

## Estabilidad de las fases $U_3Si_5$ , $USi_{2-x}$ y $USi_2$ al incorporar Al en solución. Experiencias de calorimetría diferencial de barrido

Study of the  $U_3Si_5$ ,  $USi_{2-x}$  and  $USi_2$  phases stability due to the incorporation of aluminium in solution by the use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique

Carolina López Eckerdt<sup>1</sup>, Ricardo Martín Sanabria<sup>2</sup>, Pablo Edgardo Reynoso Peitsch<sup>2</sup>  
Marcela Inés Mirandou<sup>2</sup>, Sergio Fabián Aricó<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Departamento Procesos de Conversión, Gerencia de Ciclo del Combustible Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: clopez@cnea.gov.ar

<sup>2</sup> Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, CNEA, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: ricardosanabria@cnea.gov.ar; preynoso@cnea.gov.ar; mirandou@cnea.gov.ar

<sup>3</sup> Instituto de Tecnología "Jorge Sabato", UNSAM/CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: arico@cnea.gov.ar

---

### RESUMEN

Las aleaciones U(Mo) se estudian para su aplicación como combustibles en reactores de investigación. Durante la fabricación e irradiación de elementos combustibles dispersos se crea, por interdifusión, una zona de interacción (ZI) entre el U(Mo) y el Al de la matriz. Resultados de irradiaciones pusieron de manifiesto el mal comportamiento bajo irradiación de la ZI surgiendo, como principal solución, el agregado de Si a la matriz de Al.

Diversas experiencias realizadas fuera de reactor en pares de difusión U(Mo)/Al(Si) muestran que las fases identificadas formando la ZI son:  $U(Al,Si)_3$ ,  $U_3Si_5$ ,  $USi_2$ ,  $USi_{2-x}$ ,  $Al_{20}Mo_2U$  y/o  $Al_{43}Mo_4U_6$ . En algunos casos, el compuesto  $U_3Si_5$  fue identificado asumiendo un corrimiento en su parámetro de red, el cual sería justificable si este compuesto aceptara cierto porcentaje de Al en solución. Sin embargo, a pesar de que el sistema ternario Al-Si-U ha sido estudiado en profundidad, no existen resultados experimentales previos que permitan correlacionar corrimiento de parámetros de red con la solubilidad de Al en las fases  $U_3Si_5$ ,  $USi_2$  y  $USi_{2-x}$ .

Con el objetivo de estudiar el sistema ternario Al-Si-U en el entorno de concentraciones de las fases  $U_3Si_5$ ,  $USi_2$  y  $USi_{2-x}$ , se fabricaron 10 aleaciones. Nueve de ellas fueron tratadas isotérmicamente a 550 °C y caracterizadas microestructuralmente. La observación de agujas características de una transformación displaciva en aleaciones en el entorno del compuesto  $U_3Si_5$  evidenció la necesidad de analizar las distintas transformaciones que ocurren durante el enfriamiento utilizando una técnica dinámica de identificación de transformaciones (calorimetría diferencial de barrido).

En esta nueva etapa, las 9 aleaciones fueron ensayadas en el calorímetro empleando dos velocidades de calentamiento/enfriamiento ( $\pm 1$  °C/min y  $\pm 10$  °C/min). Se determinaron las temperaturas de transformación y se estimó la entalpía de formación de compuestos. Una vez finalizados los ensayos las muestras fueron caracterizadas microestructuralmente.

**Palabras clave:** Combustibles nucleares, Siliciuros de uranio, Identificación de fases, calorimetría.

---

### ABSTRACT

U(Mo) alloys are being studied to be applied as a fuel for research and test reactors. When U(Mo) particles are dispersed in an Al matrix, it is known that an interaction layer (IL) grows by interdiffusion during fabrication process and / or irradiation. In this sense, irradiation tests have shown that this IL has a bad

behavior under irradiation coming up the addition of Si to Al as one of the most promising solutions.

Several out of pile experiences have been performed with U(Mo)/Al(Si) diffusion couples in which U(Al,Si)<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, USi<sub>2</sub>, USi<sub>2-x</sub>, Al<sub>20</sub>Mo<sub>2</sub>U and/or Al<sub>43</sub>Mo<sub>4</sub>U<sub>6</sub> are the phases identified as conforming the IL. In some cases, U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> was identified considering modified lattice parameters, which can be justified assuming that the U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> phase would accept a small amount of Al in solution. However, although the Al-Si-U ternary system has been extensively studied, there are no previous experimental results to correlate lattice parameters modification with Al solubility in U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, USi<sub>2</sub> y USi<sub>2-x</sub> phases.

From previous paragraphs, it is important to study the Al-Si-U ternary system especially in the environment of U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, USi<sub>2</sub> and USi<sub>2-x</sub> phases. With this aim, ten alloys were fabricated. Nine of them were isothermally treated at 550 °C and microstructurally characterized. The main results show the presence of needle-like morphology in the alloys with concentrations around that of the U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> phase. From the fact that this kind of morphologies is characteristic of a displacive transformation, which occur during cooling process, the use of a dynamic identification transformation technique (as differential scanning calorimetry) came up as mandatory in this research.

In this new stage, nine alloys were studied with the calorimeter using two heating/cooling rates ( $\pm 1$  °C/min and  $\pm 10$  °C/min). Transformation temperatures and enthalpy of formation of compounds were determined. The samples were also microstructurally characterized after testing.

**Keywords:** Nuclear fuels, Uranium silicides, Phase identification, calorimetry.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde el año 1978, siguiendo una política de no proliferación de armas nucleares, se promueve en el mundo el uso de elementos combustibles (EC) de bajo enriquecimiento de U para los reactores civiles de investigación y producción de radioisótopos. Las aleaciones U(Mo) en fase  $\gamma$ U (con 7-10 % en peso Mo), se consideraron óptimas para lograr la conversión de los reactores de alto flujo [1,2].

Los prototipos de EC dispersos que emplean aleaciones Al(Si) como matriz, mostraron resultados satisfactorios atribuidos a que habían desarrollado, durante el proceso de fabricación, una zona de interacción (ZI) formada por fases que contenían Si [3]. En consecuencia, el estudio de la correlación entre la concentración de Si en la matriz y su incorporación a la ZI ha cobrado un singular interés para su calificación.

A partir del año 2002 investigadores de la Gerencia Materiales (CNEA-Argentina) se abocaron al estudio de la interdifusión U(Mo)/Al y U(Mo)/Al(Si). En particular, a la caracterización de las fases que forman las diferentes ZI [4-6].

Las diversas experiencias realizadas en pares de difusión U(Mo)/Al(Si) muestran que las fases que han sido identificadas formando la ZI son: U(Al,Si)<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, USi<sub>2</sub>, USi<sub>2-x</sub>, Al<sub>20</sub>Mo<sub>2</sub>U y/o Al<sub>43</sub>Mo<sub>4</sub>U<sub>6</sub>. En algunos casos, el compuesto U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> fue identificado asumiendo hipotéticamente un corrimiento en su parámetro de red [5, 6]. Dicho corrimiento resultaría justificable si, por ejemplo, el compuesto U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> aceptara cierto porcentaje de Al en solución. Sin embargo, a pesar de que el sistema ternario Al-Si-U ha sido estudiado en profundidad, no existen resultados experimentales al presente que permitan correlacionar el corrimiento de parámetros de red con la solubilidad de Al [7-11].

En 2014 se han iniciado trabajos cuyo objetivo es estudiar el sistema ternario Al-Si-U en el entorno de concentraciones de las fases U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, USi<sub>2</sub> y USi<sub>2-x</sub> [12]. En una primera etapa, un conjunto de 9 aleaciones de diferente concentración fueron tratadas isotérmicamente a 550 °C y templadas. La observación de precipitados tipo aguja podría sugerir una transformación displaciva que ocurriría durante el enfriamiento por temple. Resulta entonces imperiosa la utilización de una técnica dinámica de identificación de transformaciones, como puede ser la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [13].

En este trabajo se estudiaron las 9 aleaciones anteriormente mencionadas a partir de ensayos calorimétricos empleando dos velocidades de calentamiento/enfriamiento ( $\pm 1$  °C/min y  $\pm 10$  °C/min). El objetivo es identificar la formación de compuestos durante el enfriamiento y/o confirmar la presencia de una transformación displaciva. Finalmente, se determinaron las temperaturas de transformación y se estimó la entalpía de formación de los compuestos identificados.

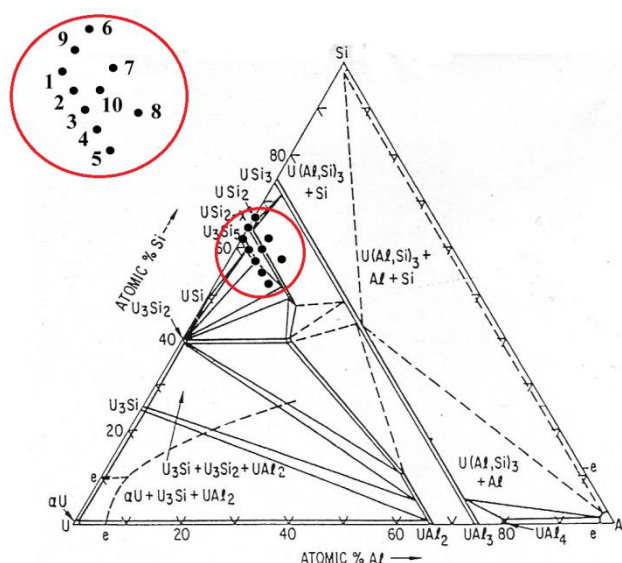
## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se fabricaron diez aleaciones de Al-Si-U con diferentes concentraciones de aleantes. Se utilizó para la fundición un horno de arco con electrodo no consumible de tungsteno y un crisol de cobre bajo atmósfera de

argón de alta pureza. Los aleantes fueron: U empobrecido en  $U^{235}$  con 99,9 % de pureza, Si 99,95 % de pureza y Al 99,99 % de pureza los cuales fueron decapados y desengrasados antes de la fundición. Para el decapado de U se utilizó un reactivo compuesto por  $HNO_3$  y  $CH_3COOH$  en proporción volumétrica 1:1, para el Si  $HF/H_2O$  en relación  $\frac{1}{4}$  y para el Al una solución acuosa de NaOH al 1 %. Cada aleación (50 g) se refundió 4 veces. No se observaron pérdidas significativas de material durante el proceso de fundición. La composición de las distintas aleaciones se presenta en la Tabla 1. En la Figura 1 se presenta el corte isotérmico a 400 °C del diagrama de fases ternario Al-Si-U [8] y se superponen 10 puntos negros correspondientes a las 10 aleaciones fabricadas. En este trabajo no serán presentados resultados correspondientes a la aleación 1. Esta aleación se pulverizó espontáneamente al finalizar la fabricación lo cual requiere de un tratamiento especial para ser ensayada.

**Tabla 1:** Composición de las aleaciones.

ALEACIÓN	U (% At)	Si (% At)	Al (% At)
1	37,50	62,50	0,00
2	37,50	60,00	2,50
3	37,50	57,50	5,00
4	37,50	55,00	7,50
5	37,50	52,50	10,00
6	33,33	66,67	0,00
7	33,33	61,67	5,00
8	33,33	56,67	10,00
9	34,70	65,30	0,00
10	34,70	58,60	6,70



**Figura 1:** Corte isotérmico (400 °C) del diagrama de fases Al-Si-U [8]. Aleaciones fabricadas (puntos negros).

Una vez finalizado el proceso de fabricación de las aleaciones por fundición (esta condición será considerada el estado inicial de cada aleación en las experiencias de DSC) se obtuvieron muestras para DSC de entre 50 mg y 250 mg. De cada aleación, se ensayaron dos muestras (denominadas A y B). Cada muestra ensayada experimentó un proceso térmico compuesto por seis etapas.

En consecuencia, las muestras denominadas A fueron ensayadas experimentando un segmento de calentamiento a velocidad constante ( $V_C = 10 \text{ °C/min}$  – etapa 1) desde temperatura ambiente hasta 750 °C, un segmento isotérmico a 750 °C (etapa 2) de un minuto de duración y un segmento de enfriamiento a velocidad constante ( $V_{enf} = -10 \text{ °C/min}$  – etapa 3). Seguidamente, estos tres segmentos se repiten con una velocidad de  $\pm 10 \text{ °C/min}$  (etapas 4-6). En las muestras B (una nueva muestra de la misma aleación) las experiencias son

similares: las etapas 1-3 incluyen segmentos con velocidades  $\pm 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  pero en las etapas 4-6 las velocidades son más lentas ( $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). El cambio en las velocidades fue realizado con el objetivo de identificar posibles transformaciones displacivas.

Las experiencias de DSC fueron realizadas en un calorímetro diferencial de barrido SetaramLabSys Evo. Este equipo fue previamente calibrado en temperatura y flujo de calor utilizando las temperaturas y entalpías de fusión aceptadas en la literatura de los siguientes metales puros: In, Sn, Al, Ag, Fe. Las purzas de los mismos fueron de 99.999 % para Sn y Ag, 99.997 % para In, 99.9999 % para Al y 99.99 % para Fe. En cada ensayo calorimétrico, se registró la temperatura del horno, la temperatura de la muestra y el flujo de calor en función del tiempo. Las experiencias se realizaron bajo atmósfera de argón con un caudal de 50 ml/min, manteniendo la presión constante a 1 atm. Los datos obtenidos, correspondientes a las curvas flujo de calor vs. temperatura y flujo de calor vs. tiempo, fueron procesados por medio del software Calisto Processing, provisto por la firma fabricante del instrumento -SETARAM-. Para comparar los resultados entre las diferentes muestras se utilizó el programa Origin versión 8.5.1 [14]. De cada experiencia se obtuvieron resultados de temperaturas críticas y se estimaron además entalpías de transformación. Para el análisis de estos resultados han sido tenido en cuenta el capítulo 3 (Análisis de curvas DTA para aleaciones binarias) y el capítulo 4 (Análisis de curvas DTA para aleaciones ternarias) de la guía práctica recomendada por el NIST (National Institute of Standards and Technology) [15].

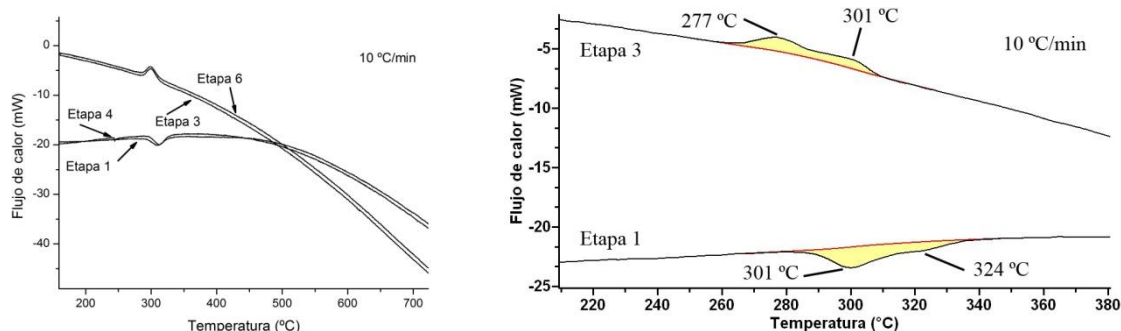
Además, las muestras ensayadas en el DSC fueron caracterizadas microestructuralmente en su estado final (al finalizar la etapa 6 de cada ensayo calorimétrico). La caracterización se realizó mediante las técnicas de microscopía óptica (MO - Olympus - BX60M), microscopía electrónica de barrido y microanálisis cuantitativo a partir de espectrometría dispersiva en longitud de onda (EPMA-WDS - CAMECA SX Five). El equipo fue recalibrado antes de cada sesión de medición con patrones de U (99,9 % de pureza), Si (99,95 %) y Al (99,99 %). La preparación superficial de las muestras se inició con un desbaste mecánico grueso, luego se realizó un desbaste fino con papeles esmeriles de carburo de silicio de granulometría decreciente finalizando en 1200. El pulido mecánico se realizó con pasta de diamante de  $6\text{ }\mu\text{m}$  y  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

### 3. RESULTADOS

Los resultados de las experiencias DSC serán analizados en diferentes subsecciones. A partir de las curvas flujo de calor vs. temperatura se obtendrán las temperaturas de transformación, las curvas flujo de calor vs. tiempo serán analizadas para determinar las entalpías de formación y por último, se presentará la caracterización microestructural en el estado final de las muestras una vez finalizados los ensayos.

#### 3.1 Temperaturas de transformación y Entalpías de formación.

Tal como fue descrito en la sección 2, las muestras fueron ensayadas a partir de un proceso térmico compuesto por 6 etapas. Los detalles a tener en cuenta al analizar los diferentes termogramas son presentados en la Figura 2. Además, en la Tabla 2 se presentan los valores de temperatura de transformación ( $T_i$ ) y entalpía de formación ( $\Delta H_{Fi}$ ) obtenidos para cada pico identificado (i).



**Figura 2:** Curvas calorimétricas en los ensayos DSC. a) Muestra 2A. Termogramas correspondientes a las etapas 1, 3, 4 y 6. b) Muestra 8B. Picos superpuestos en calentamiento/enfriamiento.

El aspecto general que presentan los termogramas en las etapas 1, 3, 4 y 6 es ejemplificado a partir de la muestra 2A en la Figura 2a. Las 18 muestras experimentaron el mismo proceso durante las primeras 3 etapas (velocidades de calentamiento/enfriamiento  $\pm 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Las temperaturas de transformación fueron

determinadas en el máximo/mínimo de cada pico exotérmico/endotérmico identificado según se propone en [15]. En aquellos picos en que puede percibirse cierto desdoblamiento (muestras 8A y 8B) se incluyen los posibles valores de temperatura aunque el  $\Delta H_F$  es presentado como si fuese un pico único.

**Tabla 2:** Temperaturas de transformación y entalpías de formación obtenidas a partir de los termogramas de DSC.

DATOS DE CADA MUESTRA			ETAPAS 1-3				ETAPAS 4-6					
Nombre de la muestra	m <sub>INICIAL</sub> (mg)	m <sub>FINAL</sub> (mg)	V (°C/min)	T <sub>1</sub> (°C)	$\Delta H_{F1}$ (J/g)	T <sub>2</sub> (°C)	$\Delta H_{F2}$ (J/g)	V (°C/min)	T <sub>1</sub> (°C)	$\Delta H_{F1}$ (J/g)	T <sub>2</sub> (°C)	$\Delta H_{F2}$ (J/g)
2A	155,51	155,57	+ 10	310	1,32	-	-	+ 10	312	1,32	244	0,13
			-10	300	1,39	-	-	-10	300	1,51	-	-
2B	144,72	144,02	+ 10	310	0,86	-	-	+ 1	-	-	-	-
			-10	300	0,98	-	-	-1	301	1,83	-	-
3A	121,69	121,86	+ 10	364	1,46	-	-	+ 10	350	1,26	-	-
			-10	336	1,10	-	-	-10	336	1,84	-	-
3B	192,93	193,14	+ 10	368	0,03	-	-	+ 1	-	-	-	-
			-10	337	0,04	-	-	-1	-	-	-	-
4A	115,53	115,15	+ 10	413	1,65	-	-	+ 10	397	1,15	-	-
			-10	382	0,89	-	-	-10	366	1,18	-	-
4B	81,15	81,45	+ 10	412	0,02	-	-	+ 1	-	-	-	-
			-10	384	0,01	-	-	-1	-	-	-	-
5A	70,1	70,02	+ 10	390	1,49	-	-	+ 10	374	1,37	-	-
			-10	370	0,74	-	-	-10	363	0,67	-	-
5B	85,91	85,96	+ 10	385	1,51	-	-	+ 1	-	-	-	-
			-10	369	0,94	-	-	-1	-	-	-	-
6A	70,68	70,62	+ 10	167	0,64	-	-	+ 10	161	0,76	-	-
			-10	152	0,74	-	-	-10	152	0,75	-	-
6B	163,65	163,33	+ 10	172	0,61	-	-	+ 1	-	-	-	-
			-10	152	0,72	-	-	-1	-	-	-	-
7A	140,61	140,29	+ 10	266	1,15	-	-	+ 10	255	0,98	-	-
			-10	244	0,93	-	-	-10	247	0,96	-	-
7B	215,87	216,05	+ 10	269	1,02	-	-	+ 1	257	<0,01	-	-
			-10	250	1,03	-	-	-1	242	<0,01	-	-
8A	197,22	197,33	+ 10	303	1,36	-	-	+ 10	291	1,27	-	-
			-10	279/294	1,59	-	-	-10	279/294	1,70	-	-
8B	194,06	194,27	+ 10	301/324	1,31	-	-	+ 1	-	-	-	-
			-10	277/301	1,24	-	-	-1	279	<0,01	-	-
9A	142,01	141,15	+ 10	179	0,65	-	-	+ 10	163	1,05	-	-
			-10	151	0,79	-	-	-10	151	0,88	-	-
9B	159,36	159,13	+ 10	176	0,75	-	-	+ 1	157	<0,01	-	-
			-10	150	0,84	-	-	-1	169	<0,01	-	-
10A	123,16	123,23	+ 10	320	0,75	230	0,30	+ 10	320	0,82	225	0,11
			-10	312	1,42	215	0,15	-10	312	2,11	215	<0,01
10B	92,67	92,94	+ 10	302	1,57	-	-	+ 1	-	-	-	-
			-10	298	1,95	-	-	-1	-	-	-	-

En todos los casos  $\Delta T = \pm 1$  °C y el error en  $\Delta H_F$  es  $\pm 0,10$  J/g. T<sub>1</sub> y  $\Delta H_{Fi}$  significan temperatura de transformación y entalpía de formación obtenidas a partir del mismo pico i.



La Figura 2b ejemplifica lo descrito para el caso de la muestra 8B. En aquellos casos en los que la  $\Delta H_F$  resulte con un valor inferior a 0,01 J/g el grado de precisión del valor obtenido disminuye significativamente a partir de la marcada influencia de la determinación de la línea de base (Muestras 7B, 8B, 9B y 10A). Por ello, se decidió indicar simplemente que el valor correspondiente para  $\Delta H_F$  resulta  $< 0,01$  J/g.

Todas las muestras presentan durante el calentamiento reacciones endotérmicas y durante el enfriamiento reacciones exotérmicas. Además, se incluyen la masa inicial y final de las muestras en cada ensayo. El aumento de masa en algunos casos puede deberse principalmente a la formación de una pequeña capa de óxido, durante la experiencia, en la superficie libre de la muestra. Esta capa que se forma puede desprenderse parcialmente cuando se desmonta la muestra del crisol al realizar el pesaje final. De allí, que en algunos casos la masa final resulte levemente inferior a la inicial.

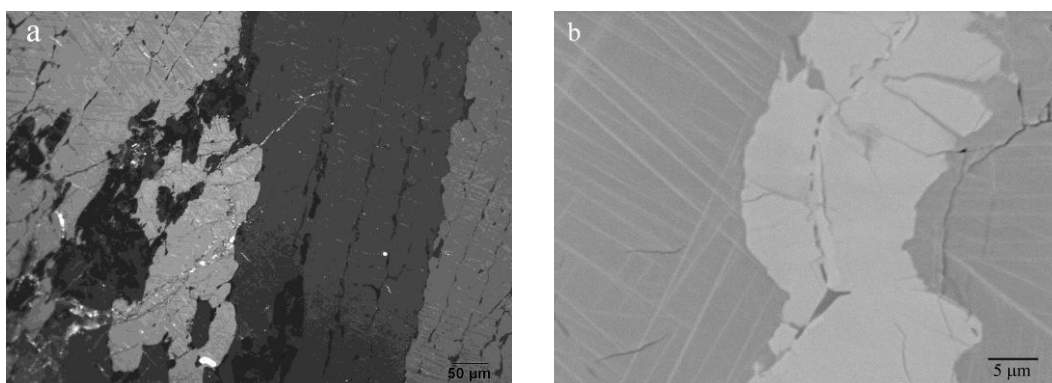
En las aleaciones 2-9 es posible observar que las temperaturas de transformación obtenidas en las etapas 1-3 en las muestras A respecto de las obtenidas en las muestras B no presentan diferencias significativas. Esto permite corroborar que las condiciones en que se inicia la etapa 4 son similares en cada aleación sin importar si la muestra corresponde a uno u otro ensayo. Así los resultados obtenidos en las etapas 4-6 serán considerados propios de la aleación estudiada y no de la muestra ensayada en cada oportunidad.

En las muestras A de todas las aleaciones los picos identificados en las etapas 4-6 reproducen prácticamente lo observado en las etapas previas (1-3). Las diferencias entre las temperaturas de transformación obtenidas en el primer calentamiento (etapa 1, 10 °C/min) y el segundo calentamiento (etapa 4, 10 °C/min) no superan los 15 °C. Algo similar ocurre al considerar las etapas 3 y 6 correspondientes al primer y segundo enfriamiento respectivamente (-10 °C/min). En cambio, en las muestras B, la única aleación que presenta la reproducción de una transformación observada en el enfriamiento a -10 °C/min (etapa 3) durante el enfriamiento a -1 °C/min (etapa 6) a través de un pico cuyo  $\Delta H_F > 0,01$  J/g es la aleación 2.

La comparación entre los valores de temperatura de transformación obtenidos en cada aleación y su relación con el tipo de transformación podrán ser analizados una vez presentada la microestructura de cada muestra al finalizar la etapa 6 de las experiencias en el DSC.

### 3.2 Microestructura al finalizar los ensayos DSC

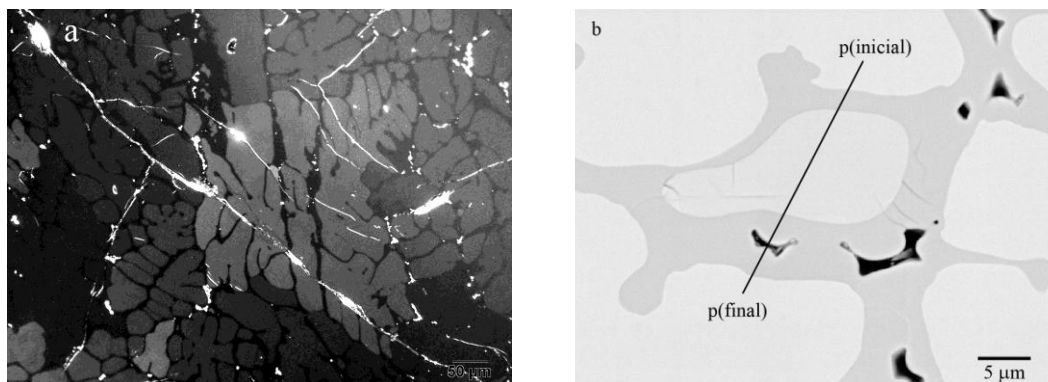
Las muestras 2-5 (A y B) presentan una morfología semejante compuesta por tres constituyentes metalográficos. Se puede observar una fase mayoritaria compuesta por granos columnares en la que se reconocen los diferentes granos al ser iluminada con luz polarizada (i.e. fase que polariza, Figura 3a) y, al menos, una segunda fase que no polariza. Dentro de los granos columnares, en las muestras 2-4 (A y B) se identifica además un conjunto de agujas. La longitud de las agujas supera los 50  $\mu\text{m}$  mientras que el área transversal es inferior a 1 ( $\mu\text{m}$ )<sup>2</sup> (Figura 3b).



**Figura 3:** a) Muestra 2B. Morfología representativa de aleaciones 2-5 (A y B). Fase mayoritaria granos columnares que polarizan y fase secundaria que no polariza. MO. b) Muestra 2A. Agujas identificables con electrones retrodifundidos. SEM-BSE.

Comparando las aleaciones 2-4 se observa que la participación relativa de la fase que no polariza y la densidad de agujas dentro de los granos columnares aumentan significativamente con el aumento en la concentración de Al en la aleación.

Las aleaciones 6-10 presentan una morfología semejante entre ellas pero diferente a las aleaciones restantes. Todas poseen una fase principal que polariza y una segunda fase que no polariza (Figura 4a). Aquí también la participación relativa de la fase que no polariza aumenta significativamente con el aumento en la concentración de Al en la aleación. Al observar con electrones retrodifundidos se puede concluir que la fase mayoritaria es más rica en U que la segunda fase (Figura 4b). Además puede observarse una pequeña diferencia de tonalidad entre los granos que forman la fase mayoritaria. Esto podría indicar que, en realidad, el componente mayoritario contiene dos fases en lugar de una.



**Figura 4:** Muestra 7B. a) Morfología representativa de aleaciones 6-10 (A y B). Fase mayoritaria que polariza y fase secundaria que no polariza. MO. b) Fase mayoritaria más rica en U. Línea negra indica barrido lineal de medición de composición desde el punto p(inicial) hasta el punto p(final). SEM-BSE.

Sobre las 18 muestras estudiadas se realizaron mediciones de composición química a partir de barridos lineales. Así, mediciones puntuales alineadas y separadas entre sí aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  fueron realizadas atravesando las diferentes fases identificadas en cada muestra (línea negra oblicua, Figura 4b). En la Figura 5 se ejemplifica lo descrito a partir de mediciones realizadas sobre tres fases en la muestra 7B. En la Figura 5a se presenta el porcentaje atómico de cada elemento (Al, Si y U) en función del punto de medición. Aquí, el punto 1 se corresponde con el punto denominado p(inicial) en la Figura 4b así como el punto 100 corresponde al punto p(final) de la misma figura. Luego, los resultados de composición son analizados incorporándolos en un triángulo de composiciones de Gibbs tal como se ejemplifica para la muestra 7B (Figura 5b).

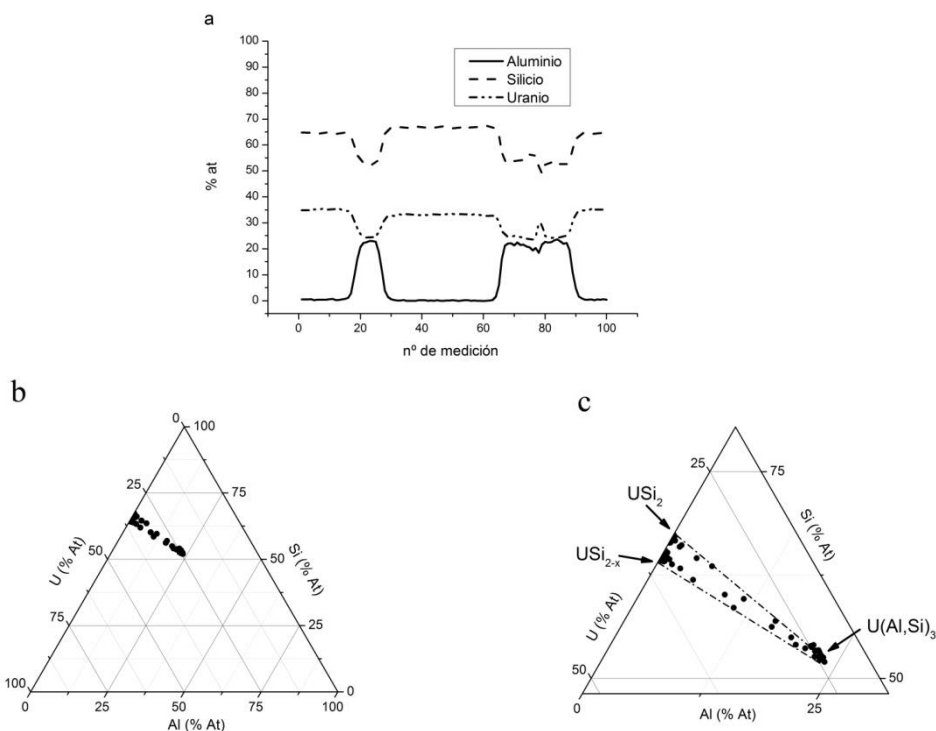
Cuando las mediciones de composición dibujan sobre el triángulo de Gibbs una línea recta, los extremos de la misma determinan la composición química de cada fase presente. Cuando el cúmulo de valores medidos dibuja un triángulo, los vértices de este triángulo determinan las composiciones conjugadas de las tres fases presentes (Figura 5c). Finalmente, en el caso de las agujas detectadas en las aleaciones 2-4, el área irradiada sobre la superficie de la muestra es mayor que el espesor de la propia aguja. En ese caso, la composición química de la aguja (representada por el vértice que le corresponde) resultará ser un valor estimativo. Teniendo en cuenta las observaciones metalográficas y las mediciones de composición, se presentan en la Tabla 3 los valores medidos de cada fase presente en las muestras al finalizar los ensayos de DSC. La denominación de cada fase identificada ha sido asignada teniendo en cuenta la caracterización realizada en estas mismas aleaciones al ser tratadas isotérmicamente a  $550\ ^\circ\text{C}$  [12] y del corte isotérmico a  $400\ ^\circ\text{C}$  del diagrama de equilibrio de fases Al-Si-U [8].

Analizando punto a punto los valores de composición química obtenidos en los barridos lineales y asociando cada medición a la fase en la que se está midiendo se ha podido relacionar la morfología observada en las micrografías con la fase identificada. Así, las aleaciones 2-5 (muestras A y B) presentan una fase mayoritaria de granos columnares (Figura 3a) correspondiente a la fase  $\text{USi}_{2-x}$  en la que la concentración de Al puede alcanzar valores de hasta 6,4 % At (Tabla 3, muestra 6A). La fase identificada en los bordes de los granos columnares corresponde al compuesto  $\text{USi}$ . Además, dentro de los granos columnares se identifica, en las aleaciones 2-4, un conjunto de precipitados en forma de agujas. En las muestras 3-4, cuando el área transversal de las agujas permitía realizar mediciones más precisas, la composición obtenida se relaciona directamente con la relación estequiométrica correspondiente a la fase  $\text{U}_2\text{Si}_2\text{Al}$ .

Las aleaciones 6-10 presentan una fase mayoritaria en forma de granos (Figura 4) que puede ser asociada a la fase  $\text{USi}_{2-x}$  aunque una muy baja fracción de estos granos se corresponden con la composición química de la fase  $\text{USi}_2$ . En estas aleaciones, la fase que no polariza puede ser identificada con  $\text{U}(\text{Al},\text{Si})_3$ .

Finalmente, el reconocimiento de las transformaciones observadas en cada ensayo de DSC surgirá a

partir de la discusión de los resultados obtenidos en las propias experiencias, de la caracterización microestructural al finalizar las mismas y de la información bibliográfica existente.



**Figura 5:** Muestra 7B. Mediciones de composición química. a) Porcentaje atómico de cada elemento en función del punto de medición. b) Mediciones puntuales graficadas en un triángulo de Gibbs. c) Identificación de fases conjugadas.

**Tabla 3:** Composición química de las fases identificadas al finalizar las experiencias de DSC.

MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS											
	Fase	U (% At)	Si (% At)	Al (% At)	Fase	U (% At)	Si (% At)	Al (% At)	Fase	U (% At)	Si (% At)	Al (% At)
2A	USi <sub>2-x</sub>	34,8	64,7	0,5	USi	48,9	50,8	0,3	Agujas	36,5	55,8	7,7
2B	USi <sub>2-x</sub>	34,3	65,0	0,7	USi	50,1	49,5	0,4	Agujas	35,9	57,1	7,0
3A	USi <sub>2-x</sub>	34,5	64,5	1,0	USi	48,6	47,8	3,7	U <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Al	38,6	43,9	17,5
3B	USi <sub>2-x</sub>	35,3	64,2	0,5	USi	51,2	46,8	2,0	U <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Al	37,2	44,7	18,1
4A	USi <sub>2-x</sub>	35,8	62,5	1,7	USi	49,7	43,3	7,0	U <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Al	38,5	41,8	19,7
4B	USi <sub>2-x</sub>	35,1	64,2	0,7	USi	43,8	48,1	8,1	U <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Al	39,4	40,6	20,0
	-	-	-	-	-	-	-	-	U(Al,Si) <sub>3</sub>	26,1	22,8	51,1
5A	USi <sub>2-x</sub>	34,0	59,6	6,4	USi	46,9	44,2	8,9	U(Al,Si) <sub>3</sub>	25,0	19,8	55,2
5B	USi <sub>2-x</sub>	34,7	59,4	5,9	USi	45,6	45,0	9,4	U(Al,Si) <sub>3</sub>	25,5	21,5	53,0
6A	USi <sub>3</sub>	24,0	76,0	-	USi <sub>2</sub>	33,8	66,2	-	-	-	-	-
6B	USi <sub>3</sub>	24,8	75,2	-	USi <sub>2</sub>	34,4	65,6	-	-	-	-	-
7A	USi <sub>2-x</sub>	34,7	65,1	0,2	U(Al,Si) <sub>3</sub>	24,1	51,9	24,0	USi <sub>2</sub>	32,0	67,7	0,3
7B	USi <sub>2-x</sub>	35,5	64,3	0,2	U(Al,Si) <sub>3</sub>	24,4	52,0	23,6	USi <sub>2</sub>	32,7	67,1	0,2
8A	USi <sub>2-x</sub>	35,1	63,4	1,5	U(Al,Si) <sub>3</sub>	24,0	43,0	33,0	USi <sub>2</sub>	33,4	66,4	0,2
8B	USi <sub>2-x</sub>	35,7	63,4	1,0	U(Al,Si) <sub>3</sub>	24,0	36,9	39,1	USi <sub>2</sub>	33,1	66,8	0,1
9A	USi <sub>3</sub>	23,6	76,4	-	USi <sub>2</sub>	33,5	66,5	-	-	-	-	-
9B	USi <sub>3</sub>	24,2	75,8	-	USi <sub>2</sub>	33,9	66,1	-	-	-	-	-
10A	USi <sub>2-x</sub>	34,6	62,2	3,2	U(Al,Si) <sub>3</sub>	23,6	39,6	36,8	USi <sub>2</sub>	31,9	68,0	0,1
10B	USi <sub>2-x</sub>	34,9	63,4	1,7	U(Al,Si) <sub>3</sub>	24,5	39,5	36,0	USi <sub>2</sub>	32,3	67,6	0,1



En todos los casos  $\Delta\% At = \pm 0,1$ .

#### 4. DISCUSIÓN

A partir de los resultados presentados en la Tabla 3, las fases identificadas en las 18 muestras ensayadas en las experiencias de DSC son:  $USi$ ,  $USi_{2-x}$ ,  $USi_2$ ,  $U_2Si_2Al$  y  $U(Al,Si)_3$ . La fase  $U_3Si_5$  no ha sido identificada en ningún caso. Este resultado es llamativo ya que dicha fase ha sido identificada en las aleaciones 2-4 cuando éstas han sido tratadas isotérmicamente a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 500 h [12] y es una de las fases estables en el diagrama binario U-Si [9] y el ternario Al-Si-U [8]. Además, esta fase ha sido identificada formando la zona de interacción en pares de difusión U(Mo)/Al(Si) [5,6] lo cual implicaría, en principio, una tendencia a participar como un producto formable que a comportarse como una fase en descomposición. De todos modos, no es posible establecer argumentos convincentes para poder relacionar las transformaciones observadas en las aleaciones 2-4 con una posible transformación de descomposición de la fase  $U_3Si_5$  a temperaturas menores a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

De las cinco fases identificadas, la fase  $U(Al,Si)_3$  es la única en la que se tiene conocimiento, a través de la bibliografía, que puede experimentar una transformación del tipo orden-desorden [7,10]. Según estos trabajos, la reacción de ordenamiento  $U(Al,Si)_3 \rightarrow U(Al_xSi_{1-x})_3$  ocurre para composiciones correspondientes a  $x = 0,4-0,58$ . Este intervalo incluye las composiciones con las que fue identificada esta fase en las muestras 8A, 8B, 10A y 10B. En consecuencia, se concluye que las transformaciones que ocurren en las aleaciones 8 y 10 corresponden a la reacción de ordenamiento  $U(Al,Si)_3 \rightarrow U(Al_xSi_{1-x})_3$ . Estas transformaciones ocurren en temperaturas en el orden de los  $300-320\text{ }^\circ\text{C}$  (muestras 8 y 10, Tabla 2). Estos valores resultan novedosos debido a que no se informan valores experimentales de temperaturas de reacción en los trabajos previamente citados [7,10].

La fase  $U(Al,Si)_3$ , cuya estructura cristalina es cúbica [Pm-3m (221)], ha sido identificada además en las aleaciones 4A, 5A, 5B, 7A y 7B (Tabla 3). En las muestras 4A, 5A y 5B las composiciones químicas pueden ser informadas pensando en un posible ordenamiento diferente del descrito en el párrafo anterior cuya reacción sería nuevamente  $U(Al,Si)_3 \rightarrow U(Al_xSi_{1-x})_3$  pero con valores de  $0,6 < x < 0,66$ . Si bien existen evidencias experimentales de obtención de la fase  $U(Al,Si)_3$  con composiciones semejantes formando parte de la zona de interacción en pares de difusión U(Mo)/Al(Si) [5,6], esta transformación de ordenamiento ha sido propuesta a partir de cálculos termodinámicos [7,10]. Por ello, se concluye que las transformaciones que ocurren en las muestras 4A, 5A y 5B corresponden a la reacción de ordenamiento  $U(Al,Si)_3 \rightarrow U(Al_xSi_{1-x})_3$  pero con valores de  $0,6 < x < 0,66$ . Estas transformaciones ocurren en temperaturas en el orden de los  $370-412\text{ }^\circ\text{C}$  (muestras 4 y 5, Tabla 2).

En las muestras 7A y 7B la composición química de la fase  $U(Al,Si)_3$  respondería a una relación  $U(Al_xSi_{1-x})_3$  pero con valores de  $x \sim 0,33$ . Aquí, no existen datos bibliográficos acerca de este nuevo ordenamiento. Sin embargo otros sistemas bien conocidos que presentan soluciones sólidas isomorfas (como por ejemplo el Al-Cu, Fe-Ni o Fe-Pt) permitirían intuir un nuevo ordenamiento. En este caso, se propone que las transformaciones que ocurren en las muestras 7A y 7B corresponden a la reacción de ordenamiento  $U(Al,Si)_3 \rightarrow U(Al_xSi_{1-x})_3$  pero con valores de  $x \sim 0,33$ . Estas transformaciones ocurren en temperaturas en el orden de los  $250-270\text{ }^\circ\text{C}$  (muestras 7, Tabla 2). Esta propuesta deberá ser corroborada en el futuro a partir de nuevas experiencias.

Las muestras 2, 3 y 4 presentan un conjunto de agujas tal como fue ejemplificado en la Figura 3b. Esta situación fue observada en las mismas aleaciones al ser tratadas isotérmicamente a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  [12]. Las imágenes de electrones retrodispersados permitirían inferir que la formación de estas agujas podrían deberse a una transformación durante el enfriamiento debido a que su composición química difiere significativamente de la composición media de la fase que se comporta como matriz ( $USi_{2-x}$ ). Las mediciones de composición química realizadas en agujas que presentan mayor área transversal permitirían afirmar que la fase que le corresponde mantiene la estequiometría correspondiente a  $U_2Si_2Al$  (Tabla 3). Si bien este compuesto ha sido incluido en cortes isotérmicos del diagrama de fases Al-Si-U [8] y evaluado para su identificación cristalográfica [11], los resultados presentados al presente por otros autores no permiten caracterizarlo a partir de su estructura cristalina. Es importante destacar que la transformación que se está proponiendo para la formación de estas agujas ha sido mejor observada en las etapas de enfriamiento/calentamiento con velocidades  $\pm 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  (etapas 1-3). En realidad, lo que podría estar pasando es que como el calorímetro mide la potencia disipada en la transformación, una menor velocidad de cambio de temperatura produce generalmente una transición más gradual/controlada y por lo tanto los picos calorimétricos resultan de menor altura. Para estas aleaciones se concluye entonces que las transformaciones que ocurren en las aleaciones 2, 3 y 4 podrían corresponder a una transformación  $USi_{2-x}(Al) \rightarrow USi_{2-x} + U_2Si_2Al$  en donde, se denomina  $USi_2$ .

$_{x}(\text{Al})$  a la fase mayoritaria  $\text{USi}_{2-x}$  que se comporta como matriz y solución sólida con alta concentración de Al a mayores temperaturas por encima de la temperatura de disolución de las agujas. Estas transformaciones ocurren en temperaturas en el orden de los 300-400 °C (muestras 2, 3 y 4, Tabla 2).

Por último, en las aleaciones 6 y 9, las fases presentadas en la Tabla 3 corresponden a diferentes siliciuros de uranio fácilmente identificables en el diagrama binario U-Si [9] y ternario Al-Si-U [8]. En este caso, la reacción que debiera ocurrir podría corresponder a algún tipo de transformación alotrópica de los propios compuestos. En consecuencia, se evitará especular sobre el tipo de reacción y simplemente se informa una reacción cuya temperatura de transformación está comprendida entre los 150-180 °C.

## 5. CONCLUSIONES

A partir de las experiencias de calorimetría diferencial de barrido realizadas a nueve aleaciones en el entorno de concentraciones de las fases  $\text{U}_3\text{Si}_5$ ,  $\text{USi}_2$  y  $\text{USi}_{2-x}$  se concluye lo siguiente.

Se identificó una reacción de ordenamiento  $\text{U}(\text{Al},\text{Si})_3 \rightarrow \text{U}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_3$  para composiciones correspondientes a  $x = 0,4-0,58$  en temperaturas en el orden de los 300-320 °C. Estos valores resultan novedosos debido a que no se informan valores experimentales de temperaturas de reacción en los trabajos previamente citados en los que se informa de esta reacción.

Se identificó una segunda transformación de ordenamiento  $\text{U}(\text{Al},\text{Si})_3 \rightarrow \text{U}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_3$  para composiciones correspondientes a  $0,6 < x < 0,66$ . Aquí, la temperatura de transformación resulta del orden de los 370-412 °C. En los trabajos previamente citados no se informan valores experimentales de temperaturas de reacción por lo que los valores obtenidos en este trabajo también resultan novedosos.

Se propone una tercera reacción de ordenamiento  $\text{U}(\text{Al},\text{Si})_3 \rightarrow \text{U}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_3$  pero con valores de  $x \sim 0,33$ . Estas transformaciones ocurren en temperaturas en el orden de los 250-270 °C. Esta propuesta deberá ser corroborada en el futuro a partir de nuevas experiencias.

Se identificó una reacción de precipitación  $\text{USi}_{2-x}(\text{Al}) \rightarrow \text{USi}_{2-x} + \text{U}_2\text{Si}_2\text{Al}$  en donde, se denomina  $\text{USi}_{2-x}(\text{Al})$  a la fase mayoritaria  $\text{USi}_{2-x}$  que se comporta como matriz y solución sólida con alta concentración de Al a mayores temperaturas por encima de la temperatura de disolución de los precipitados. Estas transformaciones de precipitación ocurren en temperaturas en el orden de los 300-400 °C.

Se observa una reacción no identificada de alguno de los siliciuros  $\text{USi}_3$ ,  $\text{USi}_2$  o  $\text{USi}_{2-x}$  cuya temperatura de transformación está comprendida entre los 150-180 °C.

## 6. AGRADECIMIENTOS

La Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, a través del Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT), ha financiado parcialmente este trabajo mediante el proyecto PICT-2010-1351 “Desarrollo de combustibles U(Mo)-Al(Si) utilizables en reactores nucleares de investigación y producción de radioisótopos para uso médico”.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MEYER, M.K., HOFMAN, G.L., HAYES, S.L., *et al.* “Low-temperature irradiation behavior of uranium-molybdenum alloy dispersion fuel”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 304, pp. 221-236, Ago. 2002.
- [2] SNELGROVE, J., HOFMAN, G., MEYER, M., *et al.* “Development of very-high-density low-enriched-uranium fuels”, *Nuclear Engineering & Design*, v. 178, pp. 119-126, Dic. 1997.
- [3] KEISER Jr, D.D., ROBINSON, A.B., JUE, J.F., *et al.* “Microstructural development in irradiated U-7Mo/6061 Al alloy matrix dispersion fuel”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 393, pp. 311-329, Sep. 2009.
- [4] MIRANDOU, M., BALART, S., ORTIZ, M., *et al.* “Characterization of the reaction layer in U-7wt%Mo/Al diffusion couples”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 323, pp. 29-35. Nov. 2003.
- [5] MIRANDOU, M., ARICÓ, S., ROSENBUSCH, M., *et al.* “Characterization of the interaction layer grown by interdiffusion between U-7 wt%Mo and Al A356 alloy at 550 and 340 °C”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 384, pp. 268-273, Feb. 2009.
- [6] MIRANDOU, M., ARICÓ, S., BALART, S., *et al.* “Characterization of the interaction layer in diffusion couples U-7 wt.%Mo/Al 6061 alloy at 550 °C and 340 °C. Effect of the  $\gamma\text{U}(\text{Mo})$  cellular decomposition”, *Materials Characterization*, v. 60, pp. 888-893, Ago 2009.

- [7] ALONSO, P., GARGANO, P., RUBIOLO, G., “First principles calculation of the  $\text{Al}_3\text{U}$ – $\text{Si}_3\text{U}$  pseudobinary fcc phase equilibrium diagram”, *Calphad*, v. 38, pp. 117-121, Sep. 2012.
- [8] DWIGHT, A., “A study of the uranium aluminum silicon system”, *Report Specification*, ANL 82-14, pp. 1-39, Sep. 1982.
- [9] MASSALSKI, T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2 ed., 3 ASM International, pp. 3374-3375, 1996.
- [10] RAFAILOV, G., DAHAN, I., MESHI, L. “New ordered phase in the quasi-binary  $\text{UAl}_3$ – $\text{USi}_3$  system”, *Acta Crystallographica B*, v. 70, pp. 580-585, May. 2014.
- [11] WEITZER, F., POTEL, M., NOEL, H., *et al.* “Crystal Structure and Magnetism of Novel Compounds  $\text{U}_3(\text{M}', \text{M}'')_5$ ,  $\text{M}' = \text{Al, Ga}$ ,  $\text{M}'' = \text{Si, Ge}$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 111, pp. 267-275, Ago. 1994.
- [12] LÓPEZ ECKERDT, C., MIRANDOU, M., ARICÓ, S., “Estabilidad de los compuestos  $\text{U}_3\text{Si}_5$ ,  $\text{USi}_{2-x}$  y  $\text{USi}_2$  al incorporar Al en solución”, In: *Memorias del 14° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2014*, versión electrónica, Trabajo 4404, pp. 1-5, Santa Fe, Argentina, Oct. 2014.
- [13] BHADESHIA, H.K.D.H. “Differential Scanning Calorimetry”, *Materials Science & Metallurgy*, University of Cambridge, London, 2002.
- [14] ORIGINLAB. Disponible em: <http://www.originlab.com>. Accedido en septiembre de 2015.
- [15] BOETTINGER, W.J., KATTNER, U.R., MOON, K.-W., *et al.*, “DTA and Heat Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing”, *National Institute of Standards and Technology*, Spec. Publ. 960-15, pp. 1-90, Nov. 2006.