

**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
Y COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

SOLUBILIDAD DE CIRCONIO EN $U(Al, Si)_3$

Luis María Pizarro

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

Solubilidad de Circonio en $U(Al,Si)_3$

por Ing. Luis María Pizarro

Director

Dra. Paula Alonso
Dr. Gerardo Rubiolo

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION CAC

Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina
2007

Capítulo 1

Resumen-Abstract

1.1. Resumen

En el marco del programa RERTR (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors) varias aleaciones de uranio están siendo analizadas. El objetivo del programa es desarrollar un combustible base uranio de alta densidad que permanezca estable en la fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc) durante la fabricación e irradiación. Uno de los diseños de placas de elementos combustibles actualmente en uso, utiliza el concepto de dispersión de un polvo del combustible U(Mo) en polvo de aluminio formando un compacto que luego se colamina con aluminio en un conjunto compacto, marco, tapa. Sin embargo, la dispersión de combustible U-Mo en Al presenta el problema del inchamiento, debido fundamentalmente a los gases de fisión generados en la zona de interacción Al-combustible. La cantidad y composición de productos de interacción es un factor determinante en el crecimiento e interconexión de las burbujas de fisión de mayor tamaño. Entre los posibles compuestos UAl_x , la presencia de UAl_4 favorecería la formación de esas burbujas, por lo que se busca inhibir su formación en favor de la estabilización del compuesto UAl_3 . Un camino que está siendo transitado para resolver el problema es el agregado de aleantes tanto en la matriz de Al como en el combustible. Resultados de la literatura muestran la efectividad de los aleantes Si o Zr en cantidades suficientes como inhibidores de la formación del compuesto UAl_4 .

Nos propusimos en este trabajo un estudio de la cooperación de ambos aleantes para lograr el efecto deseado. Se fundió en horno de arco una aleación de referencia de contenido en peso U49 %-Al50,9 %-Si 0,1 % en la cual se comprobó la presencia del compuesto UAl_4 . Seguidamente se fundieron aleaciones con contenido creciente de Zr manteniendo fijos los contenidos de los otros tres elementos. Se realizaron tratamientos térmicos de estabilización de fases a 600°C. Muestras de todas las aleaciones fueron estudiadas por metalografía óptica y electrónica. La identificación y caracterización cristalográfica de las fases están basadas en análisis de espectros obtenidos por difracción de rayos X (DRX) y en medidas de composición en microsonda electrónica (WDS: Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy). Los resultados de los tratamientos térmicos

a 600°C indican que:

- El Zr fue hallado en solución en la fase primaria $(\text{U,Zr})(\text{Al,Si})_3$ hasta un contenido de 7 % at.
- La fase primaria $(\text{U,Zr})(\text{Al,Si})_3$ con contenido de Zr superior al 5 % at. no transformó parcialmente a UAl_4 .
- El agregado de 0.18 % at de Si reduce en 1 % at el contenido de Zr necesario para evitar la transformación de $(\text{U,Zr})(\text{Al,Si})_3$ en UAl_4 .

Como camino alternativo al estudio de los equilibrios de fases, se recurrió al cálculo dentro de la termodinámica de primeros principios bajo la hipótesis de que la aparición de los distintos compuestos en la interfase están relacionados con la estabilidad relativa de las fases. Se tuvo en cuenta la evidencia experimental obtenida en el análisis de pares de difusión U-7 % Mo y Al-5.2 % o 7.1 % Si tratados térmicamente entre 340 y 580 °C fuera del reactor. En ellos se observó la formación de solución sólida $(\text{U,Mo})(\text{Al,Si})_3$ en la particular relación 1/3 para el cociente de los contenidos de Si y Al. No se encontró $(\text{U,Mo})\text{Al}_4$. Como primera aproximación, se decidió entonces obtener la descripción de la energía libre de Gibbs de la solución sólida $\text{U}(\text{Al,Si})_3$ dentro del pseudobinario UAl_3 - USi_3 . Siendo el interés experimental el de evaluar la acción conjunta de Si y Zr en la estabilización, se obtuvo además, la descripción termodinámica de la solución sólida $(\text{U,Zr})\text{Al}_3$ en el pseudobinario UAl_3 - ZrAl_3 .

1.2. Abstract

Several uranium alloys are being analyzed in the frame of the RERTR (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors). The aim of the program is to develop an uranium based high density fuel which remains stable in the body centered cubic phase during fabrication and irradiation. The actual design uses as fuel core a powder dispersion of U(Mo) in a matrix of aluminum powder. The core is rolled into aluminum-clad fuel plates. However, the compact presents the problem of swelling, due to the presence of fission gases from the interaction zone between Al and fuel. Composition and relative phase amount of interaction products is a determinant factor in the growing and contact of fission gas bubbles of greater size. Among UAl_x compounds, UAl_4 formation contributes to the instability of the compact. Thus, it is desired to inhibit its formation by stabilizing UAl_3 . In this way, ternary additions both to the U(Mo) powder and the Al matrix are being considered. Results from literature show that Si or Zr in enough amounts could suppress the transformation to UAl_4 . The purpose of this investigation was to analyze the possible cooperation of Si and Zr to stabilize UAl_3 . A reference alloy was fabricated in arc furnace under argon atmosphere with composition U49 %-Al50,9 %-Si0,1 % which showed UAl_4 presence. Three more alloys with increasing Zr contents were fabricated keeping constant the relationship among the other elements contents. Heat treatments for stabilizing the phases were performed at 600°C during 1000h. Samples from all alloys were analyzed by optical and electronic metallography. Identification and crystallographic characterization of phases is based in analysis of X-ray diffraction patterns and in composition data from microprobe measurements.

Under the hypothesis that the formation of compounds in the interphase is closely related to the relative stability of phases, we needed to determine the stability of the UAl_3 as a function of concentration of ternary and quaternary additives Zr and Si. A computational technique was used that implements first principles thermodynamic. The formation of $(U,Mo)(Al,Si)_3$ have been shown by means of diffusion couples of U-7 % wt Mo and Al-5,2wt % or Si-7,1 wt % in the temperature range 340 to 580°C with out-of-reactor experiments.

The Si/Al ratio within this phase was found to be 1/3 and no (U,Mo)Al₄ was found. Although the 1/3,5 and 1/3 ratios are close enough the last one does not lay at the intersection of the lines U-Al₅,2wt % or Al_{7.1} wt % Si and USi₃-UAl₃. This could be due to the fact that the Si/Al ratio is related to the phase stabilities on the pseudobinary USi₃-UAl₃. As a first approximation, we decided to obtain a mathematical description of Gibbs free energy for the solid solution U(Al,Si)₃ within the pseudobinary system UAl₃-USi₃. As the main purpose was to evaluate the role of Si and Zr acting together in the stabilization, it was also obtained the description of Gibbs free energy for the solid solution (U,Zr)Al₃ in the pseudobinary UAl₃ - ZrAl₃.

Capítulo 2

Presentación

2.1. Motivaciones

El principal material involucrado en este estudio es el uranio [1] en su uso como material base para combustibles nucleares en reactores de baja potencia y alto flujo [2, 3].

En este tipo de reactor nuclear el uranio se utiliza aleado con otros elementos que le dan mejores propiedades en condiciones de irradiación. A su vez a esta aleación se la reviste con una aleación de aluminio para protegerla del medio en que se encuentra. Este conjunto se denomina placa de elemento combustible. En particular este estudio se interesa por elementos combustibles dispersos [5–7] donde el material físil está disperso en forma de pequeñas partículas en una matriz de aluminio.

Dentro del reactor se producen reacciones entre el uranio de la aleación combustible y el aluminio circundante. Producto de estas interacciones son fases intermetálicas que provocan la disminución de la conductividad térmica, la variación localizada de la densidad, el desarrollo de porosidad y la modificación de las dimensiones de la placa de elemento combustible [8–11]. Como consecuencia de estos procesos, el elemento combustible se torna defectuoso y desde los puntos de vista de operación y de la seguridad nuclear no es conveniente que permanezca más tiempo en el núcleo, llevando a su retiro anticipado. Las consecuencias técnico-económicas del retiro anticipado de un elemento combustible es de tal importancia que merece un profundo estudio básico para poder evitar la aparición del problema.

La producción de compuestos intermetálicos se desarrolla en la zona circundante al material combustible y se la denomina zona de interacción y durante el quemado del combustible esa zona crece en espesor.

El Departamento de Energía de Estados Unidos de Norteamérica tomó la iniciativa, a través del programa internacional RERTR (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors) [12], de desarrollar una nueva generación de combustibles nucleares de bajo enriquecimiento para sustituir a combustibles de alto enriquecimiento, actualmente en uso en reactores de investigación de alto flujo.

Considerando el diseño ingenieril óptimo de un elemento combustible disperso de matriz aluminio, dis-

Capítulo 3

Antecedentes

minuir el enriquecimiento de uranio fisil implica aumentar la masa de uranio manteniendo el volumen de las partículas fijo, es decir, aumentar la densidad del combustible.

El combustible de mayor densidad de uranio debe tener una estructura cristalina adecuada para alojar los gases de fisión y para que su interacción con aluminio genere una zona de compuestos intermetálicos con relativa baja velocidad de crecimiento y capaz de contener la difusión de los gases de fisión.

Después de varios estudios sobre aleaciones de uranio con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), el programa RERTR propone en 1999 (Budapest, Hungría) [13] a la aleación U-7 % (en peso) Mo como candidato de combustible de alta densidad. Entre los años 2000 y 2003 [14] se obtienen excelentes resultados en la irradiación de miniplacas con combustible disperso y también con monolítico¹. Sin embargo, en el año 2004 se conocen los resultados de ensayos luego de ser irradiados de elementos combustibles pilotos quemados hasta 50 % de U-235 que dan cuenta de una importante porosidad en la zona de interacción U(Mo)/Al [15]. La coalescencia de esa porosidad conduce al hinchado del elemento combustible cambiando sus características constructivas originales.

Los productos de interacción formados en el combustible disperso U(Mo)/Al tienen una composición variable que depende de las condiciones de irradiación y corresponden al compuesto $(U,Mo)Al_x$ con un rango estequiométrico de $x = 4$ a $x = 7$. En estas composiciones el equilibrio de fases debería pertenecer al sistema Al-Mo ya que en el sistema U-Al no existen fases que contengan más Al que el UAl_4 . Sin embargo, la microestructura de la zona de interacción esta desprovista de cualquier fase multicomponente. Esto puede explicarse si el material es una fase amorfa de no equilibrio y de composición variable en Al. Esta fase amorfa puede contener una alta fracción de volumen libre y así llevar a la formación de la porosidad observada. Una solución para evitar la formación de esa fase amorfa es tratar de cambiar la composición de la zona de interacción.

Para cambiar la composición de la zona de interacción y conseguir una mejor estabilidad, los investigadores

¹El combustible es una lámina continua.

del Argon National Laboratory (ANL) [16] han sugerido la siguiente estrategia: agregar elementos aleantes a la matriz y/o al combustible.

Trabajos previos en combustibles dispersos contruidos con la aleación UAl_3 han estudiado la estabilidad de este compuesto conteniendo algún elemento de los grupos IV A o B [17]. Silicio y germanio, dentro del rango de 5 a 6 % en peso, fueron los más efectivos en estabilizar UAl_3 respecto de la formación de UAl_4 a través de su reacción con el aluminio de la matriz. Por el contrario, el circonio no fue efectivo hasta concentraciones de 6 % en peso, pero si lo fue con una concentración del 14 %.

La aproximación teórica sugerida en referencia [16] indica que el silicio debería ser incluido en la matriz de aluminio y el circonio debería incluirse en el combustible $U(Mo)$. La energía de formación calculada para el compuesto $(U, Zr)(Al, Si)_3$ parece ser menor que la correspondiente a UAl_3 y, por lo tanto, se espera la difusión de Si desde la matriz y de Zr desde el combustible ambos hacia la zona de interacción.

Este trabajo se propone estudiar algunas aleaciones U-Al-Si-Zr ricas en aluminio para caracterizar la estabilidad térmica de la fase primaria de solidificación $(U, Zr)(Al, Si)_3$ y evaluar la solubilidad de Zr en dicho compuesto.

Consta de dos partes, una experimental dedicada a la fundición, tratamiento térmico y análisis de la microestructura de las aleaciones seleccionadas, y otra teórica, dedicada al cálculo de la energía de formación de los compuestos $(U, Zr)(Al, Si)_3$ y UAl_4 , aplicando métodos de la termodinámica de primeros principios.

2.2. Elementos Combustibles Dispersos.

El elemento combustible disperso se caracteriza por tener el material fisil contenido dentro de pequeñas partículas dispersas homogéneamente en una matriz metálica no fisionable.

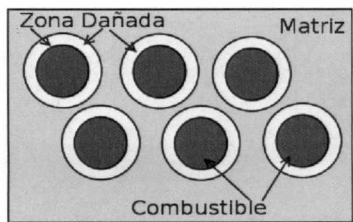


Figura 2.1: Esquema de las zonas de daño en el núcleo del combustible

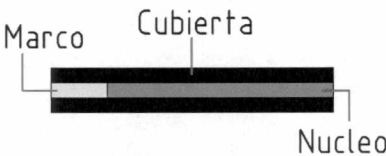


Figura 2.2: Corte de una placa de elemento combustible disperso

En las partículas de combustible se producen las fisiones del núcleo de ^{235}U , estas fisiones generan fragmentos de fisión que tienen una energía cinética que se entrega en forma de calor e impulso a la estructura cristalina del metal matriz y al propio metal combustible. Esto implica que los fragmentos se detienen a cierta distancia del lugar donde ocurrió la fisión, luego, la zona de daño está limitada al interior y a la vecindad de la partícula combustible.

Un disperso ideal es un arreglo de partículas de combustibles esféricas con un tamaño tal que permita que entre ellas se pueda ubicar una cantidad de matriz metálica, que no sea afectada por los fragmentos de fisión. De esta manera se tienen unas esferas de combustibles incluidas en un medio no fisil, de baja sección eficaz de captura de neutrones, alta conductividad térmica y resistente a la corrosión del medio refrigerante.

La fabricación de elementos combustibles dispersos comprende la obtención de las partículas de combus-

tible nuclear, la formación del compacto, y la construcción de la placa que va a contener el combustible.

Para fabricar las partículas combustibles se funde la aleación del combustible para obtener luego, por distintos procesos, partículas de tamaño adecuado. Las que poseen un tamaño aceptable pasan a las siguientes etapas de construcción y las que no, son procesadas químicamente para recuperar el material físil.

El siguiente paso es obtener el compacto que va a formar el núcleo del elemento combustible. Las partículas obtenidas se mezclan con el material de la matriz en polvo y se lo compacta. Una vez obtenido el compacto se prepara el ensamble para la laminación. El ensamble consiste de un marco, el compacto y las placas cubierta, Figura 2.2.

El ensamble se lamina en caliente, el acabado plano de la superficie y el espesor final de la placa se obtienen con tratamientos térmicos y laminado en frío. Detalles de la estructura del núcleo después de la laminación pueden observarse en las Figuras 2.3 y 2.4. La placa terminada se ensambla con otras similares formando el elemento combustible.

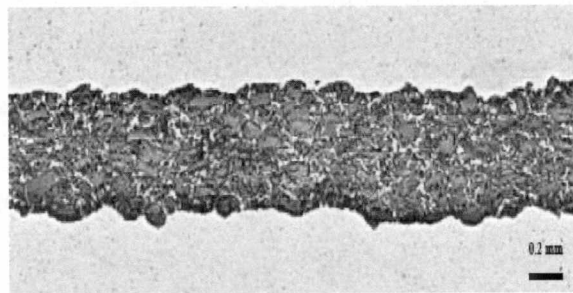


Figura 2.3: Corte metalográfico de una placa de elemento combustible disperso de alta densidad, [10].



Figura 2.4: Corte metalográfico del núcleo de una placa de elemento combustible disperso de alta densidad. Se aprecia una partícula de material combustible sin irradiar, [11].

2.3. Zona de Interacción (ZI) Material Combustible-Aluminio

Consideremos un combustible disperso con matriz y cubierta de aluminio.

La figura 2.5 muestra el cambio de la microestructura en la periferia de la partícula combustible luego de ser irradiado hasta un 33% de quemado. Se observa una zona rodeando la esfera combustible que contiene fases diferentes al combustible y a la matriz. Esa zona denota la interacción entre el Al y el U. Algunos bordes de zonas se ponen en contacto. En la figura 2.6 se observan burbujas de los gases de fisión formadas sobre subgranos del material en la esfera combustible.

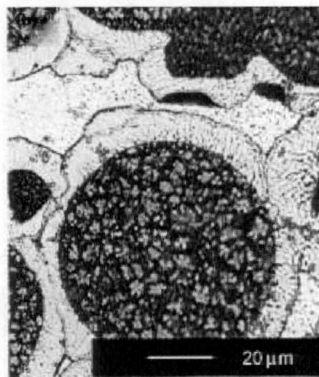


Figura 2.5: Corte metalográfico de un combustible disperso de alta densidad irradiado, [11].

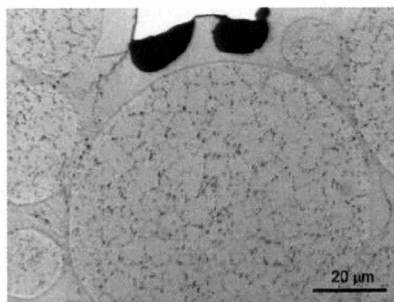


Figura 2.6: Corte metalográfico de un combustible disperso de alta densidad irradiado, [11].

Cuando el quemado del elemento combustible aumenta hasta un 60% casi la totalidad de la matriz de aluminio ha sido consumida por la interacción con el uranio y las burbujas de los gases de fisión pueden verse en el núcleo de la partícula pero también en la zona de interacción de su periferia, Figura 2.7.

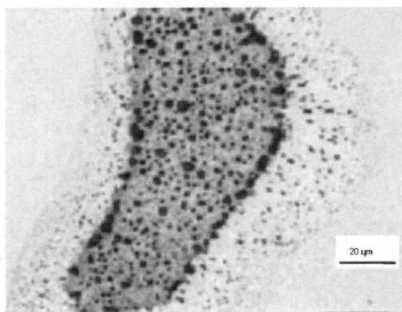


Figura 2.7: Corte metalográfico de un combustible disperso de alta densidad irradiado, [39].

La zona de interacción tiene menor conductividad térmica que la matriz de aluminio, pero además, las burbujas disminuyen aún más la conductividad térmica del compuesto y modifican el volumen del elemento combustible dificultando la circulación del refrigerante. La extracción del calor producido por la reacción de fisión se dificulta, la temperatura del combustible aumenta y el proceso tiene realimentación positiva.

Desde el punto de vista del funcionamiento del combustible, la aparición y desarrollo sin control de una zona de interacción matriz-disperso, tiene consecuencias indeseadas que llevan al mal comportamiento del combustible y eventualmente a su rotura, aumentando la probabilidad de exponer su inventario radioactivo al medio ambiente. En el mejor de los casos, el combustible no llega a alcanzar un grado de quemado adecuado

haciendo su aprovechamiento ineficiente.

2.4. Estudio de procesos controlados por difusión

La predicción de los compuestos intermetálicos que se formarán en la interfase entre el combustible disperso y el aluminio de la matriz constituye un desafío complejo. Factores a tener en cuenta son el número de componentes, las masas relativas de combustible y polvo de aluminio disperso, la composición de ambos constituyentes y su heterogeneidad u homogeneidad. Todo ello influye en las energías libres, los potenciales químicos y los coeficientes de difusión de los componentes en ambos materiales, resultando en las posibles fases a formarse, su composición, morfología y cantidades. Su análisis puede intentarse en laboratorio mediante una experiencia con un par de difusión. La transformación de fases que se da en la zona de contacto de ambos materiales está controlada por la difusión de los átomos componentes, la cual obedece al principio de minimización de la energía libre de Gibbs. Esto es, no ocurre difusión simplemente por diferencia de concentraciones sino que la fuerza impulsora es el gradiente de potencial químico [18]. La difusión cesa cuando los potenciales químicos de todos los átomos son iguales en todo el material y el sistema está en equilibrio.

Siguiendo a Philibert [19], y en el caso más sencillo de una interfaz en equilibrio entre dos materiales puros A y B, encontramos que el primer análisis de las fases que aparecerán puede hacerse según la cantidad de A y de B presentes. Si la disponibilidad de ambos es infinita, se observará una sucesión de regiones que reflejan los equilibrios del diagrama de fases. Si, en cambio, sólo existe una delgada capa de A o de B, las fases de equilibrio aparecerán sucesivamente en el tiempo hasta agotar la fuente de la capa delgada. El caso que nos ocupa es, de acuerdo a lo observado experimentalmente en placas de combustible disperso, del primer tipo. Se deduce entonces que las fases esperables en la interfaz son las determinadas en el diagrama de fases de equilibrio. Ahora bien, el combustible disperso contiene dos elementos U y Mo en una solución sólida, entonces la reacción química en la interfase entre el combustible disperso y el aluminio de la matriz involucra tres componentes puros y las fases esperables en la interfaz serán aquellas del diagrama de fase ternario

U-Mo-Al. La predicción de las fases que aparecerán en este sistema es más incierta que en el sistema binario debido a que el camino de difusión no puede predecirse sobre la base de principios generales. La Figura 2.8 muestra algunas de las posibles morfologías de fases en la zona de interdifusión en un par entre las fases X y C de un ternario hipotético. Aún cuando la regla de las fases lo permite, nunca se encuentra una zona de interdifusión con tres fases. Si el camino de difusión es paralelo a las líneas conodales en las regiones de dos fases entonces, las interfases son planas (figura 2.8 (a) y (b)). Las interfases son no planares (2.8 (c)) o existen precipitados de una segunda fase (2.8 (d)) cuando el camino de difusión corta líneas conodales en las regiones de dos fases. Es también interesante notar que, debido a la conservación de la masa, el camino de difusión debe cortar al menos una vez la línea recta que une los dos puntos del diagrama ternario representativos de las aleaciones iniciales del par de difusión; de allí viene la forma de S del camino de difusión comúnmente observado.

Además de las dificultades enumeradas, para predecir las fases presentes en la zona de interacción entre pares de difusión de aleaciones multi-componentes, debe agregarse el hecho de que el equilibrio no es siempre la condición experimental en la interfaz. El alejamiento de la condición de equilibrio puede llevar a alguna de las siguientes situaciones:

1. Ciertas fases de equilibrio pueden no aparecer, debido a que requieren de tiempos de incubación mayores.
2. La composición de algunas fases puede no ser la de equilibrio. Esto se da preferentemente en los compuestos intermetálicos, debido a las tensiones generadas en el cambio de volumen al formarse dichos compuestos. Un ejemplo documentado es el de la interfaz U/Al, [20].
3. Una fase amorfa puede formarse. Esto se da en los casos en que el compuesto AB tiene una alta entalpía de formación y en que, además, hay una gran diferencia en los coeficientes de difusión de A y B en la fase amorfa.

De lo expuesto se deduce que las fases de equilibrio de aleaciones cuya composición nominal esta sobre la línea recta que une los dos puntos del diagrama ternario representativos de las aleaciones iniciales del par de difusión una información importante para predecir los compuestos esperables en la zona de interacción. Luego, al momento de la comparación con las fases encontradas en una experiencia de par de difusión, será necesario recordar que las composiciones y cantidades relativas de fases en el par pueden diferir de las determinadas en el diagrama de equilibrio.

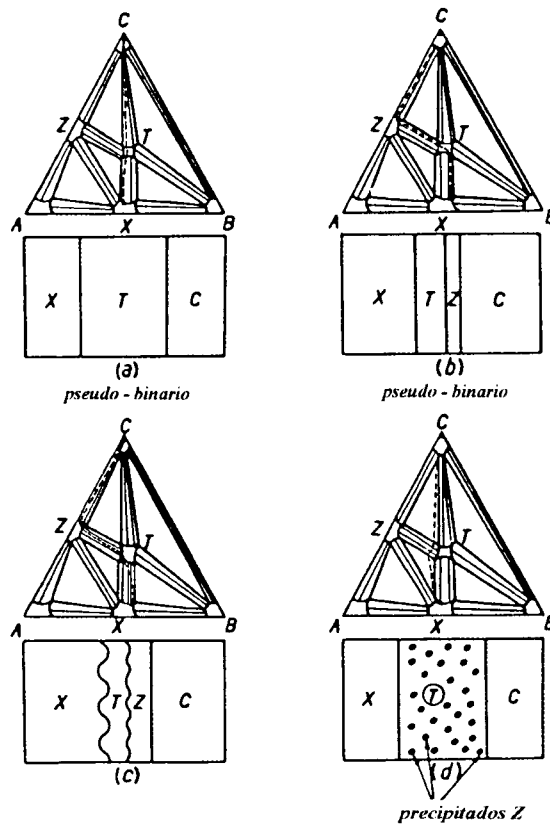


Figura 2.8: Ejemplos de posibles morfologías en un par de difusión X/C en un sistema ternario. Los caminos de difusión son trazados con líneas punteadas sobre la sección isotérmica del diagrama de fase ternario, [19]

3.1. Zona de interacción en combustibles dispersos $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$

Los combustibles dispersos $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$ forman productos de interacción durante la irradiación como resultado de la interdifusión entre la aleación $\gamma U(\text{Mo})$ y el Al de la matriz. Según el diagrama de equilibrio U-Al ilustrado en la Figura 3.1 [21, 22], el sistema U-Al tiene tres compuestos intermetálicos de aluminuros de uranio UAl_2 , UAl_3 , y UAl_4 . El UAl_2 tiene una estructura cúbica de Laves con un parámetro de red de $0,7766\text{nm}$. La estructura cristalográfica de UAl_3 es la estructura cúbica simple L1_2 con un parámetro de red de $0,426\text{nm}$. El UAl_4 es ortorrómbico de cuerpo centrado con parámetros de red $a = 0,4397\text{nm}$, $b = 0,6251\text{nm}$, y $c = 1,3714\text{nm}$. Para entender los productos de la reacción en el combustible disperso $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$ se requiere conocer la esquina rica en Al del diagrama de fases ternario U-Mo-Al. Sólo recientemente, se realizaron esfuerzos para obtener dicha información [24].

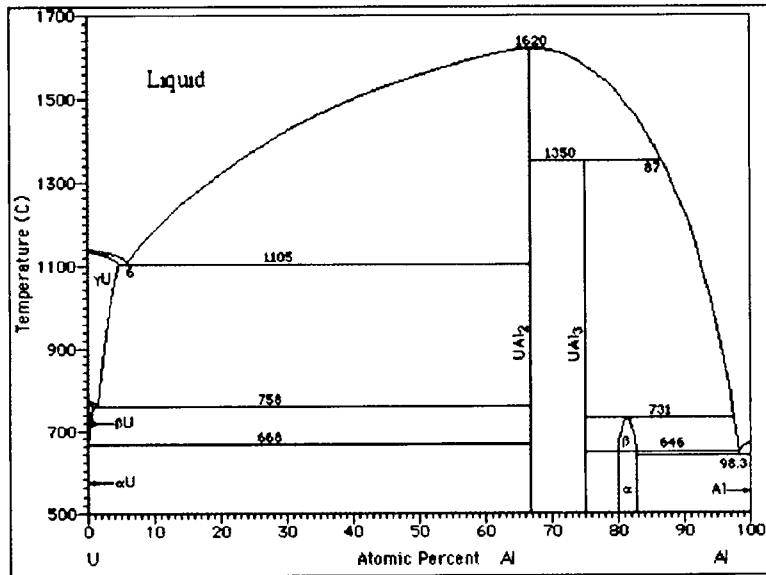


Figura 3.1: Diagrama de fases U-Al [22].

La formación de los productos de interacción se ha identificado como la clave para el desarrollo del combustible disperso $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$, particularmente debido al problema de aumento de porosidad observado

en los combustibles en condiciones de irradiación con quemado y potencia altos [11]. Varios experimentos fuera de reactor para obtener la información metalúrgica sobre los productos de la interacción $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$ se han llevado a cabo usando pares de difusión, fundición y calorimetría diferencial de barrido (DSC) [23, 26, 32]. Datos de experimentos en reactor también están disponibles [9–11]. Sin embargo, el comportamiento de la interdifusión entre $\gamma U(\text{Mo})$ y Al es todavía incierto debido a las diferencias entre los experimentos fuera de reactor y en reactor.

La evolución microestructural de la porosidad en el producto de interacción entre $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$ en el combustible disperso durante la irradiación tiende a ser un material amorfo [27], sugiriendo que la inestabilidad estructural del producto de interacción que causa la formación del poro es su carácter amorfo. Aunque se conoce que compuestos de uranio tal como U_6Fe , U_3Si , U_3Si_2 adquieren un carácter amorfo durante la irradiación [28, 29], no hay información de la inducción por radiación de fase amorfa en los productos de interacción en $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$.

En lo que sigue se analizan los resultados de los experimentos referidos arriba.

3.1.1. Experimentos fuera de reactor

El diagrama de equilibrio de fases de la Figura 3.2 muestra la composición de los productos de interacción medidos en ensayos de pares de difusión $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$. En pares de difusión de (U-10 % en peso Mo) contra Al a 550°C por 5 hr y 25 hr, Ryu et al. [23] observan tres capas de interdifusión. Las proporciones atómicas entre Al y (U + Mo) para cada una de las capas (desde el lado $\gamma U(\text{Mo})$ al lado Al) es 3,5, 4,4, y 7,6, respectivamente. Mirandou et al. [26] también llevan a cabo ensayos con pares de difusión de (U-7 % en peso Mo) contra Al a 580°C por 4 h y encuentran dos capas de interdifusión. Mazaudier et al. [24] también observan una fase rica en Al, $\text{U}_3\text{Mo}_4\text{Al}_{93}$, en el par de difusión (U-5 % en peso Mo)/Al a 600°C. Ellos notaron que el espesor de la capa de la fase rica en Al crece con el contenido de Mo en la aleación $\gamma U(\text{Mo})$ en el rango de 5 a 10 % en peso. Esto sugiere que el Mo promueve la formación de compuestos ricos en Al.

Keiser et al. citeRyu2006 usan pares de difusión (U-7 % en peso Mo)/Al templadas a 575 - 650°C. En la Tabla 3.1, se listan las fases en la capa de interacción observadas por Keiser et al. para cada temperatura. Se observaron las fases ricas en Al $U_9Mo_1Al_{90}$ y $U_4Mo_3Al_{93}$. Los compuestos con mayor Al (mayor que el contenido en UAl_4) se observaron a la temperatura más alta (625°C) en sus pruebas de difusión.

T (°C)	t (h)	Composición			
		$(U, Mo)Al_2$	$(U, Mo)Al_3$	$(U, Mo)Al_4$	$(U, Mo)Al_{7+}$
575	0,5				$U_9Mo_1Al_{90}$
575	50	$U_{27}Mo_1Al_{72}$	$U_{22}Mo_3Al_{75}$		
575	50	$U_{28}Mo_1Al_{71}$	$U_{17}Mo_7Al_{76}$ $U_{22}Mo_3Al_{75}$		
625	50		$U_{22}Mo_3Al_{75}$	$U_{14}Mo_3Al_{83}$	$U_4Mo_3Al_{93}$

Tabla 3.1: Fases observadas en experimentos de pares de difusión (U-7 % en peso Mo)/Al [30]

Como se observa en la imagen de microscopio electrónico de barrido (MEB) de la Figura 3.3 (a), el producto de interacción en el combustible disperso $\gamma U(Mo)/Al$ luego de un tratamiento isotérmico consiste en varias capas con fases múltiples. Varios investigadores también han caracterizado estos productos usando difracción de rayos X (DRX) [30]. La Figura 3.3 (b) muestra el diagrama de difracción de las capas de interacción de (U-10 % en peso Mo)/Al recocido a 550°C por 40 h [30]. Se observan los picos de difracción de las fases UAl_3 y UAl_4 .

Mirandou et al. [26] también informan picos de difracción de UAl_3 y UAl_4 de las capas de interacción en una par de difusión (U 7 % en peso Mo)/Al recocida a 580°C. Ellas también observaron picos menores de las fases $U_6Mo_4Al_{43}$ y UMo_2Al_{20} . El compuesto UMo_2Al_{20} tiene una estructura cúbica con un parámetro de red de 1,4506 nm [31], mientras que el compuesto $U_6Mo_4Al_{43}$ tiene una estructura hexagonal con los parámetros de red de 1,0966 y 1,7690 nm [33]. Keiser et al. [32] , trabajando con muestras fundidas y templadas, también encuentran las fases $U_{11}Mo_7Al_{82}$ y $U_5Mo_6Al_{89}$ que son similares a $U_6Mo_4Al_{43}$ y UMo_2Al_{20} obtenidas por Mirandou et al [26].

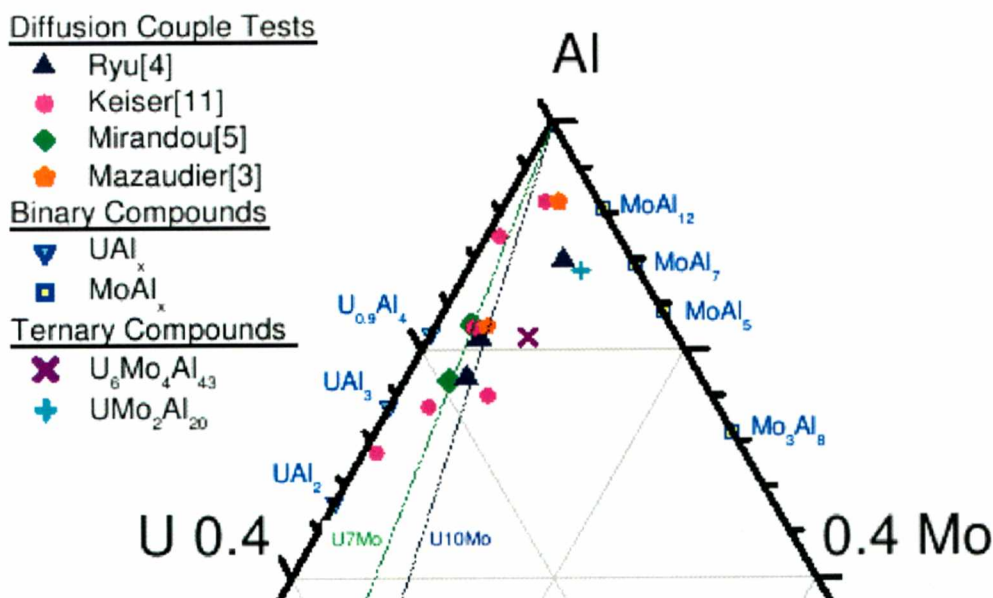


Figura 3.2: Diagrama ternario mostrando las fases ternarias observadas en experimentos de pares de difusión fuera de reactor [30], las citas entre corchetes corresponden a la figura original. El rango de temperaturas es 550-625°C, lo cual significa que este diagrama ternario es un compuesto de varias secciones isotérmicas.

3.1.2. Experimentos en reactor

Los resultados de las composiciones de la zona de interacción en el combustible disperso U(Mo)/Al irradiado están disponibles a partir de los exámenes post-irradiación (EPI) de los ensayos RERTR, IRIS-1 y 2, FUTURE, y KOMO-1 y 2 [10, 11, 35–38]. Las temperaturas para estos ensayos se encuentran por debajo de 200°C; sin embargo, la temperatura de la región central de algún elemento combustible del ensayo KOMO-2 superan los 200°C [37]. Meyer y otros miden las composiciones de las capas de interacción del combustible irradiado en el ensayo RERTR-3 usando microanálisis dispersivo en longitud de onda (WDS) como se muestra en la Figura 3.4 [35]. Aunque la zona de interacción observada por MEB parece ser una sola fase homogénea, la composición de la zona de interacción en el ensayo IRIS-2 varía dentro de la zona y por la ubicación en la muestra con un rango de $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_{4,4}$ - $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_{5,8}$ [36]. Los productos de interacción del combustible irradiado en el ensayo IRIS-1 tienen un rango de composición entre $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_6$ - $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_7$ mientras que los

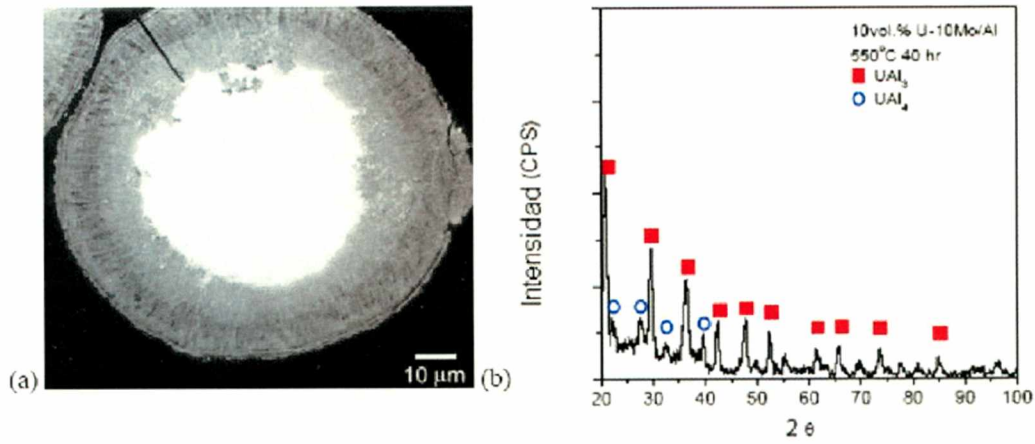


Figura 3.3: (a) Micrografía MEB de las capas de interacción en un combustible disperso U-10 % en peso)/Al tratado térmicamente a 550°C por 25 h, (b) diagrama de rayos X de las capas de interacción en un combustible disperso U-10 % en peso Mo)/Al recocido a 550°C por 40 h [30].

del ensayo FUTURE están en el rango $(U,Mo)Al_{3,3}$ - $(U,Mo)Al_{4,7}$ [11]. Dubois y otros informan que ellos observaron sólo combustible $\gamma U(Mo)$ y aluminio pero ningún pico de UAl_2 , UAl_3 y UAl_4 en los diagramas de DRX de las muestras correspondientes a los ensayos IRIS-1 e IRIS-2 [36]. Las fracciones en volumen de las zonas de interacción del 37 % y 45 % para IRIS-1 e IRIS-2 respectivamente, son lo suficientemente importantes para obtener un diagrama de difracción. Éste es un rasgo contrastante respecto de los resultados en pares de difusión ensayadas fuera de reactor.

Conlon y Sears informan el análisis de difracción de neutrones sobre elementos combustibles $\gamma U(Mo)/Al$ tipo barra irradiado hasta un quemado de 20 % ^{235}U [39]. Ellos encuentran una cantidad predominante de UAl_3 en el producto de reacción y además, utilizando el método de Rietveld, estiman la presencia de UAl_2 y UAl_4 en 1 y 4 % en peso, respectivamente. La temperatura de este tipo de elemento combustible ($\approx 400^\circ C$ en eje) es más alta que en un elemento combustible tipo placa ($\approx 200^\circ C$ en el plano medio) [40]. La inconsistencia con respecto a la observación o no de UAl_3 entre los ensayos de irradiación es atribuible a la diferencia en la temperatura de irradiación. La temperatura de irradiación es un factor importante que determina si el producto de la interacción se forma amorfo o cristalino. En general, cuanto más baja es la

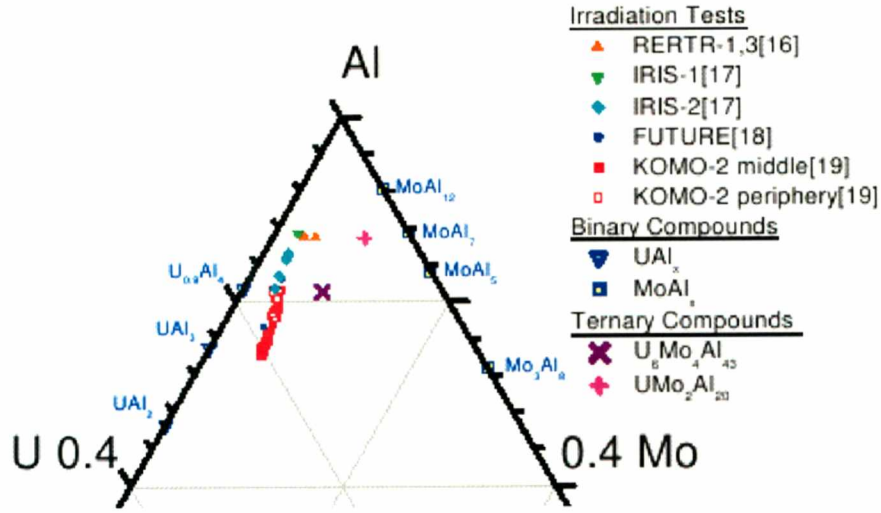


Figura 3.4: Diagrama ternario U-Mo-Al mostrando las fases ternarias observadas en ensayos de irradiación [30], las citas entre corchetes corresponden a la figura original.

temperatura de irradiación más alta es la tendencia a formar un material amorfo.

3.1.3. Discusión

Los resultados de los ensayos fuera de reactor pueden resumirse como sigue [30]:

- Las medidas de composición ricas en Al, es decir, con una proporción atómica $Al/(U+Mo)$ mayor que 4, son el resultado de mezclas multifases de UAl_3 , $U_{0.9}Al_4$, $U_6Mo_4Al_{43}$, y UMo_2Al_{20} .
- Cuanto más alta la concentración de Mo, más probable es la formación de una fase rica en Al como $U_6Mo_4Al_{43}$ y UMo_2Al_{20} .

Basandose en la revisión anterior, Ryu y colaboradores [30] desarrollan un diagrama de fases ternario U-Mo-Al para la región rica en Al y en el rango de temperaturas de 550 - 600°C como el mostrado en Figura 3.5(a). El diagrama ternario contiene resultados de ensayos a diferentes temperaturas, y por tanto ellos sugieren que se tome como una sección politérmica superpuesta. Se asume una solubilidad de 3 - 4 % at Mo en $(U,Mo)Al_3$ basado en resultados de DRX y WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy) La

Figura 3.5(b) muestra los probables caminos de difusión entre pares de difusión $\gamma U(Mo)/Al$. El camino de difusión procede directamente del Al a un campo de dos fases $(U,Mo)Al_3$ y U_2MoAl_{20} cuando el volumen de Mo es bajo como en U-7 % en peso Mo. Sin embargo, sólo la fase U_2MoAl_{20} es incluida en el camino de difusión cuando el contenido de Mo en el combustible es suficientemente alto como para asistir a la formación de las fases ricas en Al.

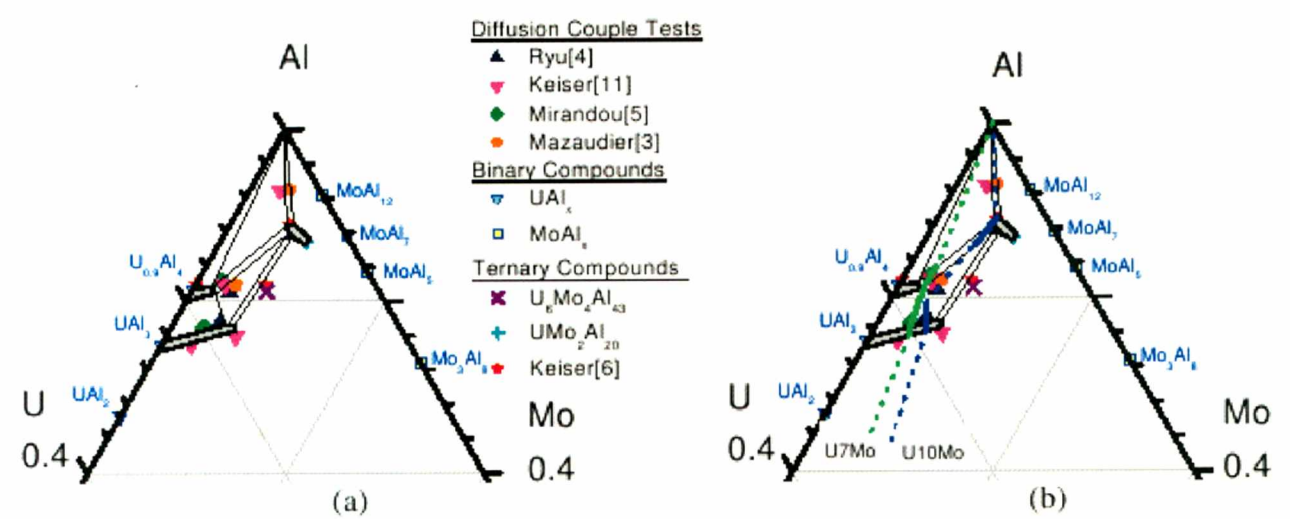


Figura 3.5: (a) Diagrama ternario U-Mo-Al esquemático propuesto en referencia [30] para 550-625°C. (b) Diagrama ternario U-Mo-Al mostrando los caminos de difusión en pares $\gamma U(Mo)$ (fase gamma) vs. Al, las citas entre corchetes corresponden a la figura original.

Los resultados de los ensayos en reactor pueden resumirse con cuatro puntos [30]:

- Cuando la temperatura del combustible aumenta, el promedio de la proporción $Al/(U+Mo)$ atómico de los productos de interacción disminuye.
- Un producto de interacción con un alto contenido de Al tiende a convertirse en amorfo más fácilmente.
- Cuando la temperatura del combustible disminuye, el producto de interacción crece amorfo más fácilmente.
- Los productos de interacción en combustibles irradiados a baja temperatura son homogéneos, mientras

que aquéllos irradiados a alta temperatura parecen ser multifase.

3.2. Zona de interacción en combustibles dispersos $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al-Si}$

Como hemos visto en el párrafo anterior, el producto de interacción en el combustible disperso $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$ irradiado tiene una composición variable $(\text{U}, \text{Mo})\text{Al}_x$ con un rango de $x = [4 - 7]$, pero su microestructura esta desprovista de estructura cristalina. Esto puede explicarse si el material es una fase amorfa fuera del equilibrio y con composición de Al variable según las condiciones de irradiación. Investigaciones en vidrios metálicos muestran que la cantidad de volumen libre, y por consiguiente la fluidez del vidrio, es muy sensible a la composición. Luego una posible solución a la gran formación de poros en el disperso $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$ podría obtenerse alterando la composición de la zona de interacción hacia contenidos bajos en aluminio. El trabajo de Boucher [41] muestra el efecto del silicio en la cinética de transformación $\text{UAl}_3 + \text{Al} \leftrightarrow \text{UAl}_4$ a 600 °C. En una aleación 40 % en peso U - 60 % en peso Al la transformación se completa rápidamente en 1 h. En cambio, si la aleación contienen 35 % en peso U, 64,9 % en peso Al y 0,1 % en peso Si, la transformación se completa en 100 h. Finalmente, en una aleación 35 % en peso U, 64,4 % en peso Al y 0,6 % en peso Si, la transformación se completa en 1000 h. Esto indica que el silicio tiende a estabilizar UAl_3 contra la formación de UAl_4 no sólo a temperatura ambiente sino también en alta temperatura. Chakraborty y colaboradores [17] preparan compactos de polvo de UAl_3 disperso en polvo de Al y estudian su dilatación bajo vacío a 600 °C. Luego comparan con los resultados obtenidos cuando se agrega Si al UAl_3 en proporciones de 1,48, 3,77, 4,44 y 5,91 % en peso. Solamente la aleación con bajo contenido de silicio muestra una segunda etapa de alto incremento en longitud debido a la transformación de UAl_3 en UAl_4 a través de su reacción con la matriz de aluminio. Este resultado indica claramente la eliminación de la formación de UAl_4 para una adición de Si en UAl_3 mayor de 3 % en peso. Los resultados de referencias [41] y [17] están representados en la Figura 3.6 sobre la sección isotérmica para 400 °C del diagrama ternario U-Al-Si propuesto por Dwight [46]. Puede observarse que aquellas aleaciones ubicadas en el campo de dos fases $\text{U}(\text{Al},\text{Si})_3 + \text{Al}$ son las que desarrollan un producto de interacción que no contiene la fase UAl_4 . Mientras que la aleación 35U-64,4Al-0,6Si (% en

peso) del trabajo de Boucher esta en el campo de tres fases $U(Al,Si)_3 + UAl_4 + Al$ y por eso tiene una cinética de transformación mucho más lenta que las otras dos aleaciones cuyas composiciones nominales pertenecen al campo de dos fases $UAl_4 + Al$. En la Figura 3.6 la línea en color verde une las fases presentes en un hipotético combustible U disperso en una matriz $Al(Si)$ e intenta representar el camino de difusión para los posibles productos de interacción. Esta línea determina que un mínimo de 5 % at Si es necesario en la aleación $Al(Si)$ para estabilizar el producto de interacción en la fase UAl_3 . Debido a la presencia de Mo en el combustible disperso $\gamma U(Mo)/Al-Si$ el resultado podría ser diferente. Dos estudios independientes con pares de difusión $(U,Mo)/(Al, Si)$ fuera de reactor se han realizado utilizando aleaciones (Al, Si) con un contenido de 4,8 % at. Si [43] y 2 % at. Si [44]. Los resultados han mostrado que se forma $(U,Mo)(Al, Si)_3$ en la zona de interacción como se muestra en la Figura 3.6. En el caso de combustible disperso U_3Si_2/Al , la zona de interacción consiste de la fase $U(Al, Si)_3$ y fue muy estable bajo condiciones severas de temperatura de irradiación y flujo. Aunque este producto de interacción resultó amorfo en el reactor, las uniones extras con Si evidentemente reducen su volumen libre. La composición de la zona de interacción yace sobre la intersección entre la línea (color violeta en Figura 3.6) que une las fases presentes en el combustible U_3Si_2 disperso en una matriz Al y la línea representativa del equilibrio de fases en el pseudobinario $USi_3 - UAl_3$. Sorprendentemente la composición de la zona de interacción en los experimentos de referencias [43] y [44] yace sobre la misma intersección.

Los ensayos de irradiación RERTR-6 y 7 e IRIS-3 incluyeron varias miniplacas con combustible U-7 % en peso Mo disperso en matrices de aleaciones Al-Si con un rango de composiciones para evaluar la eficacia del Si en estabilizar el producto de interacción respecto a su tendencia a la formación de grandes poros. Los resultados preliminares, con un quemado del 50 % de U^{235} , muestran menor ensanchamiento de las placas para contenidos de Si mayores o iguales al 2 % en peso [47].

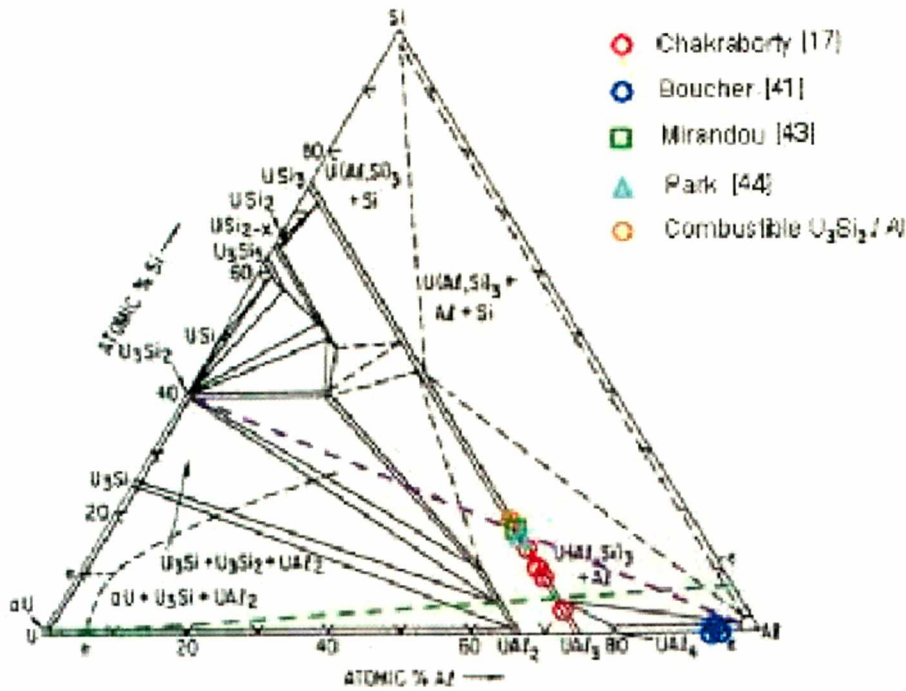


Figura 3.6: Sección isotérmica a 400 °C del sistema U-Al-Si propuesta en referencia [46] mostrando las composiciones nominales de las aleaciones estudiadas en referencias [41] y [17]. También se muestran resultados de la zona de interacción en pares de difusión (U, Mo)/(Al, Si) [43, 44] y en combustible disperso U_3Si_2/Al .

3.3. Efecto de la adición de Circonio a la zona de interacción en combustibles dispersos $\gamma U(Mo)/Al$

La adición en exceso de silicio al aluminio trae aparejado problemas en el reprocesamiento de los elementos combustibles. Entonces, para aliviar esa carga se propone agregar un tercer elemento al combustible $\gamma U(Mo)$ tal que difunda hacia la zona de interacción y la estabilice en el mismo sentido que lo hace el Si desde el lado del aluminio [16]. Los candidatos son Zr, V, Ti y Nb porque tienen alta solubilidad en la fase $\gamma - U$. Sin embargo Zr, V y Nb reducen el poder estabilizador de Mo para retener la fase $\gamma - U$. Por ejemplo una cantidad pequeña de Zr, 1% en peso, reduce el tiempo de transformación de fase γ a la fase α en casi un

orden de magnitud [16], [34]. El caso de Ti es menos dañino, para un porcentaje del 1 % en peso el efecto es despreciable. Ahora considerando la sección eficaz de captura neutrónica, la incorporación de Ti y V es desfavorable. El trabajo de Kutty y colaboradores [48] muestra el efecto del circonio en la cinética de transformación $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ a 620 °C. Ellos muestran que en una aleación 46 % en peso U, 51 % en peso Al y 3 % en peso Zr la transformación se completa en 1080 h. Obsérvese que en una aleación similar sólo fue necesario un 0,6 % en peso de Si para retrasar la transformación de un modo semejante y a la misma temperatura. El trabajo de Chakraborty y colaboradores [17] ya citado en la adición de Si al UAl_3 con el objeto de estabilizarlo también se extiende a la adición de Zr al mismo intermetálico. Recordemos que ellos estudian la dilatación bajo vacío a 600 °C de compactos que preparan con polvo de UAl_3 , en este caso adicionado con Zr, disperso en polvo de Al. Los resultados obtenidos cuando se agrega Zr al UAl_3 en proporciones de 1,48, 3,77, 4,44 y 5,91 % en peso muestran que la segunda etapa de alto incremento en longitud debido a la transformación de UAl_3 en UAl_4 a través de su reacción con la matriz de aluminio no se elimina en ningún caso. Sin embargo, la aleación 54,88 % en peso U, 31,10 % en peso Al y 14,02 % en peso Zr, que corresponde en porcentaje atómico a la fórmula $(U_{0,6} Zr_{0,4}) Al_3$, sí elimina completamente la transformación. Los resultados de las referencias [48] y [17] están representados en la Figura 3.7 sobre la sección isotérmica para 600 °C del diagrama ternario U-Al-Zr propuesto por Petzow y colaboradores [49]. Puede observarse que la aleación 46U-51Al-3Zr (% en peso) del trabajo de Kutty está en el campo de tres fases $(U, Zr)Al_3 + UAl_4 + Al$ y por eso tiene una cinética de transformación mucho más lenta que las aleaciones sin Zr cuyas composiciones nominales pertenecen al campo de dos fases $UAl_4 + Al$. En el caso de los compactos del trabajo de Chakraborty, la línea de unión (en verde) entre la fase aluminio de la matriz y la fase del combustible disperso para los cuatro casos con contenidos de Zr menores a 6 % en peso cruza campos de dos y tres fases que siempre contienen la fase UAl_4 y por lo tanto el producto de interacción contendrá dicha fase. Diferente es el caso con el combustible de composición $(U_{0,6} Zr_{0,4}) Al_3$ en % atómico, la línea de unión (en violeta) entre la fase aluminio de la matriz y la fase del combustible disperso esta contenida

en el campo de dos fase $(\text{U,Zr})\text{Al}_3 + \text{Al}$ y por lo tanto el producto de la interacción no contendrá la fase UAl_4 .

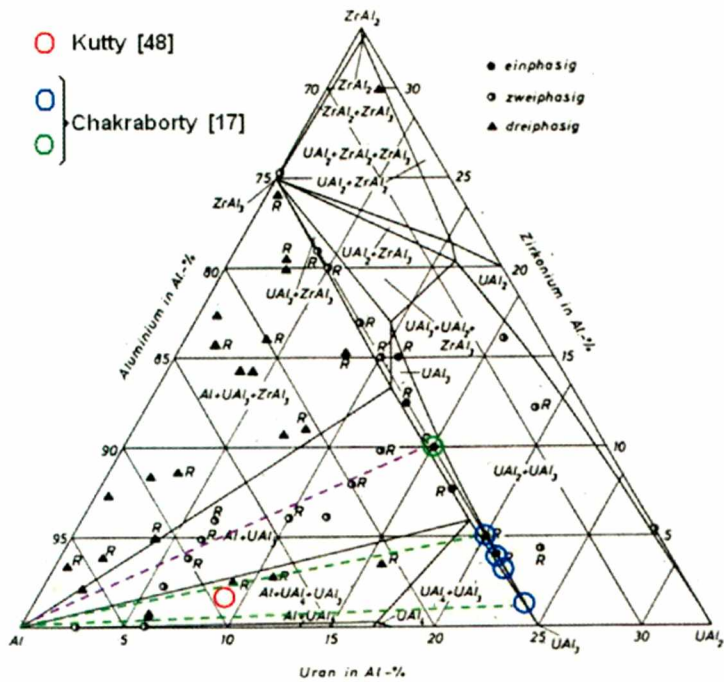


Figura 3.7: Sección isotérmica a 600 °C del sistema U Al Zr propuesta en referencia [49] mostrando las composiciones nominales de las aleaciones estudiadas en referencias [17] y [48].

Considerando estos resultados, el mínimo de contenido de Zr en el producto de interacción debería ser 6 % atómico. Esta es una cantidad muy comprometida para la estabilidad de la fase $\gamma - \text{U}(\text{Mo})$ del combustible disperso. Queda por investigar cuál sería la interacción entre Zr y Si en la estabilidad del producto de interacción considerado como $(\text{U}, \text{Zr})(\text{Al}, \text{Si})_3$.

Capítulo 4

Diseño y técnicas experimentales

4.1. Algunos conceptos de termodinámica

En este capítulo se exponen los fundamentos de las experiencias que se llevaron a cabo en la tesis y se describen las técnicas utilizadas. Con ese fin, se hace necesaria una breve reseña de conceptos termodinámicos. Denominaremos sistema (por ejemplo, sistema U-Al) a una aleación que puede existir como mezcla de una o más fases; siendo fase una porción del sistema cuyas propiedades y composición son homogéneas y que es físicamente distinguible del resto del sistema. Ocurre una transformación de fase cuando una fase es inestable frente al estado final del sistema. Si la transformación ocurre en condiciones constantes de presión y temperatura, la estabilidad relativa del sistema está dada por la energía libre de Gibbs, definida según:

$$\Delta G = H - TS \quad (4.1)$$

donde H es la entalpía, T la temperatura absoluta y S la entropía del sistema. A su vez, la entalpía es una medida del contenido calórico del sistema y está dada por

$$H = E - PV \quad (4.2)$$

donde E es la energía interna del sistema, P es la presión y V el volumen. La energía interna proviene de las energías cinética y potencial de los átomos en el sistema, estando la energía cinética relacionada con la vibración atómica en los sólidos o líquidos y con las energías traslacionales y rotacionales de los átomos en un líquido o en un gas, mientras que la energía potencial proviene de las interacciones o ligaduras entre los átomos de un sistema [18]. Cuando ocurre una transformación de fase, el calor absorbido o emitido dependerá del cambio en la energía interna del sistema, como también del cambio en volumen. El término PV introduce este factor, de modo que a presión constante el calor emitido o absorbido está dado por el cambio en H . En los sistemas sólidos el término PV es usualmente pequeño, resultando $H = E$. Finalmente la otra

función que aparece en la expresión de G es S , la entropía, la cual se construye a partir de una contribución configuracional y otra térmica, definidas a su vez por la cantidad de maneras en que los átomos pueden ser acomodados y la cantidad de modos vibracionales del sólido. Si no hay cambio de volumen o intercambio de calor durante la transformación, entonces la única contribución es la de la energía configuracional. Un sistema cerrado (que no intercambia materia con el exterior) está en equilibrio cuando está en el estado más estable posible. A presión y temperatura constante, estará en equilibrio estable cuando tenga los mínimos valores posibles de energía libre de Gibbs, o bien

$$\delta G = 0 \quad (4.3)$$

La definición de equilibrio de la ecuación 4.3 puede ilustrarse graficando para un dado sistema su energía libre en función de todas las posibles configuraciones, Figura 4.1. La configuración A es el estado de equilibrio. Sin embargo, otras configuraciones existen para las que se verifica la ecuación 4.3, correspondiendo a mínimos locales, pero que no exhiben el valor mínimo de G . Se dice de esas configuraciones que corresponden a equilibrios metastables, en contraposición a los equilibrios estables como el de la configuración A. Los estados intermedios para los cuales la derivada de la energía libre de Gibbs no es nula se denominan estados inestables, y no ocurren en el sistema más que momentáneamente por eventuales fluctuaciones térmicas.

Ahora bien, el sistema puede estar compuesto por un componente (un elemento puro o compuesto) o ser multicomponente. En el caso de un componente solamente serán tenidas en cuenta las posibles configuraciones de ese componente, en el caso de más de un componente, por ejemplo, el caso binario, deberá ser tomada en cuenta la energía libre de Gibbs de cada uno de ellos. Siguiendo la nomenclatura usada en la Figura 4.2, consideremos la fase α como la fase con la estructura cristalina del elemento A puro, y la fase β con la estructura cristalina de B puro, ambas con composiciones variables entre A puro y B puro. Las respectivas energías libres de Gibbs de equilibrio serán G_α y G_β . Para aleaciones A-B con composiciones intermedias

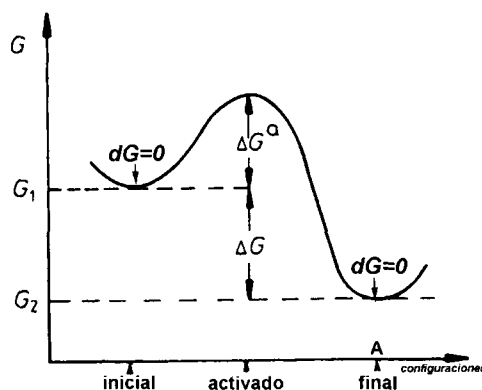


Figura 4.1: Esquema de la variación de la energía libre de Gibbs con la configuración de los átomos. La configuración A es la estable por poseer la menor energía libre. La configuración inicial corresponde a un equilibrio metastable. La transformación ocurriría desde el estado inicial al final a través de un estado intermedio, activado, de mayor energía libre.

como por ejemplo x_0 , el equilibrio consistirá en una mezcla de dos fases, α y β con composiciones α_e y β_e , según lo establece la regla de la palanca. La energía libre de Gibbs de equilibrio estará dada por G_e , sobre la tangente común a ambas curvas G_α y G_β . La aleación A-B consistirá en una única fase α o β en los casos en los que no sea posible construir la tangente común. En situaciones fuera del equilibrio, por ejemplo al fundir una aleación o al poner en contacto dos aleaciones de diferente composición, será necesario un proceso que lleve a la mezcla a alcanzar la situación de equilibrio con G_e . Este proceso es descrito por su cinética de transformación, relacionada con la termodinámica a través del cálculo de la llamada fuerza impulsora de la transformación. En la Figura 4.1, si G_1 y G_2 son las energías libres de los estados inicial y final de un átomo, la fuerza impulsora de la transformación será $\Delta G = G_2 - G_1$.

De acuerdo a esto puede establecerse un criterio para la espontaneidad de la transformación a presión y temperatura constantes:

si ΔG es cero, el sistema está en equilibrio,

si ΔG es negativo, la reacción tiende a producirse espontáneamente,

si ΔG es positivo, la reacción ocurrirá espontáneamente en la dirección opuesta.

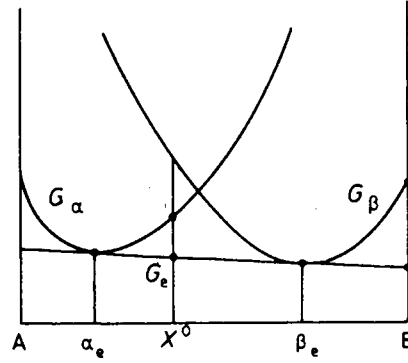


Figura 4.2: Energía libre de Gibbs de equilibrio en una aleación A-B.

Sin embargo para alcanzar el estado 2 el átomo debe pasar por un estado de energía intermedio (estado de transición o activado) ubicado ΔG_α por encima de G_1 . Como consecuencia del movimiento térmico azaroso de los átomos, ocasionalmente un átomo puede obtener la energía ΔG_α y dar el salto hacia el estado de equilibrio. Este proceso se conoce como activación térmica. De acuerdo a la teoría cinética, la probabilidad de que un átomo alcance el estado activado está dada por

$$\exp(-\Delta G_\alpha/kT) \quad (4.4)$$

donde k es la constante de Boltzmann ($k=R/N_A$) y la energía libre ΔG_α es conocida como la barrera de activación. La velocidad con la que una transformación ocurra dependerá de la frecuencia con la que los átomos alcancen la barrera de activación. Por lo tanto podemos decir que

$$velocidad = \exp(-\Delta G_\alpha/kT) \quad (4.5)$$

lo cual puede ser reescrito como

$$velocidad = \exp(-\Delta H_\alpha/kT) \quad (4.6)$$

Si

$$P\Delta V_{\alpha} \ll \Delta H_{\alpha} \quad (4.7)$$

La expresión 4.6 fue en un comienzo derivada empíricamente a partir de la observación de la dependencia de la velocidad de las reacciones químicas con la temperatura y es conocida como ecuación de velocidad de Arrhenius. Se aplica a una serie de procesos en sólidos y aleaciones metálicas, como por ejemplo el proceso de difusión que comentamos en el Capítulo 2.

4.2. Diseño de las experiencias

4.2.1. Elección de las aleaciones

La región de composiciones de interés para nuestros objetivos es la de posible coexistencia de las fases UAl_3 y UAl_4 . Buscamos evitar, además, la formación de otras fases, como UAl_2 . El rango de composiciones comprende entonces desde 43 % en peso de aluminio (87 % at.) hasta 86,8 % en peso de aluminio (98,3 % at). Se buscó fabricar las muestras con poca cantidad de silicio por dos razones: una relacionada con el reprocesamiento de los combustibles nucleares, se prefieren bajas cantidades de silicio, y otra relacionada con los tiempos necesarios para el comienzo de la transformación $Al + UAl_3 \rightarrow UAl_4$, Boucher [41] estableció que en aleaciones con 35 % en peso de uranio y 0,1 % en peso de silicio tratadas térmicamente a 600 °C durante 100 horas, la transformación total $Al + UAl_3 \rightarrow UAl_4$ se produce en aproximadamente 100 horas. Eligiendo por tanto un contenido bajo de Si (0,1 % en peso), insuficiente para desestabilizar la formación del compuesto UAl_4 , podríamos evaluar si el agregado de cantidades crecientes de Zr es capaz de inhibir su formación. Se decidió partir de una aleación sin circonio, con 0,1 % en peso de silicio y 50 % en peso de uranio y 49,9 % en peso de aluminio, denominada muestra 0, y que serviría de referencia. Tres muestras más se crearon con una cantidad de 0,1 % en peso de silicio, cantidades crecientes de circonio, y conservando aproximadamente una relación 1:1 entre uranio y aluminio. Se eligió como límite superior, para la cantidad de circonio, el 6 % en peso, basándonos en que una cantidad mayor aumentaría la inestabilidad de la fase U_γ [34]. Por otro lado, cantidades mayores en los combustibles nucleares de tipo disperso tendrían el efecto indeseado de una reducción excesiva de la densidad del combustible. Las composiciones elegidas (aleaciones 1, 3 y 6) se muestran en la Tabla 4.1 .

Muestra	U % peso/ at	Al % peso/ at	Si % peso/ at	Zr % peso/ at
0	50/10,18	49,9/89,65	0,1/0,17	0,0/0,0
1	49,47/10,12	49,43/89,18	0,1/0,17	1/0,53
3	48,48/10,01	48,42/88,20	0,1/0,18	3/1,62
6	47,00/9,85	46,90/86,69	0,1/0,18	6/3,28

Tabla 4.1: Composición porcentual en peso de las muestras

4.2.2. Tratamientos térmicos

De acuerdo a lo expuesto en el apartado 2.1, la intención de observar las muestras en equilibrio lleva a la necesidad de hacer tratamientos térmicos, esto es, de mantenerlas un tiempo suficiente para que alcancen el equilibrio a la temperatura deseada. La situación ideal para la observación de estos equilibrios sería el análisis de las muestras a la temperatura de tratamiento. En su defecto, y como método usual para facilitar las tareas de laboratorio se procede al templado de las muestras, lo cual se entiende como el enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente que no permite la transformación de las estructuras a las estructuras de equilibrio a temperatura ambiente. Se consigue así conservar a temperatura ambiente las estructuras de alta temperatura en forma metastable. Se propuso realizar tratamientos isotérmicos de estabilización de 100 horas a 600 ° C y de 1000 horas a 600 °C. La temperatura se eligió de manera de que fuera la máxima posible para favorecer los procesos activados térmicamente evitando al mismo tiempo la presencia de líquido. Es además una temperatura adecuada para cotejar nuestros resultados con la literatura, dado que Boucher [41] informó que a 600°C la transformación $Al + UAl_3 \rightarrow UAl_4$ se produce en una hora sin adicionar otro elemento, en una aleación 40 % en peso de uranio, 60 % en peso de aluminio; mientras que para cantidades menores de U la transformación se retrasa (para una aleación 35 % en peso de uranio, 64,9 % en peso de aluminio y 0,1 % en peso de Si son necesarias 100 horas para completar la transformación).

4.2.3. Cálculo termodinámico de equilibrio de fases en sistemas pseudobinarios y en una porción del sistema ternario U-Al-Si

Dado el poder estabilizante del Si en la fase UAl_3 , el conocimiento de su solubilidad en dicha fase posee especial interés. Dwight [46], reconoce que el UAl_3 y el USi_3 (ambos compuestos de la misma estructura cristalográfica fcc, Grupo Espacial 221 Fm-3m [50]), son completamente mezclables. Por otra parte, Chebotarev y coautores [51], afirman que existe sobre esa línea del sistema U-Al-Si un compuesto estable de 256 átomos base fcc y de estequiometría $\text{U}_4\text{Al}_9\text{Si}_3$. Nos proponemos entonces obtener funciones termodinámicas a partir de primeros principios que nos permitan representar el sistema pseudobinario $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$.

Paralelamente, la inhibición de la formación del compuesto UAl_4 por el agregado de Si ocurre por la mayor estabilidad del UAl_3 . Esto puede verse en el diagrama ternario estableciendo las zonas de estabilidad de tres fases, Al, UAl_3 y UAl_4 , y de dos fases, Al y UAl_3 . Calcularemos por tanto la zona del diagrama rica en Al en la que las tres fases son estables. Otro objetivo de esta tesis es la evaluación de la influencia de Zr como agregado en aleaciones U-Al-Si y como estabilizante de la fase UAl_3 . Para ello se propone calcular en el ternario U-Al-Zr la estabilidad a lo largo de la línea $\text{UAl}_3\text{ - ZrAl}_3$.

4.3. Técnicas experimentales

4.3.1. Fundición de las muestras

Materiales utilizados para la fabricación de las aleaciones:

Uranio. El análisis químico del uranio utilizado en este trabajo, fue realizado por la Unidad de Actividad Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica utilizando una técnica analítica espectrográfica. Los resultados indican que el uranio tiene una pureza del 99,978 % .

Circonio. Esta materia prima se denomina circonio Oremet-Wah Chang, conocido también como Zircadyne y Zircadine 702. El material provisto tiene una pureza asegurada del 99,7 %.

Aluminio y Silicio. El aluminio utilizado en este trabajo, tiene una pureza de 99,9 %. Y el silicio una pureza del 99,999 %.

Preparación de los materiales. El uranio no se fraccionó, se usó de la manera en que fue provisto. Previamente a su fundición se lo sometió a un decapado con una solución de ácido nítrico al 50 % en volumen y de ácido acético al 50 % en volumen. Luego de este decapado se lo lavó en acetona y se lo secó rápidamente. El circonio, al igual que el aluminio, se fraccionó usando una sierra de acero rápido. Luego se los limpió sometiendo las fracciones a un desbaste con esmeril de granulometría 220. En los instantes previos a la fundición, se los desengrasó con eter. El pesado de los materiales, se llevó a cabo con una balanza Metler, de Precisión 0,2 mg.

Fundición. La fundición de las muestras se hizo en un horno de arco eléctrico con electrodo de tungsteno no consumible, en crisol de cobre refrigerado con agua y atmósfera de gas inerte (Ar) bajo una sobrepresión de 0,8 atmósferas. Previamente se fundió una muestra de circonio-titanio con el fin de que absorbiera el oxígeno residual que pudiera haber quedado en la campana. Cada aleación se fundió cuatro veces seguidas invirtiendo cada vez el botón formado para favorecer la homogenización. Finalmente los botones se enfriaron dentro del horno manteniendo la atmósfera de argón. La Figura 4.3(a) muestra el crisol de cobre utilizado y

la Figura 4.3(b) muestra una de las muestras obtenidas luego de la fundición.



Figura 4.3: Fundición

4.3.2. Técnicas de análisis

Metalografía

Las muestras fueron incluidas en aros de PVC de 2,5 cm de diámetro con acrílico de autocurado. La superficie de las muestras fue desbastada mecánicamente con papeles esmeriles de granulometría 220, 300, 400, 600, 1000, utilizando como lubricante agua. El pulido mecánico se completó con pasta de diamante de granulometría de 6 micrones y 3 micrones con pelo corto. Luego se realizó sobre las muestras un pulido electroquímico con Opalú B, una solución de 54% en volumen de ácido fosfórico, 21,6% en volumen de alcohol etílico, 2,8% en volumen de agua destilada y 21,6% en volumen de butilcellosolve (2-n-BUTOXI-ETANOL). El procedimiento para este pulido, consistió en sumergir la muestra en la solución aplicando una diferencia de tensión de 20 volts durante 10 segundos entre la muestra de polaridad positiva y la solución de polaridad negativa, manteniendo la solución a una temperatura menor de 4 °C.

Difracción de rayos X

Se examinaron muestras masivas incluidas en acrílico a las que se les efectuó un pulido mecánico semejante al realizado para la observación metalográfica. No se realizó pulido electroquímico.

Para evitar la aparición de un fondo amorfo, se procedió a pintar con pintura de plata la zona de acrílico expuesta al haz de rayos X.

Se empleó un difractómetro marca PW3710 BASED PHILLIPS con ánodo de cobre, tensión del generador 45 kV. Se utilizó radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu, corriente del generador 40 mA, relación de intensidades $K\alpha_1/K\alpha_2 = 0,5$, sin monocromador, ángulo de comienzo = 10° , ángulo de fin = 120° , tamaño del paso $0,03^\circ$ y tiempo por paso = 1 s.

Para el reconocimiento de las fases presentes y su cuantificación aproximada, se utilizaron los programas de computación Power Cell [52] y Maud [53].

Microscopía electrónica de barrido - Microanálisis dispersivo en longitud de onda

Los microanálisis cuantitativos se realizaron con una microsonda electrónica marca CAMECA modelo SX 50, con espectrómetro dispersivo en longitud de onda de rayos X (WDS) operando a una tensión de aceleración de 20 kV y con una corriente de haz de 50 nA. La calibración del equipo se realizó con patrones armados para tal fin con muestras de los materiales usados para hacer las fundiciones de nuestras aleaciones y un software de calibración de patrones, declaración de condiciones analíticas y corrección de análisis cuantitativo marca CAMECA. Las mediciones se hicieron en forma puntual.

Las muestras pulidas se observaron en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca FEI, modelo QUANTA-200.

4.3.3. Tratamientos térmicos

Preparación de las muestras: La limpieza de la superficie de las muestras se realizó mediante un desbaste con papel esmeril de granulometría 220, para quitar residuos de etapas previas. Luego de pesadas, fueron envueltas en papel de tantalio y se introdujeron en un tubo de cuarzo, bajo una presión de argón de 274 mm Hg, indicada para obtener presión de 1 atmósfera a 600 °C de temperatura. Previamente a la entrada de argón, se hizo vacío de bomba mecánica y bomba difusora de 10^{-7} torr. Los tratamientos térmicos se hicieron en un horno eléctrico TERMOCUAR, con bobinado de Kanthal, tubo de protección de alúmina con un diámetro interno de 60 mm y longitud de 70 cm. El plateau del horno es de 5 cm. El control de la temperatura se hizo con un controlador Honeywell en modo PID (Proporcional-Integral-Derivativo) con una banda muerta de 1 °C. Como sensor de temperatura, se utilizó una termocupla K, cromo-niquel, envainada con punta cubierta de 40 cm de largo, 3 mm de diámetro, apta para medir en el rango 0°C a 1200 °C. La compensación por juntura fría se hizo electrónicamente. Inmediatamente después de cumplidos los tiempos para los tratamientos térmicos, se procedió al templado de las aleaciones sumergiendo el tubo portamuestras en agua a temperatura ambiente sin romper el tubo. Se las dejó sumergidas un tiempo suficiente para que la temperatura del tubo alcanzase la temperatura de equilibrio con el agua de templado. Las muestras fueron pesadas nuevamente para evaluar posibles evaporaciones o incorporación de impurezas.

4.4. Cálculo de estabilidad de fases por termodinámica de primeros principios

La posibilidad de poder contar con facilidades de cálculo computacional de bajo costo, configuradas con computadoras personales, abre la posibilidad de tener en tiempo razonable valores de energías de formación de estructuras cristalinas periódicas, con una cantidad de átomos importante. Durante el desarrollo de este trabajo se llegó a la conclusión de que se podían obtener valores de energías de formación de estructuras cristalinas de hasta 16 átomos en un cluster de cálculo de 8 computadoras personales. De esa manera se estaba en condiciones de calcular las energías de formación de compuestos intermetálicos necesarias para el cálculo de otras propiedades termodinámicas de interés.

4.4.1. Cálculo de energías a $T = 0$ °K

Un sólido puede ser considerado como un sistema de núcleos cargados positivamente y electrones cargados negativamente. Teóricamente, este sistema puede ser resuelto exactamente, resolviendo la ecuación de Schrödinger, si se incluyen los grados de libertad de todos los núcleos y electrones que interactúan en el sistema. La ecuación de Schrödinger que resuelve el problema de interacción entre los núcleos y electrones, puede ser escrita como sigue:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)\Phi = E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)\Phi \quad (4.8)$$

donde los $\vec{r}_i$ son las coordenadas del electrón i -ésimo y los $\vec{R}_i$ son las coordenadas del núcleo i -ésimo, $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano, E es la energía total del sistema, N es la cantidad total de núcleos, n es la cantidad total de electrones en el sistema y Φ es la función de onda del sistema. Sin embargo, aunque teóricamente exacta, la ecuación anterior es muy difícil de resolver debido a que intervienen muchos cuerpos.

De hecho, el único sistema que puede ser resuelto en forma analítica es el del átomo de hidrógeno con un solo átomo. En general la ecuación de Schrödinger tiene que ser resuelta numéricamente.

4.4.2. Aproximación Born-Oppenheimer

Para poder resolver la ecuación 4.8, en sólidos cristalinos periódicos, se necesitan algunas aproximaciones. Dado que el núcleo es más pesado que los electrones, se puede asumir que se puede fijar las posiciones de los núcleos y solo resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)\Phi = E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)\Phi \quad (4.9)$$

Puesto que los núcleos están fijos en una posición, ellos contribuyen a un potencial externo para los electrones.

4.4.3. Teoría de la Densidad Funcional

Aún considerando la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger es en esencia un problema de muchos cuerpos debido a las interacciones entre los electrones, cada electrón interactúa con todos y cada uno de los electrones del sistema. La mayoría de los cálculos electrónicos para sólidos, están basados en la teoría de la Densidad Funcional (DFT), en la aproximación propuesta por Kohn y Sham [62].

De acuerdo a la DFT, la energía total E de un sistema puede ser unívocamente definida por la densidad de carga electrónica $\rho(\vec{r})$. Es decir $E = E(\rho(\vec{r}))$. Además la teoría asegura que el problema de muchos átomos, puede ser resuelto como muchos problemas de un solo átomo.

De esta forma la ecuación de Schrödinger para muchos electrones se convierte en un conjunto de ecuaciones de Schrödinger, una para cada uno de los electrones del sistema:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_C[\rho(\vec{r})]\right]\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (4.10)$$

Donde el operador Hamiltoniano, incluye los términos debidos a un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, al potencial coulombiano $V_C[\rho(\vec{r})]$ y un término debido al potencial de intercambio y correlación,

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.11)$$

El potencial de intercambio y correlación, describe el efecto del principio de Pauli y el potencial Coulombiano debido a la mecánica cuántica. El conocimiento exacto de este potencial, lleva a la solución exacta del problema de los sólidos.

La forma exacta de la ecuación 4.11 es desconocida. La aproximación usada más aceptada es la denominada Aproximación de la Densidad Local (LDA), que asume que la energía de intercambio y correlación es solamente una función de la densidad de carga local.

Una limitación significativa de LDA es que los parámetros de red y las energías de cohesión no son predichas adecuadamente. Para predecir mejor el comportamiento del sistema se introduce la Aproximación Generalizada del Gradiente (GGA). GGA considera además de la densidad de carga local, su gradiente.

Los cálculos por primeros principios de la energía total del sistema, se hacen siguiendo ciclos autoconsistentes. Se hace una estimación inicial de la función densidad de carga. Con esa estimación se obtiene una nueva. El ciclo es repetido hasta que la nueva densidad de carga (o la nueva energía total) no difiere demasiado de la anterior, en estas condiciones se dice que el sistema convergió.

Para completar, es necesario encontrar el mínimo de la relación energía-dimensiones de la celda unitaria, para lo cual los ciclos anteriores se vuelven a repetir variando las dimensiones de la celda, iterativamente si estas dimensiones son más de una. Este proceso se suele llamar relajación de la red.

Para el cálculo de las energías de formación de los distintos compuestos, se usó el paquete de cálculo computacional WIEN97, [63].

Este paquete implementa lo que se llama un código FP-LAPW, es decir, Full Potential Linearized Augmented Plane Wave, para sólidos cristalinos periódicos.

El mínimo de la energía total en función de las dimensiones de la celda, es el que se usa para el cálculo

de las energías de formación de compuestos estables, metaestables e inclusive inestables a $T = 0^\circ K$ usando la ecuación:

$$\Delta E(A_{1-x}B_x) = E((A_{1-x}B_x) - (1-x)E(A) - xE(B) \quad (4.12)$$

donde E es la energía calculada por primeros principios del compuesto $A_{1-x}B_x$ y de los elementos puros A y B , todos totalmente relajados en su geometría de equilibrio.

4.4.4. Método de expansión en cúmulos

El interés por investigar la solubilidad de Si y Zr en el compuesto UAl_3 nos llevó a la búsqueda de un método para describir las propiedades termodinámicas de una solución sólida, en este caso, $(U,Zr)(Al,Si)_3$. Ello no puede hacerse con el método de primeros principios mencionado en el párrafo anterior, ya que ese tipo de técnica sólo resuelve estructuras ordenadas. Recurrimos, entonces, el método de expansión en cúmulos, originado en trabajos de Kikuchi [54] y desarrollado posteriormente por varios autores, principalmente Sánchez y colaboradores [55]. Este formalismo establece que las propiedades termodinámicas de una aleación pueden ser calculadas con la precisión que se desee a través de una expansión en cúmulos [56]. Un cúmulo se define como un conjunto de puntos de la red. La elección debe incluir un cúmulo máximo que corresponda a la distancia máxima entre átomos a considerar y los cúmulos de menor tamaño contenidos dentro del máximo. Por ejemplo, en la Figura 4.4 se ilustra un caso posible en una red cúbica centrada en el cuerpo. Aquí el cúmulo máximo es el tetraedro irregular con distancias entre átomos de primeros y segundos vecinos, y los cúmulos a ser considerados en la expansión son el vacío, el punto, el par de primeros vecinos om , el par de segundos vecinos mn , el triplete omn y el mismo tetraedro irregular.

Haremos una breve reseña del método siguiendo el formalismo presentado por Lu y colaboradores [57].

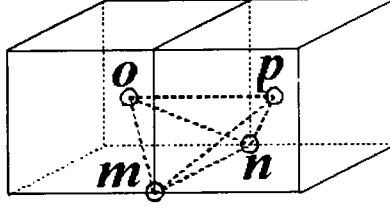


Figura 4.4: Tetraedro irregular en la estructura cúbica centrada en el cuerpo.

En los últimos veinte años, varias publicaciones se ocuparon del problema de obtener propiedades de una aleación a partir de cálculos de mecánica cuántica para la energía de unas pocas estructuras ordenadas [57], [58], [60], [61]. Consideremos un sistema binario en el cual la variable configuracional en el sitio i (s_i) toma valores s_A o s_B dependiendo del tipo de átomo, A or B, que ocupa el sitio i . Cualquier configuración del sistema va a estar completamente definida por el vector de dimensión N

$$\sigma = \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N \quad (4.13)$$

para una red de N sitios y cualquier función $P()$ de la configuración puede ser desarrollada en términos de una base completa de funciones según:

$$P(\sigma) = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \Phi_{\alpha}(\sigma) \quad (4.14)$$

donde $\Phi_{\alpha}(\sigma)$ son las funciones de cúmulos, p_{α} los coeficientes del desarrollo y donde el índice α indica un particular cúmulo de sitios de la red. La suma en la Ecuación 3.11 se hace sobre todos los posibles cúmulos del sistema. Como las funciones base $\Phi_{\alpha}(\sigma)$ son ortogonales, los coeficientes son calculados según:

$$p_{\alpha} = \rho_0 \sum_{\sigma} P(\sigma) \Phi_{\alpha}(\sigma) \quad (4.15)$$

Donde el factor de normalización ρ_0 es 2^{-N} , esto es, la inversa del número total de configuraciones del siste-

ma. Las funciones de cúmulos $\Phi_\alpha(\sigma)$ pueden ser expresadas como un producto de variables configuracionales asociadas con un cúmulo particular de sitios de la red. Esto es,

$$\Phi_\alpha(\sigma) = \prod_{k \in \alpha} \sigma_k \quad (4.16)$$

El valor esperado de una función de esta configuración, como el promedio termodinámico de la energía configuracional, puede expresarse en términos de funciones de correlación multisitio ξ_α :

$$\langle P \rangle = \sum_{\alpha} V_{\alpha} \xi_{\alpha} \quad (4.17)$$

con

$$\xi_{\alpha} = \langle \Phi_{\alpha}(\sigma) \rangle = \langle \sigma_{k_1} \sigma_{k_2} \dots \sigma_{k_{|\alpha|}} \rangle \quad (4.18)$$

donde k_i ($i = 1, 2, \dots, |\alpha|$) son los puntos de la red en un cúmulo α de $|\alpha|$ sites. Los coeficientes del desarrollo V_{α} en la Ecuación 4.17 se conocen como las Interacciones Efectivas de Cúmulos (ECI) para la propiedad física P . El desarrollo completo de la Ecuación 4.17 es exacto, pero sin embargo, esto depende de la posibilidad de elegir un conjunto pequeño de una jerarquía de cúmulos cuyas contribuciones V_{α} a la propiedad física P dominen la de los cúmulos de mayor tamaño. La energía de formación de cualquier estructura ordenada o desordenada E puede ahora ser descrita con una expresión truncada de la ecuación bilineal 4.17. Los parámetros ECIs, desconocidos, pueden determinarse ajustando la expresión a un conjunto de energías de formación de compuestos ordenados, para los cuales las funciones de correlación se conocen. Estas energías pueden obtenerse, por ejemplo, a través de cálculos de primeros principios. Como estos cálculos demandan tiempo, sólo podemos acceder a un número limitado de estas energías. El número V_{α} de parámetros a calcular puede ser igual o menor que el número de estructuras ordenadas conocidas. En el caso en que el número sea igual, los ECIs se obtienen por el método de inversión directa de ConnollyWilliams [59]. Sin embargo, se

determinó que una mejor descripción se obtiene si el sistema de ecuaciones 3.14 está sobredeterminado [60]
El criterio de selección que empleamos para elegir el mejor conjunto de cúmulos y de estructuras conocidas es el siguiente:

1. El estado fundamental del diagrama de fases debe mostrar las fases estables conocidas y la energías predichas que no entren en el desarrollo deben ser más positivas que las líneas conodales del estado fundamental.
2. Las energías predichas a través del desarrollo deben tener un buen acuerdo con las calculadas por primeros principios.
3. el valor de los ECI debe decaer en función del diámetro del cúmulo y en función de la cantidad de sitios que el cúmulo contiene.

4.4.5. Energía libre. Solución regular.

Una vez que la energía de formación de una dada aleación y una dada red ha sido establecida, el interés es examinar la evolución de los equilibrios de fases en función de la temperatura y de la concentración. Los estados de equilibrio a volumen y temperatura T constantes se obtienen minimizando la energía libre de Gibbs

$$\Delta G_m = \Delta E - T\Delta S_{config} \quad (4.19)$$

Donde la entropía configuracional la calculamos siguiendo el modelo de solución regular:

$$\Delta G_m = \Delta E + RT\ln(X_A\ln(X_A) + (1 - X_A)\ln(1 - X_A)) \quad (4.20)$$

donde X_A es la concentración del elemento A y $(1-X_A)$ la concentración del elemento B.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Resultados Experimentales

5.1.1. Muestras de fundición

Tanto en la aleación ternaria como en las cuaternarias se observa una estructura de solidificación dendrítica con precipitados en la zona interdendrítica, Figura 5.1.

La morfología de la zona interdendrítica puede apreciarse en las micrografías ópticas de mayor aumento, Figuras 5.2 (a)-(c) pero, la mejor definición se obtiene con la microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando la imagen de electrones secundarios, Figuras 5.2 (d)-(f).

En las micrografías electrónicas observamos una fase primaria de bordes rectos y un eutéctico formado por una fase oscura abundante y otra clara que en algunos casos tiene continuidad con la fase primaria. También se observa en las muestras 1 y 3 un eutéctico de estructura más fina.

Un primer resultado de las composiciones de la fase primaria y el eutéctico se obtuvieron mediante el análisis por espectroscopía dispersiva en energía (EDS). En el caso de la fase primaria el análisis fue puntual mientras que, en el eutéctico se realizó el análisis integrado en un área de $5 \times 5 \mu m$. Las Figuras 5.3, 5.4 y 5.5 muestran que el Zr se detecta claramente en la fase primaria para todas las aleaciones pero en ningún caso es detectado en el eutéctico. Los espectros EDS de la fase oscura observada en las micrografías electrónicas indican sólo la presencia de aluminio.

El análisis de los espectros de difracción de rayos X (Figura 5.6) muestra la presencia de las fases Al_3U (cP4, grupo espacial 221), Al_4U (oI20, grupo espacial 74) y la solución sólida terminal Al (cF4, grupo espacial 225) en las aleaciones 0, 1 y 3. En la aleación 6 sólo se identificaron picos de las fases Al_3U y Al, no detectándose los correspondientes a la fase Al_4U .

Los parámetros de red calculados a partir de los espectros de difracción de RX experimentales se detallan en la tabla 5.1. Con el aumento en el contenido de circonio se aprecia la disminución del parámetro de red en la fase Al_3U y la estabilidad del parámetro de red en la fase Al. Mientras que, hay una variación de los

Aleación	Parámetro de Red		
	Al ₃ U	Al ₄ U	Al
0	4,27	a=4,40 - b=6,25 - c=13,72	4,05
1	4,26	a=4,40 - b=6,25 c=13,72	4,05
3	4,25	a=4,42 - b=6,25 - c=13,90	4,05
6	4,22	-	4,05

Tabla 5.1: Parámetros de red calculados a partir de los espectros de difracción de RX experimentales en las muestras de fundición.

parámetros de red en la fase Al₄U para la muestra 3 cuya tendencia con el contenido de circonio no se puede definir por falta de información proveniente de la muestra 6.

5.1.2. Muestras recocidas

Los efectos del tratamiento térmico de 100 hs a 600°C sobre la morfología de las fases presentes en las aleaciones fundidas son ilustrados por las micrografías de la Figura 5.7. En todas las muestras se observa un redondeo de los bordes de la fase primaria y engrosamiento del espesor de las láminas del eutéctico.

El cambio microestructural observado en las micrografías es acompañado por un incremento de los picos de la fase Al_4U en el espectro de difracción de rayos X de la Figura 5.8. Ese desarrollo es casi completo en la muestra sin circonio, alto en la muestra con 1 % en peso circonio y muy bajo en las muestras 3 y 6.

Los efectos del incremento del tiempo en el tratamiento térmico puede observarse en las micrografías ópticas y electrónicas de la Figura 5.9. Se distingue un más acentuado redondeo de los bordes de la fase primaria en la muestra 1, este efecto no se observa claramente en las muestras 3 y 6. En todas las muestras se observa que el engrosamiento del espesor de las láminas del eutéctico conduce a la formación de pequeños precipitados esferoides en la zona interdendrítica. Los espectros de difracción de rayos X de la Figura 5.10 indican que un gran volumen de la muestra 1 ha transformado en la fase Al_4U mientras que, esta transformación continúa siendo baja en la muestra 3 y apenas incipiente en la muestra 6.

En la tabla 5.2 se muestran las intensidades relativas del pico (013) característico de la fase UAl_4 . Las intensidades son menores cuando aumenta el contenido de Zr, lo que denota menores cantidades de UAl_4 si bien se encuentra aún presente en la muestra 6.

Muestra	1	3	6
Intensidad relativa (%)	40.2	13.8	7.6

Tabla 5.2: Intensidades del pico (013) correspondiente a la fase UAl_4 relativas al pico más intenso en la muestra.

EL parámetro de red correspondiente a la fase UAl_3 muestra una tendencia a disminuir con el aumento de contenido de Zr, mientras que los parámetros de red del Al permanecen invariantes (tabla 5.3). Este hecho es considerado una evidencia de la solubilidad de Zr en UAl_3 y no en Al. Las variaciones en el parámetro de red de la fase UAl_4 no tienen una tendencia definida y pueden provenir de la incerteza debida al ensanchamiento

Aleación	Parámetro de Red		
	Al ₃ U	Al ₄ U	Al
1	4,25	a=4,39 - b=6,22 c=13,67	4,05
3	4,25	a=4,40 - b=6,25 - c=13,73	4,05
6	4,23	a=4,40 - b=6,25 - c=13,74	4,05

Tabla 5.3: Parámetros de red en Å calculados a partir de los espectros de difracción de RX experimentales en las muestras tratadas térmicamente durante 1000hs a 600°C.

de los picos. Este último puede provenir del pequeño tamaño y posibles microtensiones, con la matriz de aluminio, de los precipitados en la zona interdendrítica.

Las composiciones de la fase primaria y los precipitados en la zona interdendrítica se obtuvieron mediante el análisis por espectroscopia dispersiva en longitud de onda (WDS). Estas se realizaron sobre las muestras tratadas, por 1000 hs, haciendo una medición cada dos micrones a lo largo de una línea de 100 μm que cortaba las ramas dendríticas de la fase primaria y la matriz conteniendo pequeños precipitados (ver Figura 5.9 (d), (e) y (f)). El conjunto de mediciones en cada muestra se ilustra en la Figura 5.11 y evidencia que la fase primaria es (U,Zr)Al₃ y la matriz es Al. Las mediciones entre fases, abarcando parte de los precipitados en algunos casos, delinean un camino de segregación y pueden colaborar en la determinación del campo de fases.

Estructura	$A(\text{Bohr})$	$E_T(\text{Ry})$	$E_F(\text{mRy/atomo})$
Al (A1, CCC)	7,63	-485,6441	0,00
Si (A1, CCC)	7,32	-580,0325	0,00
U (A1, CCC)	8,36	-56165,8312	0,00
Zr (A1, CCC)	8,59	-7198,4294	0,0
Al ₃ U (L12)	8,01	-14405,7066	-15,72
Si ₃ U (L12)	7,61	-14476,5477	-65,52
Al ₃ Zr (L12)	7,77	-2163,8744	-33,95
UAl ₂ Si (SU)	7,86	-14429,3221	-34,14
UAlSi ₂ (SU)	7,73	-14452,9361	-51,01
U ₂ Al ₃ Si ₃ (SUB)	7,79	-14441,1290	-42,47
U ₂ Al ₃ Si ₃ (AB)	7,74	-14441,0266	59,93
U ₄ Al ₉ Si ₃ (Z)	7,78	-14423,4107	-22,00
U ₄ Al ₃ Si ₉ (S25)	7,67	-14458,8263	-41,93
U ₄ Al ₉ Si ₃ (S25)	7,87	-14423,4070	-18,31
UAl ₆ Zr (BC)	7,90	-8284,7926	-26,88
U ₂ Al ₉ Zr (BC2)	7,94	-10325,1069	-32,82
UAl ₉ Zr ₂ (BC2)	7,86	-6244,4869	-29,62
U ₃ Al ₁₂ Zr (B3C)	7,95	-11345,2501	-21,84
UAl ₁₂ Zr ₃ (BC2)	7,83	-5224,3345	-31,42

Tabla 5.4: Energías totales y de formación de los compuestos CCC de las tablas 5.7 y 5.8, calculadas con el método FP-LAPW

5.2. Resultados teóricos

5.2.1. Energías totales de compuestos ordenados

Nuestro interés está centrado en la estabilidad de fases en dos sistemas pseudobinarios de estructura CCC: UAl₃ - USi₃ y UAl₃ - ZrAl₃. Los compuestos ordenados adoptados para el cálculo son aquellos que se listan en la tabla 5.4. Y Aún cuando el conocimiento de la energía total de los componentes puros en la estructura CCC no es necesario para el cálculo de las estabilidades mencionadas, ellas fueron calculadas para establecer el nivel de referencia desde donde evaluar las estabilidades relativas con el otro compuesto de sumo interés UAl₄. Las tablas 5.7 y 5.8 muestran algunos detalles de las estructuras cristalinas de los compuestos CCC cuyas energías totales han sido calculadas. Los cálculos fueron llevados a cabo dentro de la aproximación GGA, incluyendo correcciones relativistas, usando el método FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented-Plane-Wave) implementado en el código WIEN 97.8, con una malla mínima de 80 puntos k en la zona irreducible de Brillouin. Las curvas de energía total versus parámetro de red se obtuvieron variando el volumen mientras se mantenía constante la forma de la celda (Figuras 5.12 y 5.13). Las curvas

de las Figuras 5.12 y 5.13 fueron satisfactoriamente ajustadas a un polinomio de tercer grado. La energía total de equilibrio para cada compuesto se tomó como el mínimo de estas curvas y son dados en la tabla 5.4.

5.2.2. Estado fundamental del diagrama de fases CCC en los sistemas pseudo-binarios $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$ y $\text{UAl}_3\text{-ZrAl}_3$

La energía de formación de un compuesto es calculada como su energía total de equilibrio menos el promedio pesado por su concentración de las energías totales de los elementos puros a sus respectivos volúmenes de equilibrio, es decir:

$$E_F = E_T - (X_A E_A + X_B E_B + X_C E_C) \quad (5.1)$$

esta fórmula fue utilizada para calcular la energía de formación de los compuestos de las tablas 5.7 y 5.8 y los valores obtenidos se muestran en la última columna de la tabla 5.4. Se observa que todos los compuestos calculados, excepto $\text{U}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$ (AB), son estables respecto de la separación en los materiales puros que los constituyen.

En el caso de los sistemas pseudobinarios que nos interesan, podemos calcular la energía de formación de los compuestos referida a la energía total de los compuestos UAl_3 , USi_3 y ZrAl_3 . La tabla 5.5 muestra las composiciones correspondientes a cada compuesto de la tabla 5.4 y sus respectivas energías de formación. La Figura 5.14 muestra el estado fundamental del diagrama de fases CCC en los sistemas pseudobinarios $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$ y $\text{UAl}_3\text{-ZrAl}_3$ según los resultados obtenidos por el cálculo de primeros principios. Es interesante el resultado obtenido en el pseudobinario $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$, hay tres compuestos estables pero sus energías de formación son levemente negativas indicando que su estabilidad estará limitada a bajas temperaturas y por lo tanto la solución sólida desordenada tendrá estabilidad en un gran rango de temperaturas pero las energías de formación de los compuestos restantes son positivas y esto indica que hay cierta tendencia a que la solución sólida se separe en dos fases de igual estructura pero composición disímil (abertura de miscibilidad).

Estructura	X_{UAl_3}	X_{USi_3}	X_{ZrAl_3}	$E_F(mRy/atomo)$
Al ₃ U (L12)	1	0	0	0
Si ₃ U (L12)	0	1	0	0
Al ₃ Zr (L12)	0	0	1	0
UAl ₂ Si (SU)	2/3	1/3	0	-1,82
UAlSi ₂ (SU)	1/3	2/3	0	-2,09
U ₂ Al ₃ Si ₃ (SUB)	1/2	1/2	0	-1,86
U ₂ Al ₃ Si ₃ (AB)	1/2	1/2	0	100,54
U ₄ Al ₉ Si ₃ (Z)	3/4	1/4	0	6,22
U ₄ Al ₃ Si ₉ (S25)	1/4	3/4	0	11,13
U ₄ Al ₉ Si ₃ (S25)	3/4	1/4	0	9,85
UAl ₆ Zr (BC)	1/2	0	1/2	-2,05
U ₂ Al ₉ Zr (BC2)	2/3	0	1/3	-11,02
UAl ₉ Zr ₂ (BC2)	1/3	0	2/3	-1,75
U ₃ Al ₁₂ Zr (B3C)	3/4	0	1/4	-1,56
UAl ₁₂ Zr ₃ (B3C)	1/4	0	3/4	-2,02

Tabla 5.5: Energías de formación de los compuestos CCC de las tablas 5.7 y 5.8, referidas a los compuestos binarios UAl₃ ; USi₃ y ZrAl₃.

5.2.3. Estado fundamental del compuesto UAl₄

El compuesto intermetálico UAl₄ tiene una estructura ortorrómbica centrada *oI20* con un grupo espacial *Imma*. Las dimensiones, en Å, de su celda unitaria son a=4.4014, b =6.2552 y c =13.7279 [65]. Las posiciones atómicas son dadas en la tabla 5.6.

	Posiciones Wyckoff	X	Y	Z
U	4e	0	0,25	0,6130
Al(1)	8h	0	0,0303	0,1983
Al(2)	4e	0	0,25	0,3891
Al(3)	4a	0	0	0

Tabla 5.6: Posiciones atómicas en la celda unitaria de UAl₄

La energía total del compuesto fue calculada con el mismo código de primeros principios utilizado para calcular las energías totales de los compuestos en los pseudobinarios. La curva de energía total se calculó en función de la dimensión *a* de su celda unitaria manteniendo las dimensiones *b* y *c* con la proporcionalidad de los datos experimentales así como también las posiciones atómicas relativas a la celda unitaria. Los resultados obtenidos se muestran en la 5.15.

La energía total del compuesto UAl₄ obtenida es $E_T = -11621.6832$ (Ry/átomo). Luego, su energía de

formación respecto a los materiales puros que lo constituyen y cuyas energías totales son dadas en la tabla

5.4 resulta $E_F = -1.60$ (mRy/átomo) mostrando que es un compuesto estable.

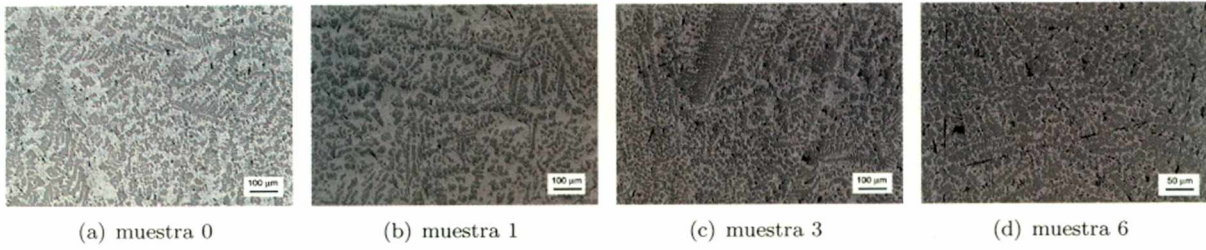


Figura 5.1: Estructura de solidificación: (a) muestra 0; (b) muestra 1; (c) muestra 3 y (d) muestra 6. Micrografías ópticas.

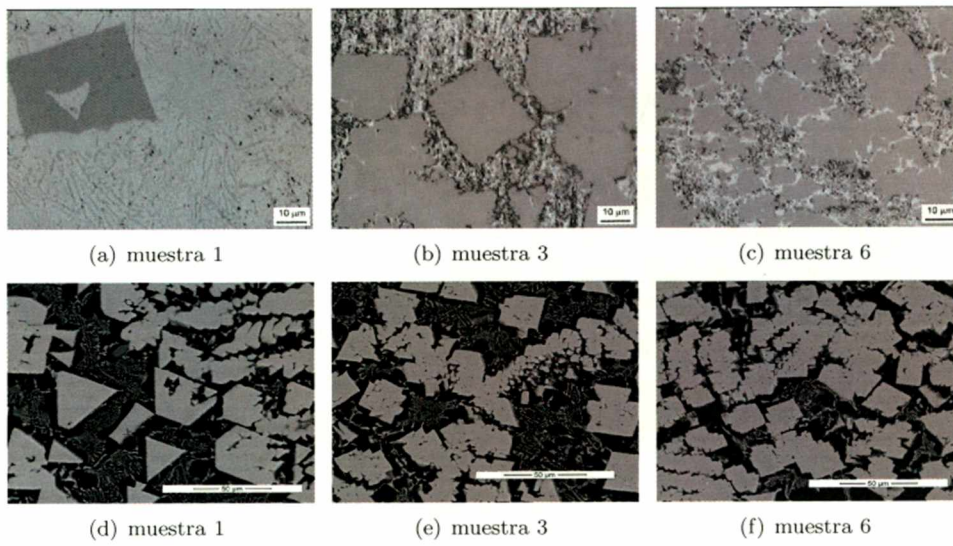


Figura 5.2: Morfología de la zona interdendrítica de la estructura de solidificación. Micrografías ópticas: (a) muestra 1; (b) muestra 3 y (c) muestra 6. Micrografía electrónica (MEB): (d) muestra 1; (e) muestra 3 y (f) muestra 6.

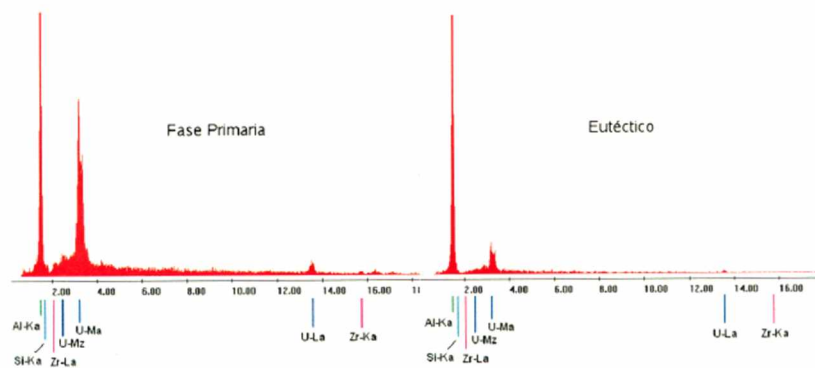


Figura 5.3: Espectro EDS de la fase primaria y del eutético. Muestra 1.

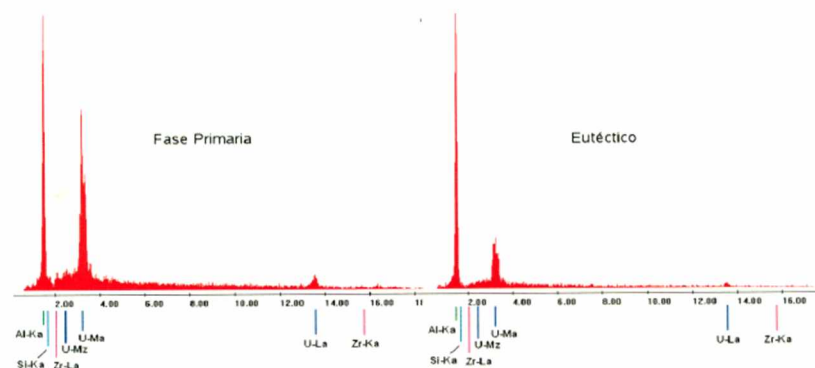


Figura 5.4: Cont. Figura 5.3. Muestra 3.

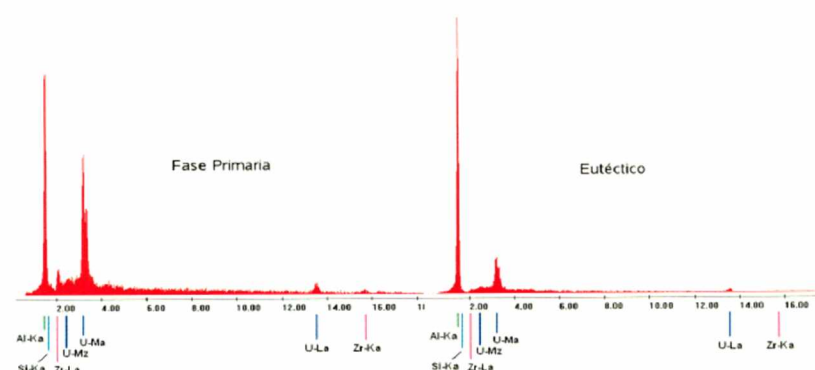


Figura 5.5: Cont. Figura 5.3. Muestra 6.

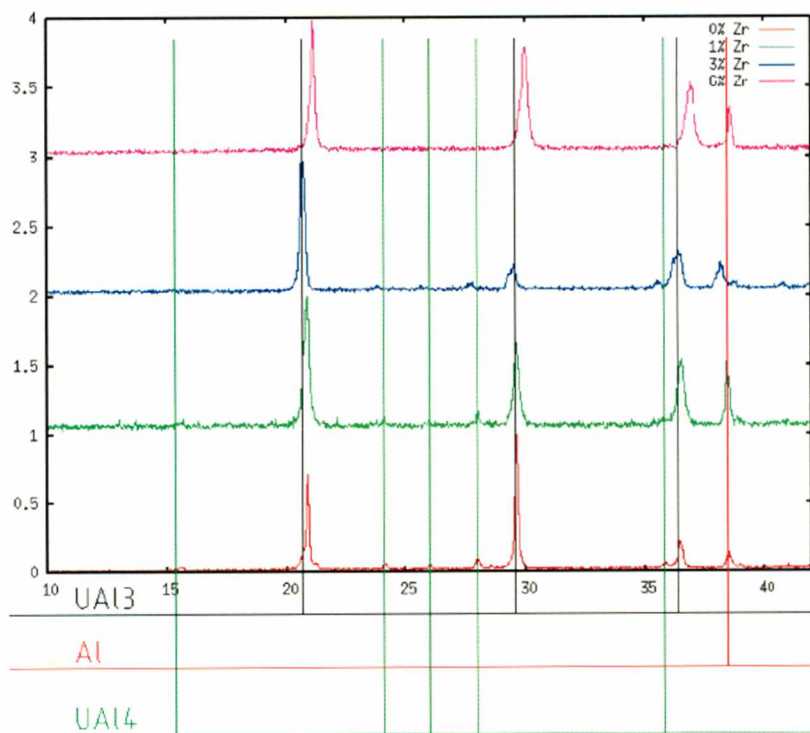


Figura 5.6: Espectros de difracción de rayos X de las muestras 0, 1, 3 y 6, luego de fundidas.

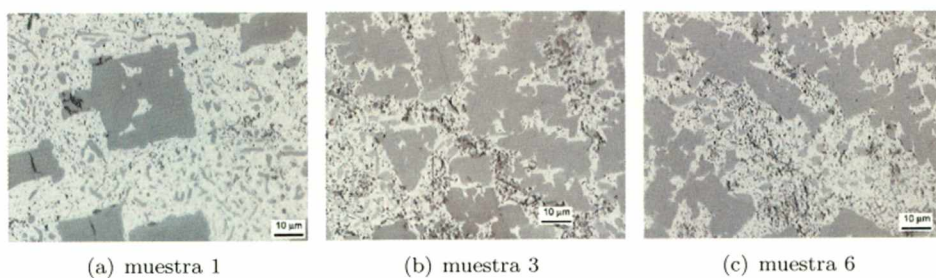


Figura 5.7: Tratamiento térmico de 100 hs a 600 °C. (a) muestra 1; (b) muestra 3 y (c) muestra 6. Micrografías ópticas.

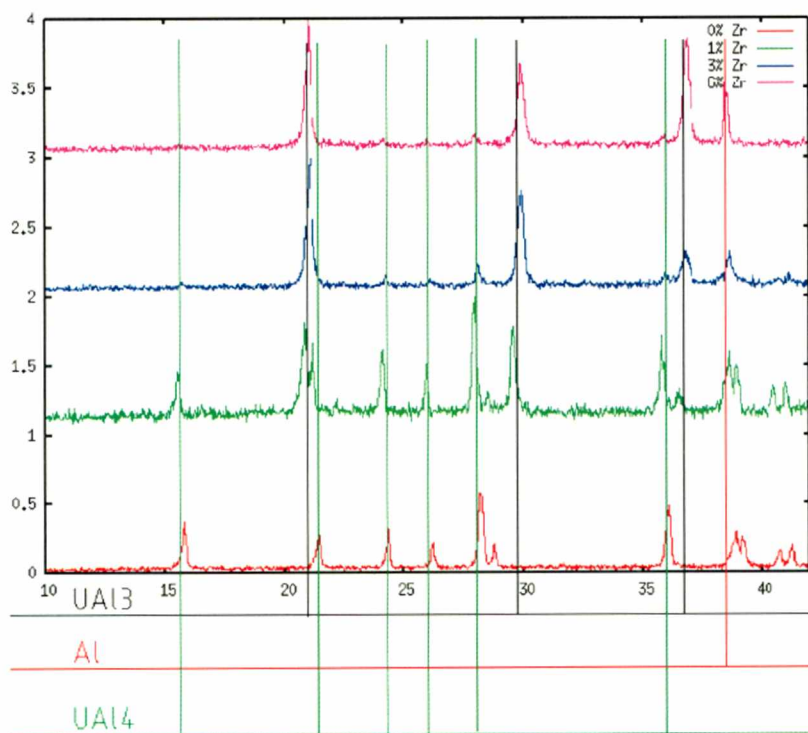


Figura 5.8: Espectros de difracción de rayos X de las muestras 0, 1, 3 y 6 luego del tratamiento térmico de 100 hs a 600°C.

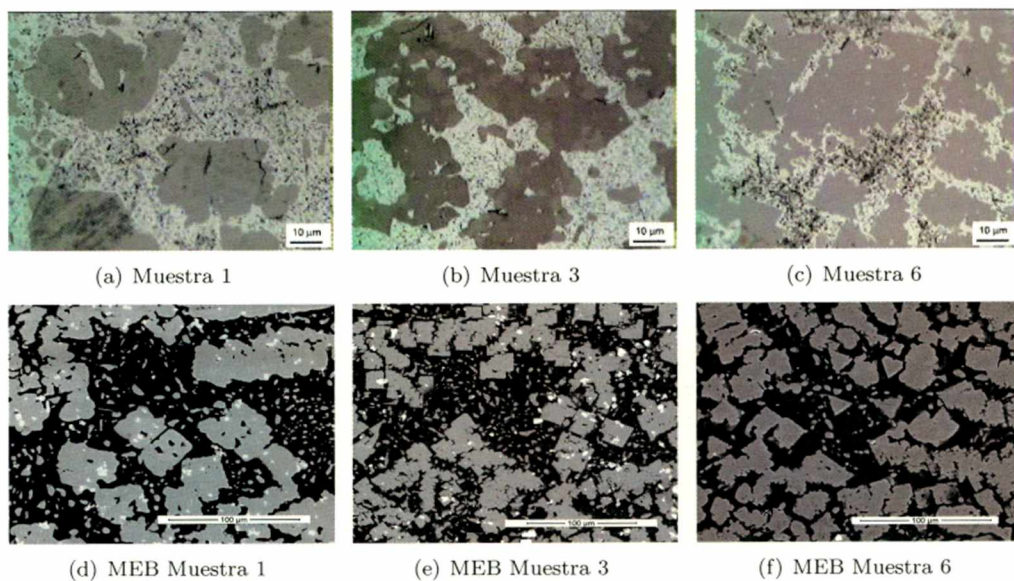


Figura 5.9: Morfología de la zona interdendrítica de las muestras tratadas térmicamente 1000 hs a 600°C. Micrografías ópticas: (a) muestra 1; (b) muestra 3 y (c) muestra 6. Micrografía electrónica (MEB): (d) muestra 1; (e) muestra 3 y (f) muestra 6.

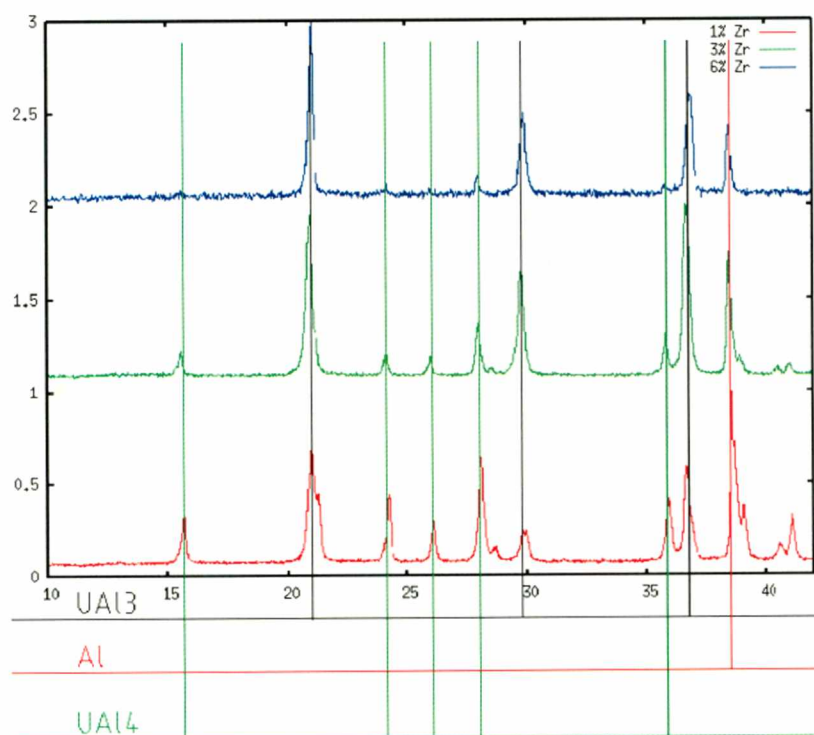


Figura 5.10: Espectros de difracción de rayos X de las muestras 1, 3 y 6 luego del tratamiento térmico de 1000 hs a 600°C.

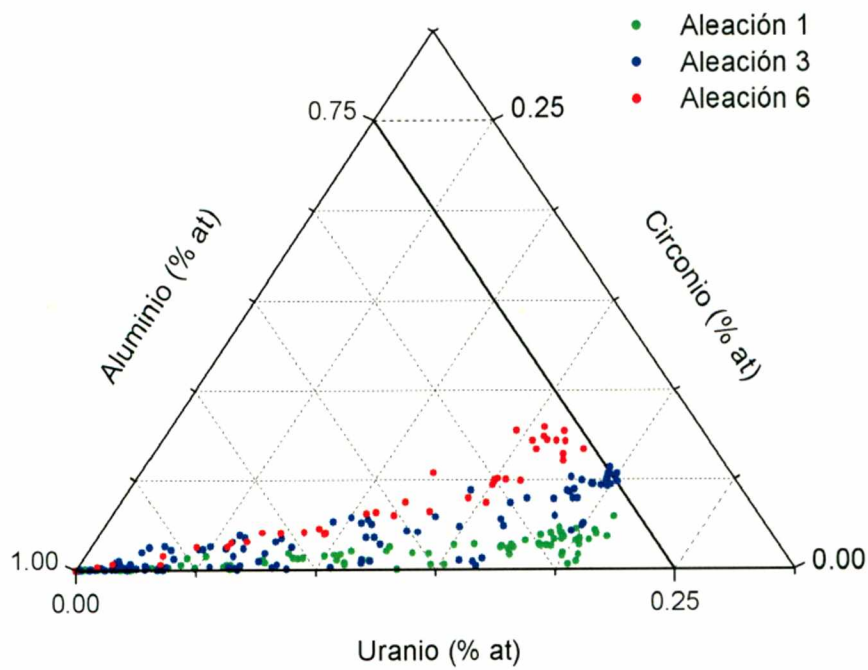


Figura 5.11: Mediciones de composición (WDS) en las probetas tratadas térmicamente durante 1000 hs a 600 °C representadas sobre el diagrama ternario U-Al-Zr.

Nombre	A1 (ccc)	L1 ₂	(SU)
Fórmula	A ₃ B ₃ C	A ₃ C; A ₃ B	A ₂ BC
Estructura Cristalina ● A ● B ● C			
Red de Bravais	Cúbica de cara centrada	Cúbica simple	Cúbica simple
Grupo espacial Internacional	Fm-3m	Pm-3m	P4/mmm
Shoenflies Número	O _h ⁵ 225	O _h ¹ 221	D _{4h} ¹ 123

Nombre	(SUB)	(AB)	(BC)
Fórmula	A ₃ B ₃ C ₂	A ₃ B ₃ C ₂	A ₆ BC
Estructura Cristalina ● A ● B ● C			
Red de Bravais	Tetragonal simple	Tetragonal simple	Tetragonal simple
Grupo espacial Internacional	Pmmm	Pmm2	P4/mmm
Shoenflies Número	D _{2h} ¹ 47	C _{2v} ¹ 25	D _{4h} ¹ 123

Tabla 5.7: Información de la estructura cristalina de los compuestos CCC utilizados en la expansión en cúmulos de la energía interna en los pseudobinarios (UAl₃ - USi₃) y (UAl₃ - ZrAl₃). Hemos dado un nombre *ad hoc* (entre paréntesis) en el caso donde un símbolo SB (*structurberecht*) no se consiguió.

Nombre	(BC2)	(Z)	(S25)	(B3C)
Fórmula	A ₉ BC ₂	A ₉ B ₃ C ₄	A ₉ B ₃ C ₄	A ₁₂ B ₃ C
Estructura Cristalina ● A ● B ● C				
Red de Bravais	Tetragonal simple	Tetragonal simple	Tetragonal simple	Tetragonal simple
Grupo espacial Internacional	P4/mmm	Pmmm	P4/mmm	P4/mmm
Shoenflies Número	D _{4h} ¹ 123	C _{2h} ¹ 47	D _{4h} ¹ 123	D _{4h} ¹ 123

Tabla 5.8: Continuación de la tabla 5.7.

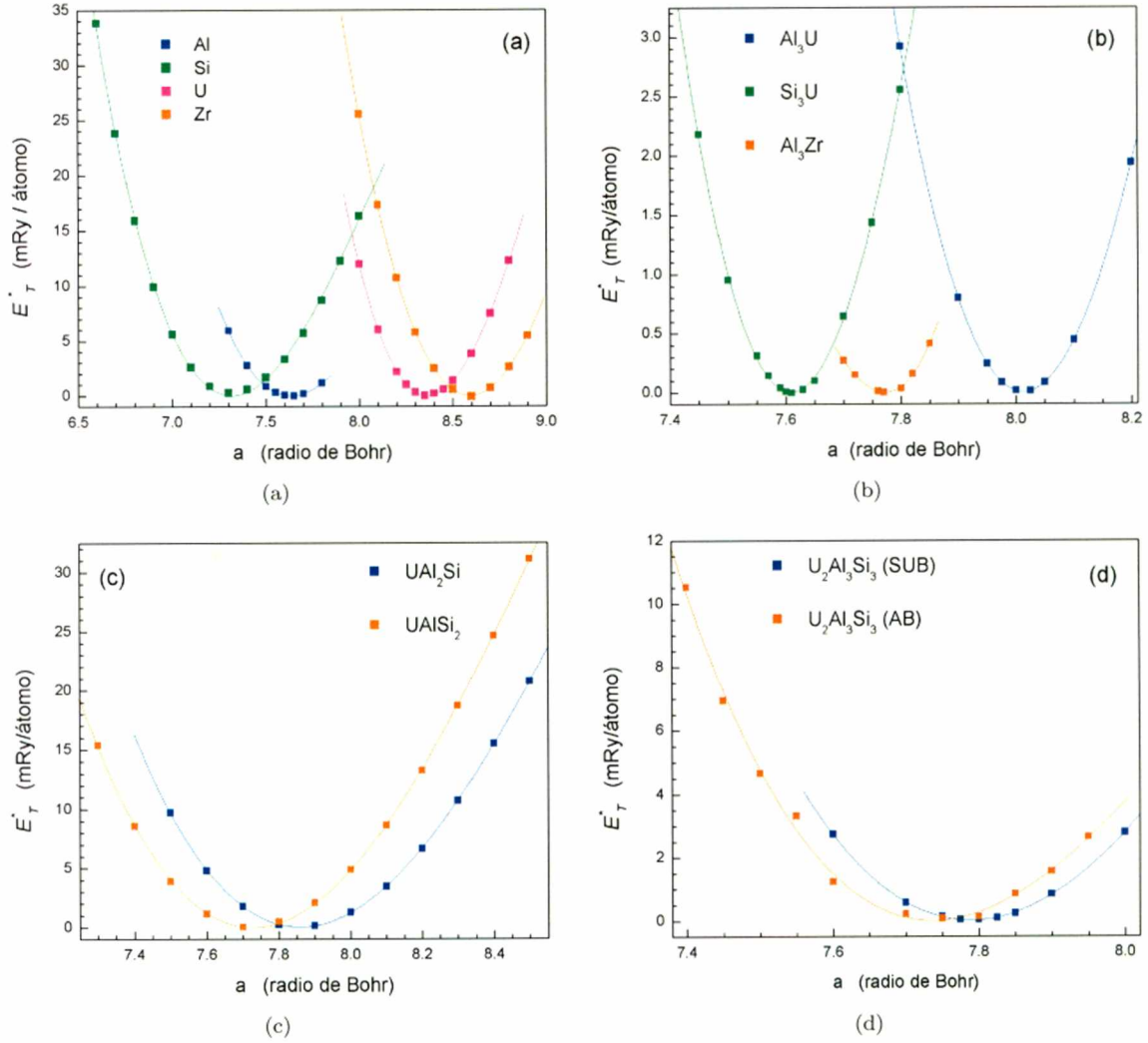
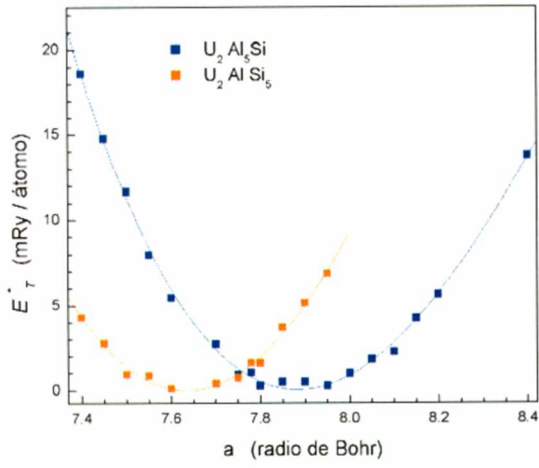
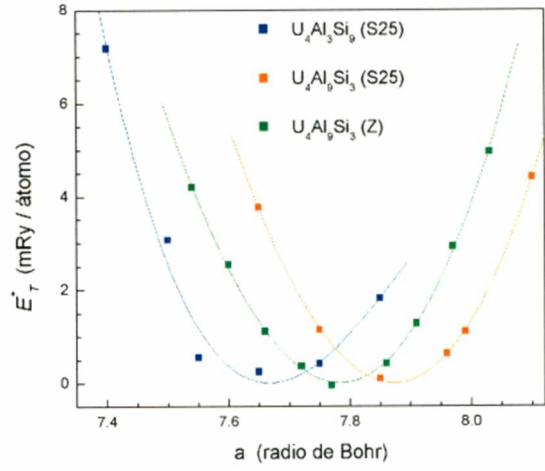


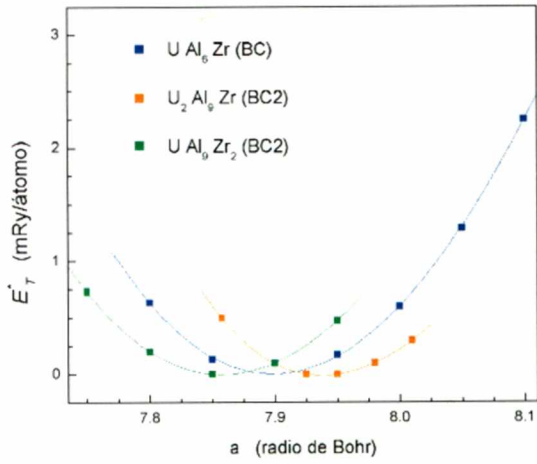
Figura 5.12: Energías totales de los compuestos ordenados de las tablas 5.7 y 5.8 versus parámetro de red. La variable representa el incremento de la energía total respecto de su mínimo dado en la tabla 5.1.2.



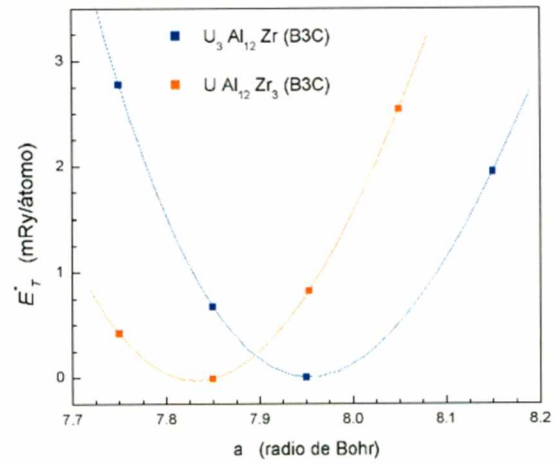
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.13: Cont. Figura 5.12 Energías totales de los compuestos ordenados de las tablas 5.7 y 5.8 versus parámetro de red. La variable representa el incremento de la energía total respecto de su mínimo dado en la tabla 5.5.

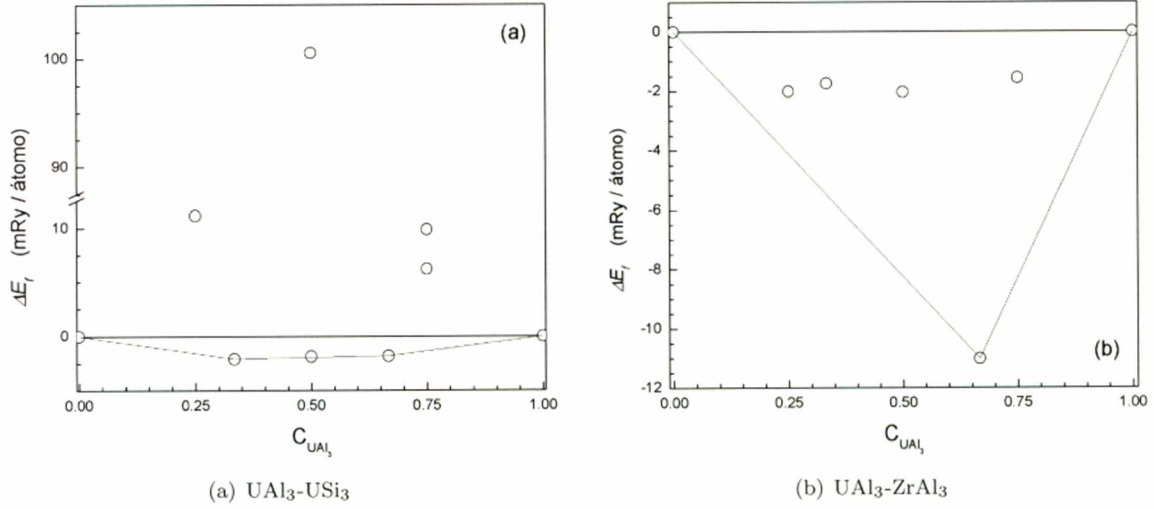


Figura 5.14: Estado fundamental del diagrama de fases CCC en los sistemas pseudobinarios $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$ (a) y $\text{UAl}_3\text{-ZrAl}_3$ (b), según los resultados de la tabla 5.5

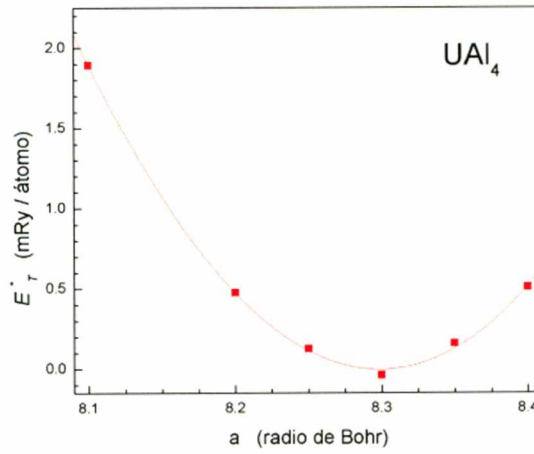


Figura 5.15: Energía total del compuesto UAl_4 versus su parámetro de red a . La variable representa el incremento de la energía total respecto de su mínimo.

Capítulo 6

Análisis y Discusión

6.1. Estabilidad a 600°C del compuesto (U,Zr) (Al,Si)₃ en función del contenido de Zr y Si

En la primera parte de este análisis discutiremos la composición y morfología de las fases metaestables presentes en cada aleación producto de su solidificación y luego, trataremos de entender sus transformaciones de evolución al equilibrio cuando son expuestas a la temperatura de 600°C.

6.1.1. Estructura de solidificación. Composición de la fase primaria

Las aleaciones pertenecen a un sistema cuaternario, U-Al-Zr-Si. Sin embargo, siendo el contenido de Si el mismo y pequeño en todas las aleaciones fundidas, intentaremos interpretar nuestros resultados de caracterización de fases metaestables en la estructura de solidificación utilizando el diagrama liquidus del ternario U-Al-Zr publicado por Petzow y coautores [49]. Se asume entonces que todas las fases incluyen un contenido de Si que no será mencionado explícitamente. En la Figura 6.1 se muestra la ubicación de las muestras, fundidas en este trabajo, en el diagrama liquidus mencionado. Según el diagrama, la fase primaria de solidificación es (U,Zr)Al₃ y el último líquido solidifica según una reacción eutéctica ternaria E1 dando lugar a las fases Al, UAl₄ (ambas con un pequeño contenido de Zr en solución) y (U,Zr)Al₃.

Hacia el punto invariante eutéctico E1 llegan las líneas de solidificación desde el punto U3, peritético ternario, y P1 peritético binario (ver Figura 6.2). No es posible conocer antes del experimento si el líquido seguirá su camino a lo largo de la línea U3-E1 o P1-E1.

Todas y sólo estas fases son identificadas en los diagramas de DRX en nuestros resultados. Las micrografías electrónicas (MEB) de Figura 5.2 muestran una fase primaria de bordes rectos y una estructura tipo eutéctica formada por una fase oscura abundante y precipitados tipo placa que en algunos casos tienen continuidad con la fase primaria. La Figura 6.3(a) y 6.3(b) muestran detalles de esta estructura en las aleaciones 1 y 3, allí se observa claramente que existen dos sectores de la estructura con espaciados diferentes. Teniendo

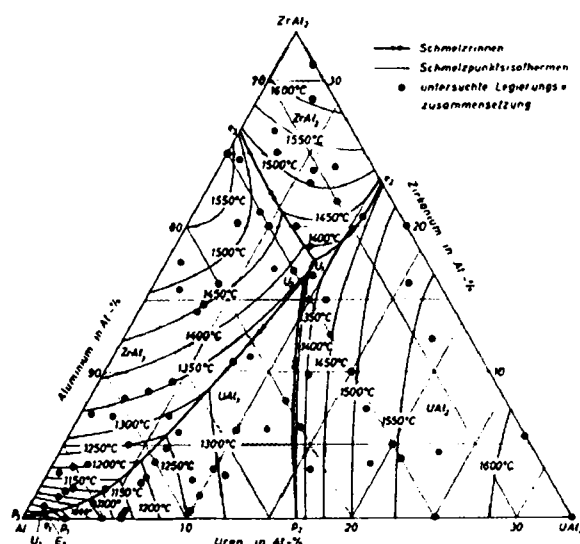


Figura 6.1: Sector del diagrama liquidus en el sistema ternario U-Al-Zr [49] . La ubicación de las aleaciones 1, 3 y 6 se representan en colores verde, azul y rojo respectivamente.

en cuenta el diagrama liquidus ya mencionado podemos identificar la fase primaria con $(U,Zr)Al_3$, la zona oscura que la rodea y contiene precipitados tipo placa con continuidad en la fase primaria puede asociarse con la reacción univariante mientras el líquido enfriaba a lo largo de la línea U3-E1 ó P1-E1 y finalmente, la estructura eutéctica más fina se correspondería con el agotamiento del líquido en la transformación eutéctica ternaria invariante de composición E1. Podemos aún discernir si el enfriamiento ocurrió a lo largo de U3-E1 o P1-E1. La continuidad de los precipitados tipo placa con la fase primaria en la reacción univariante permite identificarlos como la fase $(U,Zr)Al_3$ y los espectros EDS de la fase oscura indican sólo la presencia de aluminio; luego, la estructura eutéctica de mayor espaciado y cercana a la fase primaria es identificada con la reacción univariante a lo largo de la línea U3-E1.

Por otro lado, trazando las líneas conodales entre la composición del eutéctico ternario, representativa del líquido final de solidificación, y la composición global de cada aleación de este trabajo podemos estimar la cantidad relativa de eutéctico formado en función del contenido de Zr y la composición de la fase $(U,Zr)Al_3$.

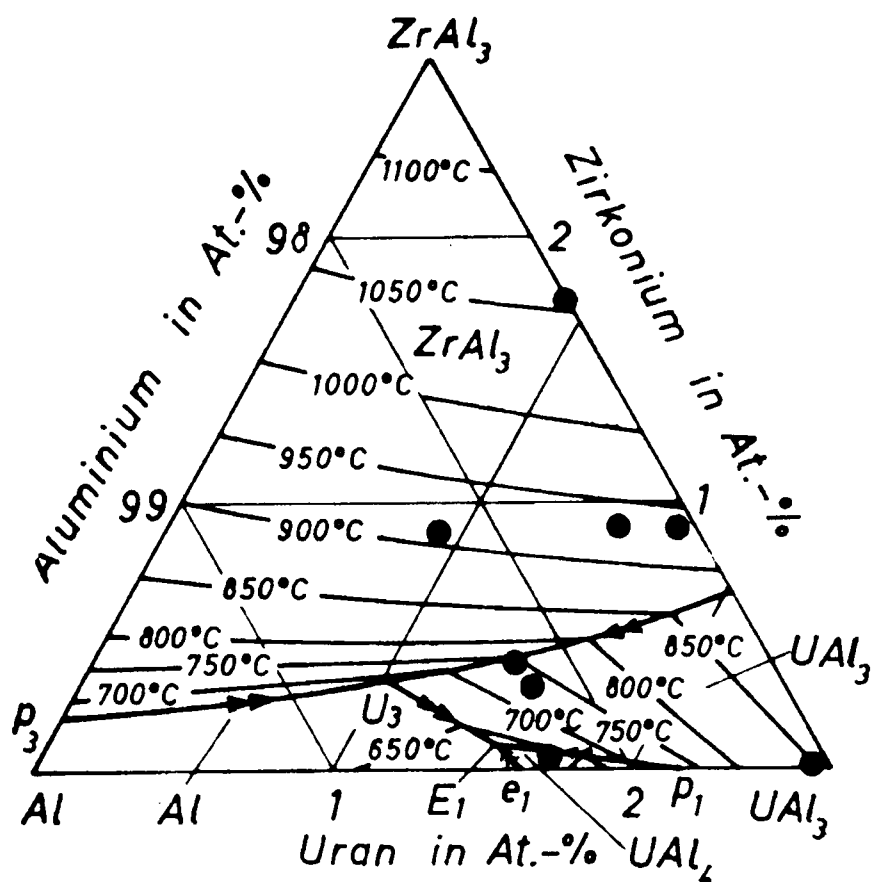


Figura 6.2: Zona rica en Al del diagrama liquidus en el sistema ternario U-Al-Zr [49]

En la Figura 6.4 se grafican las composiciones globales de nuestras aleaciones y la composición del eutéctico. Utilizando la regla de la palanca se aprecia la cantidad relativa menor de eutéctico a medida que aumenta la cantidad de Zr en la aleación. Para la misma velocidad de enfriamiento en las tres aleaciones esta estimación acuerda con los resultados de DRX respecto de la cantidad de UAl_4 en las aleaciones fundidas. La composición de la fase primaria $(U,Zr)Al_3$ estimada con el trazado de la conodal se muestra en la Tabla ?? junto con los valores obtenidos a partir de nuestros datos del parámetro de red (Tabla 5.1 en Capítulo 4) y la calibración dada en Referencia [49].

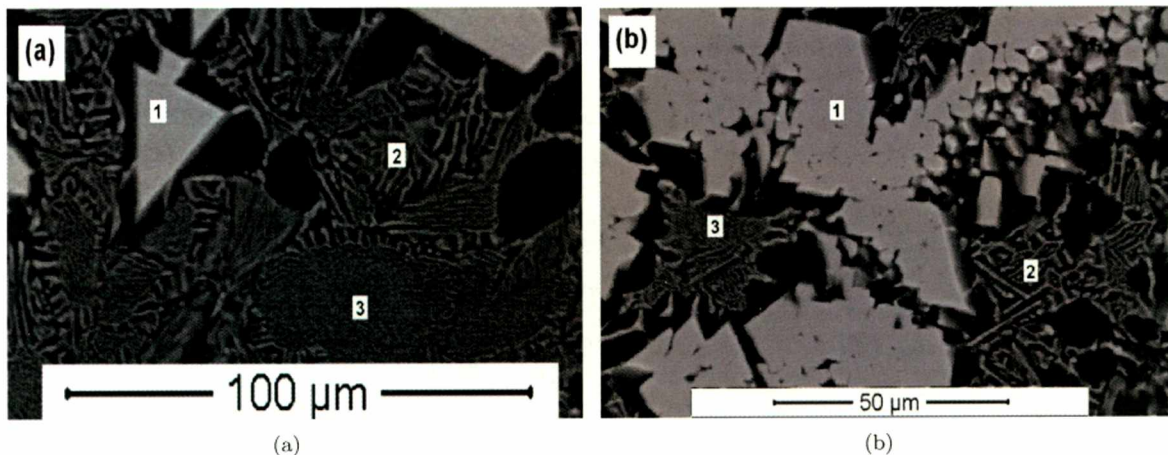


Figura 6.3: Identificación de fases en las muestras de solidificación (a) muestra 1 y (b) muestra 3. La fase primaria $(U,Zr)Al_3$ está señalada como 1, la resultante de la reacción univariante $líq. \rightarrow (U,Zr)Al_3 + Al$ como 2 y la transformación eutéctica ternaria invariante $líq. \rightarrow (U,Zr)Al_3 + Al + (U,Zr)Al_4$ como 3.

Aleación	Conodal E1-aleación global	DRX
1	75Al 23,8U 1,2Zr	75Al $(23,6 \pm 0,7)$ U $(1,4 \pm 0,7)$ Zr
3	75Al 21,5U 3,5Zr	75Al $(22,2 \pm 0,7)$ U $(2,8 \pm 0,7)$ Zr
6	75Al 18,2U 6,8Zr	75Al $(18,1 \pm 0,7)$ U $(6,9 \pm 0,7)$ Zr

Tabla 6.1: Composición (en % at) de la fase de solidificación primaria Estimación por trazado de conodales y por DRX.

En definitiva, las aleaciones fundidas en este trabajo muestran una estructura de solidificación formada por una fase primaria $(U,Zr)Al_3$, un componente eutéctico con dos componentes $Al + (U,Zr)Al_3$ y un coponente eutéctico ternario $Al + (U,Zr)Al_3 + (U,Zr)Al_4$. En esta dos últimas componentes la cantidad de Zr involucrada es menor al 0,5 % at y por lo tanto no puede ser detectada por EDS.

6.1.2. Estabilidad de las fases a 600 °C. Solubilidad de Zr en UAl_3

Como hemos mostrado en los resultados presentados, ambas estructuras de solidificación, aquella de la reacción univariante y la eutéctica ternaria, se engrosan y convierten en precipitados esferoidales (por ejemplo, Figuras 5.2(d) y 5.9(d)). Cuando la composición de las fases en esta morfología es medida a espacios

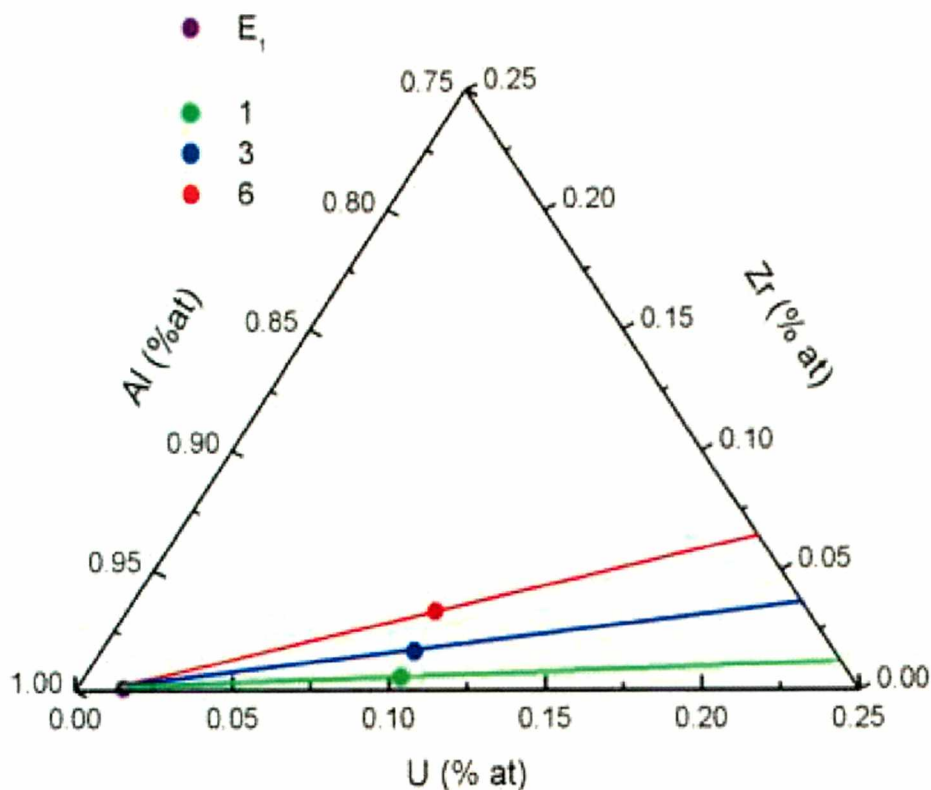


Figura 6.4: Conodales entre las composiciones globales de las aleaciones (1, 3 y 6) y la composición de la transformación eutéctica ternaria E₁.

determinados siguiendo una línea se obtiene una dispersión debido a que las mediciones involucran las interfases (Figura 5.11). Si consideramos los resultados obtenidos con WDS en la muestra 3 observamos que la dispersión de las mediciones delimita el campo de tres fases $\text{Al} + \text{UAl}_4 + (\text{U,Zr})\text{Al}_3$. Más aún, existen mediciones que involucran las tres interfases posibles, esto es, Al / UAl_4 ; $\text{UAl}_4 / (\text{U,Zr})\text{Al}_3$ y $\text{Al} / (\text{U,Zr})\text{Al}_3$. El esquema de la Figura 6.5(a) muestra una morfología de la estructura de fases que coincide con estos resultados. Mientras que la fase primaria transforma de $(\text{U,Zr})\text{Al}_3$ a UAl_4 en su periferia, el precipitado

de la reacción univariante no transforma debido a su mayor contenido de Zr. Con esta idea en mente, los resultados obtenidos con WDS en la aleación 1 se pueden interpretar con el esquema de Figura 6.5(b). Aquí la interfase Al / $(U,Zr)Al_3$ desaparece porque el precipitado de la reacción univariante transforma de $(U,Zr)Al_3$ a UAl_4 en su periferia y la transformación es tan abundante en la fase primaria que la fase $(U,Zr)Al_3$ no puede medirse en forma aislada.

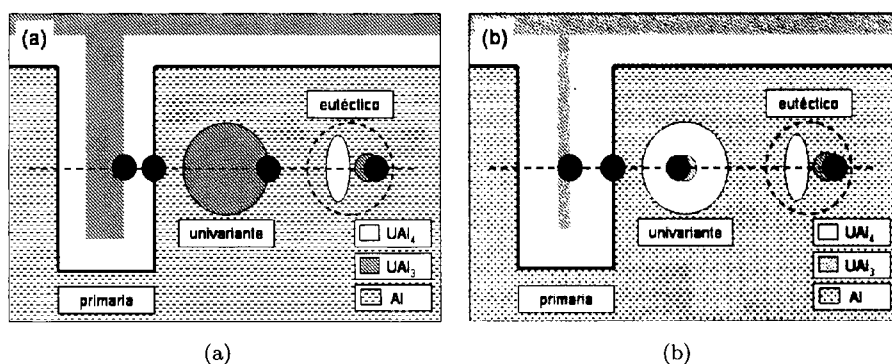


Figura 6.5: Esquema de la morfología de fases en las muestras tratadas mostrando el tamaño del haz de medición (circulo negro) en proporción al tamaño de las fases e interfases. (a) Aleación 3 y (b) Aleación 1.

En la aleación 6 las mediciones ausentes son las de las interfases $(U,Zr)Al_3/UAl_4$ y Al/UAl_4 . Esto se debe a que tanto la fase primaria $(U,Zr)Al_3$, como los precipitados $(U,Zr)Al_3$ formados en la reacción univariante tienen contenidos de Zr cercanos al de equilibrio y no transforman en UAl_4 . El UAl_4 medido en esta muestra proviene únicamente del formado en el eutéctico final. Estos precipitados de UAl_4 tienen un contenido de Zr insuficiente para transformar a $(U,Zr)Al_3$ de equilibrio. Queda así delineado el borde entre los campos de tres y de dos fases. Las mediciones correspondientes a las muestras de las aleaciones 1 y 3 tratadas térmicamente se distribuyen en el campo de tres fases $Al + UAl_4 + (U,Zr)Al_3$, mientras que las correspondientes a la aleación 6 se ubican en el campo de dos fases $Al + (U,Zr)Al_3$. Este análisis también está de acuerdo con los resultados de DRX mostrados en la Tabla 5.3, allí se observa que el parámetro de red de la fase $(U,Zr)Al_3$ es el mismo para las muestras de las aleaciones 1 y 3 tratadas térmicamente mientras que difiere para la

Aleación	WDS	DRX
1	—	75Al (20,8 ± 0,7)U (4,2 ± 0,7)Zr
3	75Al 20U 5Zr	75Al (20,8 ± 0,7)U (4,2 ± 0,7)Zr
6	75Al 18U 7Zr	75Al (18,1 ± 0,7)U (6,9 ± 0,7)Zr

Tabla 6.2: Composición (en % at) de la fase (U,Zr)Al₃ después del tratamiento térmico de 1000 hs a 600°C. Medición por WDS y estimación por DRX.

muestra de la aleación 6. Más aún, si se utilizan esos datos de DRX para estimar la composición de la fase (U,Zr)Al₃ siguiendo el mismo procedimiento con el que se obtuvieron las estimaciones en Tabla 6.1 podemos compararlos con las mediciones por WDS. La Tabla 6.2 ilustra esa comparación. Es importante puntualizar la coincidencia de resultados dentro del error experimental. Las estimaciones de DRX confirman la estabilidad térmica de la fase primaria (U,Zr)Al₃ en la aleación 6 con un contenido de 7 % at Zr mientras que, la fase primaria (U,Zr)Al₃ de las muestras de solidificación en aleaciones 1 y 3 evolucionan hacia el equilibrio aumentando la concentración de Zr. Debido a que la fase primaria (U,Zr)Al₃ siempre esta rodeada de la fase Al, que no contiene Zr, el aumento de la concentración de Zr sólo es posible si este migra desde la periferia interna hacia el centro. Esa pérdida de masa es compensada por el ingreso de Al desde la periferia externa y transformando la periferia interna de (U,Zr)Al₃ a UAl₄.

Según Petzow [49] la composición de equilibrio de la fase (U,Zr)Al₃ en el campo de tres fases Al + UAl₄ + (U,Zr)Al₃ es 75Al 19U 6Zr, nuestros resultados muestran una disminución del contenido de Zr en esta fase probablemente debido al contenido de Si en las aleaciones de este trabajo. El contenido de Si detectado por WDS en la fase (U,Zr)Al₃ fue siempre menor al 0.3 % at . La Figura 6.6 ilustra un esquema de los campos de dos y tres fases en el rincón rico en Al del sistema cuaternario U-Al-Zr-Si a 600°C construido especulando con los resultados obtenidos en los ternarios U-Al-Zr [49] y U-Al-Si [17]. Siguiendo esta especulación se puede tener una estimación de la composición de equilibrio de la fase (U,Zr)(Al,Si)₃ en el campo de tres fases Al + UAl₄ + (U,Zr)(Al,Si)₃ , el resultado es:

$$C_U = 0,19 + 0,56t \quad (6.1)$$

$$C_{Al} = 0,75 - 0,54t \quad (6.2)$$

$$C_{Zr} = 0,06 - 0,06t \quad (6.3)$$

$$C_{Si} = 1 - (C_U + C_{Al} + C_{Zr}) \quad (6.4)$$

con el parámetro $0 \leq t \leq 1$ y las concentraciones en % at. Esta especulación acuerda cualitativamente con los resultados de este trabajo pero no puede dar cuenta de la fuerte influencia del agregado del Si para cambiar la composición de equilibrio de la fase $(U,Zr)(Al,Si)_3$ en el campo de tres fases $Al + UAl_4 + (U,Zr)(Al,Si)_3$.

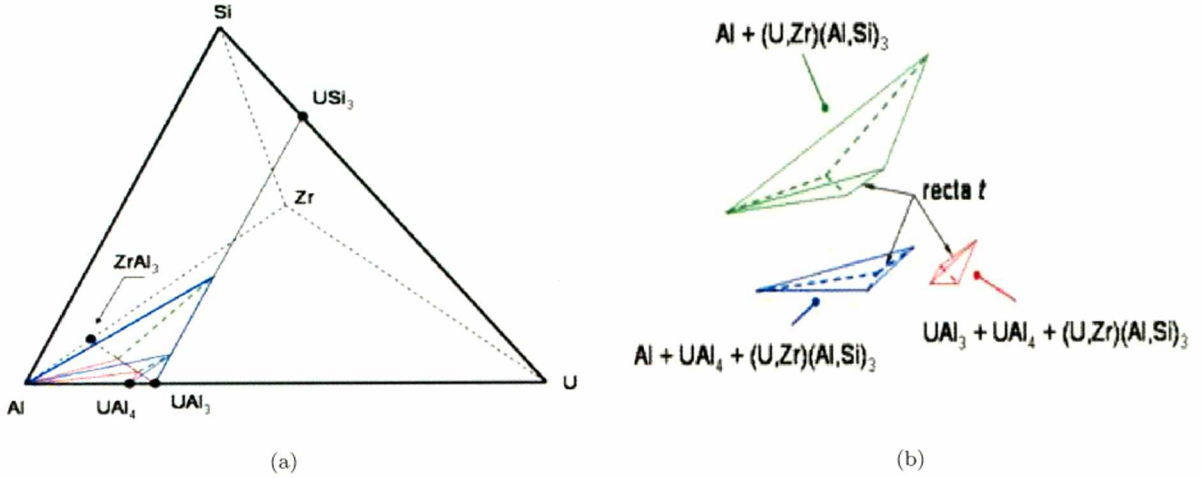


Figura 6.6: Esquema especulativo de la isoterma a 600°C en el sistema cuaternario U-Al-Zr-Si mostrando el equilibrio de fases en el rincón rico en Al.

6.2. Cálculo de la estabilidad del compuesto (U,Zr) (Al,Si)₃ en los sistemas pseudobinarios UAl₃-USi₃ y UAl₃-ZrAl₃

Discutiremos aquí la estimación de la energía libre de las estructuras desordenadas U(Al,Si)₃ y (U,Zr)Al₃ obtenida mediante la técnica de expansión en cúmulos. Esta técnica se aplicó para cada estructura en el pseudobinario que la contiene. Las energías de formación de los compuestos ordenados utilizados en la técnica son aquellos de Tabla 4.6. Experimentalmente se ha establecido que los tres compuestos ordenados binarios UAl₃, USi₃ y ZrAl₃ tienen una estructura cúbica L1₂ cuya celda unitaria tiene dos tipos de sitios de red, esto es, sitios α (centro de las caras del cubo) ocupados por átomos de Al ó Si y sitios β (esquinas del cubo) ocupados por átomos de U ó Zr. Para aplicar la técnica de expansión en cúmulos en el pseudobinario UAl₃-USi₃ se necesita considerar las configuraciones posibles de átomos de Al y Si en la red de sitios α , mientras que, para aplicarla en el pseudobinario UAl₃-ZrAl₃ la red a considerar es la de los sitios β . La Figura 6.7 muestra dichas redes y los posibles cúmulos a usar en la expansión siguiendo una jerarquía de interacciones y tamaños, la red de sitios α fue desplazada del centro $(x,y,z) = (0,0,0)$ al centro $(x,y,z) = (1/2,0,1/2)$ para facilitar la visualización y escritura de coordenadas de los sitios de red.

El criterio de selección para elegir los cúmulos y el número de estructuras ordenadas que se utilizaran en la expansión fue predicción del estado fundamental y convergencia de los ECI. En todos los casos, los ECI se evaluaron mediante un sistema de ecuaciones sobredeterminado resuelto por medio de un ajuste de cuadrados mínimos [60]. De este modo se obtiene un criterio adicional de convergencia, el que permite comparar energías calculadas por primeros principios (valores exactos) y energías de los mismos compuestos predichas por la expansión.

6.2.1. Pseudobinario UAl₃-USi₃

Analizaremos los resultados de acuerdo a los tres criterios de convergencia enunciados.

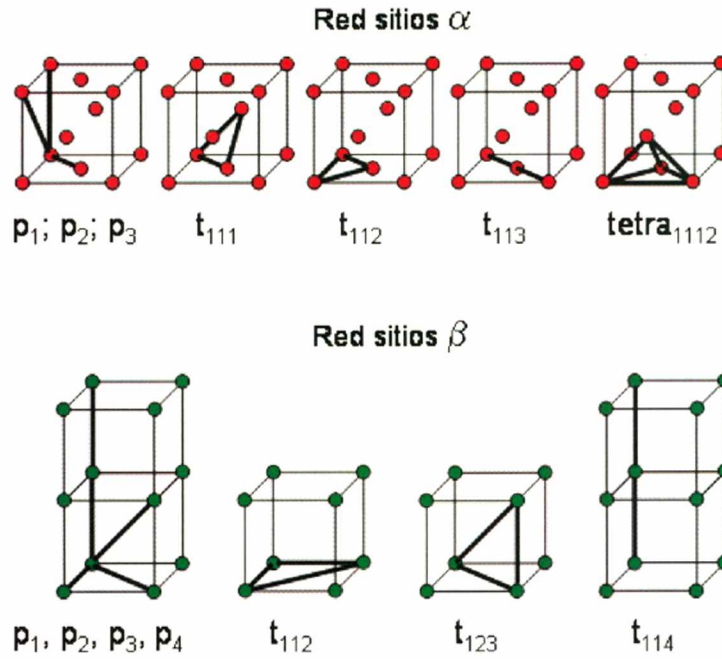


Figura 6.7: Dibujo en el espacio real de la jerarquía de cúmulos propuestos para la expansión de la energía libre en las redes de sitios α y β .

1. El estado fundamental que predicen las energías de las estructuras ordenadas calculadas por LAPW y utilizadas para obtener los coeficientes de la expansión en cúmulos esta representado en Figura 5.14(a), allí se observa que ese estado fundamental es levemente negativo mientras que otras estructuras tienen energías de formación fuertemente positivas sugiriendo que hay un estado fundamental metaestable que a bajas temperaturas cedería su estabilidad frente a la fase desordenada.

Una vez obtenida la expansión en cúmulos se procedió a calcular las energías de formación de una serie de estructuras no contenidas en la expansión para evaluar el estado fundamental predicho. En particular se evaluó una serie grande de estructuras en la composición UAl_2Si debido al conocimiento del resultado experimental aportado por Chebotarev y coautores [64] quienes indican una fase estable con dicha composición y 256 átomos en su celda unitaria (de aquí en más denominaremos a esta fase como R_0). La Figura 6.8 muestra los resultados de esa evaluación: el estado fundamental predicho por

la expansión que indica la fase R_0 es más estable que las estructuras ordenadas calculadas ab-initio e incluidas en la expansión. El procedimiento de refinamiento de la expansión indicaría el cálculo ab-initio de la energía de formación de la estructura ordenada R_0 para incluirla en la expansión, pero este procedimiento es imposible para las herramientas computacionales disponibles. Sin embargo, la predicción de la estabilidad de una fase medida experimentalmente es un excelente indicador de la calidad de nuestra expansión.

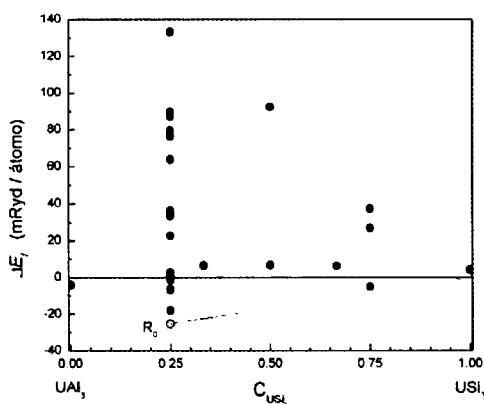


Figura 6.8: Energías de formación predichas por la expansión en cúmulos para otras estructuras ordenadas no incluidas en la determinación de los ECI.

2. Las energías de formación predichas a través de la expansión en cúmulos para los compuestos ordenados incluidos en la expansión tiene un acuerdo razonable con la energía calculada a través del método de primeros principios. La Figura 6.9 muestra esa comparación.
3. La Figura 6.10 muestra la intensidad de los ECI en función del perímetro, tomado como la suma de las distancias entre átomos dentro del cúmulo. Se observa que la mayor intensidad ocurre para los pares, aunque la tendencia decreciente con el tamaño del par no es monótona. El tetraedro muestra un leve crecimiento de la intensidad con respecto a los tripletes.

Los inconvenientes encontrados en la convergencia de los ECI se trataron de corregir eligiendo distintos conjuntos de cúmulos y estructuras ordenadas. Tal vez estructuras de mayor número de átomos por celda

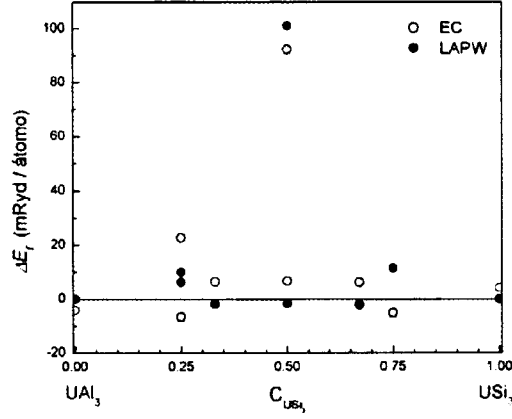


Figura 6.9: Energías de formación de las estructuras ordenadas en el pseudobinario UAl_3 - USi_3 . Se comparan los valores obtenidos por cálculo ab initio (FP LAPW) con los obtenidos a través de la expansión en cúmulos.

deberían ser ensayadas, pero debe tenerse en cuenta que el tiempo de cálculo puede resultar excesivo y que el método ab-initio admite un número máximo de átomos por celda. Finalmente, obtuvimos la energía libre a $T = 0^\circ \text{K}$ de la estructura desordenada a través de la expansión. El resultado se grafica en la Figura 6.11 junto con el valor de la energía libre de la estructura ordenada R_0 predicha como más estable.

Este resultado predice la estabilidad de la estructura R_0 en altas temperaturas coexistiendo con dos fases desordenadas, una rica en UAl_3 y otra rica en USi_3 , esta representación del diagrama de equilibrio de fases es similar a la medida por Chebotarev y coautores [64] y reproducida en la Figura 6.12.

Determinada la expansión en cúmulos de la entalpía de formación en el sistema UAl_3 - USi_3 se puede calcular la energía libre de formación de cualquier fase a volumen y temperatura constantes a través de la energía libre de Gibbs G definida por:

$$\Delta G = \Delta E_f - T \Delta S_{\text{config}} \quad (6.5)$$

donde la entropía configuracional ΔS_{config} se estima con el modelo de solución regular descrito en Capítulo 4, ecuación 4.20. Luego, los equilibrios de fases se determinan igualando los potenciales químicos de

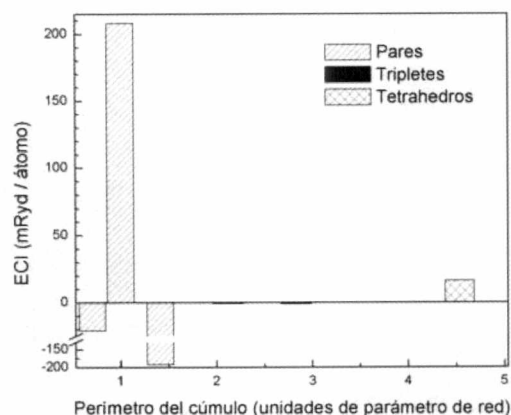


Figura 6.10: Intensidad de los ECI correspondientes al sistema $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$ en función de la suma de distancias entre átomos dentro del cúmulo (perímetro).

los elementos en cada fase. Cabe aclarar que en este caso la estructura R_0 se comportará como un compuesto ordenado sin solubilidad en lugar de la amplia solubilidad de Al y Si exhibida en el experimento. La Figura 6.13 muestra el resultado para la temperatura de 1623 ° K, temperatura a la cual se desestabiliza la fase R_0 para estabilizar la fase desordenada según los resultados experimentales [64]. Se observa una contradicción porque la fase R_0 es aún más estable que la fase desordenada. La estabilización de la fase desordenada en la composición de la fase R_0 se obtiene en el cálculo para temperaturas excesivamente altas. Del mismo modo en que fue comentado anteriormente, consideramos que es necesario introducir el valor de la energía de formación de la fase R_0 en la determinación de los coeficientes del desarrollo para obtener una descripción más adecuada a lo conocido experimentalmente.

6.2.2. Pseudobinario $\text{UAl}_3\text{-ZrAl}_3$

El estado fundamental que predicen las energías de las estructuras ordenadas calculadas por LAPW y utilizadas para obtener los coeficientes de la expansión en cúmulos está representado en Figura 5.14(b), allí se observa que ese estado fundamental es fuertemente negativo para composiciones cercanas al 67 % at de UAl_3 mientras que las otras estructuras tienen energías de formación levemente negativas sugiriendo cierta

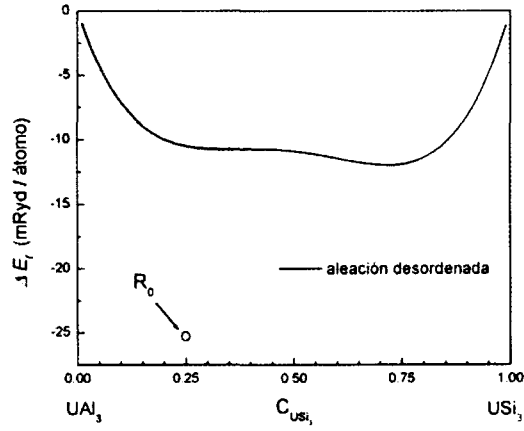


Figura 6.11: Energías de formación a $T=0K$ para la estructura desordenada $U(Al, Si)_3$ y para la estructura ordenada R_0 según la predicción de la expansión en cúmulos.

metaestabilidad frente a la fase desordenada. En la Figura 6.14 se observa la predicción obtenida a través de la expansión en cúmulos para las estructuras ordenadas incluidas y no incluidas en la expansión y para la aleación desordenada. Esta última resulta de menor energía que las ordenadas, con lo cual se predice su estabilidad en todo el rango de composiciones. Aún más, puede predecirse una abertura de miscibilidad, esto es, un equilibrio entre $ZrAl_3$ y la estructura desordenada con composición aproximada 60% at UAl_3 .

En la Figura 6.15 se muestra que la coincidencia entre los valores de energía calculados ab-initio y los predichos por la expansión en cúmulos es aceptable. La Figura 6.16 muestra la intensidad de los ECI en función del perímetro. No se obtuvo una convergencia en el tamaño del cúmulo para los pares y el único triplete utilizado tiene una intensidad levemente menor que el máximo de los pares. El método a seguir para optimizar este punto es utilizar más estructuras ordenadas para disponer de una mayor variedad de conjuntos posibles de cúmulos hasta encontrar una buena convergencia en los ECI manteniendo el estado fundamental y un bajo error en la predicción de las estructuras incluidas en la expansión como ocurre con los resultados aquí presentados.

En el diagrama de fases ternario del sistema U-Al-Zr publicado por Petzow y coautores [49] se observa una abertura de miscibilidad a $600^\circ C$ entre la fase $ZrAl_3$ y la aleación desordenada $(U, Zr)Al_3$ de composición

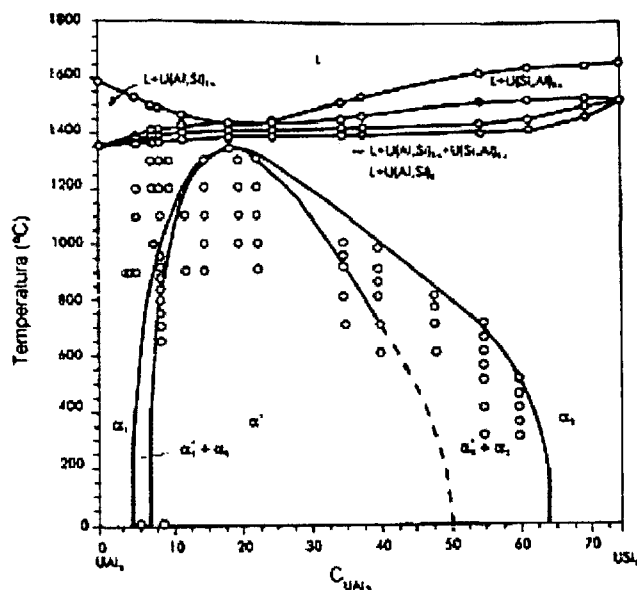


Figura 6.12: Diagrama de equilibrio de fases en el pseudobinario $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$ [64].

$\text{U}_{0,46} \text{Zr}_{0,54} \text{Al}_3$. Vista en el sistema pseudobinario $\text{ZrAl}_3 - \text{UAl}_3$ esta composición corresponde a una concentración de 46 % en el compuesto UAl_3 . Para evaluar si la expansión en cúmulos obtenida para este sistema pseudobinario es capaz de mostrar esta característica experimental se calculó la energía libre de Gibbs G de la aleación desordenada haciendo uso del mismo criterio utilizado en el pseudobinario $\text{UAl}_3 - \text{USi}_3$. En el gráfico de la Figura 6.17 se representa ese resultado calculado a 600°C , la curvatura que da origen a la abertura de miscibilidad aún se observa aunque se ve notablemente disminuida sin embargo, el equilibrio de fases puede estimarse cuando se calcula la derivada de G con la concentración. Se indican en el gráfico de la derivada los puntos de inflexión de G , el equilibrio se encontrará entre una concentración a la izquierda del punto de inflexión de menor C_{UAl_3} (en la fase ZrAl_3) con una concentración a la derecha del punto de inflexión de mayor C_{UAl_3} (en la fase desordenada $(\text{U,Zr})\text{Al}_3$) y para una concentración menor que la llamada C_{max} . El resultado obtenido mediante un cálculo detallado es que la fase ZrAl_3 en una composición de 0,02 % UAl_3 está en equilibrio con una aleación desordenada $(\text{U,Zr})\text{Al}_3$ de composición 28 % UAl_3 .

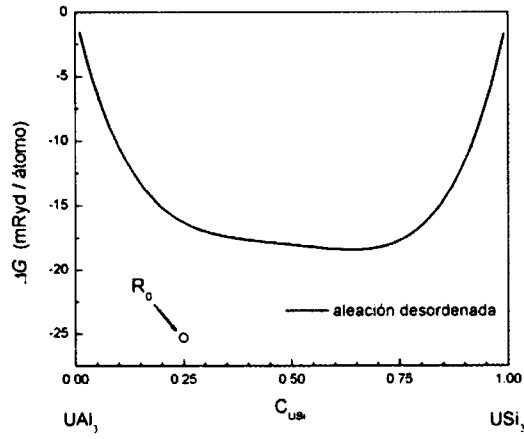


Figura 6.13: Energía libre de Gibbs de la estructura desordenada y de la fase R_0 a $T=1623K$.

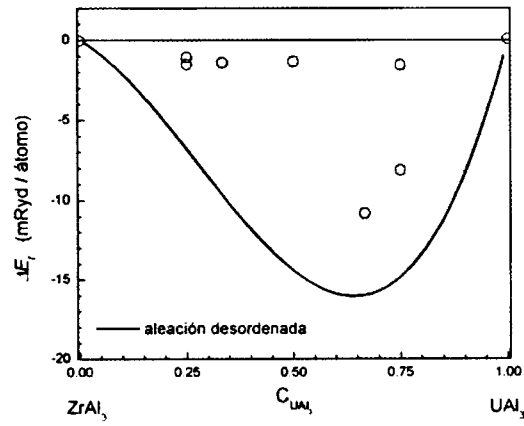


Figura 6.14: Energías de formación predichas por la expansión en cúmulos para estructuras ordenadas incluidas y no incluidas en la determinación de los ECI del sistema UAl_3 - $ZrAl_3$. También se muestra la predicción de la energía de formación de la aleación desordenada.

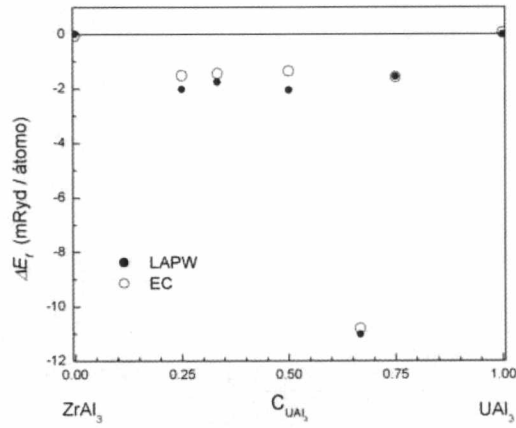


Figura 6.15: Energías de formación de las estructuras ordenadas en el pseudobinario $ZrAl_3$ - UAl_3 . Se comparan los valores obtenidos por cálculo ab initio (FP LAPW) con los obtenidos a través de la expansión en cúmulos.

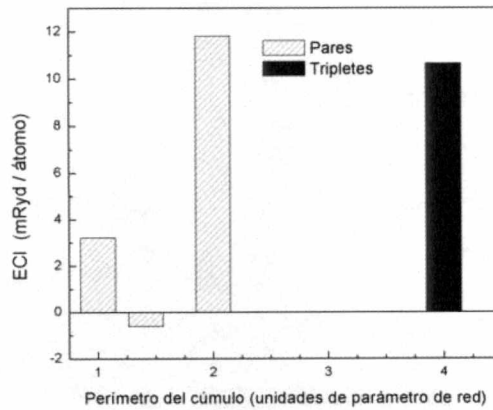


Figura 6.16: Intensidad de los ECI correspondientes al sistema $ZrAl_3$ - UAl_3 en función de la suma de distancias entre átomos dentro del cúmulo (perímetro).

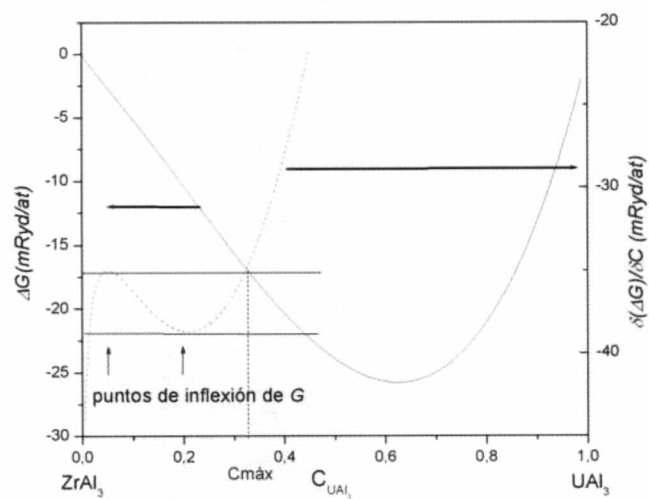


Figura 6.17: Energía libre de Gibbs de la aleación desordenada $(U, Zr)Al_3$ a $600^\circ C$. El equilibrio entre la fase $ZrAl_3$ y la aleación desordenada $(U, Zr)Al_3$ se indica con la igualdad de las derivadas de la energía libre de Gibbs respecto de la composición en ambas fases.

Capítulo 7

Conclusiones

Circonio y Silicio se han hallado en solución en el compuesto $(\text{U,Zr})(\text{Al,Si})_3$ a 600°C hasta un contenido máximo de 7 % at Zr y 0.18 % at Si. Cuando este compuesto está rodeado por una matriz de Al y es sometido a 600°C durante un máximo de 1000h no se observa formación de UAl_4 en la interfase si el contenido de Zr es superior al 5 % at y se mantiene el contenido de Si en 0.18 % at. Este resultado es satisfactorio en cuanto demuestra que el agregado de 0.18 % at de Si reduce en 1 % at el contenido de Zr necesario para evitar la transformación de $(\text{U,Zr})(\text{Al,Si})_3$ en UAl_4 . Esta sinergia entre Zr y Si para evitar dicha transformación es más fuerte de la que puede especularse a partir de los datos conocidos en los ternarios U-Al-Zr y U-Al-Si.

Utilizando técnicas de termodinámica de primeros principios se calcularon funciones termodinámicas de las aleaciones en los sistemas pseudobinarios $\text{UAl}_3 - \text{USi}_3$ y $\text{UAl}_3 - \text{ZrAl}_3$. Los resultados proveen una descripción confiable de la energía libre de Gibbs de las soluciones sólidas $\text{U}(\text{Al,Si})_3$ y $(\text{U,Zr})\text{Al}_3$ e incluso predicen, en el caso del pseudobinario $\text{UAl}_3 - \text{USi}_3$, la formación de la estructura ordenada $\text{U}_4\text{Al}_9\text{Si}_3$, de 256 átomos por celda unitaria, que ha sido observada experimentalmente por otros investigadores. Se ha calculado también la entalpía de formación del compuesto UAl_4 .

Conociendo que existe una sinergia entre Zr y Si que modifica la energía libre del compuesto $(\text{U,Zr})(\text{Al,Si})_3$ respecto de una regla simple de mezclas entre los compuestos $\text{U}(\text{Al,Si})_3$ y $(\text{U,Zr})\text{Al}_3$ sería aún necesario utilizar la técnica de cálculo para obtener la entalpía de formación de compuestos ordenados cuaternarios y agregar esa información a la de los compuestos ternarios de los pseudobinarios ya calculados. El conjunto de estos datos permitiría determinar el campo de tres fases, $\text{Al} + \text{UAl}_4 + (\text{U,Zr})(\text{Al,Si})_3$, en el sistema cuaternario U-Al-Zr-Si a diferentes temperaturas calculando el plano tangente a las energías libres de las tres fases. Toda esta tarea se propone como continuación de la presente Tesis.

Referencias

- [1] J.H. Gittus Uranium. Butterworths. London. 1963.
- [2] S. Glasstone, A. Sesonske. Ingeniería de reactores nucleares. Editorial Reverté. 1968.
- [3] S.E. Liverhant. Elemenatary introduction to NUCLEAR REACTORS PHYSICS. Wiley. 1960.
- [4] R.Corcuera. Elementos de Reactores de Potencia. Publicación interna. CNEA.
- [5] A.N. Holden. Dispersion Fuel Elements. Monografía ASM-AEC American Society of Metals U.S. Atomic Energy Comission. 1967.
- [6] Mitchell K. Meyer, Gerard L. Hofman, Properties of UMo alloy dispersion fuel, presented at the IAEA Technical Committee on the Development of High Density Uranium Molybdenum Dispersion Fuels, Vienna, Austria, 2325 June 2003.
- [7] D. H. Gurinsky and G. J. Dienes, Nuclear Fuels, D. Van Nostrand Company. 1956.
- [8] J.M. Beeston, R.R. Hobbins, G.W. Gibson and W.C. Francis. Development and irradiation performance of uranium aluminide fuels in test reactors. Nuclear Technology vol. 49 june 1980 136-149.
- [9] G. L. Hofman. Irradiation Behavior of High Uranium Density-Low Enriched-U-Mo Research Reactor Fuel. IAEA consultancy on Development of High Density U-Mo Dispersion Fuels.

- [10] F. Huet, V. Marelle, J. Noirot, P. Sacristan y P. Lemoine, FULL-SIZED PLATES IRRADIATION WITH HIGH UMo FUEL LOADING - FINAL RESULTS OF IRIS 1 EXPERIMENT, 2003 International Reduced Enrichment for Research and Test Reactors Meeting, Chicago, Illinois, USA, 5 al 10 de octubre 2003.
- [11] A. Leenaers, S. Van den Berghe, E. Koonen , C. Jarousse, F. Huet, M. Trotabas d, M. Boyard, S. Guillot, L. Sannen, M. Verwerft Post-irradiation examination of uranium-7 wt % molybdenum atomized dispersion fuel, Journal of Nuclear Materials 335 (2004) 39-47
- [12] A. Travelli "THE U.S. RERTR PROGRAM STATUS AND PROGRESS"Proceedings 1997 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Wyoming, U.S.A., 5-10 October 1997. <http://www.rertr.anl.gov>
- [13] A. Travelli "PROGRESS OF THE RERTR PROGRAM IN 1999"Proceedings 22nd International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Budapest, Hungary, October 3-8, 1999. <http://www.rertr.anl.gov>
- [14] A. Travelli "STATUS AND PROGRESS OF THE RERTR PROGRAM IN THE YEAR 2003"Proceedings 25th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Chicago, Illinois, October 5-10, 2003. <http://www.rertr.anl.gov>
- [15] A.Travelli "STATUS AND PROGRESS OF THE RERTR PROGRAM IN THE YEAR 2004"Proceedings 26th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Vienna, Austria, November 7-12, 2004. <http://www.rertr.anl.gov>.
- [16] Y.S. Kim, G.L. Hofman, H.J. Ryu, and J. Rest. Thermodynamic and metallurgical considerations to stabilizing the interaction layers of U-Mo/Al. S14-3, THE RERTR-2005 INTERNATIONAL MEETING

ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, Boston, Massachusetts, USA, November 6-10, 2005

- [17] A.K. Chakraborty, R.S. Crouse and W.R. Martin. Factors affecting the swelling during degassing of compacts containing uranium-aluminium intermetallics dispersed in aluminium. *Journal of Nuclear Materials* 38 (1971) 93-104.
- [18] D.A. Porter y K.E.Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Segunda Edición, United Kingdom, 1992
- [19] J. Philibert, *Atom Movements, Diffusion and Mass transport in Solids*”, Les Éditions de Physique, París, 1991
- [20] Y. Adda, J. Philibert, *La diffusion dans les solides: Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires*, Presses Universitaire de France, Paris, 1966
- [21] R.E. Rundle and A.S. Wilson, *Acta Crystallogr.*, **2** (1949) 148.
- [22] M. E. Kassner, P. H. Adler and M. G. Adamson Evaluation and Analysis of Phase Equilibria in the U-Al System. *Journal of Nuclear Materials* 167 (1989) 160-168.
- [23] H.J. Ryu, Y.S. Han, J.M. Park, C.K. Kim, S.D. Park, *J. Nucl. Mater.*, **321** (2003) 210.
- [24] F. Mazaudier, C. Proye, F. Hodaj, RRFM-2006, Sofia, Bulgaria, April 30-May 3, 2006.
- [25] H.J. Ryu, Y.S. Kim, G.L. Hofman, J.M. Park, C.K. Kim, *J. Nucl. Mater.*, **358** (2006) 52.
- [26] M.I. Mirandou, S.N. Balart, M. Ortiz, M.S. Granovsky, *J. Nucl. Mater.*, **323** (2003) 29.
- [27] G.L. Hofman and Y.S. Kim, *Nucl. Eng. Techonol.*, **37** (2005) 299.
- [28] G.L. Hofman, *J. Nucl. Mater.*, **140** (1986) 256.

- [29] R.C. Birtcher, J.W. Richardson, M.H. Mueller, *J. Nucl. Mater.*, **230** (1996) 158.
- [30] H. J. Ryu, Y. S. Kim, G.L. Hofman, D.D. Keiser. RERTR 2006.
- [31] S. Niemann, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.*, **114** (1995) 337.
- [32] D. Keiser, C.C. Clark, M.K. Meyer, *Scripta Mater.*, **51** (2004) 893.
- [33] S. Niemann, W. Jeitschko, *Z. Metallkd.*, **85** (1994) 345.
- [34] G. Cabane et G. Donzé. Stabilisation de la phase γ dans les alliages ternaires a base d'uranium-molybdene. *Journal of Nuclear Materials - 4* (1959) 364-373.
- [35] M.K. Meyer, G.L. Hofman, R.V. Strain, C.R. Clark, and J.R. Stuart, 23rd RERTR International Meeting, Las Vegas, USA, Oct 1-6, 2000.
- [36] F. Huet, J. Noirot, V. Marelle, S. Dubois, P. Boulcourt, P. Sacristan, S. Naury, P. Lemoine, RRFM-2005, Budapest, Hungary, April 10-13, 2005.
- [37] J.M. Park, H.J. Ryu, Y.S. Lee, D.B. Lee, S.J. Oh, B.O. Yoo, Y.H. Jung, D.S. Sohn, C.K. Kim, 26th RERTR International Meeting, Vienna, Austria, Nov 7-12, 2004.
- [38] S. Dubois *et al.*, presentado al International Fuel Development Working Group durante RRFM-2006, Sofia, Bulgaria, April 30-May 3, 2006.
- [39] D. Sears, K.T. Conlon, J. Mason, A. Davidson, C. Buchanan. Post-Irradiation Examination of Uranium-Molybdenum Dispersion Fuel Irradiated to High Burnup in NRU. RRFM-2006, Sofia, Bulgaria, April 30-May 3, 2006.
- [40] H.J. Ryu, J.M. Park, C.K. Kim, Y.S. Kim and G.L. Hofman, 27th RERTR International Meeting, Boston, USA, Nov 6-10, 2005.

- [41] R. Boucher. Etude des alliages aluminium-uranium application a la transformation a l'état solide UAl_3 – UAl_4 . Journal of Nuclear Materials 1 (1959) 13-27.
- [42] Métallurgie du minerai au matériau. Jean Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade. Masson, 1998.
- [43] M. Mirandou, M. Granovsky, M. Ortiz, S. Balart, S. Aricó and L. Gribaudo, 26th RERTR International Meeting, Vienna, Austria, Nov 7-12, 2004.
- [44] J.M.Park, H.J.Ryu, G.G.Lee, H.S.Kim, Y.S.Lee, C.K.Kim, Y.S.Kim, G.L. Hofman, 27th RERTR International Meeting, Boston, USA, Nov 6-10, 2005.
- [45] G. S. Upadhyaya - R. K. Dube. Problemas de termodinámica y cinética en metalurgia. Cuadernos Geminis. Editorial Geminis. Bs As. 1979.
- [46] A.E. Dwight A Study of the Uranium-Aluminium-Silicon System. Argonne National Laboratory. ANL—82-14. September 1982.
- [47] G.L. Hofman, Y.S.Kim, H.J.Ryu, J. Rest, D.M. Wachs and M.R. Finlay, RRFM-2006, Sofia, Bulgaria, April 30-May 3, 2006
- [48] T.R.G. Kutty, C. Ganguly, N.C. Jayadevan, D.H. Sastry, *J. Nucl. Mater.* **230** (1996) 295-301
- [49] G. Petzow, H.E. Exner, A.K. Chakraborty, *J. Nucl. Mater.* **25** (1968) 1-15
- [50] P.Villars, L.D. Calvert. Pearson's handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Second Edition, volume 4, United States of America, 1991.
- [51] N.T. Chebotarev y L.N. Konovalov. Estructura cristalilna del compuesto superestructural $\text{U}_4\text{Al}_9\text{Si}_3$. RU9604597
- [52] Powder Cell for Windows, version 2.0 beta, W. Kraus, G. Nolse

- [53] Maud 2.0, 7/9/2005, Luca Lutterotti
- [54] Kikuchi R 1951 Phys Rev 81 pp 988-1003.
- [55] J.M.Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias. Generalized Cluster Description of Multicomponent Systems. Physica 128A (1984) 334-350.
- [56] Inden G and Pitsch W 1991 Atomic Ordering Phase Transformations in Materials vol 5, ed Haasen P (Weinheim VCH Press) p 499
- [57] Lu Z W, Wei SH, Zunger A, Frota-Pessoa S and Ferreira L G 1994 Phys Rev B 44 2 pp 512-544
- [58] de Fontaine D 1994 Solid State Physics vol 47 ed Ehrenreich H and Turnbull D (New York Academic) pp 33-176
- [59] J.W.D. Connolly and A.R. Williams Density-functional Theory applied to phase transformations in transition metal alloys Physical Review B 27, 5169 (1983).
- [60] van de Walle A and Ceder G 2002 J. Phase Equilibria 23 pp 348-359.
- [61] 57Zhong Y, Wolverton C., Austin Chang Y and Liu Z K 2004 Acta Materialia 52 pp 2739-2754
- [62] K.Schwarz and Peter Blaha. Quantum Mechanical Computations at the Atomic Scale for Material Sciences. Fifth World Congress on Computational Mechanics, July 7-12, 2002, Vienna, Austria.
- [63] P.Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. WIEN97.A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for calculating Crystal Properties. User's Guide. July 1997. Vienna University of Technology.
- [64] Chebotarev,-N.T.; Konovalov,-L.N.; Zhmak,-V.A.; Chebotarev,-Ya.N, State diagram of U-Al-Si as a basis for analysis of the processes in nuclear fuel compositions based on U(Al, Si) sub 3 and U sub 3 Si compounds, Collection of reports of the 4th Inter-industry conference on reactor materials Dimitrovgrad

(Russian Federation) Volume 1. Fuel and fuel elements for power reactors GNTs RF NIIAR 1996 431 p.
p. 365-379

[65] O. Tougait, H. Noël. Stoichiometry of UAl_4 . Intermetallics 12 (2004) 219-223.

Índice general

1. Resumen-Abstract	3
1.1. Resumen	4
1.2. Abstract	6
2. Presentación	9
2.1. Motivaciones	10
2.2. Elementos Combustibles Dispersos.	13
2.3. Zona de Interacción (ZI) Material Combustible-Aluminio	15
2.4. Estudio de procesos controlados por difusión	18
3. Antecedentes	21
3.1. Zona de interacción en combustibles dispersos $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$	22
3.1.1. Experimentos fuera de reactor	23
3.1.2. Experimentos en reactor	25
3.1.3. Discusión	27
3.2. Zona de interacción en combustibles dispersos $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al-Si}$	30
3.3. Efecto de la adición de Circonio a la zona de interacción en combustibles dispersos $\gamma U(\text{Mo})/\text{Al}$	32

4. Diseño y técnicas experimentales	35
4.1. Algunos conceptos de termodinámica	36
4.2. Diseño de las experiencias	41
4.2.1. Elección de las aleaciones	41
4.2.2. Tratamientos térmicos	42
4.2.3. Cálculo termodinámico de equilibrio de fases en sistemas pseudobinarios y en una porción del sistema ternario U-Al-Si	43
4.3. Técnicas experimentales	44
4.3.1. Fundición de las muestras	44
4.3.2. Técnicas de análisis	45
4.3.3. Tratamientos térmicos	47
4.4. Cálculo de estabilidad de fases por termodinámica de primeros principios	48
4.4.1. Cálculo de energías a $T = 0 \text{ }^{\circ}\text{K}$	48
4.4.2. Aproximación Born-Oppenheimer	50
4.4.3. Teoría de la Densidad Funcional	50
4.4.4. Método de expansión en cúmulos	52
4.4.5. Energía libre. Solución regular.	55
5. Resultados	57
5.1. Resultados Experimentales	58
5.1.1. Muestras de fundición	58
5.1.2. Muestras recocidas	60
5.2. Resultados teóricos	62
5.2.1. Energías totales de compuestos ordenados	62

5.2.2.	Estado fundamental del diagrama de fases CCC en los sistemas pseudobinarios $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$ y $\text{UAl}_3\text{-ZrAl}_3$	64
5.2.3.	Estado fundamental del compuesto UAl_4	65
6.	Análisis y Discusión	77
6.1.	Estabilidad a 600°C del compuesto $(\text{U,Zr}) (\text{Al,Si})_3$ en función del contenido de Zr y Si	78
6.1.1.	Estructura de solidificación. Composición de la fase primaria	78
6.1.2.	Estabilidad de las fases a 600°C . Solubilidad de Zr en UAl_3	81
6.2.	Cálculo de la estabilidad del compuesto $(\text{U,Zr}) (\text{Al,Si})_3$ en los sistemas pseudobinarios $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$ y $\text{UAl}_3\text{-ZrAl}_3$	86
6.2.1.	Pseudobinario $\text{UAl}_3\text{-USi}_3$	86
6.2.2.	Pseudobinario $\text{UAl}_3\text{-ZrAl}_3$	90
7.	Conclusiones	97

Índice de cuadros

3.1. Fases observadas en experimentos de pares de difusión (U-7 % en peso Mo)/Al [30]	24
4.1. Composición porcentual en peso de las muestras	42
5.1. Parámetros de red calculados a partir de los espectros de difracción de RX experimentales en las muestras de fundición.	59
5.2. Intensidades del pico (013) correspondiente a la fase UAl ₄ relativas al pico más intenso en la muestra.	60
5.3. Parámetros de red en Å calculados a partir de los espectros de difracción de RX experimentales en las muestras tratadas térmicamente durante 1000hs a 600°C.	61
5.4. Energías totales y de formación de los compuestos CCC de las tablas 5.7 y 5.8, calculadas con el método FP-LAPW	62
5.5. Energías de formación de los compuestos CCC de las tablas 5.7 y 5.8, referidas a los compuestos binarios UAl ₃ ; USi ₃ y ZrAl ₃	65
5.6. Posiciones atómicas en la celda unitaria de UAl ₄	65
5.7. Información de la estructura cristalina de los compuestos CCC utilizados en la expansión en cúmulos de la energía interna en los pseudobinarios (UAl ₃ - USi ₃) y (UAl ₃ - ZrAl ₃). Hemos dado un nombre <i>ad hoc</i> (entre paréntesis) en el caso donde un símbolo SB (<i>structurberecht</i>) no se consiguió.	73
5.8. Continuación de la tabla 5.7.	73

6.1. Composición (en % at) de la fase de solidificación primaria Estimación por trazado de cono- dales y por DRX.	81
6.2. Composición (en % at) de la fase (U,Zr)Al ₃ después del tratamiento térmico de 1000 hs a 600°C. Medición por WDS y estimación por DRX.	84

Índice de figuras

2.1.	Esquema de las zonas de daño en el núcleo del combustible	13
2.2.	Corte de una placa de elemento combustible disperso	13
2.3.	Corte metalográfico de una placa de elemento combustible disperso de alta densidad, [10]. . .	14
2.4.	Corte metalográfico del núcleo de una placa de elemento combustible disperso de alta densidad. Se aprecia una partícula de material combustible sin irradiar, [11].	15
2.5.	Corte metalográfico de un combustible disperso de alta densidad irradiado, [11].	15
2.6.	Corte metalográfico de un combustible disperso de alta densidad irradiado, [11].	16
2.7.	Corte metalográfico de un combustible disperso de alta densidad irradiado, [39].	16
2.8.	Ejemplos de posibles morfologías en un par de difusión X/C en un sistema ternario. Los caminos de difusión son trazados con líneas punteadas sobre la sección isotérmica del diagrama de fase ternario, [19]	20
3.1.	Diagrama de fases U-Al [22].	22
3.2.	Diagrama ternario mostrando las fases ternarias observadas en experimentos de pares de difu- sión fuera de reactor [30], las citas entre corchetes corresponden a la figura original. El rango de temperaturas es 550-625°C, lo cual significa que este diagrama ternario es un compuesto de varias secciones isotérmicas.	25

3.3. (a) Micrografía MEB de las capas de interacción en un combustible disperso U-10 % en peso Mo)/Al tratado térmicamente a 550°C por 25 h, (b) diagrama de rayos X de las capas de interacción en un combustible disperso U-10 % en peso Mo)/Al recocido a 550°C por 40 h [30].	26
3.4. Diagrama ternario U-Mo-Al mostrando las fases ternarias observadas en ensayos de irradiación [30], las citas entre corchetes corresponden a la figura original.	27
3.5. (a) Diagrama ternario U-Mo-Al esquemático propuesto en referencia [30] para 550-625°C. (b) Diagrama ternario U-Mo-Al mostrando los caminos de difusión en pares $\gamma U(Mo)$ (fase gamma) vs. Al, las citas entre corchetes corresponden a la figura original.	28
3.6. Sección isotérmica a 400 °C del sistema U Al Si propuesta en referencia [46] mostrando las composiciones nominales de las aleaciones estudiadas en referencias [41] y [17]. También se muestran resultados de la zona de interacción en pares de difusión (U, Mo)/(Al, Si) [43, 44] y en combustible disperso U_3Si_2/Al	32
3.7. Sección isotérmica a 600 °C del sistema U Al Zr propuesta en referencia [49] mostrando las composiciones nominales de las aleaciones estudiadas en referencias [17] y [48].	34
4.1. Esquema de la variación de la energía libre de Gibbs con la configuración de los átomos. La configuración A es la estable por poseer la menor energía libre. La configuración inicial corresponde a un equilibrio metastable. La transformación ocurriría desde el estado inicial al final a través de un estado intermedio, activado, de mayor energía libre.	38
4.2. Energía libre de Gibbs de equilibrio en una aleación A-B.	39
4.3. Fundición	45
4.4. Tetraedro irregular en la estructura cúbica centrada en el cuerpo.	53
5.1. Estructura de solidificación: (a) muestra 0; (b) muestra 1; (c) muestra 3 y (d) muestra 6. Micrografías ópticas.	67

5.2. Morfología de la zona interdendrítica de la estructura de solidificación. Micrografías ópticas: (a) muestra 1; (b) muestra 3 y (c) muestra 6. Micrografía electrónica (MEB): (d) muestra 1; (e) muestra 3 y (f) muestra 6.	67
5.3. Espectro EDS de la fase primaria y del eutéctico. Muestra 1.	68
5.4. Cont. Figura 5.3. Muestra 3.	68
5.5. Cont. Figura 5.3. Muestra 6.	68
5.6. Espectros de difracción de rayos X de las muestras 0, 1, 3 y 6, luego de fundidas.	69
5.7. Tratamiento térmico de 100 hs a 600 °C. (a) muestra 1; (b) muestra 3 y (c) muestra 6. Micrografías ópticas.	69
5.8. Espectros de difracción de rayos X de las muestras 0, 1, 3 y 6 luego del tratamiento térmico de 100 hs a 600°C.	70
5.9. Morfología de la zona interdendrítica de las muestras tratadas térmicamente 1000 hs a 600°C. Micrografías ópticas: (a) muestra 1; (b) muestra 3 y (c) muestra 6. Micrografía electrónica (MEB): (d) muestra 1; (e) muestra 3 y (f) muestra 6.	70
5.10. Espectros de difracción de rayos X de las muestras 1, 3 y 6 luego del tratamiento térmico de 1000 hs a 600°C.	71
5.11. Mediciones de composición (WDS) en las probetas tratadas térmicamente durante 1000 hs a 600 °C representadas sobre el diagrama ternario U-Al-Zr.	72
5.12. Energías totales de los compuestos ordenados de las tablas 5.7 y 5.8 versus parámetro de red. La variable representa el incremento de la energía total respecto de su mínimo dado en la tabla 5.1.2.	74
5.13. Cont. Figura 5.12 Energías totales de los compuestos ordenados de las tablas 5.7 y 5.8 versus parámetro de red. La variable representa el incremento de la energía total respecto de su mínimo dado en la tabla 5.5.	75
5.14. Estado fundamental del diagrama de fases CCC en los sistemas pseudobinarios UAl_3-USi_3 (a) y UAl_3-ZrAl_3 (b), según los resultados de la tabla 5.5	76
5.15. Energía total del compuesto UAl_4 versus su parámetro de red a . La variable representa el incremento de la energía total respecto de su mínimo.	76

6.1. Sector del diagrama liquidus en el sistema ternario U-Al-Zr [49] . La ubicación de las aleaciones 1, 3 y 6 se representan en colores verde, azul y rojo respectivamente.	79
6.2. Zona rica en Al del diagrama liquidus en el sistema ternario U-Al-Zr [49]	80
6.3. Identificación de fases en las muestras de solidificación (a) muestra 1 y (b) muestra 3. La fase primaria $(U,Zr)Al_3$ está señalada como 1, la resultante de la reacción univariante $líq. \rightarrow (U, Zr)Al_3 + Al$ como 2 y la transformación eutéctica ternaria invariante $líq. \rightarrow (U, Zr)Al_3 + Al + (U, Zr)Al_4$ como 3.	81
6.4. Conodales entre las composiciones globales de las aleaciones (1, 3 y 6) y la composición de la transformación eutéctica ternaria E1.	82
6.5. Esquema de la morfología de fases en las muestras tratadas mostrando el tamaño del haz de medición (círculo negro) en proporción al tamaño de las fases e interfaces. (a) Aleación 3 y (b) Aleación 1.	83
6.6. Esquema especulativo de la isoterma a 600°C en el sistema cuaternario U-Al-Zr-Si mostrando el equilibrio de fases en el rincón rico en Al.	85
6.7. Dibujo en el espacio real de la jerarquía de cúmulos propuestos para la expansión de la energía libre en las redes de sitios α y β	87
6.8. Energías de formación predichas por la expansión en cúmulos para otras estructuras ordenadas no incluidas en la determinación de los ECI.	88
6.9. Energías de formación de las estructuras ordenadas en el pseudobinario $UAl_3 - USi_3$. Se comparan los valores obtenidos por cálculo ab initio (FP LAPW) con los obtenidos a través de la expansión en cúmulos.	89
6.10. Intensidad de los ECI correspondientes al sistema UAl_3-USi_3 en función de la suma de distancias entre átomos dentro del cúmulo (perímetro).	90

6.11. Energías de formación a $T=0K$ para la estructura desordenada $U(Al, Si)_3$ y para la estructura ordenada R_0 según la predicción de la expansión en cúmulos. 91

6.12. Diagrama de equilibrio de fases en el pseudobinario UAl_3-USi_3 [64]. 92

6.13. Energía libre de Gibbs de la estructura desordenada y de la fase R_0 a $T=1623K$ 93

6.14. Energías de formación predichas por la expansión en cúmulos para estructuras ordenadas incluidas y no incluidas en la determinación de los ECI del sistema UAl_3-ZrAl_3 . También se muestra la predicción de la energía de formación de la aleación desordenada. 93

6.15. Energías de formación de las estructuras ordenadas en el pseudobinario $ZrAl_3-UAl_3$. Se comparan los valores obtenidos por cálculo ab initio (FP LAPW) con los obtenidos a través de la expansión en cúmulos. 94

6.16. Intensidad de los ECI correspondientes al sistema $ZrAl_3-UAl_3$ en función de la suma de distancias entre átomos dentro del cúmulo (perímetro). 94

6.17. Energía libre de Gibbs de la aleación desordenada $(U, Zr)Al_3$ a $600^\circ C$. El equilibrio entre la fase $ZrAl_3$ y la aleación desordenada $(U, Zr)Al_3$ se indica con la igualdad de las derivadas de la energía libre de Gibbs respecto de la composición en ambas fases. 95

