

Efecto estabilizante del platino sobre la fase γ U(Mo) a bajas temperaturas.

Aricó S. F., Gribaudo L. M.

Departamento Materiales - CAC - CNEA
Avda. Gral. Paz 1499 - B1650KNA - San Martín - BUENOS AIRES - Argentina
e-mail: arico@cnea.gov.ar

La comunidad internacional, mediante el proyecto "Reduced Enrichment for Research and Test Reactors" está interesada en el desarrollo de un combustible nuclear de muy alta densidad de uranio de bajo enriquecimiento, que permita alcanzar altos flujos neutrónicos, con buena capacidad para ser reprocesado. El candidato a satisfacer estas expectativas es un combustible que contiene polvo de la aleación U-Mo en fase γ U(bcc) metaestable, disperso en polvo de aluminio. Se requiere que el mismo alcance densidades de U superiores a los 15 g/cm³ y que la aleación no transforme en las fases estables α U(Mo) y U₂Mo durante la fabricación. Algunos elementos de transición tienen un efecto estabilizante cuando se agregan en pequeñas cantidades a las aleaciones U-Mo. Si estos efectos pudieran cuantificarse, permitirían disminuir la cantidad de Mo y en consecuencia aumentar la densidad de U en el combustible. Para evaluar la influencia del platino como elemento estabilizante de la fase γ se estudiaron una aleación con 7% en peso de Mo y otra con 7% en peso de Mo y 0,9% en peso de Pt. Las mismas se fabricaron en un horno de arco y posteriormente se homogeneizaron en composición durante 2h a 1000°C. Se realizaron tratamientos isotérmicos a 480 y 430°C con duraciones variables entre 1 y 30h. Se estudió la descomposición de la fase metaestable γ mediante análisis metalográfico y de difractogramas de rayos X. Se concluye que el agregado de platino retrasa sustancialmente el inicio de la descomposición de la fase γ y, para ambas aleaciones, se observa una importante dependencia de la misma con el tamaño de grano γ inicial.

The "Reduced Enrichment for Research and Test Reactors" is an international project concerning to the development of a nuclear fuel with high density in uranium capable to get a great neutronic flux with good capacity for being reprocessed. One of the candidates is a fuel containing U-Mo alloy powder, as the bcc metastable phase γ , dispersed in Al powder. The uranium densities have to be greater than 15 g/cm³ and the metastable phase has to be retained after fabrication. Some transition elements to the right of Mo in the periodic table, when are added in small amounts to the alloy, have stabilization effect on the metastable phase. In order to know the influence of Pt as a stabilizing element two U-7 wt.% Mo alloys are studied, one of them with 0.9 wt.% Pt. They were fabricated in an arc furnace and both homogenized in composition during 2h at 1000 °C. Then, isothermic treatments at 480 and 430 °C were performed at times between 1 and 30h. The decomposition of the γ phase was studied by metallography and X-ray diffraction analysis. Adding Pt, the start of the decomposition of the γ phase is delayed, but the initial grain size of the alloys is an important variable which has also to be considered.

Introducción

Las aleaciones U-Mo fueron ampliamente estudiadas en los años 60. El interés por convertir los reactores de investigación para ser alimentados por combustibles nucleares de uranio con bajo enriquecimiento (LEU fuels) permitió que en varios países se desarrollen actualmente programas de investigación relacionados con las aleaciones de U-Mo. La comunidad internacional, mediante el proyecto "Reduced Enrichment for Research and Test Reactors" (RERTR) está interesada en el desarrollo de un combustible nuclear con muy alta densidad de uranio y que permita alcanzar altos flujos neutrónicos, que ofrezcan además buena capacidad para ser reprocesado.

El elemento combustible que se desea desarrollar mantiene el concepto de combustible obtenido por dispersión con el método de colaminación del conjunto compacto-marco-tapa. Un candidato a satisfacer las expectativas es un combustible que contiene polvo de una aleación rica en U conteniendo entre 7 y 10% en peso de molibdeno en fase γ U, disperso en polvo de aluminio⁽¹⁾.

Según el diagrama de equilibrio de fases U-Mo propuesto en Massalski⁽²⁾ para las concentraciones de Mo de interés, la fase γ U, de estructura cúbica centrada en el

cuerpo tipo A2, es estable a temperaturas superiores a los 575°C. A temperaturas inferiores, las fases de equilibrio son la denominada α U de estructura ortorrómbica tipo A20 que acepta menos del 2% de Mo en solución y el compuesto U₂Mo de estructura tetragonal tipo C11b. En consecuencia, la fase γ U que compone el polvo en el combustible sería retenida en forma metaestable a temperaturas inferiores a 575°C durante el proceso de fabricación del elemento combustible y posteriormente durante la operación del reactor.

El método de elaboración por colaminación acepta como máximo un 55% en volumen de combustible en el elemento. Por consiguiente, se requieren densidades de U en la aleación superiores a los 15 g/cm³ manteniendo en la forma metaestable γ de alta temperatura sin que se transforme en las fases estables α U(Mo) y U₂Mo. Se están ensayando distintas aleaciones que posibiliten contar con γ U⁽³⁾.

Algunos elementos de transición tienen efecto estabilizante cuando se agregan en pequeñas cantidades a las aleaciones U-Mo. Además, permiten disminuir la cantidad de Mo y aumentar así la densidad de U en el combustible⁽⁴⁾.

En este trabajo se estudia el efecto estabilizante que provoca la incorporación de platino en una aleación de U-7% en peso de Mo.

Desarrollo experimental

Se estudiaron dos aleaciones de U, una con 7% en peso de Mo (denominada S) y otra con 7% en peso de Mo y 0,9% en peso de Pt (denominada C). Se estudió la influencia del platino en la estabilidad de la fase γ U mediante un proceso que contiene tres etapas: fabricación de las aleaciones, homogeneizado en composición y envejecimiento. La última etapa determina la supervivencia temporal de la fase metaestable γ a una temperatura dada, en este trabajo se realizaron envejecimientos independientes a 430 y 480°C.

Las aleaciones se fabricaron por fundición en horno de arco con electrodo no consumible de tungsteno en crisol de cobre y bajo atmósfera de argón de alta pureza. Se utilizaron como aleantes: U natural (impurezas principales: 27 ppm Fe; 60 ppm Mg; 24 ppm Si), Mo 99,97% de pureza (impurezas principales: <20 ppm O₂; <10 ppm N₂; <10 ppm C; 100 ppm W; 8 ppm Si; 2 ppm Ni) y Pt 99,95% de pureza.

Los aleantes fueron decapados y desengrasados previo a la fundición. Para el decapado de U se utilizó un reactivo compuesto por HNO₃ y ácido acético en proporción 50/50, para el Mo un reactivo compuesto por HCl, HNO₃ y HF en relación 30/15/30 y para el Pt HCl y HNO₃ en relación 66/34. No se observaron pérdidas significativas de material durante el proceso de fundición. La morfología típica de la estructura de fundición en ambas aleaciones manifiesta en el interior de los granos segregación en composición producida durante la solidificación. Esto conduce a un empobrecimiento paulatino en Mo hacia los bordes de grano. Además, se observan diferencias en el tamaño de grano medio en diversas zonas del botón.

Las muestras fueron encapsuladas previamente a los tratamientos térmicos tanto de homogeneizado como de envejecimiento en tubos de cuarzo bajo atmósfera de argón de alta pureza. Al finalizar cada tratamiento y para lograr el enfriamiento rápido de los especímenes se realizó un templado en agua sin rotura de los encapsulados.

La etapa de homogeneización consistió en un tratamiento isotérmico a 1000°C durante 2h para anular la segregación intragranular consecuente del proceso de fundición. La morfología típica que presentaron las muestras luego del homogeneizado fue siempre semejante, siendo posible definir tres zonas bien diferenciadas. La Figura 1 corresponde a una macrografía que refleja el aspecto general de cada zona y permite identificar las tres regiones que, en adelante, se denominarán Z1, Z2 y Z3.

La región Z1 presenta granos de tamaño medio del orden de los 50 μ m, la región Z2 muestra irregularidad en los tamaños oscilando alrededor de los 100 μ m y la zona Z3 presenta granos que superan ampliamente los 100 μ m.

Para realizar el envejecimiento se formaron cinco pares de probetas homogeneizadas integrados por una muestra de cada aleación. Cada conjunto fue sometido

durante distintos períodos de tiempo a un tratamiento isotérmico. Las duraciones a 480°C para cada conjunto fueron 1h; 3h; 6h; 10h y 30h mientras que a 430°C los envejecimientos fueron de 3h, 6h, 10h, 18h y 30h. Los conjuntos de muestras estudiadas a 480°C se reutilizaron para el estudio a 430°C. Entonces, el homogeneizado previo al envejecimiento a 430°C sirvió además para recuperar la fase γ en aquellas zonas descompuestas durante el estudio a 480°C.

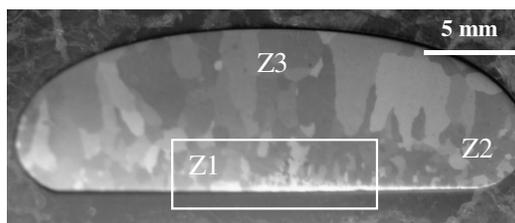


Figura 1: U-7% Mo, homogeneizada 2h a 1000°C. Tres zonas con tamaño de grano medio diferente. Atacada con H₂O, HNO₃ y H₂O₂ en relación 80/10/10.

La caracterización se realizó mediante análisis metalográfico y difracción de rayos-X con el objeto de reconocer el inicio de la descomposición de γ , y relacionar el grado de descomposición en cada zona de las probetas con la morfología de la misma.

El análisis metalográfico se realizó en un microscopio Olympus modelo BX60M con un aumento máximo de 750x y los espectros de rayos-X se obtuvieron mediante un difractómetro automático Phillips modelo PW3710 utilizando radiación CuK α . Los difractogramas corresponden a muestras masivas y fueron analizados con el programa PowderCell 2.3 que permite identificar fases presentes y estimar parámetros de red mediante un ajuste con espectros patrones refinados de las distintas fases.

Resultados y discusión

En las aleaciones de U-Mo la descomposición de la fase γ se inicia en los bordes de grano. Entonces, la muestra a analizar debería acondicionarse para revelar los bordes de grano y las zonas con descomposición simultáneamente, pudiendo distinguir entre ambas. Si bien las etapas de desbaste y pulido son comunes, para revelar la morfología de la descomposición se realiza un pulido electrolítico con ácido fosfórico, alcohol etílico, agua destilada y butilcellosolve en relación 54/21,6/2,8/21,2 (Opalú B) durante algunos segundos a un potencial entre 16 y 20 V. En cambio, para revelar los bordes de grano, se ataca con H₂O, HNO₃ y H₂O₂ en relación 80/10/10. Combinar el pulido electrolítico con el ataque puede resultar interesante para observar simultáneamente la descomposición y los bordes de grano pero resultó insuficiente para asegurar la determinación del inicio de la descomposición propiamente dicho.

La figura 2 presenta una micrografía de la aleación C envejecida durante 10h. Se observan granos con sus bordes definidos y granos en los que se ha iniciado la descomposición.

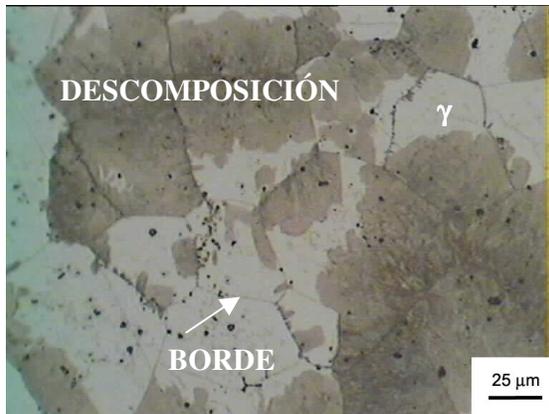


Figura 2: U-7%Mo-0,9%Pt, envejecida 10h a 480°C. Se observan simultáneamente bordes de grano con y sin descomposición. Pulida con Opalú B y atacada con H₂O, HNO₃ y H₂O₂ en relación 80/10/10

Los resultados del análisis metalográfico, teniendo en cuenta el grado de descomposición de la fase γ , se resumen en la tabla I.

TABLA I: GRADO DE DESCOMPOSICIÓN DE LA FASE γ LUEGO DEL ENVEJECIMIENTO A 430 Y 480°C.

T=430°C		Envejecimiento				
Alea.	Zonas	3h	6h	10h	18h	30h
S	Z1	No	No	I	Leve	Leve
	Z2	No	No	I	Leve	Leve
	Z3	No	No	BG	Leve	Leve
C	Z1	No	No	I	Leve	Leve
	Z2	No	No	I	Leve	Leve
	Z3	No	No	BG	Leve	Leve
T=480°C		Envejecimiento				
Alea.	Zonas	1h	3h	6h	10h	30h
S	Z1	No	Leve	50%	Total	Total
	Z2	No	Leve	20%	Total	Total
	Z3	No	BG	BG	Total	Total
C	Z1	No	No	Leve	20%	Total
	Z2	No	No	Leve	60%	Total
	Z3	No	No	BG	BG	Total

Se reconoce como “No” cuando no se observa descomposición, BG significa que la descomposición se observa sólo en los bordes de unos pocos granos γ U. Como ejemplo se muestra en la figura 3 una metalografía correspondiente a la región Z3 de la aleación S tratada durante 3h. Se denomina “Leve” cuando se observa el avance intragranular de la descomposición sólo en algunos granos (ver figura 2). Al indicar un porcentaje se pretende estimar la cantidad de granos γ que han sufrido una descomposición. Se define como descomposición “Total” a aquellas regiones en que prácticamente no se observan restos de la fase γ U original. En la figura 4, se presenta como ejemplo una micrografía perteneciente a la aleación S envejecida durante 10h. Esta micrografía se eligió por la particularidad de poder observar en blanco

restos de γ . Finalmente, se denomina “T” a la descomposición que se observa levemente en los bordes de grano γ U y que presenta precipitación de la fase α U en bordes sugranulares. Este tipo de descomposición fue informada por Blake y col. ⁽⁵⁾ siendo observada en una aleación de U-8% Mo a 450°C.

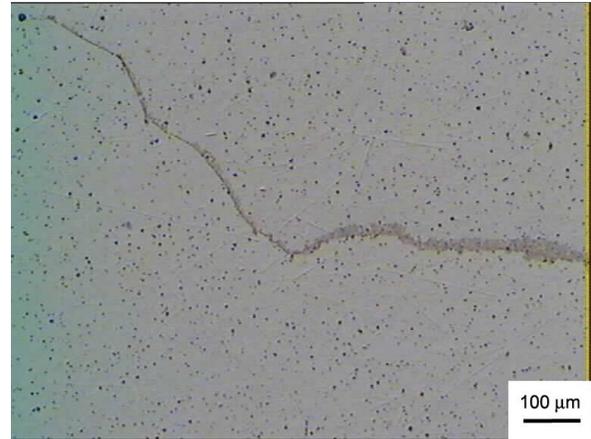


Figura 3: U-7%Mo, envejecida a 480°C durante 3h. Zona Z3. Se observa borde de grano con descomposición. Pulido electrolítico con Opalú B.

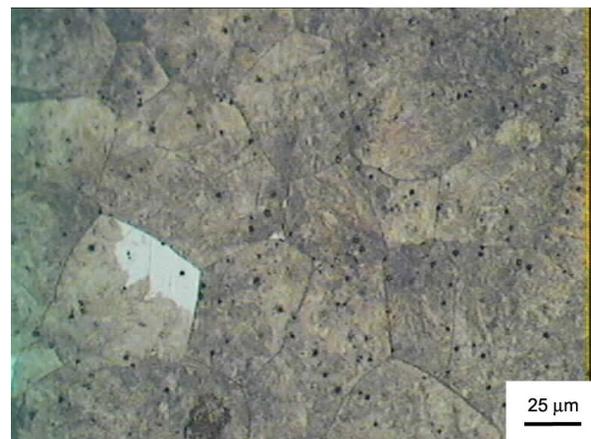


Figura 4: U-7%Mo envejecida a 480°C durante 10h. Se observa descomposición casi total de γ (fase clara). Pulida electrolíticamente con Opalú B.

De las observaciones metalográficas a 480°C se concluye que la descomposición se inicia, en la aleación S (U-7% de Mo), antes de las tres horas de envejecimiento. Con el agregado de platino se estabiliza la fase γ U en todas las regiones. Si bien el inicio de la descomposición depende del tamaño de grano (entre otras variables), la tendencia estabilizadora del platino es independiente del mismo. A 430°C en ambas aleaciones el inicio de la descomposición ocurre alrededor de las 10 horas de envejecimiento. Además, no se observan diferencias significativas entre las distintas zonas de las muestras indicando que el tamaño de grano no influiría en el inicio de la descomposición a temperaturas inferiores, esto está de acuerdo con resultados presentados en numerosos

trabajos para aleaciones de U con 8 a 10% Mo y temperaturas inferiores a 450°C.

En la tabla II se presentan las fases identificadas por la técnica de difracción de Rayos-X en cada muestra.

TABLA II: FASES IDENTIFICADAS MEDIANTE RAYOS-X LUEGO DEL ENVEJECIMIENTO A 430 Y 480°C.

T=430°C		Envejecimiento				
Alea.	Hom	3h	6h	10h	18h	30h
S	γ	γ	γ	γ	$\gamma + \gamma'$	$\gamma + \gamma'$
C	γ	γ	γ	γ	$\gamma + \gamma'$	$\gamma + \gamma'$
T=480°C		Envejecimiento				
Alea.	Hom	1h	3h	6h	10h	30h
S	γ	γ	$\gamma + \gamma'$	$\gamma + \gamma'$ α	$\gamma + \alpha$ U_2Mo	$\gamma + \alpha$ U_2Mo
C	γ	γ	γ	$\gamma + \gamma'$	γ	$\gamma + \alpha$ U_2Mo

Se denomina γ a la fase cúbica tipo A2 que ya fue descrita en la introducción. El parámetro de red de esta fase es $a=3,45$ nm en ambas aleaciones. Este valor coincide con el obtenido luego de la homogeneización. Se reconoce como γ' al producto de la descomposición de γ con idéntica estructura cristalina pero con un parámetro de red inferior. En las muestras pertenecientes a la aleación S el parámetro es $a=3,41$ nm mientras que en la aleación C el parámetro es $a=3,43$ nm. No se observaron picos que pudieran indicar que la fase γ' represente un ordenamiento de la fase γ como se informa en ⁽⁵⁾.

La fase α corresponde a la estructura ortorrómbica de baja temperatura del U descrita en la introducción. En esta fase, el ajuste resultó similar al espectro patrón permitiendo suponer que la solubilidad de Mo y/o Pt en esta fase es mínima. Del mismo modo, el compuesto U_2Mo no presentaría solubilidad de Pt en la muestra de la aleación C tratada durante 30h. Ambas fases sólo pudieron ser identificadas en las muestras envejecidas a 480°C.

En la figura 5 se presentan los difractogramas correspondientes a la aleación S envejecida a 480°C durante 3h, 6h, 10h y 30h. Se señalan los picos reconocidos de las fases que intervienen en el proceso de la descomposición de la fase γ . Los picos no indicados (ejemplo el ubicado a $2\theta = 33$ grados) pertenecen a distintos óxidos superficiales.

En los ángulos $2\theta = 37$ y 53 grados se observan picos importantes que corresponden a las fases γ y γ' que se pueden resolver claramente. Al analizar los difractogramas de 3 y 6h la forma de cada pico γ permite ajustar una superposición de los picos de ambas fases. Para 10 y 30h se observa un marcado corrimiento hacia ángulos mayores que indica que la fase γ no estaría presente. Estos resultados coinciden con las observaciones metalográficas. El ensanchamiento de los picos para 10 y 30h se explica al ajustar la presencia de U_2Mo .

El mejor indicador del inicio de la descomposición, si nos limitáramos a esta técnica de

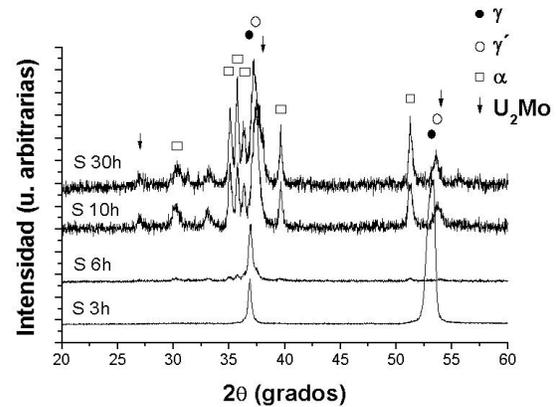


Figura 5: U-7%Mo envejecida a 480°C. Difractogramas de Rayos-X. Fases identificadas: γ , γ' , α y U_2Mo

caracterización, parecería ser la aparición de picos pertenecientes a la fase γ' . Es decir, la descomposición se inicia cuando el parámetro de red cambia. Por consiguiente el inicio ocurre antes de las 3h de envejecimiento. La identificación de la fase α en este caso se podría lograr ampliando generosamente el tiempo de conteo por paso angular durante la toma del difractograma.

En la figura 6 se agrupan los difractogramas pertenecientes a la aleación C envejecida 6h, 10h y 30h a 480°C.

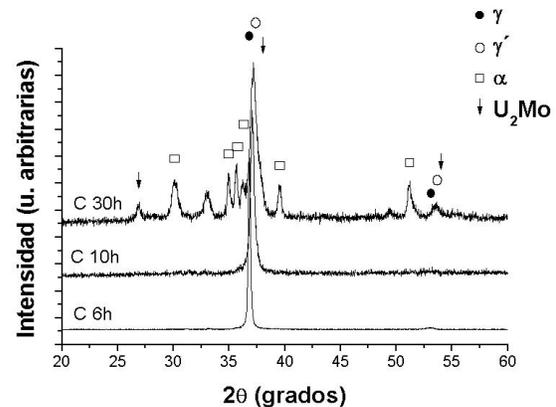


Figura 6: U-7%Mo-0,9%Pt envejecida a 480°C. Difractogramas de Rayos-X. Fases identificadas: γ , γ' , α y U_2Mo

En la muestra de 6h no se observan picos de la fase α pero se observa un ensanchamiento de los picos cuyo ajuste indica la presencia de γ y γ' . La fase α sólo pudo ser ajustada para 10 y 30h y el U_2Mo sólo en la muestra de 30h.

Los difractogramas no incluidos en las figuras 5 y 6 (1h para la aleación S y 1 y 3h para la aleación C) presentan únicamente picos de la fase γU . Del mismo modo, los espectros correspondientes a 430°C solo presentan la fase γ y γ' .

Conclusiones

La metalografía resultaría ser la herramienta más adecuada para determinar el inicio de la descomposición. Esta conclusión se basa en que, al tener zonas con tamaño de grano medio tan disímiles, se puede hacer un seguimiento de la evolución discriminando zona por zona y relacionando el inicio de la descomposición con cada una de ellas.

El interés tecnológico se relaciona con el desarrollo de un combustible nuclear en donde el tamaño medio de las partículas dispersantes es de 50 μm . Los resultados a destacar en este trabajo están relacionados entonces con la zona Z1 o, eventualmente para dispersantes inhomogéneos, con la zona Z2. En estas zonas los resultados de ambas técnicas de caracterización indicarían que, en la aleación U-7% Mo, el inicio de la descomposición sucedería antes de las 3 horas a 480°C. El agregado de Pt lograría un efecto estabilizador que la retrasaría hasta quizás duplicar los tiempos.

A 430°C, la descomposición en la aleación U-7% Mo se iniciaría alrededor de las 10h. Este resultado no se modificaría con el agregado de Pt.

Agradecimientos

Este trabajo contó con la colaboración del subsidio PICT N° 12-11186 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Además, se agradece la colaboración de la fundación Espacio-Tiempo perteneciente a la Cátedra de Física del Ciclo Básico Común de la Universidad de Buenos Aires.

Referencias

- 1-Guidez J., "4th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM)", France, 2000, European Nuclear Society, **162**, 99 (2000).
- 2-Massalski T. B., "Binary Alloy Phase Diagrams", 2° Edition, **3**, ASM International, 2682-2683 (1996).
- 3-Snelgrove J., Hofman G., Meyer M., Trybus C., Wiencek R., Nucl. Eng. Design, **178**, 119 (1997).
- 4- Hofman G. L., Meyer M. K., "The 21st International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR)", Brasil (1998) Publicación electrónica en el sitio: <http://www.td.anl.gov/Programs/RERTR/PAPERS98.html>.
- 5- Blake D., Heheman R. F., "Transformations in uranium base alloys, Physical Metallurgy of Alloys, ed. J. Burke, D. Colling, A. Gorum, J. Greenspau, 189-217 (1976).