E. Dwight, Report Specification N° ANL -82-14 (1982) pp 1-39.
- 45.- F. Weitzel, M. Potel, H. Noel y P. Rogl, *Journal of Solid State Chemistry* 111 (1994) pp 267-275.
- 46.- *Metal Handbook*, 8<sup>a</sup> edición, Vol 7, Atlas of microstructure of industrial alloys.
- 47.- P. Cabot, A. Moglioni, M. Mirandou y S. Balart, XXXI Reunión anual de la AATN, 2004, Buenos Aires, Argentina. <http://www.aatn.org.ar/>
- 48 - 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](http://www.bam.de/de/service/publikationen/powder_cell_a.htm)



*Apéndice A*

*Programas internacionales de irradiación*

A partir del año 1996 comenzaron en el mundo diversos ensayos de irradiación cuyo principal objetivo era identificar aleaciones metálicas de alta densidad de U que mostraran un buen comportamiento bajo irradiación en el rango, de alto quemado y baja temperatura, requerido para los reactores de investigación. A continuación se exponen las principales conclusiones extraídas de cada uno de ellos organizados por nacionalidad y en forma cronológica.

#### *A.1. Programa estadounidense. [A1, A2, A3, A4]*

Para todos estos ensayos se utilizan miniplacas planas (aprox. 100 mm x 25 mm x 1.4 mm) compuestas por la aleación combustible la cual puede encontrarse en forma dispersa en una matriz (*meat*) o en forma monolítica. En ambos casos el conjunto está recubierto por una aleación de Al. Todos los ensayos que se detallan a continuación fueron realizados en el reactor *ATR del Idaho National Laboratory* y estudiarán como variables, además de la temperatura, el quemado y la aleación en sí, el método de fabricación de la misma, el tamaño de partícula, el material de la matriz y el método de fabricación de la miniplaca, entre otros.

En los ensayos *RETR-1* y *2* se estudiaron once aleaciones combustibles y dos compuestos intermetálicos (U-Mo, U-Nb-Zr, U-Mo-Pt, U-Mo-Ru, etc) para quemados de 40% y 70%. Las principales conclusiones extraídas para el mayor quemado muestran que las aleaciones U(Mo) con al menos 6 % en peso de Mo exhibieron bajo hinchado y un comportamiento estable bajo irradiación. Estas aleaciones resultan ser muy promisorias para el desarrollo de combustibles dispersos de alta densidad. Por otro lado, estas mismas aleaciones pero con 4 % en peso de Mo y las aleaciones U-Zr-Nb mostraron un comportamiento pobre bajo irradiación el cual permitiría predecir una ruptura catastrófica. Se decide entonces no continuar ensayándolas. Por último, la cantidad de ZI crecida entre el combustible y el Al, bajo estas condiciones de irradiación, es similar al observado en los combustibles dispersos  $U_3Si_2-Al$ .

El ensayo *RETR-3* se planificó para estudiar las aleaciones de U(Mo) en un rango de temperatura más elevado que los experimentos anteriores y un quemado moderado (máximo de 41 %). Algunas de las placas irradiadas tenían Mg en lugar de Al como matriz. Luego del pos irradiación resultó inmediatamente evidente que la velocidad de crecimiento de la ZI fue mucho mayor que la extrapolada con los resultados de los ensayos anteriores. Sin embargo, esta interacción parecía ser benigna

para el comportamiento del combustible ya que mostraba un comportamiento estable bajo irradiación comparable a lo observado con las partículas dispersas de aluminuros ya conocidas. También se pudo concluir que el hinchado general fue estable, aceptable y causado principalmente por la interdifusión entre el U(Mo) y el Al de la matriz el cual fue prácticamente consumido en su totalidad. Los productos de la ZI no presentaron burbujas de gases de fisión en su interior y tienen una conductividad térmica baja lo cual resulta en un incremento de la temperatura del combustible. Los especímenes con matriz de Mg no desarrollaron ZI y mostraron un comportamiento adecuado para las condiciones de irradiación propias de este experimento. Por último, disminuciones en la cantidad de Mo de la aleación se asocian con un mayor crecimiento de la ZI.

Los ensayos *RERTR-4* y *5*, al igual que algunos de los anteriores, incluyeron miniplacas fabricadas tanto con partículas atomizadas (provistas por KAERI) como maquinadas (provistas por AECL). La cantidad de Mo de las aleaciones de U(Mo) utilizadas estaba en rango de 6 a 10 % en peso. En estos ensayos se estudiaron dos densidades de U en el meat de 6 y 8 gU/cm<sup>3</sup>. El ensayo *RERTR-4* incluyó además dos miniplacas con núcleos sólidos de U(Mo) llamados combustibles monolíticos. Los quemados alcanzados fueron del 80% y 50% respectivamente. Las principales conclusiones extraídas de ambos experimentos siguieron mostrando un buen comportamiento bajo irradiación de los combustibles dispersos U(Mo)/Al con cargas de U hasta 8 gU/cm<sup>3</sup>. La ZI crecida entre el U(Mo) y el Al afecta, en distinta medida según las condiciones de irradiación, el hinchado general del meat. En este caso la temperatura es la variable más significativa y el principal efecto es la disminución general de la conductividad térmica. Entre la ZI y el Al remanente de la matriz, para las placas que alcanzaron los mayores niveles de quemado, se observó cierta porosidad, Figura 1A, la cual no fue considerada precursora de falla catastrófica. Finalmente, los combustibles monolíticos mostraron buen comportamiento abriendo la posibilidad al desarrollo de combustibles con densidades de U muy superiores a 8 gU/cm<sup>3</sup>.

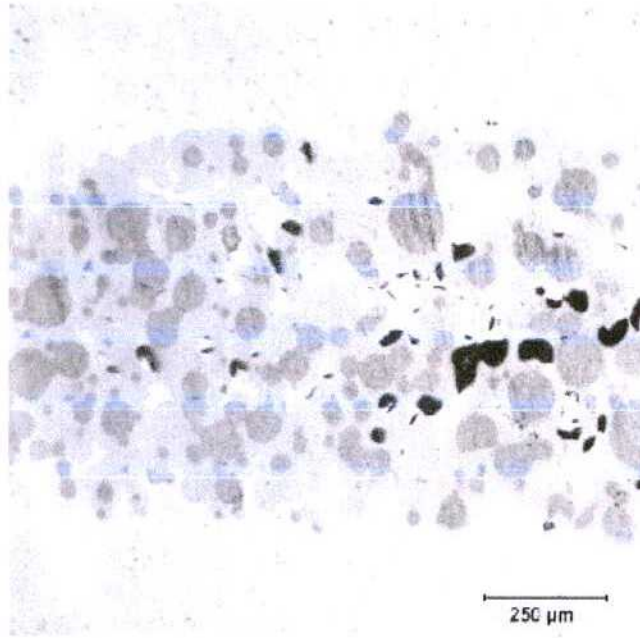


Fig. 1A. Porosidad localizada entre la ZI y el Al de la matriz luego de un quemado del 78 %.  
Experimento RERTR-4. M.O.

Próximo a la finalización de los ensayos *RERTR-4* y *5*, los ensayos realizados en Francia y Rusia con placas completas (ver *Secciones 3.3* y *3.5* respectivamente) identificaron que la porosidad mencionada en el párrafo anterior formada entre la ZI y el Al de la matriz, sí conduce a la falla catastrófica para altos niveles de quemado. Con estos nuevos datos el experimento *RERTR-6* se planificó con el objetivo de estudiar el agregado de Si a la matriz como reductor y estabilizador de la ZI durante la irradiación. Con este fin se utilizaron aleaciones binarias Al-Si (con 0.2 y 2 % en peso de Si) y aleaciones comerciales de Al como Al 6061 (0.6 % en peso de Si) y Al 4043 (5.2 % en peso de Si). Como principales conclusiones se puede mencionar que las placas cuya matriz estaba compuesta por Al-2Si o Al 4043 mostraron una reducción significativa de la ZI como se observa en la Figura 2A. En este experimento también se estudiaron por primera vez miniplacas monolíticas fabricadas con la técnica de soldadura por fricción agitación. Además se vio que aquellas aleaciones con menores cantidades de Mo (ej. U-7Mo) interactúa en forma más rápida con el Al que las de mayor contenido de Mo (ej. U-10Mo) durante el proceso de fabricación. Lo más notable fue la tendencia de separación entre el combustible monolítico y el cladding luego de la irradiación lo cual implica una interfase de unión muy débil. En estas placas también se observó la incipiente formación de burbujas inclusive en aquellas placas con ZI muy pequeñas.

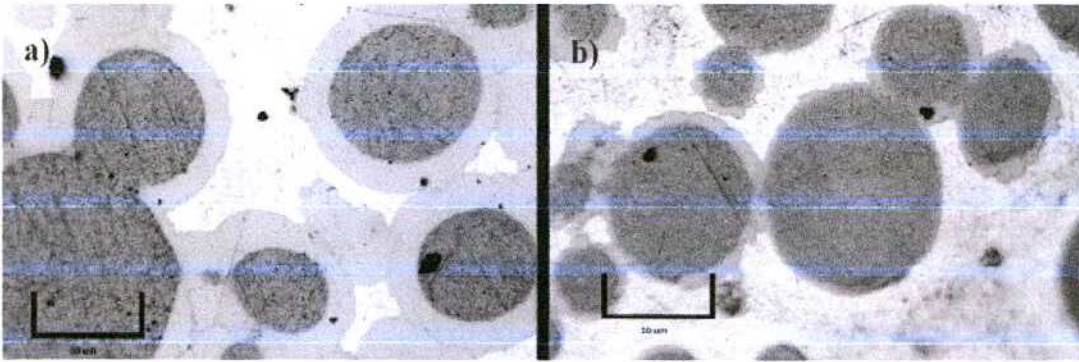


Figura 2A. a) U-7Mo/Al-0.2Si. La ZI es de aprox. 12  $\mu\text{m}$ . b) U-7Mo/Al-2Si. La ZI es de aprox. 2  $\mu\text{m}$   
 Experimento RERTR-6. Quemado aproximado de 50%. M.O.

El RERTR-7 fue un ensayo agresivo diseñado para evaluar el comportamiento de una variedad de combustibles monolíticos y combustibles dispersos en matriz modificada. Para poder alcanzar los flujos calóricos superficiales característicos de los reactores de investigación de alto rendimiento, se utilizó un enriquecimiento de 58 % de  $^{235}\text{U}$ . El experimento se dividió en 7A y 7B siendo sus quemado equivalente para U enriquecido al 20 % en  $^{235}\text{U}$ , 62-89 % y 25.5-31 % respectivamente. Como resultados importantes se puede destacar que, para las placas fabricadas con combustible disperso de U-Mo en matriz modificada, los peores comportamientos fueron observados en aquellas cuyas matrices contenían poco Si (0.5 % de Si) independientemente de la cantidad de Mo (10 % o 7 %). Para el caso en que se utilizó Al 6061 como matriz, los resultados fueron mejores pero no del todo buenos. Sin embargo los mejores comportamientos se lograron con las placas cuyas matrices contenían 2 % de Si o Al 4043. De lo dicho anteriormente, los autores concluyen que el 2 % de Si agregado a la matriz es suficiente para frenar el crecimiento de la ZI. A pesar de que se observaron gran cantidad de burbujas de fisión en el combustible, muy poca porosidad había comenzado a formarse. También se reportó un buen comportamiento para las placas fabricadas con U-7Mo-1Ti y U-7Mo-2Zr en matriz de Al 4043 las cuales desarrollaron una ZI muy pequeña sin ningún rastro de porosidad. Con respecto a las placas monolíticas, previo a la irradiación se puede decir que las fabricadas por el método de *soldadura por fase líquida transiente* desarrollaron una ZI mayor que las fabricadas por *soldadura por fricción agitación*. Además, el *test de blister* indicó una unión cladding-meat más débil que para el caso de las placas dispersas. Luego de la irradiación se

observó una ZI delgada, uniforme y adherente con porosidad comenzando a formarse en la ZI la cual en algunos casos había empezado a unirse para formar poros mayores.

El ensayo *RERTR-8* tuvo como objetivo extender a niveles más altos de quemado la información obtenida en el ensayo *RERTR-7B*. Se irradiaron miniplacas combustibles monolíticas fabricadas por las técnicas de soldadura por fricción agitación y presión isostática en caliente y placas conteniendo partículas combustibles de U-7Mo-1Ti y U-7Mo-2Zr dispersas en una matriz de Al 4043. Al igual que en el ensayo anterior el enriquecimiento utilizado fue del 58 % en  $^{235}\text{U}$  y los quemados equivalentes alcanzados estuvieron en el rango 60-90 %. Como principales resultados cabe destacar que el efecto del agregado de Ti y Zr sobre el crecimiento de la ZI resulta poco apreciable, aunque medible, debido al importante efecto proveniente del 5 % de Si presente en la aleación Al 4043. Con respecto al comportamiento del combustible en sí mismo, se pudieron apreciar indicios que indicarían que el agregado de Zr provoca un efecto desestabilizante en el comportamiento de las burbujas de gases de fisión para altos quemados.

El último de los ensayos realizados en este país es el *RERTR-9A* y *9B* cuyos resultados han sido sólo parcialmente presentados hasta el momento. El objetivo de este ensayo es poder determinar con mayor precisión la cantidad óptima de Si que debe agregarse a la matriz de Al para niveles de quemado muy altos. Los enriquecimientos utilizados fueron de 58 y 44 % respectivamente y los quemados equivalentes de 65 y 99 %. El ensayo *9B*, en particular, fue planeado con condiciones extremas en términos de tasa de fisiones, temperatura y quemado. Ambos experimentos incluyeron placas con diferentes contenidos de Si. De la comparación de los primeros resultados de estos experimentos con los extraídos del *RERTR-6* y *RERTR-7A*, los autores concluyen que, a los fines prácticos, el límite mínimo de Si que debe agregarse al Al de la matriz es de 2% para hacer efectivo el mencionado efecto positivo del Si bajo condiciones típicas de irradiación mientras que este límite debe elevarse a 4% para condiciones de irradiación extremas como las del ensayo *RERTR-9B*.

#### *A.2. Programa canadiense [A5, A6, A7, A8]*

*AECL (Atomic Energy of Canada Ltd)*, durante los años 2003 y 2004, planificó la irradiación de 8 mini elementos combustibles del tipo varilla fabricados utilizando polvo maquinado de U-7Mo y U-10Mo en matriz de Al. Estas varillas se configuraron

según un elemento combustible típico del reactor NRU o MAPLE pero con una carga de  $4.5 \text{ gU/cm}^3$  (43% mayor que la habitual de estos reactores) y una potencia lineal de 100 kW/m. El reactor utilizado fue el NRU de Chalk River. Los primeros mini elementos fueron removidos del reactor luego de alcanzar un quemado del 20 %, los segundos para un quemado del 40%, luego 60% y la etapa final se planificó para un quemado del 80%. Además de los análisis típicos pos irradiación, se realizaron mediciones de composición y difracción de neutrones.

Para *20% de quemado*, los resultados de los ensayos pos irradiación mostraron concordancia con los otros ensayos internacionales ya que revelaron la existencia de una significativa ZI entre las partículas combustibles y el Al de la matriz el cual fue casi consumido en su totalidad en la zona central de las varillas. Las mediciones de composición revelaron valores de Al entre 77 y 82 %at y un cociente U/Mo  $\sim 3$ . Los autores asocian estos valores con las fases  $(\text{U,Mo})\text{Al}_3$  y  $(\text{U,Mo})\text{Al}_{4.4}$  y consideran que esta ZI es la responsable del 6 % en volumen de hinchado medido en los mini elementos. No se observan agujeros ni despegues. Los resultados de la difracción de neutrones realizada sobre el mini elemento con combustible U-10Mo mostraron evidencia de que la ZI es cristalina y que las estructuras cristalinas identificadas son isomorfas con las de los aluminuros  $\text{UAl}_2$ ,  $\text{UAl}_3$ , y  $\text{UAl}_4$  siendo el  $\text{UAl}_3$  el principal componente mientras que los otros dos se encuentran en muy poca cantidad. Los autores remarcan no haber identificado rasgos de amorfización ni la formación de aluminuros más ricos en aluminio como  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_2\text{U}$  o  $\text{Al}_{43}\text{Mo}_4\text{U}_6$ .

Para *60% de quemado*, el Al se ve consumido casi en su totalidad, para cualquier posición dentro del mini elemento, debido a la interacción con las partículas de U(Mo). Imágenes tomadas a gran magnificación permitieron identificar burbujas de gases de fisión tanto en las partículas de U(Mo) como en la ZI. Esto contrasta con las observaciones de los otros ensayos internacionales en los cuales no se reportan burbujas en la ZI. El hinchado total observado en volumen fue del 10 % para U-10Mo y del 13 % para U-7Mo. Hasta este porcentaje de quemado los autores establecen que ambos tipos de combustibles sobrevivieron intactos. Los resultados obtenidos de la difracción de neutrones mostraron algunos cambios respecto del 20 % de quemado. El principal producto encontrado en la ZI sigue siendo  $(\text{U,Mo})\text{Al}_3$  pero en este caso se identificó una fracción significativa de  $(\text{U,Mo})\text{Al}_2$ , evidencia de  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_2\text{U}$  y no se detectó  $(\text{U,Mo})\text{Al}_4$ . Otro cambio importante es la identificación de  $\text{U}_2\text{Mo}$  y  $\alpha\text{U}$  en las partículas combustibles.

Para 80 % de quemado, el mini elemento fabricado con U-7Mo mostró una zona defectuosa con un cambio en su diámetro del 12.7 % y un incremento en volumen del 27 % en esa región. El incremento en el hinchado general en volumen fue del 15 %. Se observó una importante cantidad de fisuras. El mini elemento fabricado con U-10Mo presentó un hinchado en volumen de 11 % y permaneció intacto. La ubicación de las burbujas de gases de fisión no presentó cambios respecto de lo observado para menores quemados pero se resalta que para las zonas centrales de los mini elementos, donde las temperaturas son más elevadas, se observan menos burbujas respecto de las zonas periféricas.

Como conclusión final, los autores establecen que el combustible U-7Mo es menos estable que el U-10Mo bajo las condiciones de irradiación del NRU.

### *A.3. Programa francés [A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16]*

El programa francés para el desarrollo de aleaciones de U(Mo) ha realizado, al 2009, un total de siete experimentos de irradiación utilizando placas de tamaño real. Los primeros cuatro (IRIS-1, UMUS, IRIS-2 y FUTURE) se planearon de modo tal de aumentar progresivamente el flujo calórico y la temperatura de la placa para estudiar las aleaciones de U(Mo) en matriz de Al puro. Luego de la aparición de la falla catastrófica en los dos últimos, los siguientes tres (IRIS-3, IRIS-TUM e IRIS-4) tuvieron como objetivo buscar posibles soluciones. Los ensayos IRIS se realizaron en el reactor francés Osiris, el UMUS en el HFR de Holanda y el FUTURE en BR2 de Bélgica. A continuación se detallan las características más relevantes y los resultados principales de cada uno de ellos.

*IRIS-1:* Para las condiciones limitadas con las que se planificó este ensayo, flujo calórico  $140 \text{ W/cm}^2$  y  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  en la superficie del cladding, las placas de U-7Mo y U-9Mo, enriquecidas al 19.75 %, se comportaron adecuadamente hasta un quemado del 67 %. Entre las partículas de U(Mo) y el Al se identificó una ZI de  $5\text{-}6 \mu\text{m}$  la cual fue caracterizada como una probable mezcla de fases ricas en Al con un cociente  $\text{Mo}/(\text{U}+\text{Mo})$  cercano al inicial y  $\text{Al}/(\text{U}+\text{Mo})$  en el rango de 6-8. Tanto las partículas de U(Mo) como la ZI evidenciaron la presencia de gases de fisión. Este experimento se realizó durante el año 1999.

*UMUS:* El objetivo de este experimento, iniciado también en el año 1999, era someter a la aleación de U(Mo) a un flujo calórico y temperatura del cladding algo más

elevadas que para el ensayo anterior. En este caso se utilizaron dos enriquecimientos diferentes de 19.75 % y 35 % por lo que los flujos calóricos fueron 175 y 250 W/cm<sup>2</sup> y las temperaturas fueron 90 y 110 °C respectivamente. Sin embargo, luego del segundo ciclo, el experimento debió ser interrumpido debido a una falla en una de las placas de mayor enriquecimiento asociado a un crecimiento descontrolado de la capa de óxido sobre el cladding.

*IRIS-2*: Este experimento, iniciado en el año 2002, surgió en reemplazo del *UMUS* habiendo solucionado previamente el problema del óxido. El enriquecimiento utilizado fue únicamente de 19.75 % y el flujo calórico y la temperatura del cladding de 238 W/cm<sup>2</sup> y 93 °C respectivamente. Luego del cuarto ciclo, el experimento debió ser suspendido ya que algunas placas superaron el valor de hinchado máximo permitido de 250 μm. Los ensayos pos irradiación incluyeron microscopía óptica y electrónica de barrido y mediciones de composición. Mediante estas técnicas se pudo concluir que el origen del *pillowing* fue la gran porosidad localizada en la interfase entre la ZI y el Al de la matriz. Este fenómeno presenta una fuerte dependencia, con connotación negativa, con la temperatura. Al igual que para otros experimentos, las partículas de U(Mo), en sí mismas, retuvieron adecuadamente los gases de fisión mientras que la ZI no mostró ninguna burbuja en su interior. Las mediciones en composición dentro de la ZI marcan una tendencia decreciente del Al en forma continua, desde el borde de la placa hacia el interior de la misma donde está la zona de falla catastrófica, pasando de U(Mo)Al<sub>6</sub> a U(Mo)Al<sub>4.5</sub>. En este punto los autores remarcan que estos resultados son consistentes con los obtenidos para otros experimentos ya que para el *IRIS-1*, realizado a menor temperatura, la composición fue cercana a U(Mo)Al<sub>7</sub> mientras que para el *FUTURE*, de mayor temperatura (explicado a continuación), las composiciones obtenidas fueron U(Mo)Al<sub>3</sub> y U(Mo)Al<sub>4</sub>. Este experimento al igual que el *FUTURE* resultaron de vital importancia en la calificación de la aleación U(Mo) ya que si no se solucionaba el problema de la porosidad la misma debería ser descartada. A pesar de que los autores mencionan que el mecanismo de la formación de los poros no está claro, remarcan que los productos de fisión son claves dentro del mismo. Asimismo proponen que a medida que la ZI se va desarrollando, los productos de fisión son empujados hacia la periferia de la ZI debido a una posible baja solubilidad de los mismos dentro de ella. La unión de estos gases de fisión genera los poros los que a su vez se van llenando con más gases de fisión. Todo este fenómeno se ve favorecido por la temperatura local. En la Figura 3A

se muestra una composición de micrografías en donde puede observarse la falla catastrófica sufrida por una placa en su zona central junto con un detalle de esa zona.

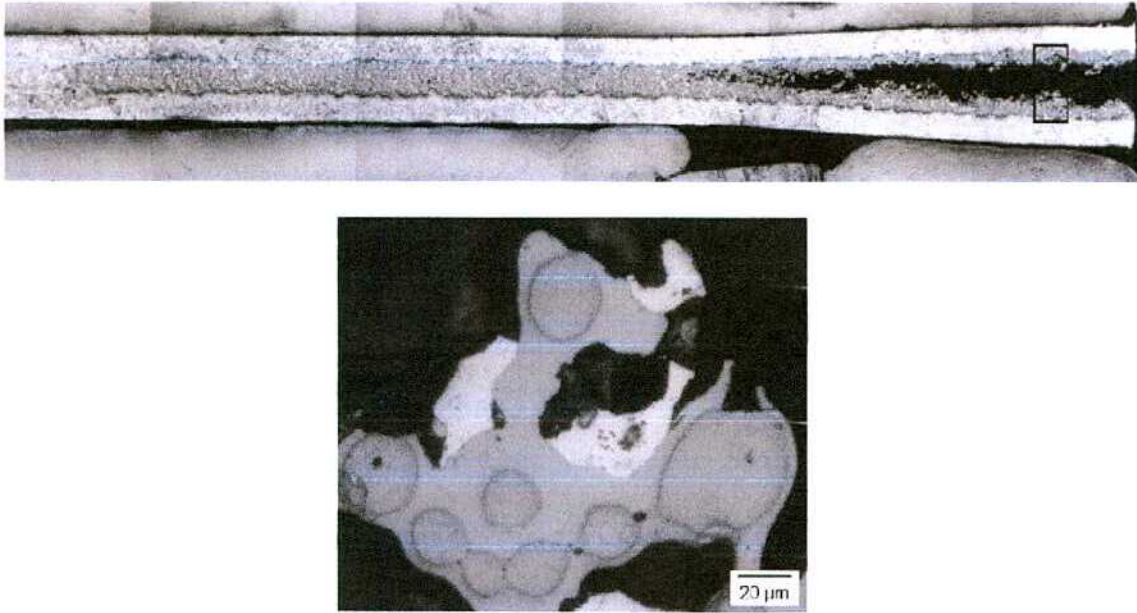


Fig. 3A. Falla catastrófica en la zona central de una placa. Experimento IRIS-2.  
M.O.

*FUTURE:* Este experimento se inició junto con el IRIS-2 pero con condiciones de irradiación más severas (flujo calórico de  $340 \text{ W/cm}^2$  y temperatura del cladding  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Luego del segundo ciclo debió suspenderse debido a un incremento anormal del espesor de la placa en la zona más caliente. Para esta altura el quemado alcanzado fue del 33%. Este experimento reveló por primera vez las severas limitaciones del combustible disperso de U(Mo) para altos flujos de irradiación. Como se mencionó en el párrafo anterior, en los primeros ensayos pos irradiación se realizaron mediciones de composición obteniendo que la ZI estaba formada por  $\text{U(Mo)Al}_3$  y  $\text{U(Mo)Al}_4$ . Un segundo ensayo pos irradiación realizado más recientemente confirmó, mediante la utilización de microscopía electrónica de transmisión, que la ZI es completamente amorfa luego de la irradiación siendo entonces incapaz de retener los gases de fisión en burbujas estables y, como consecuencia, los gases se alojan entre la ZI y la matriz causando pillowing y la consecuente falla final. Es importante remarcar que este resultado no significa necesariamente una contradicción con los resultados del programa canadiense ya que la mayor temperatura utilizada en ese programa podría causar la recristalización de alguna fase en la ZI.

*IRIS-3*: El objetivo de este experimento consistió en estudiar la eficacia del agregado de Si a la matriz de Al para estabilizar la ZI previniendo entonces la falla catastrófica. Las cantidades de Si utilizadas fueron 0.3 y 2.1 % en peso, el combustible utilizado fue U-7.3Mo, el enriquecimiento 19.8 %  $^{235}\text{U}$ , el flujo calórico máximo fue de  $200 \text{ W/cm}^2$  y la temperatura en la superficie del cladding se mantuvo por debajo de  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . El quemado promedio alcanzado al final del experimento fue de 48.8 % con picos de 59.3 %. Como resultados principales se pueden mencionar que para ambas concentraciones de Si, las placas mostraron un mejor comportamiento si se las compara con las que tenían Al puro como matriz (*IRIS-2*). Sin embargo, luego del quinto ciclo las placas con 0.3 % en peso Si debieron ser retiradas del reactor por haber desarrollado un hinchado excesivo. Las placas con 2.1 % en peso Si permanecieron por dos ciclos más y los ensayos pos irradiación concluyeron que la irradiación podía considerarse exitosa y que esta cantidad de Si había tenido un efecto positivo en la reducción de la ZI en especial cuando había contacto entre una partícula de Si y la partícula combustible. En ninguna de las placas ensayadas se observaron porosidades en la interfase ZI/matriz, como las mencionadas en los ensayos anteriores, asociadas a la falla catastrófica. Este ensayo resultó de suma importancia ya que mostró por primera vez el efecto positivo del Si.

*IRIS-TUM*: Este experimento se realizó en forma conjunta con la Universidad de Munich y el objetivo era evaluar el comportamiento de placas combustibles de U-8Mo de alta carga ( $8 \text{ gU/cm}^3$ ) con matriz de Al-2.1 % en peso Si. La aleación de U-Mo se fabricó con polvo de U maquinado en lugar de atomizado para evaluar las virtudes de esta forma de fabricación. El enriquecimiento utilizado fue de 49.3 % y el flujo calórico fue de  $300 \text{ W/cm}^2$ . El quemado equivalente alcanzado por las placas fue de 88.3 %.

Como resultados principales se puede mencionar que: las placas con Si mostraron una reducción importante en el hinchado y una reducción menos significativa en el espesor de la ZI cuando se las compara con las de control (i.e. matriz de Al puro). Por otro lado, el hinchado de las placas fue mayor para este experimento que para el IRIS 1 (placas fabricadas con polvo de U maquinado) y para el IRIS 3 (placas fabricadas con polvo de U atomizado) presumiblemente debido a la alta temperatura alcanzada en este experimento consecuencia de las altas cargas utilizadas. Además se observó que las burbujas que contienen los gases de fisión se ubican en los bordes de grano del U-Mo y no se alojan en la ZI. Los resultados positivos respecto del crecimiento controlado del hinchado de las placas obtenidos en esta irradiación (dadas

las severas condiciones de este experimento) son adjudicadas principalmente al uso de polvo maquinado. Este polvo posee una densidad de defectos mucho mayor que el atomizado los cuales sirven como semillas para la nucleación de las burbujas que contienen los gases de fisión evitando que los mismos difundan hacia la ZI.

*IRIS-4:* Este experimento fue planteado con el objetivo de encontrar otra alternativa al problema de la calificación del U(Mo). Esta alternativa consiste en cubrir a las partículas combustibles con una capa de óxido la cual se espera que actúe como una barrera protectora inhibidora de la difusión del Al. También se estudió nuevamente el efecto positivo del Si. Este experimento se planificó con condiciones de irradiación severas: flujo calórico máximo de  $290 \text{ W/cm}^2$  y temperatura exterior del cladding de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las placas se fabricaron con partículas combustibles atomizadas de U-7.3Mo enriquecido al 19.8 % en  $^{235}\text{U}$  disperso en Al puro o Al-2.1 % en peso Si. Para las placas en las cuales se quería estudiar el efecto de la capa de óxido, las partículas combustibles se expusieron a un proceso de oxidación de modo de obtener una capa de óxido de U de  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ . Debido a las laminaciones propias del proceso de fabricación de la placas, algunas partículas combustibles mostraron fisuras en su capa de óxido. Hasta el año 2009, las mediciones de espesor de placa realizadas dentro de la pileta del reactor muestran que no ha ocurrido pillowing. Las placas con partículas combustibles oxidadas en matriz de Al puro han mostrado un hinchado levemente mayor que las que tienen matriz de Al-Si. Hasta el 2009 únicamente es posible decir que el efecto del Si ha sido corroborado para condiciones de irradiación más severas y que no es posible discriminar claramente si la capa de óxido analizada en forma individual actúa en forma positiva o no.

#### *A.4. Programa de Corea del Sur [A1, A17, A18, A19]*

Este programa consta de tres ensayos realizados en el reactor Hanaro de Corea del Sur. Los elementos combustibles irradiados son del tipo varilla. A continuación se describirán las características y principales resultados de cada uno de ellos.

*KOMO-1:* Para la fabricación de las varillas se utilizó U-7Mo y U-9Mo atomizado con dos diámetros diferentes y Al puro con cargas de  $3.4\text{-}6 \text{ gU/cm}^3$ . Cuando las mismas habían alcanzado un quemado del 13 %, el experimento debió suspenderse debido a la liberación de productos de fisión al refrigerante. La potencia lineal estimada del combustible que falló fue de  $107 \text{ kW/m}$ . Los ensayos pos irradiación indicaron un

hinchado máximo de 15.9 %, una importante cantidad de reacción entre las partículas combustibles y la matriz de Al y la formación de un agujero central. Se consideró que no hubo indicativos de falla catastrófica sino que la ruptura se produjo por una falla del Al del cladding producida durante la fabricación.

*KOMO-2:* En este ensayo se mantuvieron las condiciones del ensayo anterior pero se disminuyeron las cargas máximas teniendo ahora valores entre 4-4.5 gU/cm<sup>3</sup>. El quemado alcanzado fue del 71 % y la potencia lineal de 112 kW/m. Algo notable que se desprendió de este experimento, y hasta ahora no comentado, es que las partículas combustibles más grandes resultaron ser más efectivas para reducir el hinchado. A pesar de que el ensayo transcurrió sin interrupciones ni fallas, el examen microestructural pos irradiación indicó que la porosidad formada en el centro de las varillas es similar al encontrado en los experimentos franceses *IRIS-2* y *FUTURE*.

*KOMO-3:* Este ensayo se planeó teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el *KOMO-2* introduciendo algunas variaciones para tratar de mejorar los resultados. Para la fabricación de las varillas con combustible disperso, se seleccionaron las partículas más grandes (210-300 μm) para reducir el área total de contacto entre el U(Mo) y la matriz, también se ensayaron modificaciones de la aleación combustible mediante el agregado de 1.0 % en peso de Zr y 0.2 % en peso de Si al U(Mo) y, por último, se agregó 0.4 y 2.0 % en peso de Si a la matriz de Al. Por otro lado se desarrolló una variante para fabricar combustibles monolíticos con geometría de varilla (*multinúcleos*). Las cargas utilizadas fueron 4.5 gU/cm<sup>3</sup> para los combustibles dispersos y 6 gU/cm<sup>3</sup> para los multinúcleos. Las condiciones de irradiación fueron las siguientes: temperatura del meat 170-180 °C, quemado promedio calculado de 54 % con un pico estimado en 68 % y la potencia lineal máxima de 100 kW/m la cual es levemente menor que para el ensayo anterior. Los resultados más destacables de este experimento son: el agregado de Zr y Si al U(Mo) mostró una considerable reducción en el ancho de la ZI; el agregado de Si a la matriz también provocó una disminución en la fracción de volumen de la ZI pero las medidas de composición no mostraron cambios significativos dentro de esta zona respecto de los valores medidos con Al puro. Esto significa que para las condiciones de irradiación de este experimento, las cantidades de Si necesarias son mayores que las requeridas para los experimentos *RETR* o *IRIS-3*. Finalmente, este experimento mostró que el uso de partículas de U(Mo) de gran tamaño podría ser ventajoso ya que redujo la fracción de ZI desarrollada en total en el combustible y, en

consecuencia, se obtuvo una disminución en la temperatura durante la irradiación comparada con la del *KOMO-2*.

#### *A.5. Programa ruso [A1]*

Este programa ensaya combustibles tipo varilla sus ensayos se han realizado en los reactores MIR, VVR-2M y IVV-2M.

*Mini-varillas:* En este ensayo se irradiaron dos cápsulas conteniendo 13 mini varillas con distintas variaciones de la aleación U-Mo en el reactor de investigación ruso MIR. Las condiciones de irradiación fueron moderadas siendo el flujo calórico en la superficie de la varilla de 32-90 W/cm<sup>2</sup> y la temperatura del cladding de 88-117 °C. Luego de un cierto tiempo, ocurrió una liberación de productos de fisión proveniente de las varillas que se encontraban en la zona de mayor flujo neutrónico. El quemado alcanzado por las mismas era de 60-65 %. Los ensayos pos irradiación determinaron que la causa de esta liberación estaba relacionada con un defecto de fabricación. Luego de esto, el resto de las varillas continuaron siendo irradiadas llegando al final sin inconvenientes alcanzando un quemado entre 20-60 %. Los ensayos pos irradiación indicaron un comportamiento normal del combustible para estas condiciones de irradiación sin rasgos de falla catastrófica y con una interacción moderada entre el combustible y la matriz.

*Varillas tamaño real:* Un set de varillas de tamaño real está siendo irradiado en el reactor VVR-2M del Instituto Petesburgo de Física Nuclear en Gatchina. En febrero de 2005 habían alcanzado un quemado del 12 % debiendo llegar al 60%.

*Tubos IVV-2M:* Los tubos fabricados con combustible disperso de U(Mo) que estaban siendo irradiados en el reactor IVV-2M de Zarechny, fallaron al alcanzar un quemado aproximado del 60 % a pesar de que las condiciones de irradiación no eran demasiado agresivas (flujo calórico superficial de 57-118 W/cm<sup>2</sup> y temperatura 52-89 °C). El mecanismo de la falla es similar al identificado en los experimentos *IRIS-2* y *FUTURE*. El análisis por gamma scan reveló la presencia de un importante gradiente en el flujo durante la última parte de la irradiación debido a un movimiento que sufrió la varilla dentro del reactor ocasionando un incremento en la potencia local. Los ensayos pos irradiación incluyeron difracción de neutrones y mostraron la ausencia de fases cristalinas UAl<sub>x</sub> lo cual está en concordancia con los resultados de los ensayos franceses.

---

A1.- D. M. Wachs, RERTR Fuel Development and Qualification Plan, INL/EXT – 05-01017 Rev. 3, Enero, 2007.

A2.- A. B. Robinson y M. R. Finlay, RERTR-7 Post Irradiation Examination (PIE) Letter Report, INL/EXT – 07-13271, Septiembre, 2007.

A3.- G. L. Hofman, Y. S. Kim, J. Rest, A. B. Robinson y D. M. Wachs, 12<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 3-5 de Marzo, 2008, Hamburgo, Alemania. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2008>.

A4.- Y. S. Kim, G. L. Hofman y A. B. Robinson, 13<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 22-25 de Marzo, 2009, Viena, Austria. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2009>.

A5.- D. F. Sears, A. Davidson, J. Mason, C. Buchanan y P. Ryan, RERTR-2004 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, 7-12 de Noviembre, 2004, Viena, Austria. <http://www.rertr.anl.gov>

A6.- K. T. Conlon y D. F. Sears, 10<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 30 de Abril-3 de Mayo, 2006, Sofía, Bulgaria. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2006>.

A7.- D. F. Sears, K. T. Conlon, J. Mason, A. Davidson y C. Buchanan. 10<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 30 de Abril-3 de Mayo, 2006, Sofía, Bulgaria. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2006>.

A8.- K. Conlon y D. Sears, 11<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) and Meeting of the International Group on Reactor Research (IGORR), 11-15 de Marzo, 2007, Lyon, Francia. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2007>.

A9.- J. M. Hamy, P. Lemione, F. Huet, C. Jarousse y J. L. Emin, 9<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 10-13 de Abril, 2005, Budapest, Hungría. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2005>.

A10.- F. Huet, J. Noirot, V. Marelle, S. Dubois, P. Boulcourt, P. Sacristan, S. Naury y P. Lemoine, 9<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 10-13 de Abril, 2005, Budapest, Hungría. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2005>.

A11.- S. Dubois, J. Noirot, J. M. Gatt, M. Ripert, P. Lemoine y P. Boulcourt, 11<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) and Meeting of the International Group on Reactor Research (IGORR), 11-15 de Marzo, 2007, Lyon, Francia. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2007>.

---

A12.- A. Leenaers, S. Van der Berghe, E. Koonen, C. Jarousse, F. Huet, M. Trotabas, M. Boyard, S. Guillot, L. Sannen y M. Verwerft, J. Nucl. Mater. 335 (2004) pp 39-47. doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.07.004

A13.- S. Van der Berghe, W. Van Renterghem y A. Leenaers. J. Nucl. Mater 375 (2008) pp 340-346. doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.12.006

A14.- A. Leenaers, S. Van der Berghe, S. Dubois, J. Noiro, M. Ripert y P. Lemoine. 12<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 3-5 de Marzo, 2008, Hamburgo, Alemania. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2008>.

A15.- W. Petry, A. Rohrmoser, P. Boulcourt, A. Chabre, S. Dobois, P. Lemoine, C. Jarousse, J. L. Falgoux, S. Van der Berghe y A. Leenaers, 12<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 3-5 de Marzo, 2008, Hamburgo, Alemania. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2008>.

A16.- F. Charollais, M. Ripert, M. C. Anselmet, P. Boulcourt, X. Tiratay, P. Lemoine y C. Jarousse, 13<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 22-25 de Marzo, 2009, Viena, Austria. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2009>.

A17.- C. K. Kim, H. J. Ryu, D. B. Lee, S. J. Oh, K. H. Kim, J. M. Park, Y. S. Choo, D. G. Park, H. T. Chae, C. S. Lee y D. S. Sohn. RERTR-2004 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, 7-12 de Noviembre, 2004, Viena, Austria. <http://www.rertr.anl.gov>.

A18.- C. K. Kim, K. H. Kim, J. M. Park, H. J. Ryu, Y. S. Lee, D. B. Lee, S. J. Oh, H. T. Chae, C. G. Seo y C. S. Lee. RERTR-2005 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, 6-11 de Noviembre, 2005, Boston, Estados Unidos. <http://www.rertr.anl.gov>.

A19.- J. M. Park, H. J. Ryu, Y. S. Lee, B. O. Yoo, Y. H. Jung, C. K. Kim, 12<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 3-5 de Marzo, 2008, Hamburgo, Alemania. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2008>.



*Apéndice B*

*Soldadura por Fricción-Agitación*

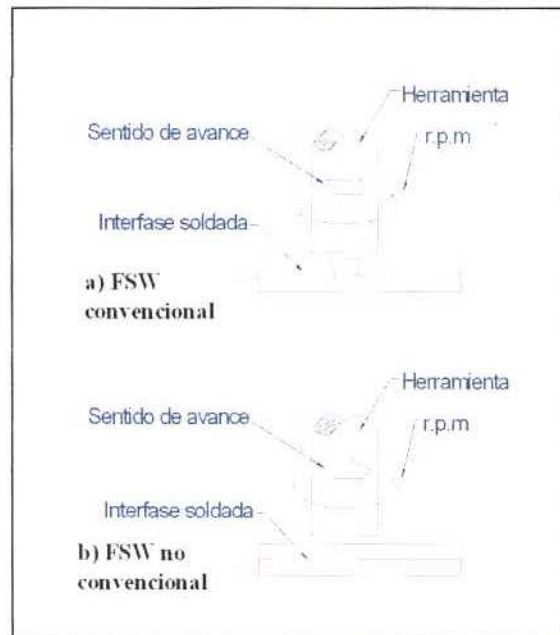
## *Estudio para la aplicación del proceso de soldadura por fricción-agitación a la fabricación pares de difusión.*

Este estudio fue realizado junto con Alberto Monglioni y Pedro Cabot del laboratorio de Soldadura del ENDE CAC CNEA quienes poseen una amplia experiencia en la realización de la técnica de soldadura por fricción-agitación. También formó parte de este estudio Suelen Barg quien se encontraba realizando una estadía de intercambio UFSC (Brasil)-UNSAM-CNEA (Argentina) siendo este su tema de trabajo. Todos los resultados que se presentan a continuación forman parte de su informe de estadía [B1] y fueron además presentados en el congreso AATN, 2004, en Buenos Aires [B2].

### *B.1.- Introducción*

La técnica de soldadura por fricción-agitación (*FSW* según su nombre en inglés) *convencional o a tope*, se basa esencialmente en la utilización de una herramienta cilíndrica de un perfil especial, la cual se inserta entre las superficies de encuentro de las piezas a unir con una cierta velocidad de rotación y bajo una fuerza determinada. El avance de la herramienta a lo largo de la junta produce la dispersión de los óxidos, la plastificación localizada del material y la soldadura, Figura B.1a.

En su forma *no convencional o a solape*, esta técnica permite la soldadura de láminas superpuestas o solapadas sin contacto de la herramienta con la interfase. De esta forma la herramienta va insertada sólo en la lámina superior con su extremo ligeramente por arriba de la interfase, Figura B.1b. Esta característica de unir sin producir alteraciones a nivel de interfase, convierten al FSW en un método potencialmente adecuado para fabricar pares de difusión o elementos combustibles monolíticos, los cuales no admiten mezcla entre U(Mo) y el Al o la aleación de Al. Las principales características del proceso son: soldadura en fase sólida, no requerimiento de protección gaseosa ni material de aporte, proceso mecanizado.



*Fig. B.1. Esquema de los procesos de soldadura por fricción-agitación. a) convencional o a tope, b) no convencional o a solape.*

Para determinar los parámetros operativos óptimos se utilizaron, como materiales de experimentación, láminas de AA6061 T6 (Al) y, en reemplazo de la aleación U(Mo), láminas de acero inoxidable AISI 316 (SS). Se presentan los resultados obtenidos en soldaduras a solape y de áreas Al-Al y Al-SS modificando variables operativas. Para caracterizar las soldaduras obtenidas se realizaron exámenes metalográficos y ensayos mecánicos de tracción, plegado y hermeticidad. Se discute la factibilidad de la aplicación de los ensayos no destructivos por ultrasonido y corrientes inducidas en la caracterización de las soldaduras. Finalmente se realizaron encapsulados Al-Al y Al/U(Mo) aplicando los parámetros seleccionados.

## *B.2.- Procedimiento experimental*

### *B.2.1.- Soldaduras a solape (lineal).*

Se efectuaron un conjunto de soldaduras a solape modificando las variables

operativas: velocidad de avance ( $v$ ), ángulo ( $\alpha$ ) y diámetro de hombro ( $D$ ) de la herramienta, diámetro de pin ( $d$ ), distancia herramienta-interfase ( $h$ ) y velocidad de giro ( $\Omega$ ), para obtener los parámetros operativos óptimos. Las soldaduras incluyeron:

- ◆ Al-Al: soldaduras de una pasada entre láminas de Al de 2.0 mm de espesor con las variables de proceso de la Tabla B.1:

<i>Constantes</i>		<i>Variables</i>	
Vel. de giro ( $\Omega$ )	1380 r.p.m	Vel. de avance ( $v$ )	9 y 12 cm./min
Ángulo ( $\alpha$ )	1.5 °		
Diámetro de hombro ( $D$ )	19 mm		
Distancia herramienta-interfase ( $h$ )	0.10 mm		
Diámetro de pin ( $d$ )	6 mm		
Limpieza del Al	Cepillado mecánico		

TABLA B.1. Variables de proceso utilizadas en las soldaduras a solape Al-Al.

- ◆ Al-SS: soldadura entre láminas de Al de 2.5 mm y SS de 0.5 mm de espesor con las variables de proceso de la Tabla B.2:

<i>Constantes</i>		<i>Variables</i>	
Vel. de giro ( $\Omega$ )	1380 r.p.m	Vel. de avance ( $v$ )	9 y 12 cm./min
Diámetro de pin ( $d$ )	6 mm	Ángulo ( $\alpha$ )	0 °, 0.5 ° y 1.5 °
Limpieza del Al	Cepillado mecánico	Diámetro de hombro ( $D$ )	19 y 24 mm
		Distancia herramienta-interfase ( $h$ )	0.15, 0.10 y 0.05 mm

TABLA B.2. Variables de proceso utilizadas en las soldaduras a solape Al-SS.

De estas soldaduras se extrajeron probetas normalizadas para ensayos de tracción y plegado, probetas para ensayos de despegue, para exámenes metalográficos y ensayos no destructivos. Especialmente, y a fin de estudiar la capacidad de sellado de las uniones Al-Al se prepararon probetas para ensayos de presión-hermeticidad (pillow test) con tamaños de

cámara soldada de 150 mm x 100 mm y 100 mm x 100 mm.

### B.2.2.- Soldaduras de encapsulados.

#### ◆ Al-SS

Se prepararon cinco conjuntos compuestos por dos chapas de Al y una lámina de SS. En una de las chapas de Al de cada conjunto se mecanizó una cavidad para alojar la lámina de SS. El conjunto fue ensamblado, Figura B.2, y soldado en una cara mediante pasadas sucesivas con un solapado de un milímetro; se invirtió el conjunto, se mecanizó y se repitió la operación para conformar el encapsulado. Las soldaduras se ejecutaron empleando los parámetros óptimos obtenidos y comprendieron seis pasadas sobre cada cara, Figura B.3.

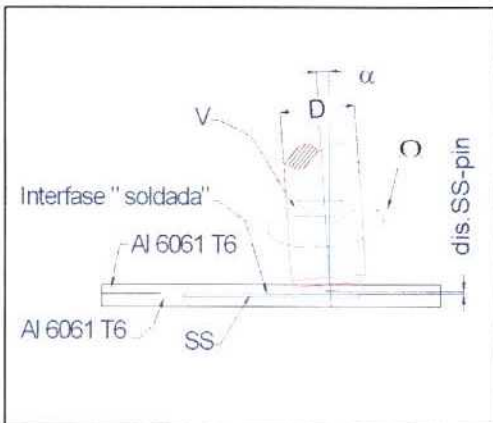


Fig. B.2. Esquema del encapsulado



Fig. B.3. Equipo de soldadura

Los encapsulados obtenidos se seccionaron en dirección transversal a la de soldadura y las probetas resultantes fueron examinadas metalográficamente, Figura B.4.

Dos encapsulados adicionales se prepararon para evaluar la sensibilidad del ensayo ultrasónico a la detección de despegue. Con ese objetivo, en uno de ellos se introdujeron despegues artificiales suprimiendo, de ex profeso, una pasada intermedia sobre una de las caras.

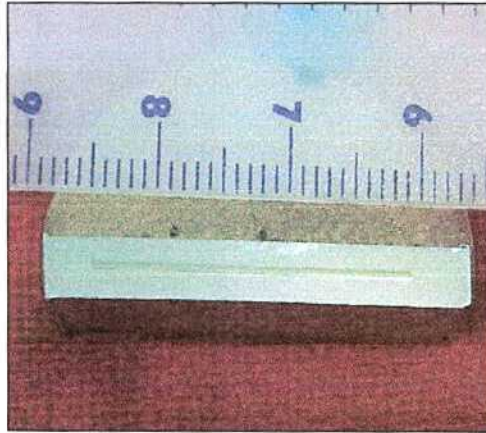


Fig. B.4. Corte transversal de un encapsulado

#### ◆ Al- U-7%en peso Mo

Se fabricaron dos encapsulados de láminas de la aleación U-7%en peso Mo. Las dimensiones de las láminas fueron: 11.5 mm de largo x 5.5 mm de ancho x 0.93 mm de espesor con ángulos redondeados. Uno de los encapsulados se usó para la caracterización metalográfica y el otro fue sometido a un tratamiento térmico de 2 h a 530 °C con el objetivo de evaluar la formación de la zona de interacción por interdifusión en pares de difusión fabricados con esta técnica.

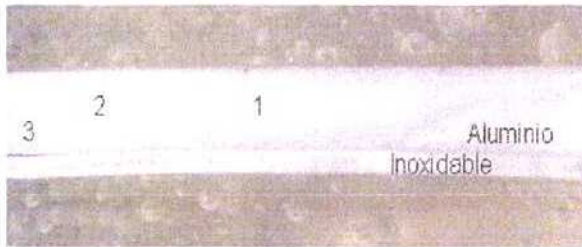
### B.3.- Resultados

#### B.3.1.- Soldaduras a solape (lineal).

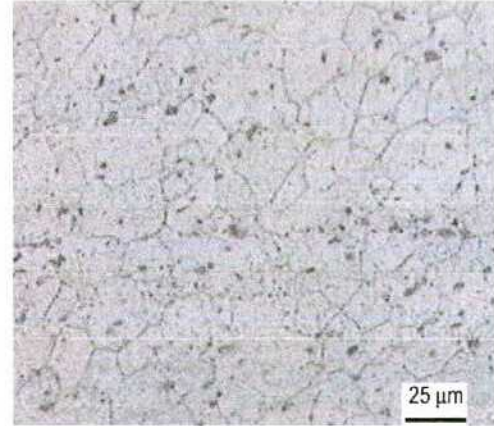
Los exámenes metalográficos de secciones transversales a la dirección de soldadura de probetas Al-Al y Al-SS, muestran uniones libres de defectos y despegues. La macrografía de la Figura B.5 corresponde a una soldadura Al-SS atacada químicamente, ésta revela una interfase definida, y tres zonas típicas del proceso en el aluminio: zona de agitación (1), zona termomecánicamente afectada (2), y zona térmicamente afectada (3).

La Figura B.6 es una micrografía de la unión Al-Al pulido hasta paño de 1  $\mu\text{m}$  y atacada químicamente. Se observa una estructura continua de granos finos y equiaxiales de

aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , lo que indica que la recrystalización atraviesa la interfase.



*Fig. B.5. Macrografía de una sección transversal a la dirección de soldadura de una probeta Al-SS atacada químicamente.*



*Fig. B.6. Micrografía de la unión Al-Al pulido hasta paño de 1  $\mu\text{m}$  y atacada químicamente.*

En todos los ensayos de tracción, las probetas Al-Al rompieron en la zona afectada térmicamente (ZAC), mientras que las probetas Al-SS fallaron en la soldadura. Esta diferencia en el comportamiento de las juntas, se atribuye a los distintos mecanismos de unión a nivel de interfase. En uniones Al-Al se produce una dispersión de óxidos y recrystalización, mientras que en Al-SS existe la dispersión de óxidos pero no se observa ningún tipo de interpenetración, distorsión de granos, formación de nuevas fases, ni recrystalización del SS.

Los resultados de resistencia a la tracción vs. velocidad de avance, ángulo de inclinación y diámetro de la herramienta, se presentan en los gráficos de las Figuras B.7, A.8 y A.9 expresados por unidad de longitud del cordón de soldadura. Cada punto corresponde a un promedio de seis ensayos. De éstos se deducen los parámetros óptimos de proceso en relación con la mayor resistencia mecánica de junta resultando:  $h = 0.10 \text{ mm}$ ,  $v = 9 \text{ cm/min.}$ ,  $\alpha = 0,5^\circ$  y  $D = 24 \text{ mm}$ .

La Figura B.7 muestra que en la soldadura Al-Al, el cambio de velocidad de avance prácticamente no influye en la resistencia de la unión soldada, resultando en todos los casos una eficiencia de junta del orden del 60 %. El ligero aumento de resistencia (10%) con el aumento de velocidad está asociado al menor aporte térmico sobre la ZAC (Ver zona 3 Figura A.5), mientras que en las soldaduras Al-SS, contrariamente al caso anterior, se

observa una pérdida de resistencia del 25 % con el aumento de velocidad. Dicha pérdida corresponde a un menor calor aportado en la interfase, que afecta la adhesión. Velocidades de 12 cm/min producen soldaduras de resistencia errática.

La Figura B.8, indica cómo influye la variación del ángulo de inclinación de la herramienta ( $\alpha$ ) en la resistencia a la tracción de junta, para distintos valores de distancia pin-interfase ( $h$ ). Para  $h$  óptimo ( $h = 0.10$  mm), el efecto de un cambio en  $\alpha$  es despreciable, pero para valores de  $h = 0.05$  mm y  $h = 0.15$  mm, el aumento de  $\alpha$  va acompañado con una disminución de la resistencia. De acuerdo a estos resultados el uso de  $\alpha = 0.5^\circ$  es ventajoso, pero va en detrimento de la calidad superficial (rugosidad) de la soldadura, por lo cual el empleo de un  $\alpha$  pequeño debe ser compensado con un biselado del borde exterior del hombro de la herramienta.

La resistencia a la tracción de junta versus el diámetro de hombro ( $D$ ) está representada en el gráfico de la Figura B.9. El mismo indica que la resistencia aumenta con el diámetro. Un aumento del diámetro del hombro genera más calor de fricción y prolonga el ciclo térmico lo cual posiblemente favorezca los mecanismos de unión, la adhesión y la coalescencia de la soldadura.

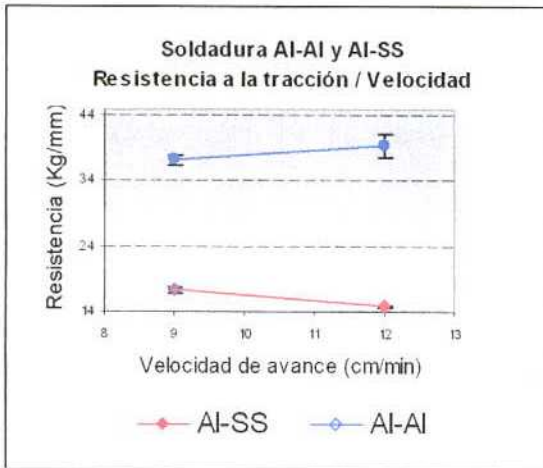


Fig. B.7 Soldadura Al-Al y Al-SS. Resistencia a la tracción vs Velocidad. Constantes:  $\Omega = 1380$  r.p.m.,  $D = 19$  mm,  $d = 6$  mm,  $h = 0.10$  mm,  $\alpha = 1.5^\circ$

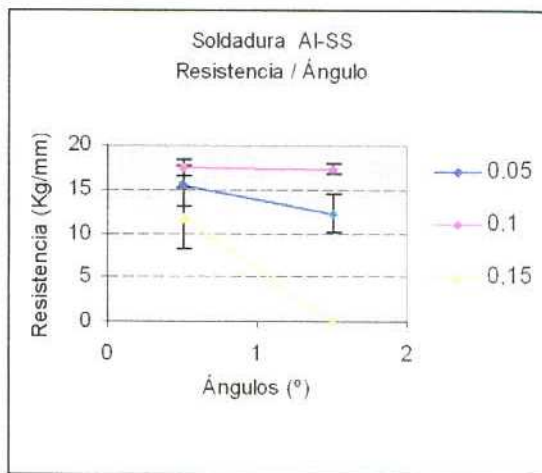


Fig. B.8. Soldadura Al-SS. Resistencia vs Ángulo de inclinación para  $h = 0.05, 0.10$  y  $0.15$ . Constantes:  $\Omega = 1380$  r.p.m.,  $D = 19$  mm,  $d = 6$  mm,  $V = 9$  cm/min



Fig. B.9. Soldadura Al-SS. Resistencia vs diámetro del hombro. Constantes:  $\Omega = 1380$  r.p.m.,  $d = 6$  mm,  $\alpha = 0,5^\circ$ ,  $h = 0,05$  y  $V = 9$  cm/min

El ensayo de plegado longitudinal realizado con un punzón de 27 mm de diámetro en las uniones Al-Al no evidenció ningún tipo de falla, Figura B.10, mientras que las uniones Al-SS fallaron en la zona de mayor deformación.

En los ensayos de presión-hermeticidad, las muestras soportaron hasta 130 Kg/cm<sup>2</sup> de presión sin evidenciar pérdidas. Esto resulta equivalente a una carga por unidad de longitud de 30 Kg/mm. Este valor de carga es inferior a los 38 Kg/mm obtenido en tracción, lo cual es entendible si se considera que en este último caso la soldadura es sometida a un esfuerzo combinado de tracción y despegue, Figura B.11.

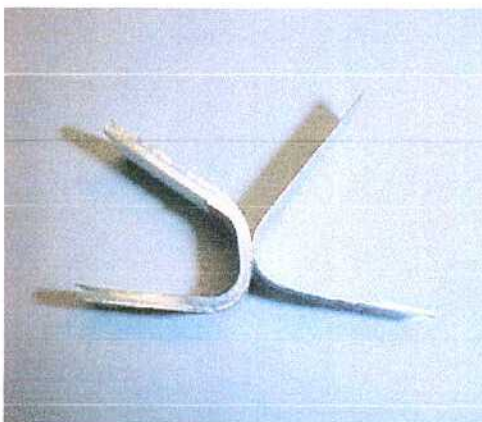


Fig. B.10. Soldadura Al-SS. Ensayo de despegue.

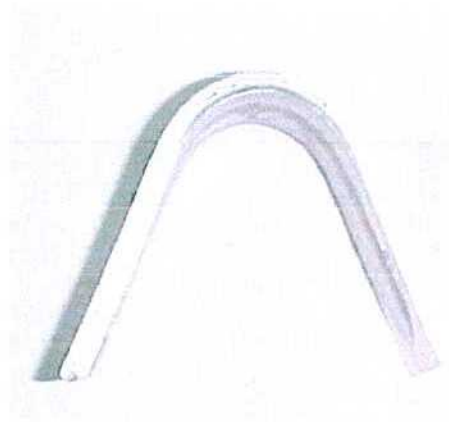


Fig. B.11. Soldadura Al-Al. Ensayo de plegado.

### A.3.1.- Soldaduras de encapsulados

La micrografía de la Figura B.12 corresponde a una sección de un encapsulado Al-SS en donde pueden observarse ambas interfases Al-SS sin defectos y se puede distinguir la microestructura original del SS sin ningún tipo de deformación adicional introducida por el proceso de soldadura.

La micrografía de la Figura B.13 muestra una de las interfases Al-SS. Se observa definida, libre de defectos y despegues, coincidente con una área de soldadura en la que la distancia pin-interfase fue tal que la herramienta no tocó el SS.



Fig. B.12. Probetas de Al-Al para ensayo de inflado.

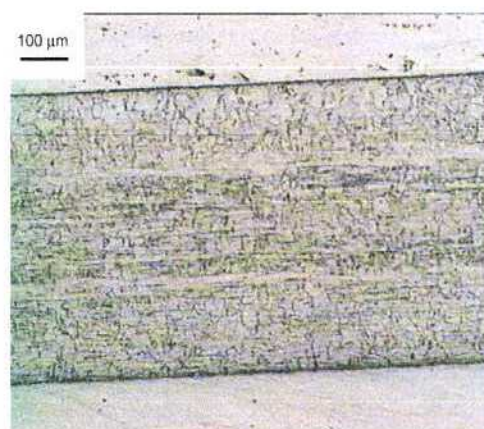
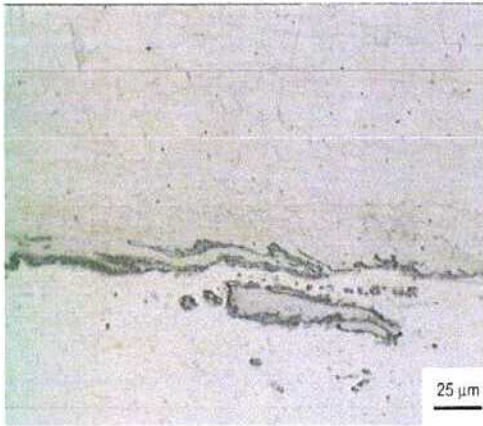


Fig. B.13. Sección de un encapsulado Al-SS. M.O.

En la Figura B.14 se observa una zona defectuosa de la soldadura Al-SS producida por el contacto del extremo del pin con el SS que produjo un desprendimiento de este último hacia la matriz de Al. Además se puede apreciar una severa deformación de la estructura de granos del SS. Una despegue, que constituye otro tipo de falla en una de las interfases entre Al-SS se observa en la Figura B.15.



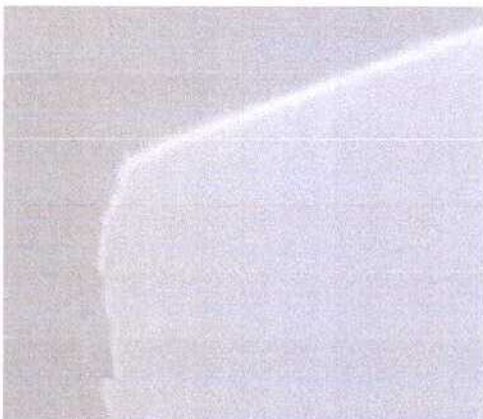
*Fig. B.14. Zona defectuosa de la soldadura Al-SS producida por el contacto del extremo del pin con el SS. M.O.*



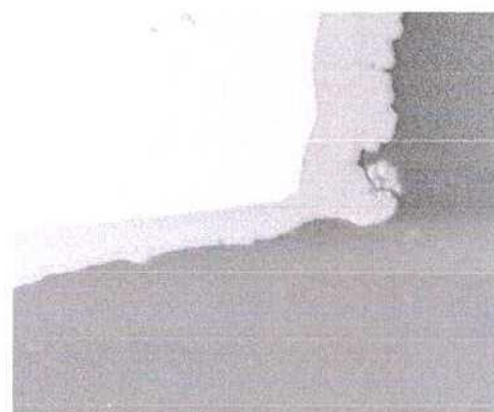
*Fig. B.15. Detalle de encapsulado. Despegue entre la interfase Al-SS. SEM. 2400X*

El ensayo ultrasónico por inmersión mediante un barrido C permitió detectar despegues de origen artificial, pero no pequeños despegues observados metalográficamente.

La micrografía de la Figura B.16 muestra una imagen SEM de una sección transversal del encapsulado de U-Mo/Al. Se observa una interfase sana y sin daños en el U(Mo) ocasionados por la herramienta durante el proceso de soldadura. El encapsulado de U-Mo/Al recocido 2 h a 530 °C mostró una zona de interacción entre el foie de U(Mo) y el Al 6061 siendo esto una indicación positiva respecto del buen contacto entre los materiales obtenido por esta técnica. Figura B.17.



*Fig. B.16. Sección transversal del encapsulado de U-Mo Al. SEM. 750X*



*Fig. B.17. Sección transversal del encapsulado de U-Mo Al. 2 h - 530 °C. SEM. 800X*

### *B.3.- Comentarios y Conclusiones*

La técnica de soldadura por fricción-agitación (FSW) no convencional permite la soldadura lineal y de áreas de aleaciones de aluminio entre sí y de éste con otras aleaciones, entre ellas SS y U(Mo). Con un control adecuado de sus variables es posible encapsular laminas de SS o U(Mo) en una matriz de Al. Por tal motivo el proceso se considera potencialmente apto para la fabricación de pares de difusión y elementos combustibles monolíticos.

De todas las variables estudiadas, la distancia pin-interfase resulta ser la que más influye sobre la resistencia mecánica de la junta y la de más difícil control, esto último se debe a que la misma depende de muchos factores: precisión del equipo, dilatación térmica del sistema, tolerancias dimensionales de las chapas, y precisión del mecanizado previo a la soldadura de la segunda cara. Todo lo anterior se magnifica cuando no se cuenta con un equipo adecuadamente instrumentado.

El control de calidad post-soldadura por ultrasonido para verificar la ausencia de despegues y contactos del pin con la interfase, en encapsulados, no posee la sensibilidad necesaria para detectar ese tipo de defectos.

---

B1.- S. Barg, "Desarrollo del proceso FSW para la fabricación de elementos combustibles monolíticos" Informe de actividad de la estadía de intercambio UFSC (Brasil)-UNSAM-CNEA (Argentina), Septiembre de 2004.

B2.- P. Cabot, A. Moglioni, M. Mirandou y S. Balart, XXXI Reunión anual de la AATN, 2004, Buenos Aires, Argentina. <http://www.aatn.org.ar/>



*Apéndice C*

*Procedimiento de irradiación*

### **Resumen**

Se presenta el plan de irradiación de pares de difusión tipo placa de U(Mo) con el objeto de determinar el comportamiento bajo irradiación de las zonas de interdifusión entre el combustible y las vainas de diferentes aleaciones de aluminio.

Los pares de difusión se preparan con la técnica de soldadura por fricción, logrando la conformación de placas de  $\cong 3$  mm de espesor que contienen en su interior la aleación de U- 7% en peso de Mo, aleación candidata para la conformación de los nuevos combustibles de bajo enriquecimiento para reactores de investigación y producción de radioisótopos.

### **DESCRIPCIÓN**

#### **Descripción del experimento o irradiación especial:**

Se trata de la irradiación de placas que contienen aleación de U(Mo) encapsulada en aluminio 6061 por la técnica de soldadura por fricción [Ver Anexo 1]. La aleación de U(Mo) tiene las siguientes características:[Ver Fig B.2., Anexo1]:

Largo: ~ 10mm

Ancho: ~ 5 mm

Espesor: ~ 0,3-0,5 mm

Masa total: ~ 0,3 – 0,46 g

Masa máxima de  $^{235}\text{U}$ :  $\sim 6 \times 10^{-4}$  g = ~ 0,85 mg

Composición: Uranio depletado (0,2%  $^{235}\text{U}$ ) - 7% peso Mo.

La placa de aluminio 6061 que contiene la aleación tiene las dimensiones siguientes:

Ancho : 35 mm

Largo : 130 mm

Espesor: 3mm

Posee rebajes a los costados hasta 1,4 mm de espesor para encajar en las colizas de las cajas de irradiación de blancos para la producción de Mo99.

***Objetivo del experimento:***

Estudiar la interdifusión entre el U(Mo) y el aluminio 6061 de los pares de difusión tipo placa sometidos a irradiación. La zona de interacción, como consecuencia de la interdifusión, está formada por nuevas fases que modifican las condiciones de transferencia térmica de un núcleo combustible y se estudia la posibilidad de minimizarla o modificarla con agregados de aleantes contenidos en el aluminio de la vaina (distintas aleaciones de aluminio).

***Cálculo de la potencia disipada:***

Ver informe adjunto sobre cálculo de potencia y elevación de temperatura en la superficie de la muestra, [Ver Anexo 2].

***Necesidades de refrigeración:***

La del agua del reactor es suficiente.

***Interacciones con el refrigerante:***

No es aplicable.

***Postulado de incidentes posibles:***

El tiempo de permanencia se estima en semanas, con retiros periódicos, por lo que no se prevé ninguna falla. Las placas por soldadura por fricción poseen un perfecto contacto y sellado de modo que el combustible no está en contacto con el agua del reactor.

***Reactividad:***

La cantidad de material fisil contenido en la muestra es muy inferior al de los blancos para producción de Mo<sup>99</sup>, por lo que no se produce una variación de reactividad detectable.

***Métodos de extracción:***

Similar a las placas blancos. Lo hará el personal del reactor con los métodos acostumbrados.

Tasa de dosis: Para una irradiación de 1 semana la tasa de dosis un día después de extraída la placa será de 2,7 Ci [80 r/h], [Ver Anexo 3].

***Blindaje:***

Contenedor de plomo para traslado a celda. Una vez cortada transversalmente se harán observaciones ópticas. Se mantendrán en el contenedor a la espera de su decaimiento para poder realizar observaciones por SEM.

***Gestión de salvaguardia:***

Transferencia de uranio metálico depletado en aleación con Mo.

***Costo-beneficio:***

Permite mejorar la performance de los nuevos elementos combustibles de alta densidad, lo que lleva a la CNEA a ser candidata a proveedora internacional, como al futuro reemplazo de los EC para reactores de investigación y producción nacionales.

**Descripción del proceso de soldadura por fricción agitación (Friction Stir Welding) utilizado en la fabricación de los dispositivos a irradiar.**

En su forma no convencional, esta técnica permite la soldadura de láminas superpuestas sin contacto de la herramienta con la interfase. Esto se logra mediante la utilización de una herramienta cilíndrica de un perfil especial la cual se inserta sólo en la lámina superior con su extremo ligeramente por encima de la lámina inferior. La alta velocidad de rotación y la presión ejercida por la herramienta sobre la primera lámina produce la plastificación localizada del material y la soldadura de las láminas entre sí. (Figura C.1). Esta característica de unir sin producir alteraciones a nivel de interfase, convierten al FSW en un método potencialmente adecuado para fabricar elementos combustibles monolíticos, los cuales no admiten mezcla entre U(Mo) y la vaina de Al.

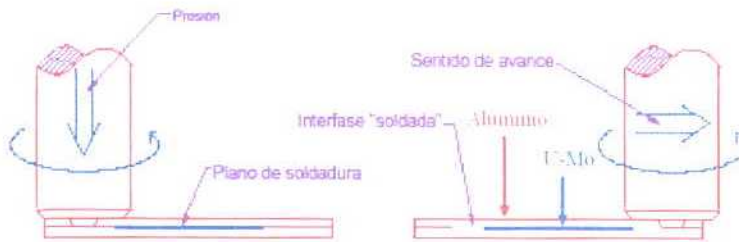


Fig. C.1. Esquema del proceso de FSW no convencional

El dispositivo a irradiar está conformado por dos láminas de aluminio (o aleaciones de aluminio) con otra de U(Mo) en su interior. Para fabricarlo, se mecaniza sobre una de las chapas de Al una cavidad donde se aloja la lámina de U(Mo) colocando luego sobre ellos la otra lámina de Al. (Figura C.2).

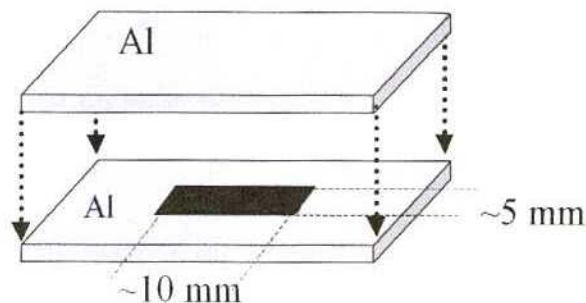


Fig. C.2. Esquema de la preparación, para la soldadura, del dispositivo a irradiar.

El conjunto de la figura anterior es ensamblado y soldado en una de las caras mediante pasadas sucesivas con un solapado de 1 mm entre ellas. Luego, todo el conjunto se invierte, se mecaniza y se repite la operación para conformar el encapsulado. (Figura C.3)



*Fig. C.3. Proceso de fabricación de los dispositivos*

Soldaduras experimentales, utilizando acero inoxidable en lugar de U(Mo), se ensayaron mecánicamente por tracción, plegado, despegue y ensayos de presión-hermeticidad. En estos ensayos las muestras soportaron hasta  $130 \text{ Kg/cm}^2$  de presión sin evidenciar pérdidas. Esto resulta equivalente a una carga por unidad de longitudinal de  $30 \text{ Kg/mm}$ . Este valor de carga es inferior a los  $38 \text{ Kg/mm}$  obtenido en tracción, lo cual es entendible si se considera que en este último caso la soldadura es sometida a un esfuerzo combinado de tracción y despegue.

También se realizaron controles metalográficos en los encapsulados una vez finalizado el proceso de soldadura, tanto con acero inoxidable como con U(Mo) (Figura C.4). Éstos últimos fueron además sometidos a tratamientos térmicos para evaluar el comportamiento de la soldadura con la temperatura. Se seccionaron en dirección transversal a la de soldadura y las probetas resultantes fueron examinadas metalográficamente pudiendo corroborar la buena adherencia y resistencia de la soldadura a esta sollicitación. (Figura C.5).

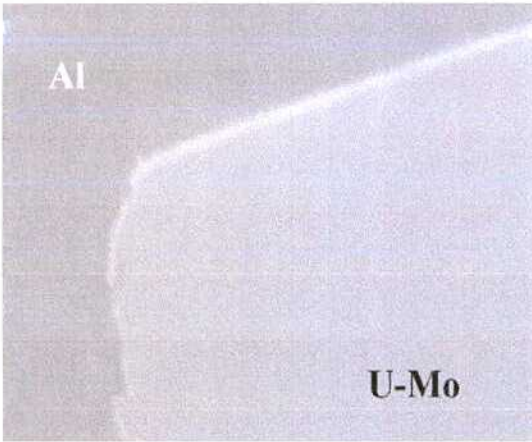


Fig. C.4. Encapsulado de U-Mo en Al 6061.  
SEM 750X

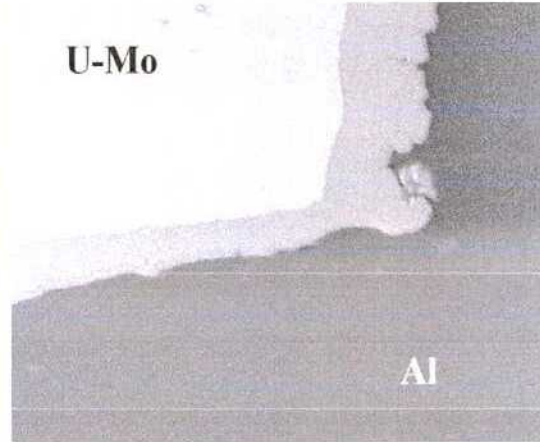


Fig. C.5. Tratamiento térmico del encapsulado de 2 hs a 530°C. SEM 880X.

## ANEXO 2

### *Temperatura en una muestra de U depletado. Cálculo térmico preliminar*

La predicción de la distribución de temperatura en una muestra de U(Mo) sometida a irradiación requiere un cálculo tridimensional que se encuentra actualmente en desarrollo. Sin embargo, dada la forma de las muestras, es posible efectuar un cálculo analítico preliminar, introduciendo algunas hipótesis simplificadoras.

En primer lugar, se supone que dichas muestras tienen forma de paralelepípedo rectángulo de 9mm de largo, 5mm de ancho y un espesor máximo de 0.5mm, en buen contacto térmico con un bloque de Al de 130mm de largo, 35mm de ancho y 3mm de espesor. La generación de calor por fisión se supone uniforme en todo el volumen del compuesto de uranio. Este calor es evacuado mayoritariamente a través de las caras de mayor área, esto es aquellas cuyas aristas miden 9 y 5 mm. Por simplicidad en el cálculo se supondrá que todo el calor fluye a través de dichas caras. Se supone además que las condiciones de irradiación, y por ende la generación de calor, son estacionarias.

Para calcular la densidad de potencia térmica,  $Q$  ( $W/cm^3$ ), que se genera durante su irradiación se tuvo en cuenta que la muestra está constituida por una aleación de uranio depletado (0.2% en peso de  $^{235}U$ ) con 7% en peso de molibdeno. La aleación tiene una densidad  $\rho=17.4$   $g/cm^3$  [B1]. Se supone que el flujo de neutrones térmicos en el sitio de irradiación que ocupará el dispositivo en el reactor RA3 es

$\Phi = 1 \times 10^{14}$  neutrones/(cm<sup>2</sup> s). Se obtiene así el número de fisiones por unidad de tiempo y de volumen

$$\dot{F} = \rho p \frac{A}{M} q \Phi \sigma = 4.72 \times 10^{12} \frac{\text{fisiones}}{\text{cm}^3 \text{ s}}, \text{ donde}$$

$p=0.93$  es la fracción en peso de uranio en la aleación,

$q = 2 \times 10^{-3}$  es el enriquecimiento en el isótopo <sup>235</sup>U,

$A = 6.02 \times 10^{23}$  átomos/mol es el número de Avogadro,

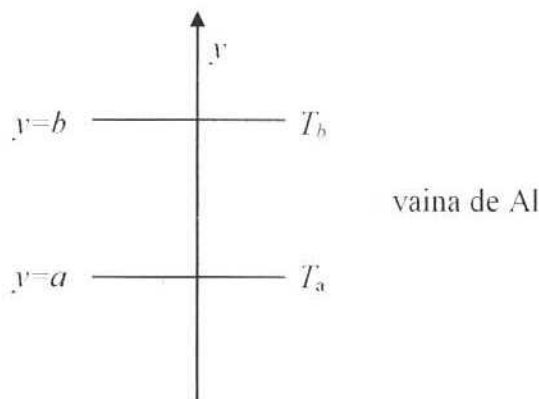
$M = 238.03$  g/mol [B2] es el peso molecular promedio del uranio,

$\sigma = 577$  barn [B3] es la sección eficaz de captura de isótopo fisil para neutrones térmicos.

En cada evento de fisión se produce en promedio una energía de 202 MeV, la mayor parte de la cual se manifiesta como energía cinética de los productos de fisión y como emisiones  $\beta$  y  $\gamma$ . A excepción de los aproximadamente 10 MeV que transportan los neutrinos, el resto de la energía aparece finalmente como calor en los elementos combustibles [B4]. Así, por cada fisión se genera una energía calórica de  $E_f \cong 192$  MeV. La densidad de potencia en la muestra es entonces:

$$Q = \dot{F} \cdot E_f = 145.3 \frac{\text{W}}{\text{cm}^3}$$

Para obtener una primera estimación de la temperatura en la muestra, se efectuó un cálculo analítico simple, considerando una placa plana infinita según las direcciones  $x$  y  $z$ , de espesor constante según la dirección  $y$ . Dada la simetría del problema, se resolvió el problema unidimensional de difusión del calor en una mitad del sistema, tomando  $y=0$  en el plano central de la muestra. Las condiciones de contorno son: gradiente de temperatura nulo en  $y=0$  y temperatura constante,  $T_b$ , en la superficie externa de la vaina, cuyo valor se eligió en 40°C.  $a=0.025$ cm es el semiespesor de la muestra y  $b=0.15$ cm es el semiespesor del dispositivo (el espesor de la placa de aluminio es 0.125cm)



$$y=0 \text{ ————— } T_0 ; \partial T / \partial y = 0 \text{ muestra de U(Mo)}$$

Las conductividades térmicas se supusieron constantes y se evaluaron estimando previamente la temperatura de cada medio. Para la aleación U(Mo) se tomó la conductividad térmica del uranio metálico  $\kappa^U=0.35 \text{ W}/(^{\circ}\text{C cm})$  [B5]; la del Al 6061 es  $\kappa^{Al}=1.65 \text{ W}/(^{\circ}\text{C cm})$  [B6].

En la muestra de U(Mo), la ecuación de difusión del calor toma la forma:

$$\frac{d^2T}{dy^2} = -\frac{Q}{\kappa^U}$$

La solución que cumple la condición de contorno  $\left. \frac{dT}{dy} \right|_{y=0} = 0$  es:

$$T(y) = -\frac{Q}{2\kappa^U}(y^2 - a^2) + T_a \tag{1}$$

El calor producido en la muestra de espesor  $2a$  y área  $A$  es  $Q \cdot 2a \cdot A$ . Este calor fluye a través de cada una de sus dos caras de área  $A$ . El flujo, cuyo valor es:

$$\frac{Q \cdot 2a \cdot A}{2A} = Qa, \text{ atraviesa la lámina de Al.}$$

Por lo tanto:

$$Qa = -\kappa^{Al} \frac{dT}{dy},$$

de donde

$$T(y) = -\frac{Qa}{\kappa^{Al}}(y - a) + T_a.$$

Aplicando la condición de contorno  $T(b) = T_b$ , resulta

$$T_a = \frac{Qa}{\kappa^{Al}}(b - a) + T_b$$

Reemplazando en (1) y evaluando en  $y=0$ , determinamos la temperatura  $T_0$  en el centro de la muestra.

$$T_0 = \frac{Qa^2}{2\kappa^U} + \frac{Qa}{\kappa^{Al}}(b - a) + T_b.$$

Con los valores dados más arriba, se obtiene:

$$T_a = 40.27^{\circ}\text{C}$$

$$T_0 = 40.40^{\circ}\text{C}$$

El agua refrigerante debe ser capaz de evacuar  $3.6\text{W}/\text{cm}^2$ . Se observa que el aumento de temperatura en el centro de la muestra es muy pequeño. Esto es debido al muy bajo enriquecimiento en el isótopo fisil. Si bien ésta es una estimación grosera pues

involucra varias suposiciones simplificadoras, se espera que un cálculo más detallado no arrojará diferencias muy significativas.

### *Referencias*

C1.- E.Pasqualini, L.Lemos y A.Denis, “Cambio de volumen en compactos y núcleos”, Informe Interno UACN, Mayo, 2004.

C2.- Programa ATOMS MS DOS (1988).

C3.- S. Glasstone y A. Sesonske, *Nuclear Reactor Engineering*, (1963) §2.160.

C4.- H.Bailly, D.Ménessier, *The Nuclear Fuel of Pressurized Water Reactors and Fast Reactors*, CEA, (1999) pp.83.

C5.- B.Frost, *Nuclear Fuel Elements*, (1981).

C6.- ASM Handbook V2: *Properties and Selection of Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*.

## **ANEXO 3**

### ***Cálculo de la tasa de dosis de pares de difusión tipo placa de uranio – molibdeno envainado en aluminio, ubicados en la posición de los blancos para la producción de Mo 99, en el reactor RA3.***

Nº de fisiones:

$$n^{\circ} \text{ de átomos de } ^{235}\text{U} \times \sigma_f \times \Phi \times t \quad [\text{Ec 1}]$$

Nº de átomos de  $^{235}\text{U}$  en la muestra:

$$\text{Densidad U(Mo) (con 7\%Mo) = } 18,3 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Volumen máximo de la muestra: } 25 \text{ mm}^3$$

$$\text{Masa de U(Mo): } 0,46 \text{ g}$$

El 93% del peso es uranio, o sea: 0,425 g. El 0,2 % en peso corresponde al isótopo fisil  $^{235}\text{U}$ :

Masa de  $^{235}\text{U} = 0,851 \text{ mg}$

Nº de átomos de  $^{235}\text{U}$ :

$235 \text{ g } ^{235}\text{U}$  contienen  $6,02 \times 10^{23}$  átomos [nº Avogadro]

Entonces  $0,851 \text{ mg}$  contienen  **$2,18 \times 10^{18}$  átomos**.

En cinco días de irradiación, el número de fisiones será [Ec 1]:

$$2,18 \times 10^{18} \text{ átomos} \times 588 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \times 1 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \text{ s} \times (5 \times 24 \times 3600) \text{ s} =$$
$$\mathbf{5,5 \times 10^{16} \text{ fisiones}}$$

La emisión  $\gamma$  al cabo de un tiempo  $t$  después de la irradiación es:

$$1,9 \times 10^{-6} \times t^{-1/2} \text{ fotones /s /fisión}$$

Entonces, después de 1 día:

$$1,9 \times 10^{-6} \text{ fotones /s} \times 5,5 \times 10^{16} \text{ fisiones} = 10^{11} \text{ fotones o desintegraciones / s}$$

O sea, después de un día de interrumpida la irradiación la actividad será de **2,7 Ci**, lo que equivale a una tasa de dosis de **80 rad/h a 10 cm [0,8 Gy/h]**. Esto se obtiene de tablas, considerando la energía fotónica:

$$D_r (\text{r/h}) = \text{Actividad}[\text{mCi}] \times 3 / 100 \text{ cm} = 2700 \times 3 / (10)^2 = 80 \text{ r/h}$$

Al cabo de 7 días de interrumpida la irradiación, la actividad será de 1,5 Ci, y después de 30 días de 240 mCi [44 y 0,7 rad/h respectivamente o 0,44 Gy/h y 7 mGy/h].



*Apéndice D*

*Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron*

### *D.1. Descripción general del laboratorio y la línea de trabajo utilizada*

La luz sincrotron es radiación electromagnética intensa producida por electrones de alta energía dentro de un acelerador de partículas (anillo). La energía de la radiación electromagnética generada en el anillo cubre un amplio rango del espectro electromagnético como ser los rayos X, la luz ultra violeta e infrarroja y la luz visible. En este laboratorio, la radiación electromagnética puede ser utilizada para realizar fluorescencia o absorción de rayos X, cristalografía y espectroscopia de biomoléculas, espectroscopía de luz ultravioleta, difracción de rayos X y dispersión de rayos X.

El laboratorio está formado por dos anillos, uno interior de pre-aceleración y otro exterior de aceleración de los electrones, y once estaciones experimentales tangenciales al anillo exterior, Figura D.1.



*Fig.D.1. Imagen general de la fuente de luz sincrotron.*

Las experiencias de difracción de rayos-X de alta intensidad fueron realizadas en la línea XRD-1 de este laboratorio, bajo el proyecto D12A-XRD1-# 5747/06, la cual opera con fotones con energías continuas en el rango 3-15 keV y una longitud de onda de 1-3 Å. Esta línea es utilizada principalmente para el estudio de estructuras mono y policristalinas a través de la técnica de difracción de rayos X de alta resolución.

Al igual que el resto de las líneas, la misma consta de dos estaciones de trabajo: la primera, y principal, es la que posee el difractómetro y la segunda es una estación de análisis de resultados in situ y una mesa de trabajo tipo taller.

El difractómetro es un Huber de tres círculos:  $\theta$ ,  $2\theta$  y  $\varphi$  donde  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y la normal de la muestra,  $2\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el detector y  $\varphi$  es el ángulo entre la muestra y la normal a la cabeza goniométrica.

La óptica de esta línea está compuesta por un *espejo* de vidrio de ultra baja expansión recubierto con Rh cuyo objetivo es filtrar los fotones de alta energía y focalizar o colimar el haz. Está posicionado a 5.5 m de la fuente de luz sincrotron y el ángulo de incidencia entre el haz y el espejo es de 4 mrad lo cual determina la energía de corte en 15 keV. El *monocromador* de esta línea es del tipo cristal doble para lo que se utilizan dos laminas de Si monocristalino cortadas en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . El segundo cristal, denominado cristal sagital por su forma triangular, puede ser curvado de forma de focalizar horizontalmente el haz. Posee además tres conjuntos de *rendijas* horizontales y verticales independientes. El primer conjunto recibe el nombre de “*rendijas blancas*” ya que se encuentran antes del espejo y limitan el pasaje de luz blanca. El segundo conjunto se denomina “*rendijas monocromáticas*” ya que están localizadas después del monocromador y se utilizan para determinar el tamaño del haz sobre la muestra. Estos dos primeros grupos de rendijas son inaccesibles al usuario y son operadas por el responsable de línea como parte de la alineación del equipo. El tercer conjunto se denominan “*rendijas manuales*” y son las más próximas a la muestra. Sirven para definir con mayor precisión el tamaño del haz sobre la muestra y frenar los haces dispersados por el aire. Estas rendijas son manejadas por el usuario al igual que la rendija del detector, posterior a la muestra, cuya función consiste en obtener una mayor resolución angular de cada pico.

Por último, es importante mencionar que todo el sistema de sujeción de la muestra se encuentra sobre una platina con seis motores a pasos micrométricos que permiten mover espacialmente la muestra en las tres direcciones x,y,z y rotarla respecto de estos tres ejes.

#### *D.2. Proyecto D12A-XRDI= 5747 06*

En esta sección se presenta el proyecto tal cual fue enviado para su evaluación en el segundo semestre del año 2006.

**1. Research subject title:** Characterization of the reaction layer in interdiffusion couples of U-Mo/Al or Al alloys

**2. Speciality:** Ciencia dos Materiais

**3. Research classification:** Aplicada

#### ***4. General Description of the Research Subject:***

The research reactor community is dedicating great efforts to convert the cores of Research and Isotopes Production Reactors from highly enriched U (HEU) to low enriched U (LEU) under the non-proliferation policy of the Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) program. Fuel Elements (FE) currently working with  $U_3Si_2$  are expected to be replaced by other ones containing a more dense fuel based in U-Mo alloys that will accommodate U densities in the fuel meat of  $\sim 9 \text{ gUcm}^{-3}$ . No modification of the initial design, that is Al- based dispersion fuels, is intended at first stage.

U- (7wt% to 10wt%)Mo alloys, in metastable gamma phase, have shown good irradiation behavior, however excessive swelling and an important porosity in the meat was encountered in qualification experiments and in post irradiation experiments [D1, D2]. The degradation of the performance of the FE is related to the reaction -due to interdiffusion -that occurs between the U-Mo particles and Al matrix. The understanding and control of the U-Mo/ Al interaction is an important feature in the conversion program.

In our laboratory (CNEA-UEN-Departamento Materiales) an experimental project was implemented to study the reaction between U-Mo and Al or Al alloys which includes out and in reactor experiments. It is part of the program Combustibles de Muy Alta Densidad (CMAD), CNEA and of the Project PICT 12-11186 Agencia de Promoción científica y tecnológica (Argentina).

We have performed experiments of interdiffusion between U-7w% Mo and Al at 550°C-580°C, and shown [D3] by metallography and microanalysis, that the reaction zone is formed by three layers, some of them may contain more than one phase. This is in agreement with other laboratories [D4, D5]. In [D3] we report XRD studies (in a laboratory equipment), the first done on this kind of diffusion couples, which allowed to identify the crystal structure of the phases  $UAl_3$ ,  $UAl_4$  and the ternary compounds  $Al_{20}UMo_2$  or  $Al_{43}U_6Mo_4$  as component of the interaction zone. This results were recently corroborated by other authors [D6], using  $\mu$ -focused X ray beam at ESRF Grenoble, France. This technique allowed them to go further in the location of the phases within the interaction zone.

We have also carried out experiments between U-7w %Mo and Al-Si alloys at 550°C and 340°C [D7, D8]. Si is used to produce changes in the reaction layer with U-Mo that may improve the irradiation behavior as suggested in [D9]. Results at 550°C

obtained by microanalysis and XRD shown the absence of the  $UAl_4$  crystal structure and the presence of  $Al_{20}UMo_2$  and  $U(Al,Si)_3$  with a decreased lattice parameter, respect  $UAl_3$ , due to the presence of Si. Probably another phase is also present suggested by a set of small peaks.

At 340°C even with thermal treatments of months the interaction zone formed is 5 to 10 microns thick. SEM observations indicated that it should be monophasic. Such a narrow layer results in a small fraction of the phase in the bulk so no information can be obtained using the laboratory diffractometer of CNEA.

To proceed ahead in this project it is very important to identify the phases that form the interaction zone at low temperature and the minority one at high temperature. At this temperature it is also important to know the location of the different phases that form the interdiffusion zone. For accomplish this, XRD diagrams with intense peaks are needed. The intense X-ray beam from the synchrotron is crucial to this experiment. We are then submitting the present proposal to do XRD studies in the LNLS XRD1 line.

### ***5. Bibliography***

- D1.- M. Meyer, G. L. Hofman, S. Hayes, C. Clark, T. Wiencek, J. Snelgrove, R. Strain, K. H. Kim, J. Nucl. Mater, 304 (2002) pp. 221-236.
- D2.- A. Leenaers, S. Van den Berghe, E. Koonen, C. Jarousse, F. Huet, M. Trotabas , M. Boyard, S. Guillot, L Sannen, M. Verwerft. J.Nucl, Mater. 335 (2004) pp 39-47. doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.07.004.
- D3.- M. Mirandou, S. Balart, M. Ortiz, M. Granovsky, J. Nucl. Mater. 323 (2003) pp 29-35. doi: 10.1016/j.jnucmat.2003.07.006.
- D4.- H.J. Ryu, Y.S. Han, J.M. Park, S.D. Park, C.K. Kim. J. Nucl. Mater., 321 (2003) pp 210-220. doi: 10.1016/S0022-3115(03)00251-4.
- D5.- F. Mazaudier, C. Proye, F. Hodaj, 10<sup>th</sup> International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), 30 April-3 May, 2006, Sofia, Bulgaria. <http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2006>
- D6.- H. Palancher, P. Martin, C. Proye, N. Wieschalla, C. Valot, ME-1285/2006, ESFR, Grenoble, France.
- D7.- M. Mirandou, M. Granovsky, M. Ortiz, S. Balart, S. Aricó, L. Gribaudo, RERTR-2004 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, November 7-12, 2004, Vienna, Austria. <http://www.rertr.aonl.gov>

D8.- M. Mirandou, S. Aricó, L. Gribaudo, S. Balart, RERTR-2005 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, November 6-11, 2005, Boston, USA. <http://www.rertr.anl.gov>

D9.- J.M. Park, H.J. Ryu, G.G. Lee, H.S. Kim, Y.S. Lee, C.K. Kim, Y.S. Kim, G.L. Hofman, RERTR-2005 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, November 6-11, 2005, Boston, USA. <http://www.rertr.anl.gov>.

**6. Main funding agency:**

CNEA