

TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN $\gamma\text{U} \rightarrow \delta\text{UZr}_2$ Y $\gamma\text{U} \rightarrow \alpha\text{U}$ EN ALEACIONES U-Zr-Nb

Komar Varela C.L.^(a,b), Aricó S.F.^(a,b) y Gribaudo L.M.^(a,b,c)

(a) Instituto Sabato UNSAM-CNEA, Avda. Gral Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(b) Departamento de Materiales, GIDAT-GAEN-CNEA Avda. Gral Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(c) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Avda. Rivadavia 1917 (C1033AAJ), Buenos Aires, Argentina.

RESUMEN

El programa internacional RERTR tiene como objetivo desarrollar combustibles para reactores de investigación y producción de radioisótopos, satisfaciendo el requerimiento de bajo enriquecimiento en ^{235}U (concentración $<20\%$). Es sabido que las aleaciones de U en fase γU presentan propiedades óptimas bajo irradiación. En este marco, las aleaciones de U-Zr-Nb están siendo investigadas en el Departamento de Materiales (GIDAT-GAEN-CNEA) para su utilización como combustibles monolíticos tipo placa. Se pretende determinar el dominio de concentraciones de Zr y Nb que permitirían retener en forma metaestable la fase γU durante el proceso de fabricación del combustible y su utilización en el reactor.

En esta etapa, se trabajó con un conjunto de aleaciones de composiciones comprendidas entre 13,9 y 43,7 % en peso de Zr y entre 0 y 6,4 % en peso de Nb. Se realizaron experiencias dinámicas de variación de la resistividad eléctrica, empleando para el análisis enfriamientos controlados a una velocidad de 4 °C/min.

En estas condiciones, una concentración de al menos 17,8 % en peso de Nb inhibiría la formación de la fase δUZr_2 y un 23,3 % de Nb la formación de la fase αU . Se destaca el efecto gamágeno producido por el agregado de Nb.

ABSTRACT

The international RERTR program has as primary objective the development of new fuels for research and test reactorsto satisfy the requirement of low enrichment in ^{235}U (lower than 20 %). It is known that the cubic-phase (γU) has an excellent behaviour under irradiation. In this context, in the Departamento de Materiales (GIDAT-GAEN-CNEA) U-Zr-Nb alloys are considered candidates for the development of a high-density monolithic-type nuclear fuel. It's necessary to evaluate the thermodynamic parameters that allow to obtain a range of concentrations of the U-Zr-Nb system in which this phase can be retained in the metastable condition with the required ^{235}U density.

In this work, eight U alloys with concentrations ranging from 13.9 to 43.7 wt.% Zr and from 0 to 6.4 wt.% Nb, were fabricated. Dynamical measurements of electrical resistivity, with a cooling rate of 4 °C/min, were performed and the results were analyzed.

Considering this cooling rate, a Nb concentration of at least 17.8 wt. % would inhibit the transformation $\gamma\text{U} \rightarrow \delta\text{UZr}_2$ and a concentration of al least 23.3 wt % would inhibit the $\gamma\text{U} \rightarrow \alpha\text{U}$ transformation.

1. INTRODUCCIÓN

Desde 1978, el programa internacional RERTR (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors) ha promovido, en las aleaciones de U para los combustibles empleados en reactores de investigación y producción de radioisótopos, un enriquecimiento que no supere una concentración de 20 % para el isótopo ^{235}U . Este requerimiento exige un aumento de la densidad de U en el combustible. Combinando adecuadamente el proceso de fabricación de combustibles dispersos empleado en la actualidad y la utilización de aluminuros, óxidos y siliciuros de U, es posible alcanzar las condiciones para convertir la mayoría de los reactores en actividad. Sin embargo, la utilización de estos compuestos no permite que se alcance la densidad requerida por los reactores de alto flujo neutrónico aún sin convertir [1-4]. Con este fin, se están estudiando internacionalmente aleaciones con mayor concentración de U que los compuestos intermetálicos antes mencionados. La solución sólida de estructura cúbica centrada en el cuerpo, denominada fase γU , presenta las mejores propiedades bajo irradiación [4-5].

A presión atmosférica, el U puro se encuentra en estado líquido a temperaturas superiores a los 1132 °C. Al solidificar, adopta la estructura cúbica (cI2) reconocida como fase γU . Al atravesar, en enfriamiento, los 776°C, ocurre la transformación alotrópica $\gamma\text{U} \rightarrow \beta\text{U}$ (tP30). A 668 °C, la fase tetragonal βU transforma alotrópicamente en la fase ortorrómbica αU (oC4) siendo ésta la fase estable a temperatura ambiente [6]. Teniendo en cuenta las temperaturas de fabricación de los elementos combustibles y de operación de los reactores en cuestión, la fase de interés sólo puede ser retenida en forma metaestable.

Los combustibles “dispersos” están formados por una mezcla de polvos compuesta por partículas de la aleación combustible base U y Al puro o aleación base Al. Esta mezcla se colamina o envaina con una aleación de Al. Actualmente, las aleaciones de U-Mo son las principales candidatas para calificar un combustible de este tipo. Otra alternativa, es un combustible “monolítico”, en el cual se reemplaza la mezcla de polvos por una lámina de la aleación portadora de U. Entre las aleaciones consideradas como candidatas para el desarrollo de combustibles monolíticos se encuentran las de U-Zr-Nb, debido a que se estima que el agregado de Zr y Nb al U estabilizaría la fase γU , además de presentar baja sección de captura neutrónica [4, 7-8].

Según el diagrama de equilibrio U-Zr [9] la fase γU resulta isomorfa con la βZr en todo el dominio de concentraciones. El Zr resulta ser un elemento gamágeno, disminuyendo la temperatura de transformación de la fase γU . A 617 °C se observa una transformación peritectoide que da origen a la formación de la fase δUZr_2 de estructura hexagonal (hP3) con un dominio de solubilidad entre 39 y 58 % en peso de Zr.

Del mismo modo, según el diagrama de equilibrio U-Nb [10], la fase γU es también isomorfa con la βNb . El agregado de Nb al U estabiliza la fase γU hasta los 650 °C.

Del sistema ternario U-Zr-Nb, se conocen distintos cortes isotérmicos e isoplejas del diagrama de equilibrio, proyecciones de los valles monotectoides sobre un triángulo de composiciones y curvas de evolución del parámetro de red de la fase γU en función de la concentración. Es importante remarcar que la fase de estructura cúbica de interés tecnológico presenta un intervalo de temperaturas en el cuál es estable en todo el dominio de concentraciones posible. Siendo que el sector de interés es el rico en U, en adelante se adoptará para esta fase el nombre γU . Por otra parte, la solubilidad de Nb en la fase δUZr_2 no superaría el 10% en peso. Toda esta información fue publicada en 1957 en [8]. Además, en aleaciones ricas en Zr pertenecientes al sistema U-Zr se presentan resultados de experiencias dinámicas de variación de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura (T) en [11].

En el presente trabajo se realizaron experiencias dinámicas de variación de ρ en función de T para determinar las temperaturas de transformación sobre un conjunto de aleaciones de composiciones comprendidas entre (13,9 - 43,7) % en peso de Zr y entre (0 - 6,4) % en peso de Nb. Los resultados corresponden a experiencias de enfriamientos controlados a una velocidad de 4 °C/min.

Este trabajo forma parte de un proyecto desarrollado en el Departamento de Materiales (GIDAT-GAEN-CNEA) cuyo objetivo es ajustar las variables termomecánicas del proceso de fabricación de un combustible monolítico tipo placa con densidades de U comprendidas entre (7-10) gU/cm³ utilizando aleaciones ternarias U-Zr-Nb.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se fabricaron 8 aleaciones de U-Zr-Nb con concentraciones comprendidas entre 13,9 y 43,7 % en peso de Zr y entre 0 y 6,4 % en peso de Nb. Para ello se empleó U “empobrecido” con una concentración de 0,2 % atómico de ²³⁵U (impurezas principales: 27 ppm Fe, 60 ppm Mg y 24 ppm Si), Zr de pureza 99,85 % (420 ppm O₂ y <170 ppm Fe) y Nb de pureza 99,8 % (50 ppm O₂ y <200 ppm Fe). La fundición se llevó a cabo en horno de arco bajo atmósfera de Ar de alta pureza. Cada botón, de aproximadamente 20 g, se refundió 4 veces sin observarse pérdidas significativas de material al concluir el proceso de fabricación. Las composiciones de las aleaciones fabricadas se muestran en la tabla 1.

Para la medición dinámica de la variación de ρ se empleó el método de las cuatro puntas. En la figura 1 se muestra un esquema del dispositivo. Dos de las puntas (denominadas A y B) permiten alimentar la muestra mediante una fuente de corriente y las otras dos (C y D) permiten medir la caída de tensión (V) sobre la muestra. Para los alambres conductores se utilizó la aleación Zr-2,5Nb debido a que no presenta cambios significativos de ρ que puedan enmascarar los resultados de cada medición en el intervalo térmico de interés. La T se midió con una termocupla de Pt-Pt10 % Rh sin soldar a la muestra. El dispositivo compuesto por los conductores, la muestra y la termocupla se mantienen durante la experiencia dentro de una cámara de vacío. El equipo de alto vacío consta de una bomba mecánica y una difusora, que en conjunto permiten mantener dentro de la cámara presiones del orden de $3-4 \times 10^{-5}$ Torr. De este modo, la medición consiste en registrar simultáneamente la evolución de T y V sobre la muestra en función del tiempo. Una descripción más detallada del método se encuentra en [12].

Se emplearon muestras en forma de prismas rectangulares delgados de dimensiones aproximadas (20x1x0,5) mm³. Sobre cada muestra se realizaron experiencias sucesivas de calentamiento y enfriamiento controlado a velocidades de 4 °C/min.

Para independizarse de los distintos factores geométricos de cada muestra, los valores obtenidos de V se normalizan respecto de algún valor de referencia en cada experiencia (V_{ref}). Esto permite graficar el valor de resistividad eléctrica relativa ($V/V_{ref} = \rho/\rho_{ref} = \rho_{rel}$) en función de T. Se analizan únicamente las curvas obtenidas en enfriamiento ya que el objetivo es estudiar la posible retención a temperatura ambiente de la fase γ U.

3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

En la figura 2 se presentan, a modo de ejemplo, las curvas ρ_{rel} vs T correspondientes a las aleaciones 1 y 8 (figura 2a) y la aleación 7 (figura 2b).

Se puede observar en la figura 2a que, para la aleación 1 a temperaturas superiores a 607 °C, la curva ρ_{rel} vs T es prácticamente horizontal. Según el diagrama de equilibrio

U-Zr [9], en este intervalo térmico la aleación resulta monofásica compuesta por la fase γU . A partir de 607 °C se observa un aumento significativo de la ρ_{rel} hasta los 591 °C. A temperaturas inferiores a los 591 °C se observa que ρ_{rel} crece linealmente en enfriamiento con una pendiente sensiblemente menor que la observada entre (607 – 591) °C. Este resultado reproduce lo observado para la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \delta\text{UZr}_2$ en [11]. Entonces, se puede afirmar que, en enfriamiento, la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \delta\text{UZr}_2$ se inicia a 607 °C y finaliza a 591 °C. Cabe destacar que las temperaturas de inicio y finalización de la transformación en esta experiencia, resultan levemente inferiores a las presentadas en el diagrama de equilibrio U-Zr [9]. Un análisis similar se puede realizar para la aleación 8 (figura 2a). En este caso, la fase de baja temperatura que se forma en enfriamiento es αU . La temperatura de inicio de transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \alpha\text{U}$ resultó de 547 °C.

En adelante, un cambio abrupto del valor de la ρ_{rel} se asociará a la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \delta\text{UZr}_2$ y un cambio en la pendiente de la curva ρ_{rel} vs T que no implique un cambio abrupto en el valor de ρ_{rel} se asociará a la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \alpha\text{U}$.

En la figura 2b se puede observar como resulta la curva ρ_{rel} vs T cuando ocurren ambas transformaciones en una misma aleación.

En la figura 3 se presentan las curvas de ρ_{rel} vs T obtenidas para las ocho aleaciones estudiadas. La figura 3a contiene todas las curvas en las que se ha identificado la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \delta\text{UZr}_2$ (aleaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 7). La figura 3b contiene las evoluciones en las que se observó la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \alpha\text{U}$ (aleaciones 7, 8 y 10). En ambas figuras se destaca la temperatura de inicio de transformación estimada para cada aleación.

En la tabla 2 se resumen las temperaturas estimadas para el inicio ($T_I^{\gamma \rightarrow \delta}$) y la finalización ($T_F^{\gamma \rightarrow \delta}$) de la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \delta\text{UZr}_2$ y las temperaturas de inicio ($T_I^{\gamma \rightarrow \alpha}$) de la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \alpha\text{U}$.

Se observa una disminución creciente en $T_I^{\gamma \rightarrow \delta}$ y $T_F^{\gamma \rightarrow \delta}$ al aumentar la concentración de Nb en la aleación. Los valores estimados de $T_I^{\gamma \rightarrow \delta}$ van desde (607-611) °C en aquellas aleaciones que no contienen Nb (aleaciones 1, 4 y 7) hasta 397 °C en la aleación de mayor concentración de Nb estudiada (Aleación 3; 6,4 % Nb). La misma situación se observa si se analiza $T_I^{\gamma \rightarrow \alpha}$ en las aleaciones 7, 8 y 10.

En la figura 4 se grafican las temperaturas de transformación estimadas en este trabajo en función de la concentración de Nb en cada aleación.

Los valores de $T_I^{\gamma \rightarrow \delta}$ permiten inferir una relación linealmente decreciente con el aumento de la concentración de Nb (**[Nb]**). Lo mismo se observa para $T_F^{\gamma \rightarrow \delta}$ y $T_I^{\gamma \rightarrow \alpha}$. Ajustando una recta que relacione $T_I^{\gamma \rightarrow \delta}$ vs **[Nb]**, $T_F^{\gamma \rightarrow \delta}$ vs **[Nb]** y $T_I^{\gamma \rightarrow \alpha}$ vs **[Nb]** se obtiene:

$$T_I^{\gamma \rightarrow \delta} = 609,5^\circ\text{C} - 32,9^\circ\text{C}/\% \text{ [Nb]}$$

$$T_F^{\gamma \rightarrow \delta} = 591,4^\circ\text{C} - 51,1^\circ\text{C}/\% \text{ [Nb]}$$

$$T_I^{\gamma \rightarrow \alpha} = 638,1^\circ\text{C} - 26,3^\circ\text{C}/\% \text{ [Nb]}$$

Extrapolando estas expresiones hasta alcanzar la temperatura ambiente ($T_{\text{amb}} = 25^\circ\text{C}$), se estima que un 23,3 %Nb resulta ser la mínima concentración de Nb en una aleación U-Zr-Nb que evitaría la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \alpha\text{U}$ en un proceso de enfriamiento continuo a razón de 4 °C/min hasta T_{amb} . Del mismo modo, un 17,8 %Nb resulta ser la mínima concentración de Nb en una aleación U-Zr-Nb que evitaría la transformación $\gamma\text{U} \rightarrow \delta\text{UZr}_2$ en un proceso de enfriamiento continuo a razón de 4 °C/min hasta T_{amb} .

Es esperable que, mediante un enfriamiento controlado con velocidades superiores a 4 °C/min, las temperaturas de transformación sean aún menores en cada aleación. En próximas experiencias se espera corroborar esta hipótesis y poder establecer una relación entre la velocidad de enfriamiento y el mínimo porcentaje de Nb necesario para retener la fase γ U de interés tecnológico.

4. CONCLUSIONES

Las experiencias dinámicas de variación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura permiten estimar las temperaturas de transformación γ U \rightarrow δ UZr₂ y γ U \rightarrow α U según ocurren en cada aleación estudiada.

Un enfriamiento controlado a razón de 4 °C/min resulta insuficiente para retener la fase γ U en aleaciones U-Zr-Nb con composiciones comprendidas entre 13,9 y 43,7 % en peso de Zr y entre 0 y 6,4 % en peso de Nb. Con esta velocidad de enfriamiento, evitar la transformación γ U \rightarrow α U exigiría una concentración mínima de 23,3 %Nb y evitar la transformación γ U \rightarrow δ UZr₂ exigiría una concentración mínima de 17,8 %Nb.

5. AGRADECIMIENTOS

El Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET) ha financiado parcialmente el presente trabajo a través del proyecto PIP 5062/05 'Propiedades de metales y aleaciones para tecnologías en desarrollo'. También ha participado parcialmente en la financiación, la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) con el proyecto 'Aleaciones posibles de uso como combustible nuclear monolítico'.

6. REFERENCIAS

1. A. Travelli, "The RERTR program Status and Progress", Proceedings of XVIII International meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), 1995, Reference number: 35044365.
2. J.P. Durand, Y. Lavastre, P. Colomb, "Silicide fuel development at CERCA", Proceedings of XVIII International meeting RERTR, 1995, Reference number: 35044396.
3. J.P. Durand, P. Laudamy, K. Richter, "Preliminary developments of MTR plates with uranium nitride", Proceedings of XVII International meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), 1994, pp 191-203.
4. J.L. Snelgrove, G.L.Hofman, C.L. Trybus, T.C. Wiencek, "Development of very-high-density fuels by the RERTR Program", Proceedings of XIX International meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), 1996, Reference number: 35089110.
5. M.L. Bleiberg, L.J. Jones, B. Lustman, "Phase changes in pile-irradiated uranium-base alloys", Journal of applied Physics, vol 27 (1956), pp. 1270-1283
6. M.W. Chase, "Heats of transition of the elements", Bulletin of alloy phase diagrams, Vol. 4, No.1 (1983), p124.
7. R.H. Cooper Jr., "A study of the retention of the metaestable phases in quenched Uranium-Niobium-Zirconium Alloys", Oak Ridge, Report Number Y-1984
8. A.E. Dwight, M. Mueller, "Constitution of the Uranium-rich U-Nb and U-Nb-Zr systems", Report of the Metallurgy program 3.1.5, 1957, Report Number: ANL-5581.

9. T.B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2° Edition, 1996, ASM International, pp.3520-3523.
10. T.B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2° Edition, 1996, ASM International, pp.2778-2780
11. A.A. Bauer, "An evaluation of the properties and behavior of zirconium-uranium alloys", Informe interno del Batelle Memorial Institute, 1959, N°: BMI-1350.
12. M.G. Canay, "Zr-1 por ciento Sn-1 por ciento Nb (0,1Fe) 'ZIRLO', transformaciones y diagramas de fases", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología (Mención Materiales), Instituto Sabato, Universidad Nacional de Gral. San Martín, 1996, IT/T--10/96.

7. TABLAS Y GRÁFICOS

Aleación	U (% en peso)	Zr (% en peso)	Nb (% en peso)
1	56,3	43,7	0
2	56,2	42,0	1,8
3	61,6	32,0	6,4
4	66,8	33,2	0
5	66,6	30,7	2,7
7	75,3	24,7	0
8	74,9	21,6	3,5
10	81,9	13,9	4,2

Tabla 1: Composición de las aleaciones fabricadas

Aleación	Transformación identificada	T_I (°C)	T_F (°C)
1	$\gamma U \rightarrow \delta U Zr_2$	607	591
2	$\gamma U \rightarrow \delta U Zr_2$	550	492
3	$\gamma U \rightarrow \delta U Zr_2$	397	265
4	$\gamma U \rightarrow \delta U Zr_2$	608	592
5	$\gamma U \rightarrow \delta U Zr_2$	525	456
7	$\gamma U \rightarrow \delta U Zr_2$	611	595
	$\gamma U \rightarrow \alpha U$	638	-
8	$\gamma U \rightarrow \alpha U$	547	-
10	$\gamma U \rightarrow \alpha U$	527	-

Tabla 2: Temperaturas de transformación estimadas

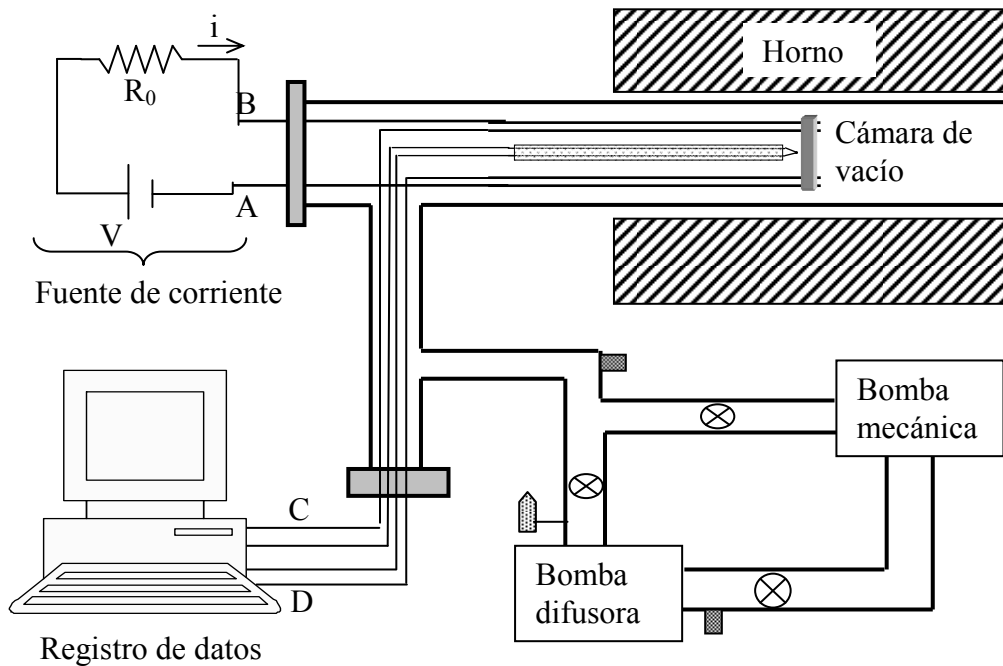


Figura 1: Esquema del dispositivo empleado en las mediciones dinámicas de resistividad eléctrica

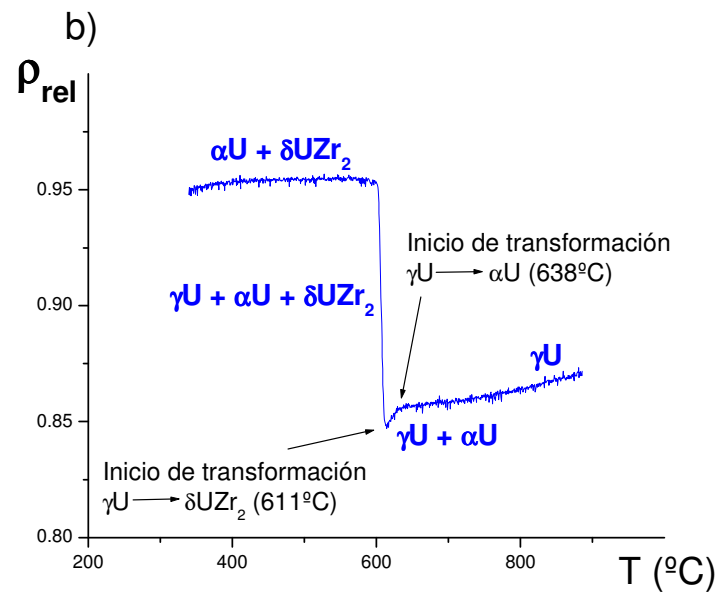
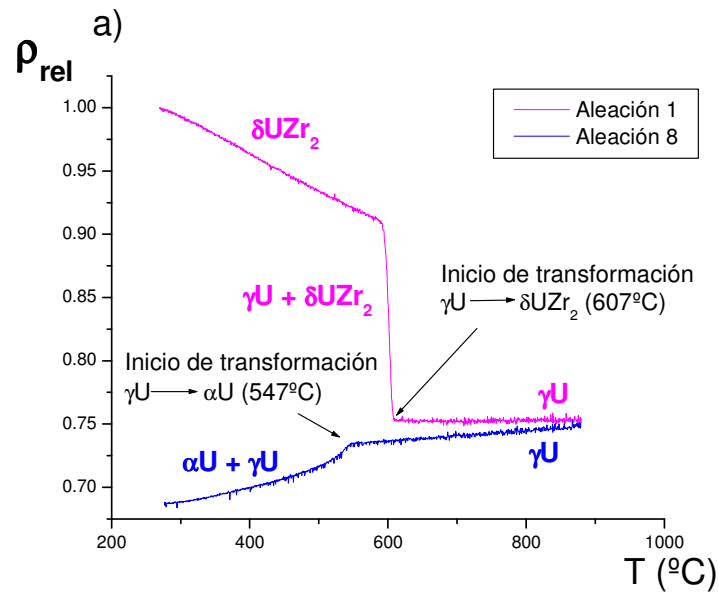


Figura 2: Curvas ρ_{rel} vs T. Velocidad de enfriamiento = 4 °C/min a) Transformación $\gamma U \rightarrow \delta UZr_2$ en aleación 1 y transformación $\gamma U \rightarrow \alpha U$ en aleación 8. b) Ambas transformaciones en aleación 7.

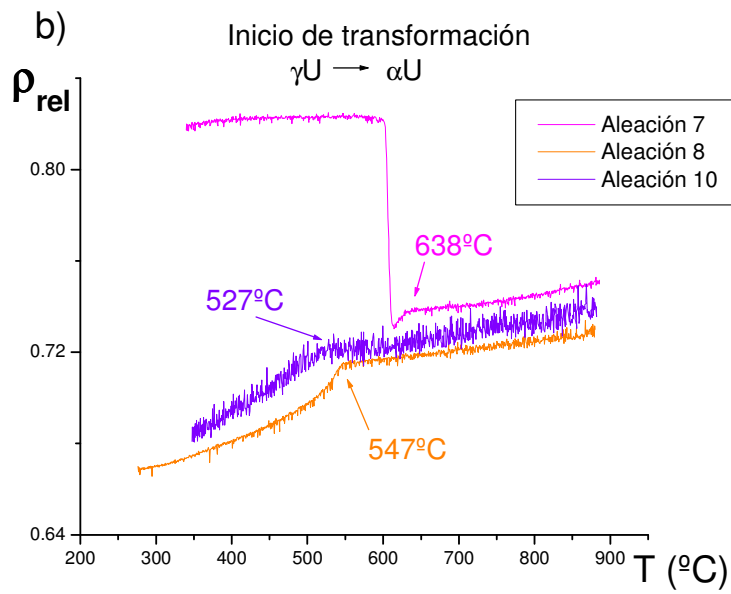
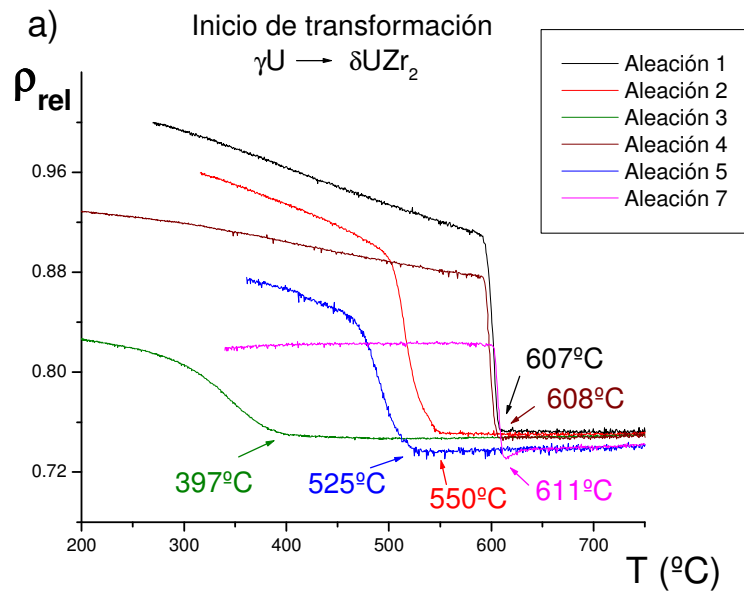


Figura 3: Temperatura de inicio de transformación: a) $\gamma\text{U} \rightarrow \delta\text{UZr}_2$. b) $\gamma\text{U} \rightarrow \alpha\text{U}$.

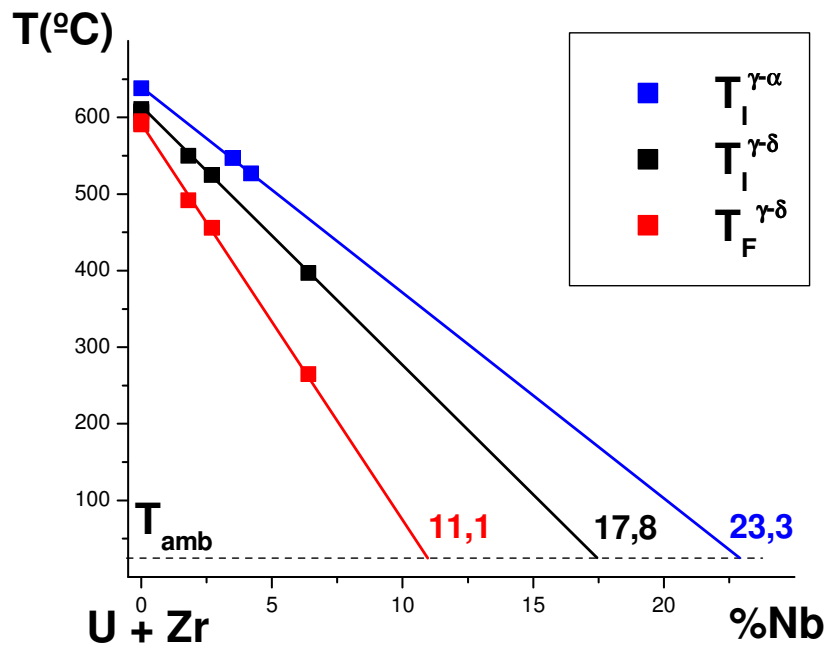


Figura 4: Relación entre las temperaturas de transformación y la concentración de Nb.