

## **Caracterización de una aleación de uranio-molibdeno sometida a hidruración directa en fase gamma.**

S.N. Balart, P. Bruzzoni y M.S. Granovsky

Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, Unidad de Actividad Materiales.

correo electrónico: balart@cnea.gov.ar, bruzzoni@cnea.gov.ar, granovsk@cnea.gov.ar

### **Introducción**

A partir de fines de 1999 se comenzó a trabajar en la Unidad de Actividad Materiales (UAM) de CNEA, ante una propuesta de la Unidad de Actividad Combustibles Nucleares (UACN), en el tema de aleaciones de uranio-molibdeno en fase gamma a emplear en combustibles nucleares para reactores de investigación y producción de radioisótopos. El interés de estos combustibles radica en la alta densidad del material fisible en comparación con los compuestos usados actualmente (óxidos, siliciuros). La alta densidad del combustible es una propiedad clave en el marco del programa internacional de reducción de enriquecimiento para reactores nucleares de investigación (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, RERTR), iniciado en el año 1979, en el que la Argentina participa. A mayor densidad del combustible, mayor es la densidad del flujo neutrónico disponible, sin exceder el límite de enriquecimiento del 20% en  $^{235}\text{U}$  impuesto por dicho programa.

Una etapa clave en la fabricación de los combustibles tipo placa de uranio-molibdeno es la pulverización del material. A diferencia de los óxidos y siliciuros usados actualmente, esta aleación es un material dúctil y la obtención de polvo presenta dificultades. Entre los diferentes métodos para obtener el polvo se optó por el de hidruración-deshidruración, desarrollando un proceso que dio lugar a una solicitud de patente para la CNEA [1] y a presentaciones en los congresos RERTR-2000 [2] y AATN-2000 [3]. Es conocida la reactividad de la fase alfa de U en presencia de hidrógeno, transformándose en el hidruro  $\text{UH}_3$ . En consecuencia, el método desarrollado se basó en la descomposición parcial de la fase  $\gamma$  en una estructura celular que contiene uranio alfa en los bordes de grano, que se transforma en hidruro en presencia de hidrógeno y lleva a la pulverización del material vía fisuración intergranular.

Durante el año 2001 la UACN informó nuevos avances en el método de hidruración-deshidruración, consistentes en la hidruración directa de la fase gamma sin necesidad de precipitar la estructura celular en bordes de grano.

Este trabajo tiene como objetivo caracterizar el material obtenido con este nuevo proceso de hidruración directa, masiva, de la fase gamma ( $\text{HM}\gamma$ ) y compararlo con el método anterior de hidruración selectiva de la fase alfa en los bordes de grano gamma ( $\text{HS}\alpha$ ). Se presentan aquí los primeros resultados.

Se reprodujo a escala de laboratorio el proceso de hidruración directa en fase gamma de una aleación de U- 7% Mo para identificar los productos de la hidruración y además se realizaron observaciones sobre muestras hidruradas por la UACN.

## Datos experimentales

Se partió de una aleación de U-7% Mo fundida en horno de arco bajo atmósfera de Ar [2,3]. El análisis de impurezas del U se muestra en la Tabla 1.

Al	Mn	Cr	Fe	Sn	Mg	Cu	Si	Ti	Ni	Cd	B	V
>200	~10	<4	60-120	~3	<3	~6	25	~10	>200	n.d.	~1	~3

Tabla 1. Concentración expresada en  $\mu\text{g/g}$  de las impurezas metálicas del U.

El proceso de hidruración - deshidruración se realizó en un sistema que incluye: reactor de cuarzo, horno eléctrico y equipo de vacío mecánico. El instrumental comprende un manómetro capacitivo, termocuplas y un sistema de adquisición de datos.

La caracterización del material a lo largo del proceso se realizó mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB), análisis EDAX y difracción de rayos X (DRX).

El proceso HM $\gamma$  consistió en:

- Homogeneización de las muestras a 1050°C durante 24 hs en atmósfera de Ar.
- Tratamiento térmico a 800°C en atmósfera de H<sub>2</sub>.
- Enfriamiento hasta 135°C y mantenimiento a esta temperatura durante aproximadamente 16 horas.

## Resultados

El proceso descrito fue interrumpido cuando la relación H:Metal alcanzó el valor 0,7. Esto corresponde a la hidruración del 20% de la muestra aproximadamente. Se obtuvo así una muestra masiva con fisuras macroscópicas y una pequeña cantidad de polvo producido espontáneamente.

### *Aspecto de la superficie hidrurada*

HS $\alpha$ : relieve en los bordes de grano debido a la reacción de la estructura celular con el hidrógeno, Fig. 1a.

HM $\gamma$ : reacción generalizada que no pone en evidencia el borde de grano, Fig. 1b.

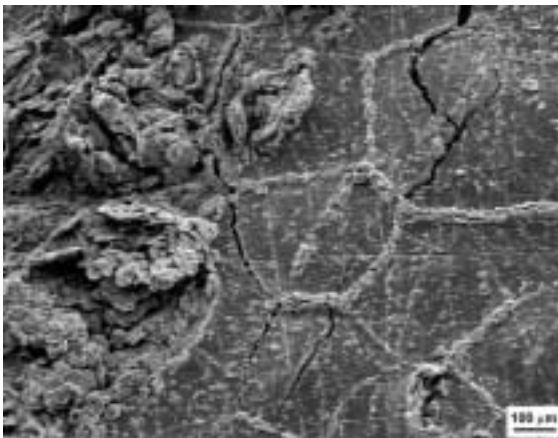


Fig. 1a. Superficie hidrurada con el método HS $\alpha$ . MEB.

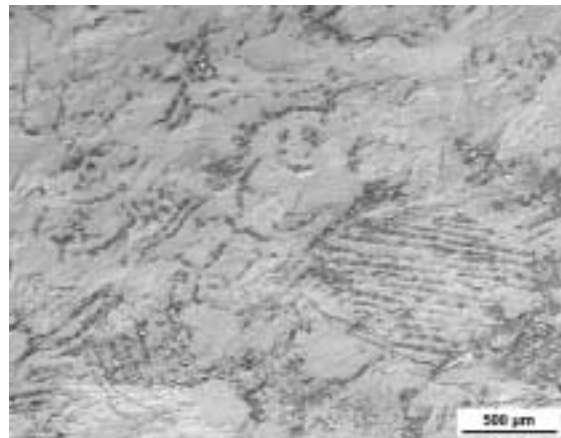


Fig. 1b. Superficie hidrurada, método HM $\gamma$ . MEB.

### *Hidruración*

El avance del proceso de hidruración en ambos casos es gradual, demorando típicamente varias horas. En el caso HS $\alpha$ , la hidruración avanza por la zona transformada en los bordes de grano  $\gamma$ , Fig. 2a. En el caso HM $\gamma$ , se observa una capa de hidruro rodeando a la muestra y una zona interior no afectada. Entre estas dos zonas se observa una microestructura de finas agujas que disminuyen en densidad hacia el centro de la muestra. Las agujas presentan relación de orientación en cada grano, Fig. 2b. Estructuras similares fueron encontradas en experiencias de hidruración de U-10% Nb [4] y en U-Mo [5]. En ambos casos, proponemos que el proceso no se detendría ya que la fisuración del material crea superficies nuevas, próximas a zonas no hidruradas, que posibilitan la incorporación continua del hidrógeno.

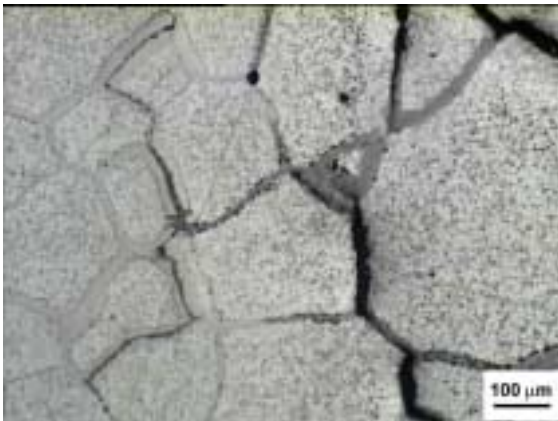


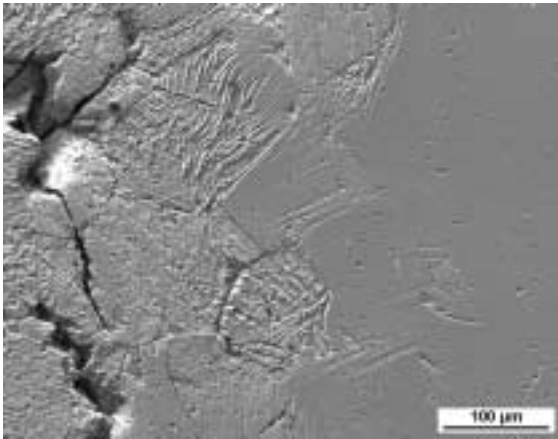
Fig. 2a. Fisuración por borde de grano. Microscopía óptica. Corte transversal. Método HS $\alpha$ .



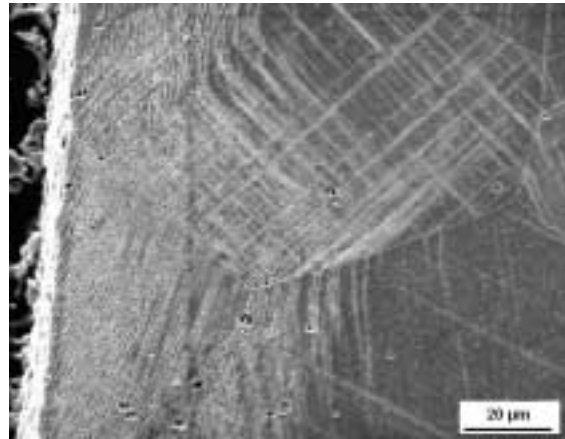
Fig. 2b. Capa de hidruro y fase  $\gamma$  con microestructura de agujas. Microscopía óptica. Sección transversal. Método HM $\gamma$ .

### *Deshidruración*

Tanto en el proceso HM $\gamma$  como en el HS $\alpha$ , un tratamiento térmico a 400°C ó más en vacío dinámico produce la deshidruración del material. En cambio, a 200°C el hidruro no se descompuso ni aun con un tratamiento prolongado de varias horas, Fig. 3a. Después de la deshidruración a 400°C, la metalografía óptica ya no muestra la capa de fase hidruro. Sin embargo, la microestructura de agujas subsiste, apareciendo en cada grano según una o dos direcciones cristalográficas preferenciales, Fig. 3b.



(a). 200°C. Electropulido con OPALU B. Hidruros en la proximidad de una fisura. MEB.



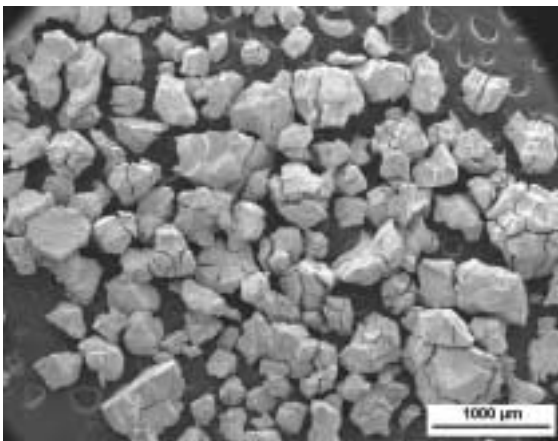
(b) 400°C. Ataque con  $H_2O_2/HNO_3/H_2O$ . Estructura de agujas subsistente, sin hidruros. MEB

Fig. 3. Método  $HM\gamma$ , etapa de deshidruración. Resultados del tratamiento térmico a diferentes temperaturas en vacío dinámico. (a) 200°C; (b) 400°C.

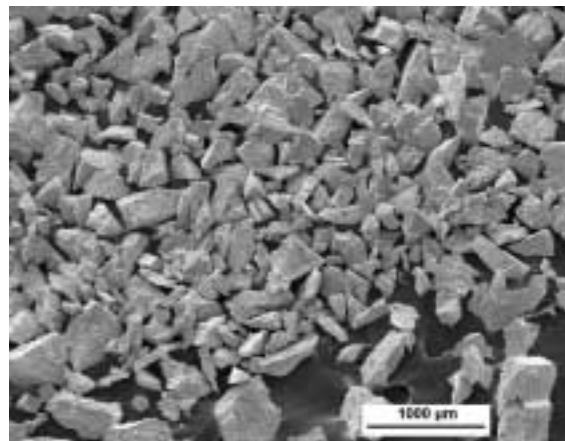
#### *Producto final*

El proceso  $HS\alpha$  dio como resultado partículas que corresponden a granos aislados como consecuencia de la fisuración intergranular. El tamaño de las partículas está determinado por el tamaño de grano inicial, Fig. 4a.

El polvo obtenido con el proceso  $HM\gamma$  resulta de la fisuración espontánea y/o molienda del hidruro. Éste es un material muy frágil, dando lugar a una mayor dispersión en el tamaño de partícula. En este caso la fisuración es transgranular, Fig. 4b.



(a) Método  $HS\alpha$ . MEB.



(b) Método  $HM\gamma$ . Material hidrurado. MEB

Fig.4. Producto final de polvo de uranio-molibdeno por ambos métodos.

#### *Difracción de Rayos X (DRX)*

Para identificar los productos de la hidruración se hicieron análisis de DRX sobre una superficie de la muestra tomando difractogramas en forma secuencial hacia el interior de la misma, Fig. 5.

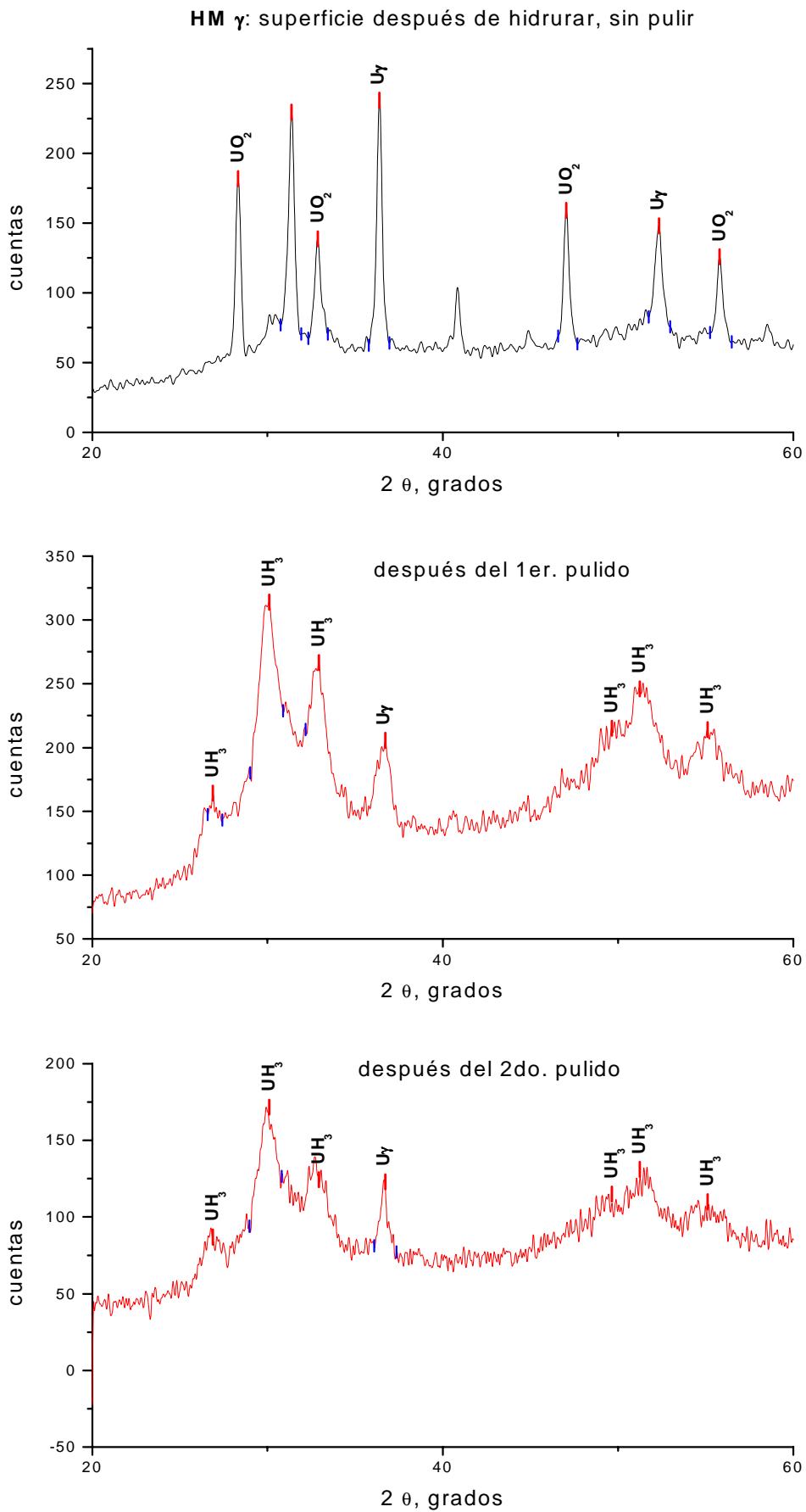


Fig. 5: Diagramas de difracción de Rayos X del material hidrurado por el método HM $\gamma$ .

Diagrama 1: superficie sin pulir, hidrurada. Se observaron líneas correspondientes a  $UO_2$ , líneas correspondientes a la fase  $\gamma$  (con un notable aumento del parámetro de red respecto a la fase  $\gamma$  de origen) y líneas que aún no pudieron ser identificadas.

Diagrama 2: superficie pulida con papel 2500 y paño diamantado de 6 y 1 micrón. Debido a la rugosidad inicial aproximadamente un 10% de la superficie no se afectó por el pulido.

Diagrama 3: superficie nuevamente pulida como se describió en el párrafo anterior. Quedó aún un restos de superficie sin pulir.

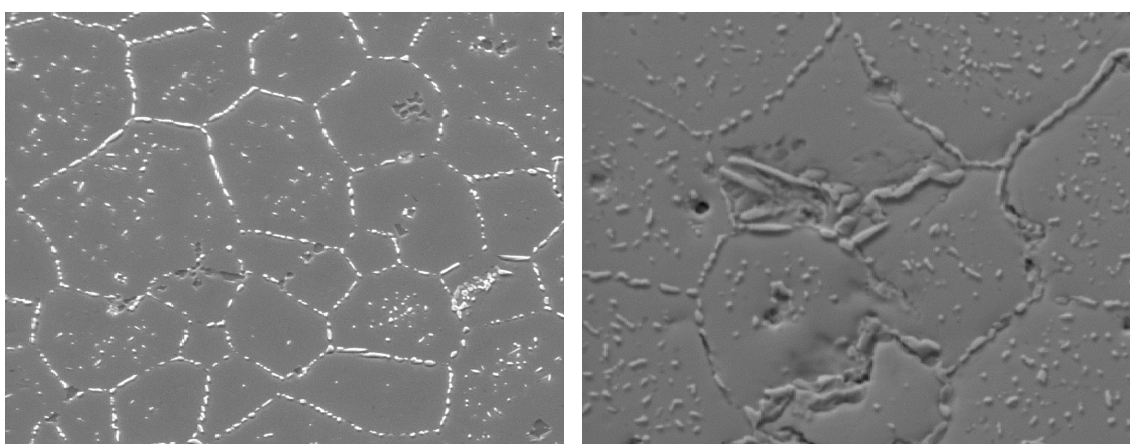
En estos dos últimos diagramas sólo se observaron las líneas correspondientes al hidruro  $UH_3$  ensanchados y a la fase  $\gamma$ . No se observaron líneas de óxido, ya que la capa de óxido superficial se eliminó con el pulido y también desaparecieron casi completamente las líneas no identificadas del diagrama 1.

Los diagramas de esta muestra revelaron la presencia de  $UH_3$  por debajo de una capa de óxido, ya que las líneas correspondientes aparecieron después de realizar el pulido. El hidruro detectado en este último caso corresponde a la fase cúbica llamada hidruro beta, la misma que aparece habitualmente al hidrurar uranio alfa. Estas líneas aparecen muy ensanchadas, lo que podría ser consecuencia de las elevadas tensiones residuales en hidruro masivo.

#### *Presencia de fases ajenas a la hidruración.*

En los materiales usados tanto por la UACN como por la UAM se detectaron precipitados en borde de grano y también en el interior del grano de tamaño entre 0,5 y 2 micrones. Para la mejor observación de estos precipitados se sometió a las muestras a un electropulido con OPALUB, comprobándose cualitativamente con EDAX un mayor contenido de Al y Mo que en la matriz, Fig. 6.

El Al es una de las mayores impurezas del U usado en ambas aleaciones (Tabla 1). Además el diagrama ternario U-Mo-Al [6] indica la existencia de fases de Laves del tipo  $U(Al_x Mo_{1-x})_2$  que justificaría la presencia de estos precipitados.



(a) Método HS $\alpha$ . MEB.

(b) Método HM $\gamma$ . Material procesado por UACN. MEB.

Fig. 6. Partículas de  $U(Al_x Mo_{1-x})_2$  precipitadas preferentemente en los bordes de grano. Electropulido con OPALU "B".

### Conclusiones

La comparación entre el método de hidruración selectiva en fase gamma parcialmente transformada ( $HS\alpha$ ) y el método de hidruración directa y masiva en fase gamma ( $HM\gamma$ ), se resume en la siguiente tabla.

	<i>Método <math>HS\alpha</math></i>	<i>Método <math>HM\gamma</math></i>
<i>Proceso</i>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Solubilización y crecimiento del grano</li><li>• Transformación</li><li>• Hidruración</li><li>• Deshidruración</li><li>• Recuperación de la fase gamma</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Hidrogenación a alta temperatura</li><li>• Hidruración</li><li>• Molienda</li><li>• Deshidruración</li><li>• Recuperación de la fase gamma</li></ul>
<i>Grado de hidruración</i>	Parcial (~20 - 25%)	Completa
<i>Tipo de partícula</i>	Monocristalina	Policristalina
<i>Control del tamaño de partícula</i>	Tratamiento térmico de crecimiento de grano	Parámetros de molienda
<i>Mecanismo de ruptura predominante</i>	Fisuración intergranular	Fisuración transgranular: clivaje.
<i>Etapas en horno</i>	1	2

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Claudio Di Grillo, Ramón Castillo Guerra, Adriana Domínguez, Ricardo Montero, Sara Novas y Víctor Olano por la valiosa colaboración brindada.

## Characterization of a U-Mo alloy subjected to direct hydriding of the gamma phase.

S.N. Balart, P. Bruzzoni and M.S. Granovsky

Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, Unidad de Actividad Materiales.

The Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) program has imposed the need to develop plate-type fuel elements based on high density uranium compounds, such as U-Mo alloys. One of the steps in the fabrication of the fuel element is the pulverization of the fissile material. In the case of the U-Mo alloys, the pulverization can be accomplished through hydriding - dehydriding. Two alternative methods of the hydriding-dehydriding process, namely the selective hydriding in alpha phase (HS-alpha) and the massive hydriding in gamma phase (HM-gamma) are currently being studied at the Comisión Nacional de Energía Atómica. The HM-gamma method was reproduced at laboratory scale starting from a U – 7 wt% Mo alloy. The hydrided and dehydrided materials were characterized using metallographic techniques, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis and X-ray diffraction. These results are compared with previous results of the HS-alpha method.

### REFERENCIAS

1. Patente argentina en trámite Nro. 000105237 , presentada al INPI el 5/10/2000: “Procedimiento para la obtención de polvos de aleaciones metálicas dúctiles de uranio-molibdeno” Autores: Balart S., Bruzzoni P., Granovsky M., Gribaudo L., Hermida J., Ovejero J., Rubiolo G., Vicente E., Adelfang P., Pasqualini E., Denis A.
2. U-Mo alloy powder by a hydride-dehydride process. S. Balart, P. Bruzzoni, M. Granovsky, L.M. Gribaudo, D. Hermida, J. Ovejero García y G. Rubiolo. *23rd International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*. October 1-6, 2000. Las Vegas, Nevada, USA.
3. Obtención de polvo de aleaciones U-8%Mo Y U-7%Mo (En Peso) mediante hidruración. *Reunión AATN 2000*. Balart S., Bruzzoni P., Granovsky M., Gribaudo L., Hermida J., Ovejero J., Rubiolo G., Vicente E. Buenos Aires, Argentina. Noviembre de 2000
4. O.M. Katz y E.A. Gulbransen, *Journal of Nuclear Materials* **5** (1962) 269.
5. M.W. Burkart y B. Lustman, *Trans. Met. Soc. AIME* **212** (1958) 26
6. G. Petzow y J. Rexer, *Zeitschrift für Metallkunde* **62** (1971) 34.