

“ANÁLISIS Y DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS ELECTRODEPOSITADOS DE CR SOBRE ZRY-4 PARA COMBUSTIBLES DE TECNOLOGÍA AVANZADA (ATF)”

**Carrera: Especialización en Radioquímica y Aplicaciones
Nucleares**

**Alumno: Dra. M. Bernarda Quiroga A.
Director: Ingeniero Sebastián Daniel Ilarri**

Año 2023

Índice

Agradecimientos	I
Resumen	II
Abstract.....	IV

<u>Capítulo 1: Introducción</u>	1
1.1. Accidente de Fukushima Daiichi	1
1.2. Materiales Avanzados Tolerantes a Accidentes	3
1.3. Antecedentes	4
1.4. Circonio como Elemento	7
1.5. Aleaciones de Circonio	8
1.5.1. Influencia de la Temperatura en la Transición de fases del Zry-4...	10
1.6. Corrosión de aleaciones de circonio	12
1.6.1. Comportamiento electroquímico del Circonio y sus aleaciones	16
1.7. Comportamiento de las Aleaciones de Circonio en Vainas Combustibles	20
1.7.1. Tipos de Recubrimientos con Aplicaciones Nucleares	23
1.7.2. Técnicas para la obtención de Recubrimientos.....	26
1.8. Objetivos	29

<u>Capítulo 2: Procedimiento Experimental</u>.....	30
2.1. Soluciones.....	30
2.2. Materiales.....	31
2.3. Tratamiento de las Obleas de Zry – 4	32
2.4. Descripción de los Equipos	34
2.5. Curvas de Polarización	39

<u>Capítulo 3: Discusión de Resultados</u>	41
3.1. Evolución electroquímica del Zry - 4.....	41
3.2. Estudio de la Polarización del Zircaloy	43
3.3. Mecanismo de la Electrodeposición.....	45
3.4. Electrodeposición de Níquel sobre Zry – 4	49
3.5. Determinación del Potencial de Corrosión	53
3.6. Estudio de la Morfología de las Superficies de Zry - 4	54
3.7. Cálculo del espesor del depósito de níquel	60
3.8. Resultados de la morfología de los depósitos de Cromo sobre NiZry-4	61
3.9. Resultados de la morfología de los depósitos de Cromo sobre NiZry-4	63
3.10. Resultados preliminares sobre la incidencia de la radiación en la superficie de los depósitos de Cromo sobre NiZry – 4 (CrNiZry - 4)	65
 <u>Capítulo 4: Conclusiones</u>	 68
 <u>Capítulo 5: Proyecciones Futuras</u>	 70
5.1. Medidas de la resistencia a la irradiación	71
 <u>Capítulo 6: Bibliografía</u>	 72

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer especialmente:

- A la UNSAM, al Instituto Dan Beninson y la Comisión Nacional de Energía Atómica por permitirme extender mi formación académica y profesional.
- Al Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, dependiente de CNEA – CONICET, a su director el Dr. Rodolfo Sánchez y dentro del personal técnico, a la Téc. Virginia Tognoli, por su colaboración y apoyo para el desarrollo de este trabajo de especialización.
- Al Dr. Pablo Pérez y a los operadores César Olivares y Gimena Aníbal, por las medias realizadas en el acelerador Tándem de la División de Colisiones Atómicas, del Departamento de Radiación e Interacción con la Materia, perteneciente a la Gerencia de Física.
- A la operadora – Técnica electromecánica Paula Troyón a cargo del Microscopio de Barrido Electrónico, del Laboratorio de Caracterización de Materiales del Centro Atómico Bariloche, por facilitarme el uso del servicio de Microscopía.

RESUMEN

En el año 2011 un terremoto seguido de un tsunami en Japón derivó en el accidente de la central nuclear de Fukushima Daiichi. Esto causó que el interés internacional se oriente a investigar variaciones que se puedan realizar en los combustibles para mejorar su funcionalidad en caso de un evento de este tipo. Estas investigaciones se orientan principalmente en las vainas y pastillas combustibles.

Las aleaciones de circonio han sido extensamente utilizadas como material de las vainas combustible en reactores nucleares. Esto se debe a su baja absorción de neutrones térmicos, a la excelente resistencia a la corrosión y a la capacidad de mantener sus propiedades mecánicas estables en condiciones de elevada temperatura.

Si bien, el Zry – 4 es la aleación más ampliamente utilizada en reactores de agua presurizada (PWR), se ha reportado que las vainas de Zry – 4 pueden experimentar fallas como consecuencia de la corrosión, produciendo una reducción en la vida útil de la vaina combustible. En caso de accidentes como un LOCA (perdida de refrigerante), la elevada temperatura acelera el proceso de corrosión de la aleación, promoviendo reacciones de formación de hidrógeno altamente exotérmicas, dando lugar a un exceso de calor, que junto con la producción de hidrógeno puede dañar el combustible y el núcleo del reactor, presentando un escenario de difícil control.

A partir de esto, uno de los objetivos de las investigaciones, se ha dirigido hacia el estudio de nuevos materiales que inducen mejoras en las vainas combustibles. La clave de estos desarrollos es aumentar la resistencia a la corrosión en altas temperaturas de este tipo de aleaciones por medio de diferentes técnicas, a partir de estos avances y como consecuencia del accidente ocurrido en Fukushima, los nuevos estudios evolucionaron hacia el análisis de materiales para combustibles que cumplieran la condición de ser más tolerantes en situaciones de accidentes, denominándose a estos Accident Tolerant Fuel (ATF), actualmente denominados Combustibles de Tecnología Avanzada.

En este trabajo, se estudia la influencia de recubrimientos electrodepositados sobre una superficie de Zry-4 y su comportamiento frente a la acción corrosiva en medio ácido.

Esos recubrimientos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se analizó la morfología y las fases presentes en los films, formados por electroquímica en diferentes condiciones a fin de determinar su espesor y su influencia en la resistencia a la corrosión.

Palabras clave: vainas combustible, combustibles nucleares, recubrimientos, cromo, Combustibles Tolerantes a Accidentes. Electrodeposición.

ABSTRACT

In 2011, an earthquake followed by a tsunami in Japan led to the accident at the Fukushima Daiichi nuclear power plant. This caused international interest to focus on research into variations that could be made in fuels, to improve their functionality in the event of this kind. This research is mainly focused on fuel cladding and fuel pellets.

Zirconium alloys have been extensively used as fuel cladding material in nuclear reactors. This is due to their low thermal neutron absorption, excellent corrosion resistance and ability to maintain their stable mechanical properties under elevated temperature conditions.

Although Zry-4 is the most widely used alloy in pressurized water reactors (PWRs), it has been reported that Zry-4 cladding can experience failures as a result of corrosion, leading to a reduction in fuel cladding life. In case of accidents, such as a LOCA (loss of coolant accident) the high temperature accelerates the corrosion process of the alloy, promoting highly exothermic hydrogen formation reactions, resulting in excess heat, which together with hydrogen production can damage the fuel and the reactor core, presenting a scenario that is difficult to control.

As a result, one of the research objectives has been directed towards the study of new materials that induce improvements in fuel cladding. The key of these developments is to increase the high temperature corrosion resistance of this type of alloys by means of different techniques. From these advances and as a consequence of the Fukushima accident, new studies evolved towards the analysis of materials for fuels, that fulfill the condition of being more tolerant in accident situations, being called Accident Tolerant Fuel (ATF), currently known as Advanced Technology Fuels.

In this work, the aim was to study the influence of electrodeposited coatings on a Zry-4 surface and its behavior against corrosive action in acid medium.

These coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), where the morphology and the phases present in the films, formed by

electrochemistry under different conditions, were analyzed in order to determine their thickness and their influence on corrosion resistance.

Keywords: fuel cladding, nuclear fuels, coatings, chromium, Accident Tolerant Fuels, Electrodeposition.

CAPÍTULO 1: Introducción

1.1. Accidente de Fukushima Daiichi

El 11 de marzo de 2011, la ciudad de Fukushima se vio sacudida por el que se conocería como el gran terremoto del Japón oriental (Tohoku) como consecuencia de la liberación súbita de energía en la superficie de contacto de la placa tectónica del Pacífico con la placa tectónica norteamericana, bajo la cual se sumerge.

Una sección de la corteza terrestre, de unos 500 km de longitud y 200 km de ancho, se fracturó provocando un terremoto masivo de magnitud 9,0 y un tsunami que afectó a una amplia zona costera de Japón, incluida la costa nororiental, donde varias olas superaron los 10 m de altura.

En la central nuclear de Fukushima Daiichi, el terremoto causó daños al tendido del suministro eléctrico exterior y el tsunami provocó una destrucción sustancial de la infraestructura operacional y de seguridad del emplazamiento. Como consecuencia de esto, hubo pérdida de la alimentación eléctrica dentro y fuera de la central, limitando la función de refrigeración a los tres reactores que estaban en funcionamiento, así como a las piscinas de combustibles gastados. Las otras cuatro centrales nucleares situadas a lo largo de la costa también se vieron afectadas por el terremoto y el tsunami en diferentes grados, sin embargo, todos los reactores que estaban en funcionamiento en esas centrales pararon de forma segura.

En ausencia de suministro eléctrico, las barras de control de combustible bajaron y se contuvo la reacción de fisión como medida de seguridad intrínseca del reactor. Aunque, esto no impidió disminuir el propio calor residual del núcleo.

Mientras que, en condiciones normales de operación, se procedería a seguir refrigerando el núcleo para extinguir el calor y, considerando que el propio diseño de la central podía proveer la energía eléctrica necesaria para continuar impulsando las bombas de refrigerante del circuito primario, dado que se había cortado el suministro eléctrico y de que esa energía debería provenir de

generadores diésel que se encontraban en edificios subterráneos y, que los mismos se encontraban inundados como consecuencia del tsunami, se produjo así la falla en su funcionamiento, ocurriendo el accidente. Así la falta de refrigerante dejó al núcleo del reactor expuesto sin la posibilidad de evacuar el calor residual, el combustible nuclear se fundió y las tres vasijas de contención se fracturaron [1,2].

El circonio de las vainas puede reaccionar con vapor de agua a elevadas temperaturas, por medio de procesos químicos exotérmicos liberando hidrógeno [1]. La pérdida de refrigerante en una situación de accidente, conocida como LOCA (Loss of Coolant Accident) lleva a exponer al núcleo del reactor, generando así, un exceso de calor que provocaría la vaporización del agua favoreciendo la reacción con circonio y la liberación de hidrógeno. Todo esto comprometería la integridad de la central. Por otro lado, es conocido que el hidrógeno gaseoso tiene un elevado índice tanto de deflagración como detonación, lo que facilitaría procesos de ignición en el sistema [1].

En el accidente de Fukushima Daiichi, ante la imposibilidad de refrigerar el núcleo, el hidrógeno logró liberarse de las vasijas a presión provocando explosiones en los reactores de las Unidades 1, 3 y 4, causando daños tanto a las estructuras como al personal. Como consecuencia de esto, la central emitió radionucleídos a la atmósfera, que se depositaron en la tierra y el océano, con emisiones directas al mar [2].

La sumatoria de fallos en los múltiples sistemas de seguridad en la central, imposibilitaron a los medios de protección destinados a la prevención de la progresión de los accidentes y la mitigación de las consecuencias, a restablecer las condiciones de refrigeración en los reactores y a mantener la integridad de la contención [1]. Sumado a todo esto, la pérdida total de energía eléctrica y de los dispositivos de control, la escasez de información sobre las condiciones de seguridad y la imposibilidad en la aplicación de los procedimientos de operación, obstaculizaron la aplicación de las decisiones necesarias para detener la progresión del accidente y restringir sus consecuencias.

1.2. Materiales Avanzados Tolerantes a Accidentes

A partir de los accidentes de Fukushima y Chernobyl, la tecnología nuclear se ha replanteado las normas de diseño y seguridad nuclear con el objetivo de mejorarlas estableciendo nuevos principios de funcionamiento. Tal es así que, a partir de 2011, se generó interés en investigar mejoras tanto en los materiales combustibles fisionables como en los que forman las vainas en caso de un evento como los ocurridos en la historia nuclear [3]. Buscando evacuar más rápidamente el calor residual del núcleo del reactor, evitando fundirlo, en respuesta al criterio de defensa de una central nuclear [1]. Así surgieron los materiales tolerantes a accidentes con la intención de mejorar el rendimiento del combustible en condiciones de accidente mientras se mantiene o mejora el rendimiento del mismo durante el funcionamiento normal [4].

En respuesta al interés de aumentar el tiempo en la respuesta frente a un accidente, se han investigado intensamente una serie de procedimientos que permiten incrementar la conductividad térmica y la tolerancia a la pérdida del sistema de enfriamiento en el núcleo del reactor, para evacuar el calor más eficientemente evitando la fundición.

Esta iniciativa consiste en el desarrollo de nuevos conceptos, materiales y diseños para los elementos combustibles que los hagan más resistentes a las condiciones ambientales que enfrentarían en caso de accidentes graves. En particular, se requiere que puedan tolerar situaciones de pérdida de refrigeración del núcleo por un período de tiempo prolongado.

Uno de los aspectos importantes de los nuevos elementos combustibles ATF, es la selección de los materiales que componen las vainas de las barras combustibles, entre las propuestas podemos destacar: (i) vainas de aleaciones de circonio con recubrimientos externos (cromo, níquel – cromo, titanio, carburo de silicio, nitruro de circonio, etc); (ii) vainas de aceros (ferríticos, austeníticos, inoxidable, etc) para lo cual se aplicaría la experiencia en reactores tipo FBR (Fast Breeder Reactor) y de uso naval; (iii) vainas de alguna aleación metálica, especialmente de FeCrAl, denominado Kanthal; (iv) vainas cerámicas de SiC o de combinaciones con el mismo (SiC_f/SiC); (v) aleaciones de molibdeno.

Este tipo de materiales poseen propiedades de resistencia a la corrosión más conservativas que las aleaciones de circonio. Para que estos materiales se puedan considerar como ATF, deberían cumplir con algunos criterios tales como resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas, disminución de la generación de hidrógeno, entre otros [3].

Si bien los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones a las que fueron expuestos estos materiales han sido satisfactorios, no se han podido extender estas aproximaciones, a los procesos de exposición de los mismos a condiciones simuladas de accidentes [5-9].

1.3. Antecedentes

De acuerdo a lo propuesto por *Quilici* [11], el desarrollo de la actividad metalúrgica nuclear en Argentina tiene su origen en el año 1958, justamente cuando la Comisión Nacional de Energía Atómica, existente desde 1950, decidió dar origen al Departamento de Metalurgia para que se hiciera cargo de todos los problemas metalúrgico asociados a la construcción y operación de reactores nucleares, incluyendo tanto investigación como tecnología, necesaria para la producción de elementos combustibles para tales reactores [10]. Coincidentemente, el primer reactor nuclear de investigación que operó en Latinoamérica fue el RA-1, construido en la Argentina por la CNEA, que entró en operación en el año 1958 y los combustibles que lo alimentaban también fueron fabricados por la CNEA.

La decisión de que el país entrara en el grupo de los que producían electricidad aprovechando la energía nuclear, la elección de una línea de reactores con la cual se pretendía alcanzar una mayor independencia de los suministros importados y el convencimiento del desarrollo y la integración industrial que significaría introducirse en el campo energético nuclear, fueron acciones impulsadas fundamentalmente por los directivos de la CNEA, e influenciadas de los pensamientos políticos de la época.

Tales políticas eran, entre otras, la búsqueda de la autosuficiencia tecnológica y energética. Obviamente encontraron eco en las autoridades del gobierno, las

cuales pensaban que debían acompañar estos proyectos utilizando la capacidad del Estado para programar e invertir en sectores estratégicos, como el energético, y al mismo tiempo legislar para incentivar la participación de la industria nacional. Sin embargo, no se pueden comprender estas decisiones sin asociarlas con el pensamiento de Jorge Sabato, generado, en parte, desde su puesto de investigador y dirigente de la CNEA. El proyecto nuclear que se propuso relacionaba los tres vértices del Triángulo de Sabato, nacido de las ideas de la “Escuela Latinoamericana de Pensamiento en Ciencia, Tecnología y Desarrollo” para los países de la región.

Con la compra de la Central Nuclear Atucha I (CNA I), se decide que los combustibles para operarla se iban a fabricar en el país. En el contrato de compra con Alemania se establecía la participación de personal de la CNEA en el diseño y el acceso a la tecnología de fabricación del elemento combustible para la Central. A partir de allí se inician acciones para la instalación, en el país, de una planta industrial de fabricación de elementos combustibles, con capacidad de suministro, en ese momento, de tres líneas de producción: para la CNA I, para la Central Nuclear Embalse (CNE) que estaba en construcción y para una tercera central en ese entonces aún no definida. Es así como comienza la fabricación por parte de CNEA, en los dos proyectos que siguen a continuación.

El proyecto Fábrica de Elementos Combustibles Nucleares, fue el encargado de las obras civiles y servicios auxiliares para la planta industrial a instalarse en el Centro Atómico Ezeiza y, posteriormente, encarar las acciones con la industria privada nacional para la formación de una empresa que la operara. Y, por otro lado, el proyecto Planta Piloto de Fabricación de Elementos Combustibles Nucleares para Atucha, que se encargó de desarrollar las técnicas de fabricación y control de la línea de elementos combustibles para la CNA I, desarrollado en el Centro Atómico Constituyentes.

La década del 80 puede caracterizarse por el perfeccionamiento en la transferencia de tecnología y la implementación de un sistema de producción confiable, remarcando la complementariedad lograda entre el sector privado y los agentes de la CNEA que integraban el plantel productivo. Esta fue la etapa de aprendizaje. En 1982 se inaugura oficialmente la planta de fabricación de

combustibles CONUAR y, a partir de entonces, se comienza a suministrar combustible a la CNA I, con un desarrollo propio de la CNEA. En 1984 comenzó a operar la segunda central nuclear argentina Embalse, CNE.

Desde 1991 hasta 1995 se desarrolla una segunda etapa, donde la nucleoelectricidad deja de ser una política de Estado. Presiones externas reclamadas por la reforma del Estado y la búsqueda de la eficiencia económica del sistema eléctrico hicieron que se sufran varios intentos de privatización, fuga de cerebros, despidos y bajas en el presupuesto de la CNEA. Se frena además la construcción de la CNA II. Esta etapa estuvo marcada también por el desmembramiento de la CNEA, con la creación de la Autoridad Regulatoria Nuclear y la Empresa NA-SA. A pesar de esto, durante este periodo se completó el cambio del núcleo de la CNA I, de uranio natural a uranio levemente enriquecido, lo que significó producir casi el 50% menos de combustible e introducir modificaciones importantes en la gestión del uranio.

Desde el 2003 hasta el 2015, cuando el Poder Ejecutivo Nacional decide reactivar el Plan Nuclear, se define otra etapa en la historia de la energía nuclear Argentina. Se avanzó en el desarrollo de la tecnología nuclear aplicada a la medicina y la descentralización de la medicina nuclear con la construcción de Centros de Diagnósticos distribuidos en varios centros tecnológicos nucleares en algunas regiones del país. Se reactivó la construcción de la CNA II, poniéndola en funcionamiento en 2014, y se realizó el proyecto de extensión de vida de la CNE. También se recuperó la Planta de Enriquecimiento de Uranio en Pilcaniyeu y se comenzó con la construcción de un reactor modular de baja potencia (CAREM: Central Argentina de Elementos Modulares), primer reactor de tecnología y de diseño 100% argentino. El avance en la actividad nuclear, hicieron que las empresas proveedoras de tecnología nuclear se interesen en invertir en Argentina se incrementaran con los años, con el consecuente crecimiento en la actividad, y que a su vez existiesen más profesionales formados en temas relacionados con esta temática [11].

Dentro de la Gerencia de Combustible Nuclear, el Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio, hoy a cargo del Dr. Pablo Vizcaíno, tiene una amplia experiencia en el estudio de aleaciones de circonio tales como: Zr – 2.5%Nb; Zry

– 2 y Zry – 4, siendo la de mayor interés esta última por ser la utilizada como vaina combustible para reactores nucleares.

Los estudios realizados por este grupo, están basados en el análisis de las transiciones de fase de la estructura cristalina de aleaciones de circonio, como consecuencia de los cambios de la temperatura y la influencia de los metales aleantes y en la estabilización de cada una de esas fases.

Además, llevaron a cabo estudios sobre la solubilidad de hidrógeno en Zry – 4 por medio de la obtención de imágenes topográficas de esta estructura simulando las condiciones en el reactor.

1.4. Circonio como elemento

El circonio (Zr) es un elemento químico con un número atómico 40 y peso atómico 91,224 g/mol. Es un metal de transición de estructura hexagonal, de densidad de 6,49 g/ cm³ a 20 °C y punto de fusión alrededor de los 1855 °C [12]. El circonio es uno de los metales más abundantes y se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, encontrándose principalmente en los minerales circón (ZrSiO₄) y baddeleyita (ZrO₂). Debido a su bajo potencial eléctrico, termodinámicamente es inestable en medios con oxígeno, por lo que no se lo encuentra en la naturaleza como metal puro.

El circonio junto con otros metales como el titanio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio y aluminio forman parte del grupo denominado "metales válvula", capaces de formar una película protectora, densa y aislante denominada óxido nativo cuando entran en contacto con oxígeno o un medio oxigenado [13]. El circonio presenta buena resistencia a la corrosión por álcalis, ácidos y electrolitos acuosos. Además, combinado con otros elementos, presenta una buena resistencia mecánica convirtiéndolo en un candidato para diversas aplicaciones.

A temperatura ambiente, el circonio se pasiva en contacto con oxígeno, formándose una película nanométrica de óxido nativo. El óxido conocido como circona o circonia (ZrO₂), es un cerámico duro, con alta resistencia al desgaste y elevado módulo elástico. Como resultado se obtiene un material formado por un seno metálico dúctil y una superficie cerámica dura, lo que disminuye el riesgo de fractura del material [14].

El circonio es muy utilizado en compuestos para la industria cerámica, en refractarios, vidriados, arenas abrasivas, componentes de la cerámica eléctrica, entre otros [12]. Otras de las aplicaciones donde se utiliza el circonio y sus aleaciones es en la industria nuclear para la fabricación de reactores, siendo las aleaciones más utilizadas el Zr-1%Nb, Zircaloy-2 (Zry-2) y el Zircaloy-4 (Zry-4).

1.5. Aleaciones de Circonio

La gran estabilidad de las uniones Zr-O y el elevado número de átomos de oxígeno que pueden coordinarse con el Circonio, posibilita entender gran parte de la química de este metal. La existencia de orbitales *d* no ocupados le permite actuar con números de coordinación 5, 6, 7 y 8, lo que favorece la formación de polímeros o por dos moléculas unidas por enlace covalente. En general el circonio es el átomo central o los átomos centrales de muchos aniones o cationes complejos [16,17]. Esta condición, posibilita la obtención de un gran número de combinaciones con metales para formar aleaciones muy estables.

Se han estudiado una serie de aleaciones de circonio, que cumplen con los requerimientos exigidos para la fabricación de vainas para combustibles en reactores nucleares.

Las vainas de aleación de circonio fueron desarrolladas por primera vez por el Programa de Propulsión Nuclear de la Armada de los Estados Unidos en la década de 1950.

La aleación de circonio de grado nuclear, consiste en un material con más de un 95% de circonio, con lo cual posee características muy próximas a las del elemento en estado puro. Por décadas, por optimización de la composición elemental, Estados Unidos se inclinó por la aleación Zr-Sn, mientras que Rusia, Canadá y otros países desarrollaron sistemas de aleaciones del tipo Zr-Nb [18,19].

En la **tabla 1.1**, se muestran las composiciones porcentuales de los diferentes tipos de aleaciones de circonio comúnmente utilizados en la industria nuclear.

Tabla 1.1: Composición porcentual de las aleaciones de circonio [20-25]

Nombre de la Aleación	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb
Zircaloy – 2	1,50	0,12	0,10	0,05	-
Zircaloy – 4	1,50	0,20	0,10	-	-
ZIRLO	1,02	0,10	-	-	1,01
OPT-ZIRLO	0,66	0,11	-	-	1,04
M5	-	0,05	0,015	-	1,00
E110	-	-	-	-	0,95-1,05
E110 opt	-	0,025-0,07	-	-	0,90-1,10
E110M	-	0,07-1,15	-	-	0,90-1,10
E125	-	-	-	-	2,20-2,60
E125 opt	-	0,025-0,05	-	-	2,40-2,70
E635	1,10-1,30	0,30-0,40	-	-	2,40-1,05
E635M	0,70-0,90	0,30-0,40			0,70-0,90

El Zry – 2, pertenece al sistema de aleaciones del tipo Zr-Sn y muestra un muy buen balance entre la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas. La incorporación de dopantes como Fe, Cr y Ni mejoran la resistencia a la corrosión, sin embargo, la presencia de Ni causa una elevada absorción de hidrógeno, es por esto que se ha desarrollado Zry – 4, donde se reemplaza al Ni y se incrementa el contenido de Fe. En la industria nuclear se usan actualmente los dos tipos de aleación, Zry – 2 en BWRs (Boiling Water Reactor) y Zry – 4 en los PWRs (Pressurized Water Reactor) y PHWRs (Pressurized Heavy Water Reactor) [20].

Las aleaciones del tipo E110, E125 y E635, que responden al sistema Zr- Nb, son utilizadas como componentes estructurales en los reactores rusos como VVER (water – water energetic reactor) y RBMK (High-Power Channel-Type Reactors). Estos materiales fueron desarrollados entre los años 1958 al 1971. Si bien estas aleaciones son muy resistentes y tienen elevada resistencia tanto a la fluencia como a la irradiación, esta serie de aleaciones son más vulnerables a la

fractura por corrosión que las de Zry – 4, originando sitios activos para la corrosión y para la absorción de hidrógeno [26,27].

Es por esto, que se han desarrollado optimizaciones de estas aleaciones, como E110opt., E110M, E125opt. y E635M, con Fe y O como dopantes que garantizan la integridad para el uso en generaciones futuras de reactores del tipo VVER, el cual opera con un mayor consumo de combustible [28,29].

ZIRLO fue diseñado por Westinghouse para las vainas en reactores PWRs. Estas aleaciones incluyen aleantes de Sn, Fe, Nb, y O. En 2004 se obtuvo una versión optimizada de esta aleación donde se logró reducir la cantidad de Sn a 0,66% y lo mismo ocurrió con la composición de Fe. Esta optimización (OPTZIRLO), permitió aumentar la resistencia a la corrosión y a la fluencia, comparado con el sistema anterior, especialmente en medios conteniendo Litio [30].

La aleación M5, ha sido utilizada como material base para vainas de combustible en reactores PWRs desde 1990. Tanto M5 como E110, tienen una composición similar, donde la ausencia de Sn y la optimización de los tratamientos térmicos, hacen de la M5, una aleación que ofrece una buena resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas bajo condiciones de elevada temperatura e irradiación [31-33].

1.5.1 Influencia de la temperatura en la transición de fases del Zry-4

De acuerdo a lo propuesto por *P. Vizcaíno y col.* [34], hay una fuerte correlación entre la morfología de los hidruros formados y el estrés que experimenta la textura cristalográfica de la matriz α – Zr durante la soldadura. Cambios en la textura cristalográfica debido al proceso de soldadura puede dejar el material susceptible al agrietamiento por la precipitación de hidruros en el material.

El estudio de la influencia que tienen las soldaduras de piezas de Zr en su comportamiento durante el servicio es de suma importancia debido a sus aplicaciones en el reactor nuclear.

Los efectos de la soldadura en la microestructura se resumen principalmente a cambios en la morfología de los granos, donde el tamaño, distribución y presencia de granos de otras fases dependen de las temperaturas alcanzadas y las velocidades de enfriamiento que tiene cada proceso de soldadura, también se observan cambios en la porosidad y precipitación de elementos aleantes. Estos efectos son indeseados ya que producen cambios en las propiedades del material y deben estar muy controlados. Por otro lado, la fase de equilibrio del Zr a temperatura ambiente y en servicio ($\sim 300^{\circ}\text{C}$ - 400°C) tiene una estructura hexagonal compacta (hcp) con una marcada anisotropía de propiedades.

A los 863°C , el circonio puro experimenta una transformación alotrópica de fase, de una hcp (α) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (β). La temperatura a la cual se da este cambio alotrópico es dependerá de la composición de la aleación, incluyendo Fe, Cr y Sn, y Oxígeno, como elemento intersticial ($\sim 1000\text{ppm}$ - 1400 ppm).

Mientras que el Zr puro sufre una transformación $\alpha \rightarrow \beta$ a $\sim 863^{\circ}\text{C}$, la presencia de elementos dentro de la aleación generan una región $\alpha + \beta$. En particular, el O y el Sn tienden a estabilizar la fase α , mientras que el Fe y el Cr mantienen la fase β estable a temperaturas inferiores a las del circonio puro.

Para Zry-4, la temperatura de transición $\alpha \rightarrow \beta$ comienza alrededor de 810°C , mientras que al llegar a 980°C la transformación a β se habrá completado. En el caso de realizar una soldadura, a temperatura por debajo de 810°C , se tiene nuevamente la fase α . Esta transición de fases, produce cambios en la microestructura del material que afectan sus propiedades químicas y su comportamiento como material combustible, generando sitios activos que pueden actuar como puntos de fractura por corrosión.

En el caso de los precipitados de segunda fase, $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$, originalmente están homogéneamente distribuidos dentro de los granos y tienen un tamaño determinado. Al elevar la temperatura y llegar a los 810°C comienzan a disolverse. Por lo tanto, al bajar la temperatura re – precipitan, en borde de grano y de tamaño irregular, reduciendo la resistencia a la corrosión.

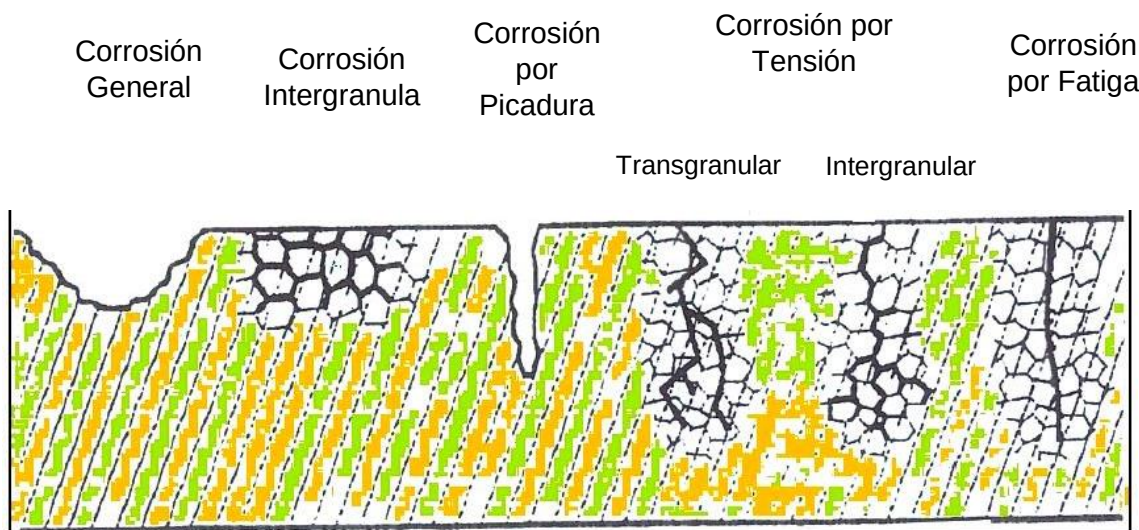
1.6. Corrosión en aleaciones de circonio

El proceso de corrosión se define como el ataque cáustico de un metal por acción química o reacción electroquímica en un ambiente determinado, aunque también está asociada al deterioro por causas físicas y, en este caso, recibe el nombre de erosión, excoiación o desgaste. En algunos casos, el ataque químico puede estar acompañado por desgaste físico [42].

La corrosión más habitual a temperatura ambiente es la electroquímica, en la que el metal está en contacto con un electrolito, conductor de la electricidad, como el agua, la humedad, las soluciones químicas, los terrenos, etc.

En la superficie del metal, en la llamada zona anódica, es donde se produce la reacción de corrosión (químicamente, una reacción de oxidación) que consiste en la disolución del metal en el electrolito, pasando a catión cediendo electrones y formando óxido metálico.

Fontana y col. [42], ha clasificado a la corrosión en diferentes formas de acuerdo a la apariencia que adopta el material luego de experimentarla. Estas son: Ataque Uniforme o General, Corrosión por Picadura, Corrosión Intergranular, Corrosión por Fatiga y Corrosión por Tensión (del tipo transgranular o intergranular). **En la figura 1.1**, se muestran los tipos de corrosión.



Cuando un material metálico se introduce en un medio líquido conductor de la electricidad (electrolito), adquiere espontáneamente un potencial con relación a

otro empleado como referencia, que se denomina potencial libre, potencial mixto o potencial de corrosión, E_{corr} . A ese potencial, que depende del material y del medio en el que está inmerso, el material se corroe a una determinada velocidad, que es la que se quiere determinar.

Mediante la extrapolación de Tafel se puede determinar la velocidad de corrosión como una intensidad (I_{corr}) o una densidad de corriente (i_{corr}) a partir de la curva de polarización experimental. En la **figura 1.2**, puede observarse, la intensidad anódica es positiva (>0), y la catódica, negativa (<0).

Hay que tener en cuenta que cuando en las mediciones se pasa por el potencial libre o potencial a circuito abierto, la intensidad es nula, ya que en ese punto los electrones involucrados en la reacción redox no salen de la muestra [35].

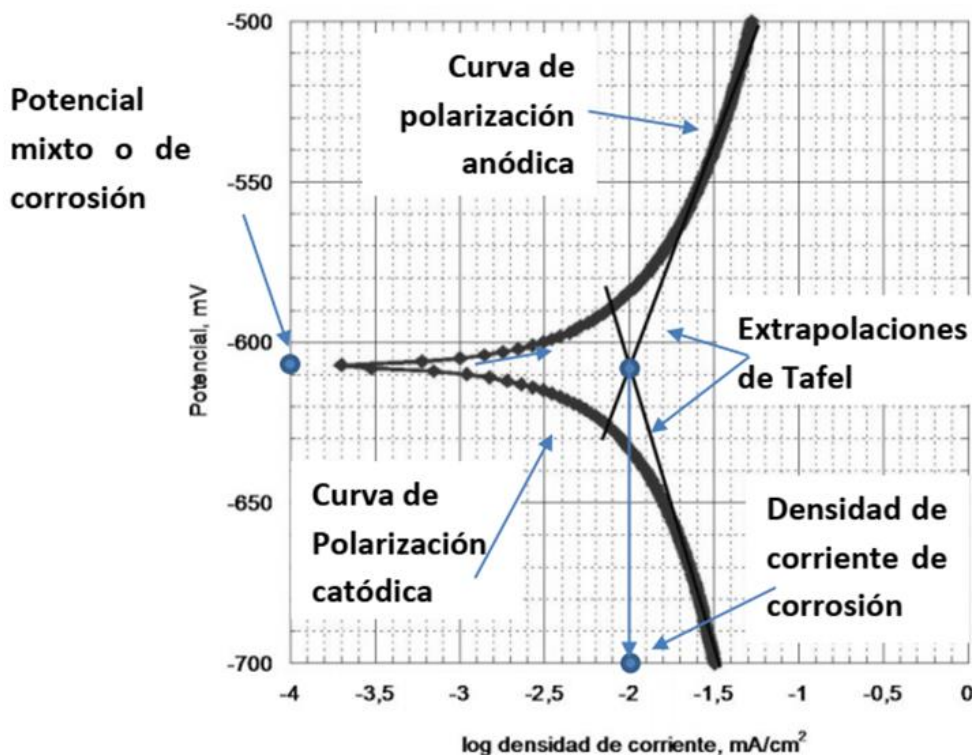


Figura 1.2: Curvas catódicas y anódicas, aleación 601 en agua salada (3,5% NaCl) [35].

Sin embargo, si se representa la gráfica potencial vs $\log_{10}$ (intensidad o densidad de corriente), como en la **figura 1.2**, mediante la extrapolación de Tafel es posible estimar la intensidad (velocidad de corrosión) mediante la linealización

de las curvas de polarización anódica y catódica en las proximidades del potencial libre. El corte de ambas líneas extrapoladas en el potencial a circuito abierto es el que marca dicha intensidad de corrosión, I_{corr} ; y que es la denominada extrapolación de Tafel. (hay que tener en cuenta que los valores de la intensidad de la rama catódica son negativos, y para pasarlos a escala logarítmica se tomaron como valores absolutos).

Para medir esa velocidad de corrosión por medios electroquímicos es necesario, tener una celda electroquímica con tres electrodos: trabajo (muestra que se corroe), referencia (que mide el potencial de la muestra) y auxiliar (que mide la intensidad circulante). Mediante un potencióstato, se hace variar el potencial de la muestra por encima y por debajo del potencial libre, midiéndose la intensidad, I (o la densidad de corriente, i , que es la intensidad por unidad de área del electrodo de trabajo), como respuesta. Con estos datos se obtienen las curvas de polarización de forma experimental, y mediante la extrapolación de Tafel se determina la velocidad de corrosión como una intensidad (I_{corr}) o una densidad de corriente (i_{corr}).

A pesar de que el circonio sin alear presenta una considerable resistencia a la corrosión en agua a alta temperatura, sus propiedades dependen mucho del método de fabricación. El circonio producido por el método Kroll o esponja de circonio debido a su mayor tenor de impurezas, resulta menos resistente a la corrosión que el producido por el método de Van Arkel o circonio crystalbar. Sin embargo, el circonio Kroll es mucho más económico, y por esa razón, es el método más utilizado en la obtención del mismo.

A fin de obtener un material más resistente a la corrosión, se buscaron alear a estos materiales con el objeto de mejorar sus propiedades y lograr una resistencia a la corrosión más reproducible [35-37].

Estudios realizados a alta temperatura han demostrado que la resistencia a la corrosión del Zircaloy-2 y Zircaloy-4 depende entre otras cosas del tamaño y distribución de las partículas intermetálicas de segundas fases, parámetros directamente relacionados con los tratamientos térmicos aplicados a las aleaciones [38]. Materiales con precipitados pequeños y homogéneamente distribuidos originan óxidos adherentes y protectores; mientras que aquellos que

presentan partículas intermetálicas grandes y con distribución irregular producen una corrosión acelerada con óxidos descascarados y pérdida de material [39].

El mecanismo más aceptado para la oxidación del Zircaloy-2 y el Zircaloy-4 a alta temperatura es el que considera que la corrosión está controlada por la difusión de iones oxígeno a través de límites de subgrano o cristalitos presentes en el óxido y por el transporte electrónico que se efectúa a través de las partículas intermetálicas de segundas fases presentes en ambas aleaciones [36]. Las propiedades del óxido y del medio corrosivo, determinarían que el control sea predominantemente iónico o electrónico.

El modelo desarrollado por Cox [36] confirma las observaciones de Dawson [38] y Kass [39], acerca de la influencia del tamaño y la distribución de las partículas intermetálicas sobre el comportamiento a la corrosión de estas aleaciones. De acuerdo a Cox [36] una distribución homogénea de precipitados pequeños, permitiría el crecimiento relativamente uniforme del óxido; mientras que una distribución inhomogénea produciría una aceleración localizada de la corrosión en las regiones próximas a los intermetálicos, con el consiguiente colapso de la película.

Respecto a la absorción de hidrógeno, Cox supone que los protones liberados en la reacción de oxidación, son reducidos por los electrones que emergen del metal base a través de las partículas intermetálicas del tipo $Zr_2(Fe/Cr)$ y $Zr_2(Fe/Ni)$ presentes en el Zircaloy-2 y $Zr(Fe/Cr)_2$ y Zr_2Fe existentes en el Zircaloy-4, las cuales cortocircuitan total o parcialmente el óxido.

La fracción de átomos de hidrógeno que no se recombina para producir hidrógeno gaseoso migraría a través de estas partículas intermetálicas hacia el metal base. Mientras que el hidrógeno molecular difundiría a través de poros o defectos existentes en la película de óxido hacia el interior del zircaloy.

Como se ha reportado anteriormente, debido a las importantes aplicaciones de interés nuclear que presentan el circonio y sus aleaciones, existe abundante información sobre la corrosión de estos materiales en medios acuosos a altas temperaturas; mientras que en el campo de la electroquímica los estudios realizados sobre el circonio resultan bastante escasos.

1.6.1. Comportamiento electroquímico del circonio y sus aleaciones

Es sabido que el circonio se halla siempre recubierto por una delgada película de ZrO_2 de 3 a 5 nm de espesor, formada por exposición al aire a temperatura ambiente [40]. Cuando este material se polariza anódicamente en electrolitos adecuados, ocurre el crecimiento de esta película, actuando como barrera para la transferencia de iones y electrones, la cinética de crecimiento de estos óxidos delgados, ocurre de acuerdo a un mecanismo de complejo de coordinación de campo alto según el modelo de Cabrera y Hott [41].

Los diagramas de Pourbaix [42-44], también llamados diagramas Potencial-pH, se basan en cálculos termodinámicos, donde las líneas de equilibrio marcan los límites entre los distintos dominios de estabilidad para los equilibrios electroquímicos de las especies químicas presentes en cada fase, de manera similar a un diagrama de fases.

Existen tres tipos de reacciones que se pueden presentar en este tipo de diagramas:

- (a) Las que involucran reacciones electroquímicas puras con intercambio de electrones.
- (b) Las que involucran reacciones electroquímicas de intercambio tanto de electrones como de protones solvatados.
- (c) Reacciones del tipo ácido – base donde la transferencia es únicamente de protones solvatados.

El diagrama de Pourbaix (**figura 1.3**) del Circonio permite reconocer los rangos de estabilidad de las diferentes especies en función del pH y del potencial con respecto al electrodo de hidrógeno. En esta figura se pueden visualizar las tres zonas características entre los equilibrios electroquímicos: la zona de pasivación en valores de pH comprendidos entre 7 – 13, ambas zonas donde el circonio experimenta corrosión en medios muy ácidos (valores de pH por debajo de 4) o muy alcalinos (valores de pH mayores a 13) y la zona de inmunidad por debajo de un pH 7 y a valores de potencial muy negativos.

Como se observa en la **figura 1.3**, se consideran las especies: Zr^0 , Zr^{4+} , ZrO^{2+} , $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y ZrO_3H^- . Se establecen así las condiciones termodinámicas de pH y

de potencial para las cuales se espera corrosión, inmunidad o pasividad del Circonio, interpretando que esta última está asociada con la presencia de una película pasivante protectora del óxido hidratado [42-44].

Observando el mismo resulta evidente que pese a ser un metal con fuertes propiedades reductoras (sólo superado por los metales alcalinos, alcalino-térreos, Berilio, Magnesio, Aluminio, Lantánidos y Actínidos) tiende a pasivarse muy fácilmente, poseyendo por lo tanto una gran resistencia a la corrosión generalizada en medios acuosos a temperatura ambiente.

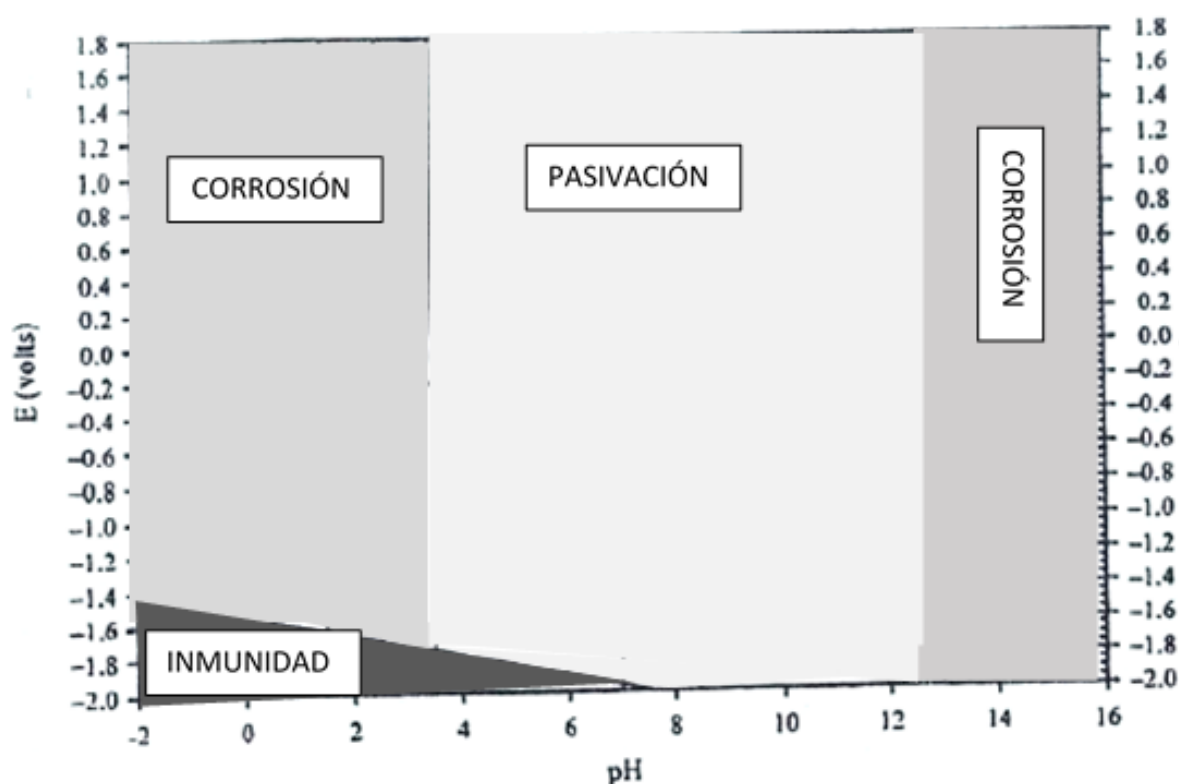
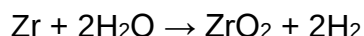


Figura 1.3: Diagrama Pourbaix o de equilibrio potencial/pH para el circonio en soluciones acuosas a temperatura ambiente, considerando algunos equilibrios metaestables [42] y destacando las zonas de equilibrios electroquímicos.

El circonio es resistente hasta aproximadamente 60-70°C a la acción de soluciones ácidas y alcalinas, en particular de ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, nítrico, ácidos orgánicos, con concentraciones que pueden alcanzar el 80% dependiendo del ácido y resistente también a los hidróxidos alcalinos hasta

el 40% [47]. Es atacado por el agua regia y por el ácido fluorhídrico, en ambos casos con formación de complejos [46]. Sufre corrosión intergranular en soluciones acuosas de ácido clorhídrico entre 100 y 250°C [48]. A pesar que la resistencia a la corrosión en agua pura a temperatura ambiente es excelente, disminuye notoriamente en un intervalo de temperatura entre 300 a 500°C, a altas presiones, produciéndose simultáneamente la difusión de Hidrógeno en el metal de acuerdo con la ecuación:



Recientemente se han efectuado revisiones [47,48] del comportamiento en agua a temperatura elevada, tanto del Circonio como de sus principales aleaciones.

La forma general que presenta el diagrama potencial-pH es comparable a la del Aluminio, Cadmio, Zinc, Galio e Indio, pero al igual que el Hafnio en el caso del Zirconio, el rango de pasividad se extiende sobre un número mayor de unidades de pH que el de los metales citados. Aunque muestra dominios de corrosión en soluciones muy ácidas y muy alcalinas, lo que contradice las observaciones antes mencionadas.

El rango de pasividad, como surge de los resultados de cinética electroquímica, se extienden también en la zona comprendida entre los límites de corrosión, por la presencia de la película de óxido que se forma fácilmente en contacto con el aire.

En el diagrama se señala, que en medios muy ácidos se disuelve como Zr^{+4} ó ZrO^{+2} (ión zirconilo). Sin embargo, se ha comprobado que las sales de Circonio presentan en soluciones acuosas, complicados fenómenos de hidrólisis, polimerización, formación de complejos y de dispersiones coloidales, procesos que se acentúan a medida que aumenta el pH. Así la existencia del Zr^{+4} ha sido planteada a través de evidencias indirectas en soluciones concentradas de ácido perclórico [49], pero por dilución de estas soluciones e incremento del pH se forma un conjunto de complejos polinucleares, cada uno de éstos hidrolizado en un grado diferente [50-52].

Recientemente se ha efectuado una revisión sobre las especies prevalecientes en soluciones acuosas y en particular en medios clorhídricos [53,54]. Se sostiene

la inexistencia de la especie ZrO^{2+} , señalándose que por difracción de rayos X la especie identificable más simple es un tetrámero donde cada átomo de Circonio está además coordinado con tres moléculas de H_2O . En el trazado del diagrama de Pourbaix se reconoce esta limitación al señalarse que con el ZrO^{+2} se pretende representar arbitrariamente la existencia de las diferentes especies producidas por hidrólisis y polimerización [44].

Se debe destacar que el diagrama de equilibrio sólo es válido en ausencia de acomplejantes o especies que puedan formar compuestos insolubles. Esta observación tiene mucha importancia en el caso del Circonio, pues en el estado de oxidación +4 (por otra parte, único estado de oxidación identificado en soluciones acuosas) origina numerosos complejos muy poco estables con carbonatos, no muy estables con ácido clorhídrico, relativamente estables en ácido sulfúrico y esencialmente estables en fluorhídrico.

Los polialcoholes también acomplejan al Circonio, así mismo existen muchas sales insolubles como: fosfato ácido de Circonio, iodatos, arseniatos, etc. Además, los circonatos alcalinos, cuyo ión simplificado aparece en el diagrama como ZrO_3H^- , pueden precipitar, contribuyendo a formar una película pasivante [44,45,52].

Una limitación importante del diagrama potencial-pH es que no contempla la formación de hidruros de Circonio como fases estables. En el Circonio el problema es que los hidruros no son estequiométricos y por lo tanto los datos de energías libres de formación son escasos y poco confiables.

Al formarse el hidruro de Circonio a un potencial más positivo que el establecido para la formación del óxido o de las especies iónicas solubles a partir del metal, se deduce que éste no puede existir en equilibrio con H_2O para ningún valor de potencial o de pH. Siempre se producirá una capa de óxido en una superficie, que le puede conferir características pasivantes, ampliándose por lo tanto el rango de potenciales a pH ácidos o alcalinos en los cuales el metal es resistente a la corrosión y que no estaban contemplados en el diagrama anterior.

Para las aleaciones de Zirconio del tipo Zircaloy – 2 y Zircaloy – 4, Ramasubramanian [55] y Snirvington [56] demuestran que el flujo de corriente

electrónica se encuentra localizado casi exclusivamente en las partículas de las segundas fases del tipo $Zr_2(Fe/Ni)$ y $Zr_2(Fe/Cr)$. Ramasubramanian determinó mediante técnicas electroquímicas y métodos ópticos que la densidad de estos precipitados es de $1 \times 10^6/cm^2$ suponiendo que se trata de fases intermetálicas de $1 \mu m$ de diámetro promedio.

En ensayos de carga catódica a corriente constante, Sawatzky [57] observó que para Zry-4 polarizado en soluciones de H_2SO_4 0,05M entre $20^\circ C$ y $80^\circ C$ a corrientes catódicas superiores a $100 mA/cm^2$, el crecimiento de la capa de hidruros resulta independiente de la corriente aplicada y está controlado únicamente por la velocidad de difusión del hidrógeno a través del hidruro de circonio. Esto garantiza que el crecimiento del hidruro de circonio resulte independiente del potencial aplicado y ocurra mediante un proceso gobernado por difusión. Se deduce que la formación de hidruros para las aleaciones del tipo Zry, ocurre a potenciales ubicados en la zona de estabilidad termodinámica del $ZrO_2 \cdot 2H_2O$.

1.7. Comportamiento de las aleaciones de Circonio en vainas combustibles

En los reactores refrigerados por agua, el combustible es óxido de uranio, sinterizado como pastillas que se introducen en las vainas combustible de aleaciones de circonio. Las vainas representan uno de los componentes más importantes, debido a que debe mantener la integridad y seguridad de la planta, es por esto que, uno de los puntos más críticos del diseño es la selección del material de fabricación de las mismas.

En la *sección 1.5*, se han descrito los tipos de aleaciones de circonio y sus aplicaciones en la Industria Nuclear. El principal interés por estos materiales, particularmente de la mencionada aleación, reside en su generalizada utilización en los reactores nucleares, para proteger al combustible de la acción corrosiva que ejerce el medio, utilizado para moderar el flujo de neutrones y/o transmitir el calor. Un requisito indispensable es que posean, como es el caso del Circonio, una baja sección de captura de los neutrones térmicos. Además, se requieren

propiedades mecánicas adecuadas y suficiente resistencia a la corrosión para soportar las condiciones de trabajo: alta temperatura e irradiación.

Desde dicho punto de vista, en los reactores de potencia refrigerados y moderados por agua o agua pesada a elevada presión el comportamiento de las vainas de este tipo de aleaciones es satisfactorio en condiciones normales de operación. Sin embargo, se conoce muy poco sobre su resistencia frente a distintas formas de corrosión localizada. Esto implica serios inconvenientes en cuanto a la previsión o evaluación de fallas que se puedan producir en situaciones accidentales, así como, desde un enfoque más general y considerando las posibilidades de extender su empleo a otras aplicaciones, favorecido por el progresivo abaratamiento de los costos de su producción, alcanzar un conocimiento preciso de las posibilidades y limitaciones que presenta el empleo de estas aleaciones [5,15].

Con respecto al Zry – 4, algunos autores han estudiado el comportamiento de la oxidación en condiciones de elevadas temperaturas. *Le Saux y col.*, estudió la oxidación por fractura de las aleaciones Zry-4 y del M5, en flujo de vapor a 950 – 1050°C. Los resultados concluyeron que cuanto mayor es la temperatura, tanto mayor es la ganancia del peso por gramo a la cual se presenta la oxidación del Zry – 4 por fractura en los rangos de 8 – 11, 13 – 14 y 25 – 34 mg/cm², a 950 – 975, 1000 y 1025 °C, respectivamente. Por el contrario, para el M5, la oxidación por fractura ocurre a 1025 °C más allá de los 250 minutos con una ganancia en peso de 15 mg/cm² [58].

Por otro lado, *Steinbrueck y col.*, ha desarrollado una serie de testeos en isotermas de oxidación para el Zry – 4 en una mezcla en atmósfera de vapor-nitrógeno, variando la fracción de volumen de suministro de gases entre 600 – 1200°C. Esto reveló que el nitrógeno afecta significativamente la cinética de oxidación debido a la formación y re-oxidación de ZrN a ZrO₂ cerca de la interfaz metal/óxido. Los procesos de re-oxidación generan una pérdida de la escala de óxido protectora como consecuencia de las microfisuras que se producen como resultado de una elevada expansión de volumen de la vaina. De esta manera es importante considerar los efectos que produce el nitrógeno ya que, genera una degradación de las propiedades mecánicas de la vaina de Zry-4 y un incremento

en los procesos oxidativos y así favorecer la generación de hidrógeno bajo condiciones de accidente [59].

A partir de estas experiencias se logró demostrar la baja resistencia que las aleaciones de circonio tienen, bajo condiciones de accidente y a elevada temperatura oxidativa, dando lugar al desarrollo de una serie de mejoras en búsqueda de aumentar la seguridad en los reactores nucleares. Tratamientos superficiales: recubrimientos

La tendencia a la corrosión de un material se puede reducir con la existencia de capas que protejan su superficie. Estas capas pueden ser aplicadas artificialmente, en forma de recubrimientos, o pueden aparecer a través del fenómeno de pasividad, formándose capas de óxidos metálicos que impidan el avance del proceso corrosivo. Un recubrimiento, consiste en aplicar una capa delgada de un material, que puede ser un metal sobre otro metal o aleación de base, con la finalidad de aislar el ambiente corrosivo del material base, es decir, que este recubrimiento se transformará en un ánodo de sacrificio y experimentará corrosión en lugar del material de interés.

Debido a las implicaciones económicas, de seguridad y de conservación de materiales, que traen los efectos negativos de los procesos de corrosión actualmente se ha investigado y desarrollado diferentes tipos de métodos para el control de este fenómeno, permitiendo proteger los materiales expuestos a este.

En el caso de las vainas de aleaciones de circonio, las mejoras que se han desarrollado por deposición de recubrimientos protectores, fueron probadas en condiciones de operación normal y en ambiente simulado de accidente.

Las aleaciones de Zr recubiertas muestran una mayor resistencia a la corrosión y a la oxidación a elevadas temperaturas. Aún los recubrimientos relativamente delgados, no se ven influenciados por el comportamiento termomecánico de las vainas de Zr. Por otro lado, los revestimientos no deberían cambiar notablemente la absorción de neutrones en reactores LWRs (Light Water Reactors) ni la transferencia de calor entre el refrigerante y la vaina.

Los métodos de recubrimiento, los materiales y los parámetros de deposición, juegan un papel significativo en la resistencia a la corrosión de las capas protectoras. La clave en el mecanismo de protección, incluye la formación de una capa de óxido estable sobre la superficie a cubrir con una velocidad de oxidación baja.

No sólo la composición del recubrimiento es importante considerar a la hora de elegir un material, sino también, es necesario estudiar la microestructura y el espesor de la capa depositada, para que esta cumpla la función de aumentar la resistencia a la corrosión.

Además, de asegurar la adherencia de la capa delgada en el sustrato a proteger, que permita mantener el funcionamiento de la vaina durante la operación, sin experimentar grietas o fisuras que constituyan sitios activos para la difusión de hidrógeno y otras especies, que puedan fracturar la vaina o facilitar la corrosión.

1.7.1. Tipos de recubrimientos con aplicaciones nucleares

Recubrimientos metálicos

Basados en Fe

Hay dos institutos investigando el desarrollo de recubrimientos del tipo FeCrAl para vainas combustible. El Instituto de Investigación de Energía Atómica de Korea (KAERI) y la Universidad de Illinois Urbana – Champaign (UIUC). Probando diferentes técnicas de deposición.

Zhong y col. Investigó la oxidación de recubrimientos de FeCrAl bajo condiciones de vapor a elevadas temperaturas. En su estudio depositó este material sobre Zry – 2, por la técnica de magnetrón sputtering. De acuerdo a los resultados obtenidos, pudo concluir que con un espesor de $1\mu\text{m}$ de este recubrimiento, se prevenía la corrosión a 700°C durante 15 h, mientras que esto no se cumplía para un espesor de $0,3\mu\text{m}$ [60].

Kim y col., probó el mismo material sobre Zry – 2 pero utilizando la técnica de implantación por arco iónico y láser, para aumentar la fuerza de la adhesión del

recubrimiento sobre el sustrato, concluyendo que con esta mejora se lograba un aumento de la resistencia a la corrosión, a la fractura y a la irradiación [61].

Basados en Cr

Dentro de los recubrimientos metálicos, el cromo es el material que más se destaca por cumplir con los requerimientos exigidos para que las vainas se comporten como ATF. El cromo tiene un punto de fusión elevado, una alta resistencia a la corrosión en agua y en vapor y un nivel de coeficiente de expansión térmico similar al de las aleaciones de circonio.

Wei y col., mostró una resistencia a la corrosión elevada de los recubrimientos de cromo sobre Zry – 4 tanto en H_3BO_3 – LiOH como en agua conteniendo oxígeno disuelto [62].

Brachet y col., mostró propiedades protectoras muy buenas de espesores de cromo entre 5 – 12 μm bajo condiciones oxidativas de vapor a 1200 °C [63].

Basadas en Y

La resistencia del Ytrio a la oxidación, así como la formación de óxidos de ytrio estables a muy altas temperaturas, lo hacen atractivo para su estudio. *Sridharan y col.*, investigó superficies de Zry – 2 modificadas con ytrio y observó un decrecimiento en la velocidad de oxidación a 400°C en agua por 7 días [64]. Sin embargo, no se han realizado suficientes estudios de este metal, como para considerarlo como candidato para capas protectoras en vainas combustibles.

Basadas en HEAs (aleaciones de elevada entropía)

Se trata de soluciones de al menos cuatro elementos con relaciones de radios equimolares próximos, como en el caso de AlCrMoNbZr investigado por *Zhang y col.*, quien determinó que su capacidad protectora aumenta con la formación de fases de óxidos en la superficie [65].

Recubrimientos No metálicos

Basados en la formación de nitruros

Khatkhatay y col., depositó TiN en Zry – 4, utilizando deposición por pulso de láser. En su trabajo expuso el material a 500°C por 48 h en agua y a 25 MPa. Pudo comprobar que, bajo estas condiciones, el recubrimiento se mantuvo estable y que se redujo la hidrogenación de la vaina. Sin embargo, se pueden formar nanocristales de TiN y bajo procesos de irradiación se podría generar zonas con Titanio enriquecido que sean vulnerables a la corrosión [66].

Basados en siliciuro de circonio

Los siliciuros de circonio tienen una elevada conductividad térmica y propiedades mecánicas favorables, *Yeom y col.*, ha estudiado el comportamiento frente a la oxidación de este tipo de recubrimientos sobre Zry – 4 por magnetron sputtering, comprobando que para un espesor de 20 μm lograba obtener una buena estabilidad frente a la fractura a 700°C en aire por 20 h. Aunque este tipo de materiales tienen una naturaleza frágil y experimentan volatilización en autoclave [67].

Basados en carburos

Los recubrimientos basados en carburo de silicio, constituyen uno de los materiales con mejor comportamiento para vainas combustible ATF. Por ser los que tienen mayor punto de fusión, baja reactividad química, superior resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas y menor sección eficaz para neutrones térmicos que las vainas de aleaciones de circonio [68]. Sin embargo, el elevado espesor del recubrimiento sumado a la heterogeneidad en la porosidad de la microestructura, limita el uso de estos materiales como recubrimientos para vainas combustible.

Basados en fase MAX

Se trata de compuestos donde M, significa metales de transición; A corresponde a los grupos II y IV o 13 y 14, y X, puede ser Carbono o Nitrógeno. Se trata de materiales que pueden comportarse tanto como metales o como cerámicos, y tienen una conductividad térmica y eléctrica elevadas, además tiene puntos de

fusión altos y una muy buena resistencia a la corrosión [69-72]. Sin embargo, dado que el elemento A puede tener una rápida difusión en la estructura, resulta en que estos compuestos pierden la capacidad protectora frente a la corrosión.

1.7.2. Técnicas para la obtención de recubrimientos

Los recubrimientos de matriz metálica han sido producidos por diversas técnicas: deposición física de vapor, deposición química, deposición térmica y electrodeposición con corriente directa o pulsante. Entre las principales técnicas utilizadas para obtener los recubrimientos que cumplan con las condiciones para que las vainas de aleaciones de Zr tengan un comportamiento ATF [73], podemos citar:

Sputtering

Se trata de una técnica de deposición en vacío del grupo de PVD (Physical Vapor Deposition). Es un método para formar una película delgada, sobre un sustrato específico por aceleración de un gas como el argón ionizado, formando un plasma a un nivel de vacío suficiente como para hacer colisionar, estos iones con los átomos de un material objetivo removiendo parte de los átomos de la superficie de manera de facilitar la deposición del film deseado.

Arc ion Plating

El recubrimiento de iones por arco también es un tipo de método de PVD, que utiliza plasma y que ioniza el material evaporado aplicando un voltaje de polarización negativa al material base.

Es posible obtener una película con una estructura densa sin huecos ni impurezas, debido al efecto de limpieza en el material base a través de la colisión de iones y el alto nivel de iones de alta energía. El material depositado se evapora por un método de calentamiento o por medio de un método de haz de electrones en vacío.

Electroplating

Se trata de una técnica por medio de la cual un recubrimiento metálico es electrodepositado sobre una superficie a través de una corriente eléctrica generalmente continua. El desarrollo de esta técnica se evaluará en los capítulos sucesivos.

La principal ventaja de la técnica de electrodeposición respecto a las otras mencionadas, reside en que puede ser usada para revestir piezas de grandes dimensiones y con bajos costos de producción.

Filtered cathodic vacuum arc deposition (FCVAD)

FCVAD (deposición de arco de vacío catódico filtrado) es una técnica de fabricación que utiliza la descarga de arco para evaporar el material del cátodo y depositarlo en la superficie del sustrato. El mayor problema en la deposición por arco existente es la gota (macropartícula) con un tamaño de varios μm generada junto con los iones. Esta gota degrada las propiedades físicas de la película delgada, modificando la rugosidad de la superficie.

Este sistema está equipado con un filtro magnético para filtrar las gotas y pasar el plasma restante. FCVAD permite sintetizar recubrimientos con un espesor de nanocapa controlado desde 2 nm hasta 100 nm, con un espesor total del recubrimiento de hasta 20 μm . Otra característica importante de este método es la posibilidad de generar multicomponentes y recubrimientos de alta entropía para una amplia gama de aplicaciones

Chemical Vapor deposition

CVD (deposición química de vapor) es una técnica para formar una película delgada con excelente adherencia. Además, es posible formar una película uniforme sobre un sustrato que tiene una forma compleja, y es fácil de depositar un material de alta pureza.

El principio básico de CVD consiste en inyectar un material para ser depositado en estado gaseoso y depositar a través de una reacción química a alta temperatura en un sustrato en una cámara de reacción. En este momento, dado que se requiere una temperatura alta para una reacción suave, el recubrimiento

CVD generalmente se realiza a una temperatura alta de aproximadamente 1000 °C o más. El punto a tener en cuenta más importante en esta reacción es la alta temperatura de calentamiento del sustrato, por lo que existe una limitación en la selección del sustrato y el material de deposición.

Spray

Entre los procesos de rociado para el revestimiento de ATF, el rociado en frío es uno de los métodos más utilizados. La pulverización en frío atrae la atención por sus propiedades únicas de recubrimiento que no pueden obtenerse de la pulverización convencional. Esta singularidad se debe al hecho de que la deposición del revestimiento se produce sin exponer el spray o material de sustrato a altas temperaturas y, en particular, fundiendo las partículas pulverizadas. Así, se pueden evitar la oxidación y otras reacciones no deseadas. Las partículas de spray se adhieren al sustrato debido a su alta energía cinética en el momento del impacto. Para una unión exitosa, las partículas de polvo deben exceder una velocidad crítica, que se ve afectada por las propiedades del material de pulverización.

Laser coating y 3D laser coating

La película a depositar, se forma al hacer reaccionar un material en la superficie del sustrato utilizando energía láser. La tecnología de impresión 3D utilizada para el recubrimiento de revestimiento de ATF está optimizada para recubrir polvo de Cr o CrAl sobre un sustrato en forma de tubo simulando una vaina.

La temperatura durante el proceso de recubrimiento, debe mantenerse por debajo de la temperatura de recocido final de la aleación de revestimiento a base de Zr (alrededor de 500 °C en general) para evitar un cambio microestructural en comparación con el estado inicial. Además, la capa recubierta uniforme por recubrimiento láser 3D se puede controlar fácilmente.

1.8. Objetivos

En este trabajo, se propone estudiar el comportamiento de una superficie de Zry-4 frente a diferentes condiciones de oxidación.

Una vez caracterizada la superficie oxidada de Zry – 4, se procederá a depositar sobre un blanco limpio un recubrimiento, de níquel de manera de utilizar este metal como intermediario para la deposición de cromo.

Una vez obtenidos los recubrimientos, se estudiarán sus propiedades químicas (como el comportamiento frente a la oxidación) la resistencia mecánica (analizando la fragilidad y la dureza del recubrimiento) las características térmicas (a partir de su coeficiente de dilatación), morfológicas (por medio de la microscopía electrónica de barrido - SEM) y estudios de la resistencia frente a la irradiación, esta última se realizará por medio de pruebas donde se pueda variar el haz en función de la energía y de la masa de la partícula incidente, utilizando He^+ , H^+ y otro tipo de protones o partículas con carga. Estas mediciones se llevarán a cabo en el acelerador de partículas Tándem de la División de Colisiones Atómicas perteneciente a la Gerencia de Física del Centro Atómico Bariloche.

Este trabajo está orientado a disponer de la capacidad de desarrollo de nuevas tecnologías, fortaleciendo el conocimiento científico y tecnológico de la CNEA en el área de combustibles avanzados y tecnologías asociadas.

CAPÍTULO 2: Procedimiento Experimental

En el presente trabajo se estudia el comportamiento electroquímico del Zircaloy – 4 frente a soluciones ácidas. Además, se recubrió esta superficie con Níquel y se analizó la susceptibilidad frente a la corrosión de todo el sistema. Se estudiaron los depósitos con Cromo III y se analizó su comportamiento frente a la irradiación.

2.1. Soluciones

- Las experiencias del presente trabajo se llevaron a cabo en soluciones de H_2SO_4 0,5 M y 1M, tanto para caracterizar las superficies de Zry-4 como a la superficie recubierta por níquel.
- En la limpieza de las superficies se utilizó una mezcla de 45 % Ácido Nítrico concentrado (HNO_3), 5% de Ácido Fluorhídrico concentrado (HF) y un 50% de Agua Destilada.
- Para la preparación de las soluciones se emplearon reactivos de pureza analítica y agua des-ionizada de conductividad 18MilliQ.cm.

Para la obtención del recubrimiento del Zircaloy, se utilizaron las soluciones descritas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: soluciones utilizadas en el proceso de obtención de los depósitos de Níquel y Cromo sobre Zry-4:

Níquel			Cromo		
Composición de soluciones	Electrodos	pH	Composición de soluciones	Electrodos	pH
NiSO ₄ ·6H ₂ O	Trabajo: Zry - 4	5	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	Trabajo: Zry - 4 Ni	3,5
H ₃ BO ₃	Contra-electrodo de Pt		H ₃ BO ₃	Contra-electrodo de Pt	
NaCl	Electrodo de referencia: Ag/AgCl (saturado)		H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O (ÁCIDO OXÁLICO)	Electrodo de referencia: Ag/AgCl	
Isetionato de sodio			Na ₂ SO ₄		

2.2. Materiales

Se utilizó una placa de Zircaloy-4, provisto por la División Ingeniería de Elementos Combustibles de la Gerencia de Combustibles Nucleares. La composición química del material se muestra en la **Tabla 2.2.** determinada por el analizador portátil XRF descrito en la *sección 2. 4.*

Tabla 2.2: Composición química del Zry – 4 empleado en el presente trabajo.

Composición Elemental	Zry – 4 % (m/m)
Zr	95,90 ± 0,313
Sn	1,60 ± 0,139
Fe	0,204 ± 0,101
Cr	0,244 ± 0,007
Ti	0,156 ± 0,008
V	0,100 ± 0,006

Se cortaron muestras de 1 cm x 1 cm y 0,05 cm de espesor. En la etapa de caracterización electroquímica y durante el proceso de recubrimiento, el área activa fue de 1,0 cm².

Como se mencionó en el capítulo 1, la composición de la aleación de circonio en Zry – 4, está formada por los aleantes Fe, Cr, Zr y Sn, mientras que la presencia de de Ti y V (observada en tabla 2.2), podrá asociarse a impurezas incluidas durante los procesos de manipulación y tratamiento de las obleas.

2.3. Tratamiento de las obleas de Zry – 4

Las muestras fueron pulidas con lija 4000 durante 1 minuto. Luego se desengrasaron con alcohol etílico a ebullición en ultrasonido y enjuagados con abundante agua des-ionizada. Posteriormente se colocaron las obleas en una mezcla de ácidos nítrico, fluorhídrico y agua durante 30 segundos hasta obtener superficies perfectamente limpias a espejo.

En estas condiciones, se procedió a determinar las curvas de polarización electroquímicas del Zry - 4.

Posteriormente, se llevó a cabo la etapa de obtención del recubrimiento electroquímico de Níquel sobre Zry – 4 y, luego, se procedió a analizar su difusión hacia el interior del Zry mediante un ciclo térmico en atmósfera de argón a 750 °C durante 10 minutos y enfriamiento en horno, con el objetivo de favorecer la formación de complejos del tipo Ni_xZr_y.

Finalizada esta etapa, se determinaron las composiciones químicas de los recubrimientos con y sin tratamiento térmico, con analizador portátil XRF descrito en la *sección 2.4.*, como se muestra en la **tabla 2.3**.

Tabla 2.3: Composición química de la película de Níquel sobre Zry – 4, antes del tratamiento térmico (NT) y posteriormente al tratamiento térmico (TT).

Composición Elemental	NiZry – 4 (NT) % (m/m)	NiZry – 4 (TT) % (m/m)
Zr	82,55 ± 0,503	76,00 ± 0,435
Ni	15,39 ± 0,305	22,77 ± 0,248
Fe	0,244 ± 0,098	0,205 ± 0,088
Sn	1,00 ± 0,114	0,559 ± 0,103
Cr	0,158 ± 0,019	0,240 ± 0,025
Ti	0,062 ± 0,015	0,049 ± 0,017
V	0,056 ± 0,014	0,034 ± 0,015
Mo	--	0,238 ± 0,095

La presencia de molibdeno en la aleación sometida a tratamiento térmico, puede deberse a una contaminación del horno que, durante el calentamiento, ha liberado este elemento y se ha incorporado en el Zry – 4, explicando su presencia.

El tratamiento térmico se efectuó en un crisol de alúmina donde se colocaron 4 muestras con Níquel electrodepositado. El valor de la temperatura fue elegido de manera de no sobrepasar la temperatura de transición de las fases $\alpha \rightarrow \beta$ (810°C), de acuerdo a lo manifestado por *Vizcaíno y col.* en el capítulo 1, *sección 1.5.1.* [34]. La ubicación de las muestras en el crisol se puede observar en la **figura 2.1.**

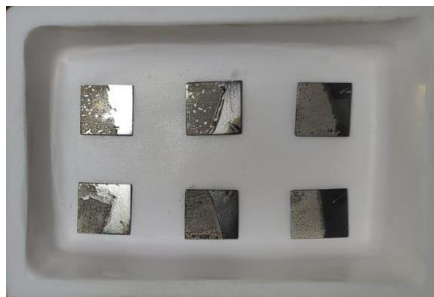


Figura 2.1: Posición de las muestras de NiZry – 4, en el crisol de alúmina que luego será introducido en el horno para la difusión.

2.4. Descripción de los equipos

En el desarrollo de este trabajo se siguieron las siguientes etapas: cortado, desengrasado y limpieza del Zry – 4; determinación del comportamiento electroquímico del Zry – 4; deposición electroquímica de Níquel sobre Zry – 4 y, por último, tratamiento térmico y caracterización de los recubrimientos.

En todas estas etapas, estuvieron involucrados los siguientes equipos:

Analizador portátil de fluorescencia de rayos X (XRF)

Este analizador de la marca Thermo Scientific Niton XL3t, funciona con un detector de oro y puede determinar hasta 30 elementos entre azufre y uranio. Se utiliza principalmente para determinar la composición porcentual de masa en aleaciones. En la **figura 2.2**, se muestra una imagen de este dispositivo. Las **tablas 2.1** y **2.2**, se obtuvieron a partir de este analizador. La profundidad de la zona afectada es de 5 mm y el área medida es de 10 mm².

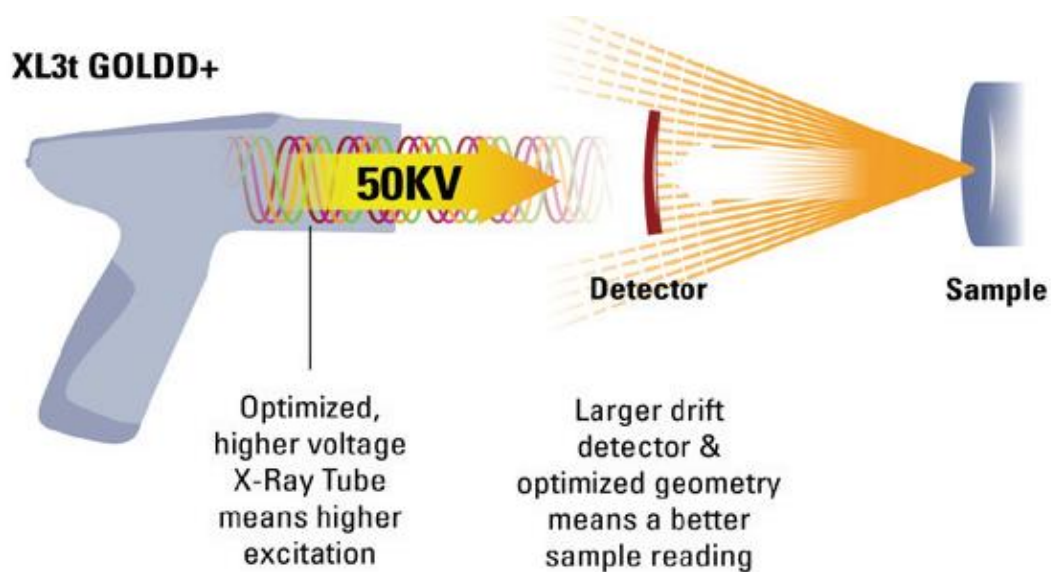


Figura 2.2: Analizador de rayos X utilizado en la determinación de la composición de las muestras de Zry – 4 y NiZry – 4.

Potenciostato Gamry PCY4G750

Las técnicas electroquímicas se utilizan para estudiar la naturaleza electroquímica del óxido formado y la resistencia a la corrosión de un material en un determinado medio. La técnica utilizada para estos estudios y que se presenta en este trabajo, consiste en la determinación de curvas de polarización anódica para el sustrato limpio y con el depósito de Níquel.

Para tal fin se utilizó una celda de vidrio de tres electrodos, como se observa en la **figura 2.3**. En la celda, como electrodo de trabajo se usó la muestra de aleación de Zry – 4, como electrodo auxiliar una lámina de platino y como electrodo de referencia el de plata – cloruro de plata comercial. El equipo utilizado para realizar la electroquímica fue el potenciostato PCY4G750 como se observa en la **figura 2.4**.

El programa de adquisición de datos utilizado durante la experiencia, fue el Gamry Echem Analyst. Del ajuste de los datos, pudimos determinar la velocidad de corrosión y su variación en función de la presencia del recubrimiento.

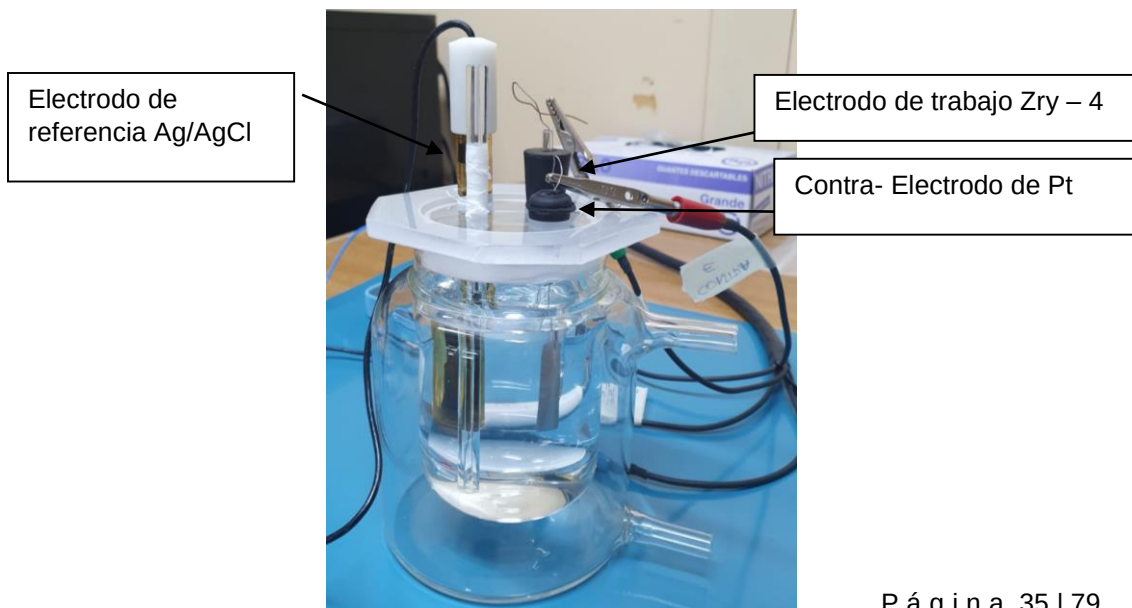


Figura 2.3: Celda utilizada para el estudio de los procesos electroquímicos a los que se somete tanto al Zry – 4 como al sistema con el recubrimiento.

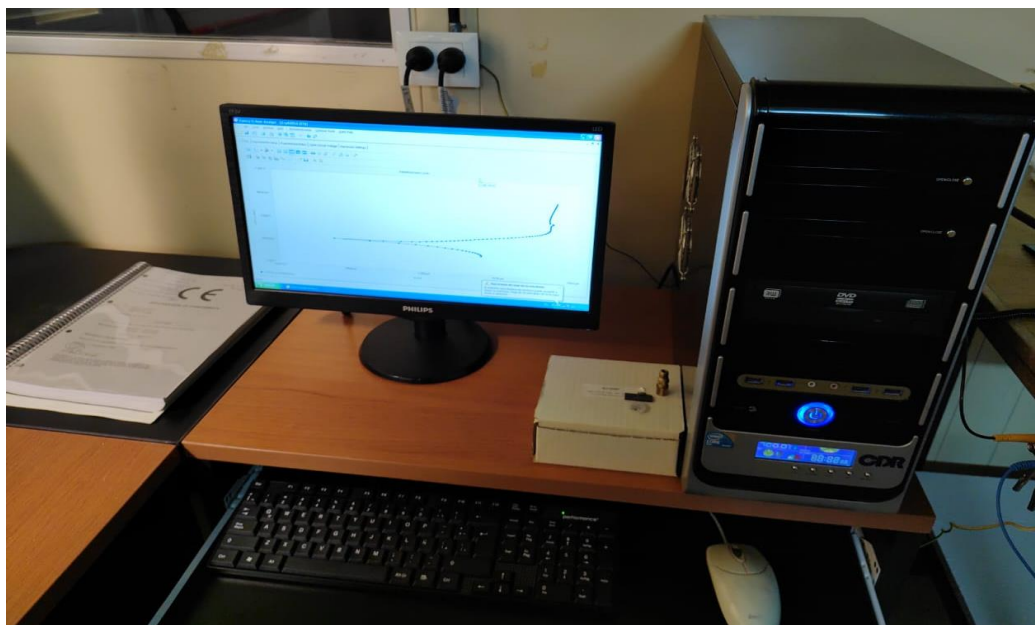


Figura 2.4: Potenciostato Gamry utilizado para la adquisición de datos electroquímicos.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A partir de la microscopía electrónica de barrido o SEM, pueden obtenerse imágenes de alta resolución de la superficie a estudiar. El SEM utiliza un haz de electrones que permite observar y caracterizar la superficie de sólidos orgánicos e inorgánicos. Una de las ventajas con la que cuenta esta técnica es la profundidad de campo y que, en este caso, requirió de una compleja preparación de la muestra.

Las imágenes obtenidas del SEM nos brindan información de la morfología de la película de óxido formada durante la corrosión del Zry – 4 y de la capa delgada de Níquel, además se pueden evidenciar los defectos presentes en el recubrimiento, pudiendo hacer un análisis de la calidad del depósito formada.

Se observaron las muestras mediante un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido de marca FEI, modelo Inspects 50, como se observa en la **figura 2.5**, que se encuentra en el Centro Atómico Bariloche. Se capturaron imágenes en distintas regiones de la superficie y a diferentes aumentos, para examinar la morfología del Zircaloy y su recubrimiento, determinando el espesor de los films formados y por medio de EDS, la composición de los mismos.

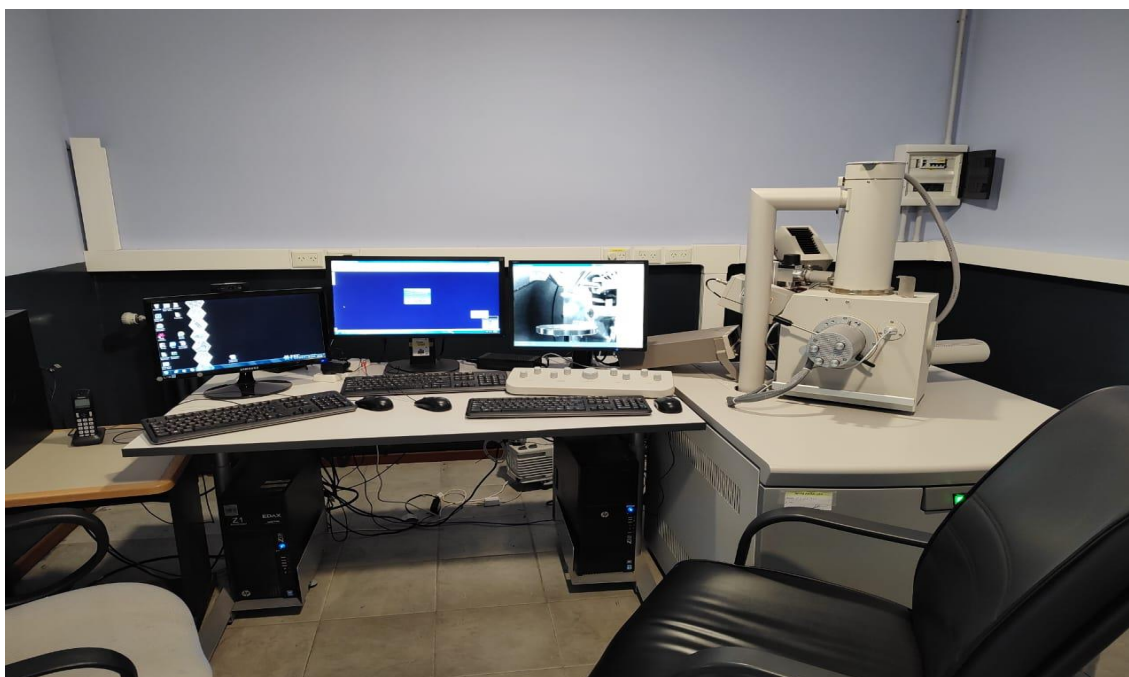


Figura 2.5: Equipo de microscopía SEM, marca FEI, inspects 50, en el Centro Atómico Bariloche.

Microscopía óptica

El microscopio de Marca Leica y modelo DM2500 M que se muestra en la **figura 2.6**, resulta ser un complemento para observar el perfil de frente y del corte transversal de las muestras de la aleación de circonio y del recubrimiento. Si bien la sensibilidad y resolución, no son comparables al SEM, este equipo nos permite analizar las diferentes fases que se forman al depositar el Níquel sobre el Zry e incluso observar el aspecto de la capa de óxido formada por electroquímica, dándonos información complementaria a la de la otra técnica.



Figura 2.6: Microscopio Óptico marca Leica, modelo DM2500 M, de la División Nuevos Materiales y Dispositivos.

Horno tubular

En la **figura 2.7**, se muestra el horno marca Lindberg Hevi - Duty, que se utilizó para conseguir la difusión de Níquel en Zircaloy en atmósfera de argón.

El tratamiento térmico, permitió la formación de complejos de Níquel – Zr, con diferentes relaciones estequiométricas a 750 °C por 10 minutos sin llegar a la transición de fases $\alpha \rightarrow \beta$. Este horno se encuentra en la División Nuevos Materiales y Dispositivos, en el Centro Atómico Bariloche.



Figura 2.7: Horno Tubular Lindberg.

2.5. Curvas de polarización

Para medir la velocidad de corrosión por medios electroquímicos es necesario, tal como se expresó en la *sección 2.4*, tener una celda electroquímica con tres electrodos: trabajo (muestra que se corroe), referencia (mide el potencial de la muestra) y auxiliar (que mide la intensidad circulante), y hacer variar, mediante un potencióstato **figura 2.4**, el potencial de la muestra por encima y por debajo del potencial libre, midiéndose la intensidad, I (o la densidad de corriente, i , que es la intensidad por unidad de área).

Las técnicas de polarización son utilizadas para evaluar la velocidad de corrosión y para el estudio de fenómenos involucrados en el proceso de corrosión. En los ensayos de polarización se mide la interdependencia del potencial de un electrodo y la densidad de corriente. Es una técnica electroquímica destructiva

en la cual se impone un barrido de potencial hasta un valor pre-fijado registrando los cambios en la intensidad de corriente del sistema.

A partir de los datos obtenidos del ensayo, se grafica el potencial aplicado (E) en función de la densidad de corriente (i). De esa gráfica, se puede obtener la velocidad de corrosión extrapolando la zona lineal de las curvas de corrosión catódica y anódica suponiendo una corrosión del tipo generalizada como único mecanismo actuante. De acuerdo a lo discutido en la *sección 1.6* del Capítulo 1 sobre el comportamiento electroquímico del Circonio en diferentes rangos de pH, donde para establecer las condiciones de barrido electroquímico, se hace necesario consultar con el diagrama de Pourbaix (**figura 1.2**).

Las curvas experimentales se obtuvieron por medio de un barrido potenciodinámico desde el potencial -0,6 V hasta 0,6 V con una velocidad de barrido de 0,02 V/s.

En el Capítulo 3 se discutirán los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 3: Discusión de Resultados

3.1. Evolución electroquímica del Zry – 4

Es sabido que tanto el circonio como el Zircaloy-4 se encuentran protegidos por una capa de óxido (ZrO_2) pasivante que los hace inmunes a la corrosión en numerosos medios. Por lo tanto, para estudiar la corrosión en aleaciones de circonio es necesario generar una discontinuidad en el film pasivo que protege al metal [74-76]. La presencia de este óxido dificulta los procesos electroquímicos de deposición de metales sobre este sustrato, lo que exige su remoción de la superficie, esto se logra limpiando la superficie por medio de un ataque químico o por medios mecánicos durante un determinado tiempo. Aunque esta película puede regenerarse espontáneamente siempre y cuando existan condiciones suficientemente oxidantes.

Desde el punto de vista experimental, se puede estudiar la velocidad de corrosión del Zry – 4, por medio de técnicas electroquímicas donde al aumentar el potencial aplicado se obtienen mayores espesores en las películas de óxido.

Existen algunos factores que modifican la morfología de la superficie de la aleación como lo son la rugosidad del sustrato, el espesor no uniforme de la película, la estequiometría de la superficie del óxido y los defectos e impurezas presentes [77], además hay una dependencia de la formación del óxido con respecto a la utilización de diferentes electrolitos o concentraciones de los mismos.

Existen algunos modelos de interfaz que permiten analizar y predecir, la manera en la que se produce la nucleación de los metales sobre una superficie. El más utilizado y simple de aplicar en este sistema es el de la doble capa de Helmholtz. En el mismo, en la zona de doble capa, tienen lugar una serie de procesos en los que se destacan migración y nucleación, por interacción de iones absorbidos con la superficie del metal.

En la **figura 3.1**, se muestra un esquema de este modelo. Entre la superficie de un metal y los iones que provienen desde la solución, se forma una zona

denominada zona de doble capa, en donde tendrán lugar los fenómenos de nucleación por interacción del metal con los iones que provienen de la solución.

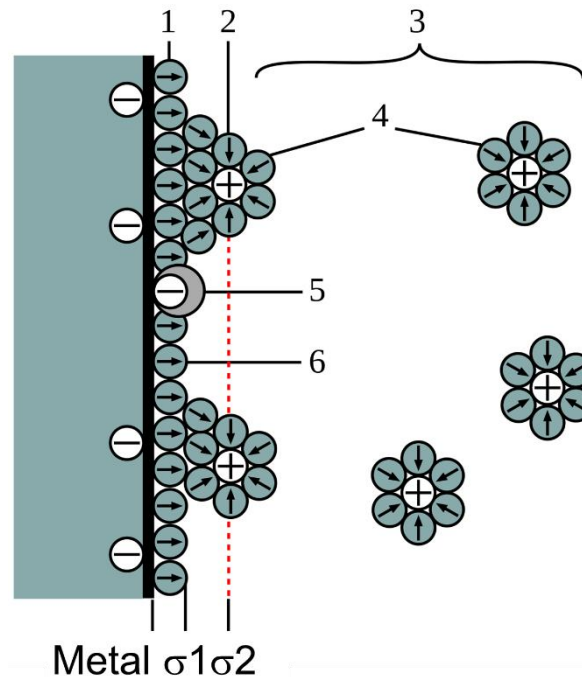


Figura 3.1: modelo de la doble capa de Helmholtz, para una interfaz metal – solución.

Donde se pueden describir las siguientes zonas:

- 1 - Plano interno de Helmholtz (IHP) de iones adsorbidos en el metal.
- 2 - Plano externo de Helmholtz (OHP) de iones solvatados que llegan al metal.
- 3 – Capa difusa
- 4 – Cationes solvatados.
- 5 – Iones específicamente adsorbidos.
- 6 – Moléculas del solvente electrolítico.
- σ_1 - Densidad de carga total de los iones específicamente adsorbidos en la IHP
- σ_2 - Iones solvatados que llegan al metal desde la solución.

Por otro lado, los recubrimientos de matriz metálica han sido producidos por diversas técnicas, como: deposición física por vapor, deposición química, deposición térmica, electrodeposición con corriente directa o pulsante, entre

otras ya descritas en la *sección 1.8.2.* del capítulo 1. La ventaja de utilizar la electrodeposición frente a las demás, es que puede ser usada para revestir piezas de grandes dimensiones y con bajos costos de operación. Esta técnica es interesante debido al bajo costo de producción y a la posibilidad de cambiar las propiedades mecánicas al recubrirlas metálicamente.

El objetivo de un proceso de electrodeposición es preparar un recubrimiento metálico que sea adherente y que tenga excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos sobre el estudio de la corrosión del Zry – 4 y la electrodeposición de níquel sobre este sustrato.

3.2. Estudio de la polarización del Zircaloy

Para determinar el comportamiento electroquímico del material se trazaron las curvas de polarización potenciodinámicas en soluciones de H_2SO_4 de 0,5 M y 1M, anterior a esto se procedió a la limpieza de las superficies, tal y como se mencionó en la *sección 2.3* del capítulo 2.

Previo a cada medida se midió el potencial a circuito abierto y el mismo se encuentra alrededor de $-0,4 \text{ V}$ para todas las muestras. A partir de esto, se seleccionó el rango de barrido de potencial considerando el diagrama de Pourbaix mencionado en la *sección 1.6.1.* del capítulo 1.

En la **figura 3.2**, se muestran las curvas potenciodinámicas para el Zry – 4 obtenidas en un intervalo de potenciales entre 0,6V y -0,6V respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 0,020 V/seg en ambas concentraciones de soluciones para muestras de superficie activa de 1cm^2 .

Estas curvas fueron obtenidas en el potencióstato Gamry PCY4G750 y ajustadas por el programa Gamry Echem Analyst. Donde la curva de cuadrados corresponde a una concentración 0,5 M de ácido y la de círculos es la curva obtenida a 1 M.

A partir de las curvas de potencial vs densidad de corriente, puede observarse que las muestras presentan un intervalo de potencial amplio en el cual la densidad de corriente, si bien presenta un aumento gradual con el potencial, no presenta cambios significativos. Este comportamiento, característico de la condición pasiva de superficie por formación de una película de óxido, ya ha sido previamente observado para circonio puro [78].

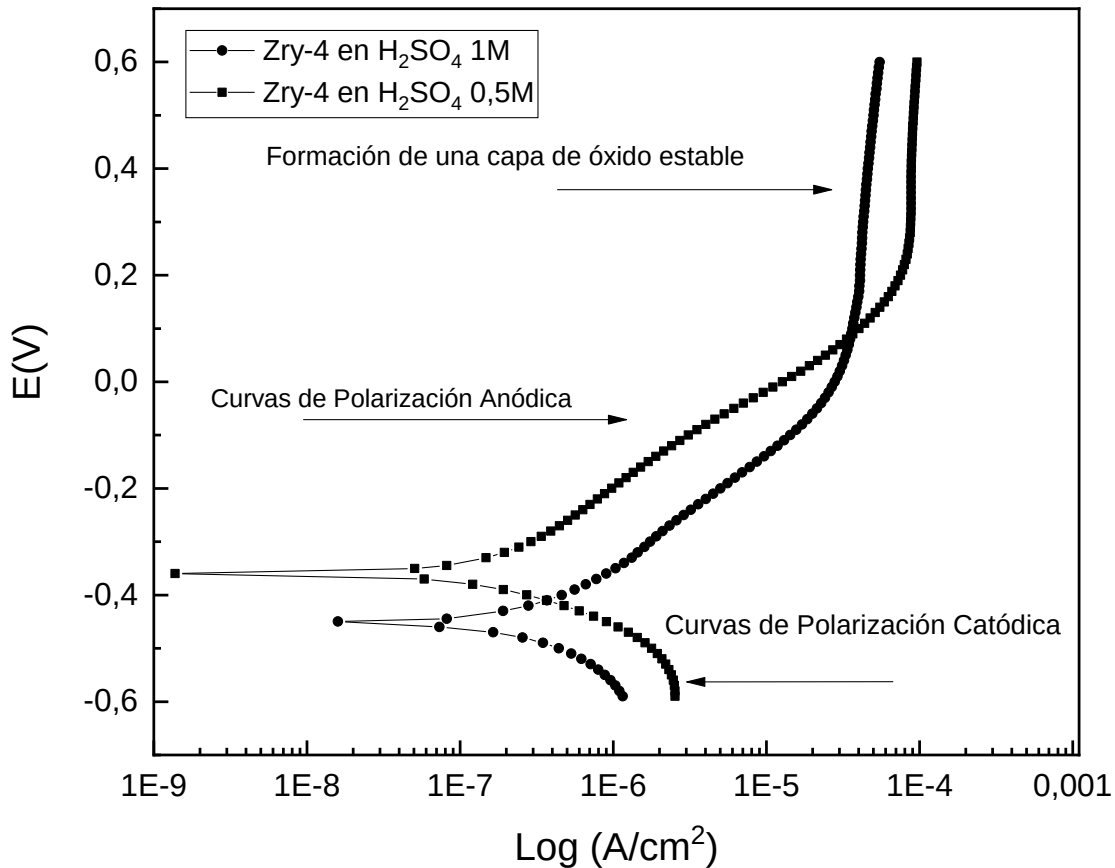


Figura 3.2: curvas de polarización anódica del Zry – 4 en H_2SO_4 0,5M (■) y 1M (●).

Es de notar que el aumento continuo de la densidad de corriente con el potencial es consecuencia del crecimiento continuo de una película de óxido anódico sobre el circonio durante el ensayo de polarización y no necesariamente está asociada a fenómenos de corrosión generalizada o localizada sobre la superficie.

Respecto a la influencia de la concentración del ácido sobre la polarización, se puede decir que hay un desplazamiento de las curvas hacia potenciales más

negativos para una concentración 1 M coincidentemente con la formación de la película de óxido que es más favorables en medios más ácidos.

3.3. Mecanismo de electrodeposición

La electrodeposición es un proceso por el cual un recubrimiento metálico es aplicado sobre una superficie a través de una corriente eléctrica, generalmente continua.

El mecanismo de electrodeposición sigue una serie de relaciones:

- **Relación entre la corriente y el potencial:** un electrodo en una celda electroquímica por el que fluye una corriente, experimenta un cambio en el potencial que difiere del equilibrio. Si el potencial de equilibrio, conocido como potencial a circuito abierto, es E y el potencial del mismo electrodo como resultado de un flujo de corriente es $E(I)$; entonces la diferencia entre estos dos potenciales es el sobrepotencial η :

$$\eta = E(I) - E \quad (1)$$

Para valores muy negativos de sobrepotencial ($\eta \geq 100$ mV), la densidad de corriente depende exponencialmente del sobrepotencial, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i = i_0 e^{-\alpha n F \eta} \quad (2)$$

Donde α , es el coeficiente de transferencia; n , número de electrones involucrados y F , la constante de Faraday.

- **Transporte de masa:** la relación entre la corriente y el sobrepotencial es válida para el caso donde la transferencia de carga es un proceso lento. Este tipo de relación tiene un límite donde la velocidad de la reacción de deposición está limitada por el transporte de los iones del tipo M^{n+} .
- **Eficiencia de la Corriente:** cuando dos o más reacciones ocurren simultáneamente sobre la superficie de un electrodo, la cantidad de carga

de electricidad que pasa corresponde a la suma de equivalentes de cada reacción.

- **Espesor del depósito:** el espesor se puede calcular considerando el volumen del depósito. volumen, es el producto del área por el espesor del recubrimiento, relacionando el peso con la densidad del depósito.

En la ecuación siguiente se muestra este cálculo, donde e , es el espesor; V , el volumen del depósito; A , área que se desea cubrir; M , masa depositada y d , densidad:

$$e = \frac{V}{A} = \frac{M}{Ad} \quad (3)$$

Cuando se busca conocer el tiempo requerido para obtener un recubrimiento con un determinado espesor o viceversa, a partir de una de una corriente fija, se puede introducir la ley de Faraday en la ecuación anterior y se obtiene la siguiente expresión:

$$t = \frac{nFde}{iPM} \quad (4)$$

Donde i , es la densidad de corriente y PM , el peso molecular de la especie depositada.

- **Mecanismo de crecimiento:** existen dos mecanismos básicos para la formación coherente de un depósito: crecimiento por capas y crecimiento tridimensional de cristales.

En el mecanismo de crecimiento por capas, los cristales van cubriendo la superficie, uno después del otro, en forma de cristales contiguos a lo largo de la superficie como se muestra en las **figuras 3.3a y 3.3b**. Estas estructuras constituyen una variedad de formas de crecimiento en la electrodeposición del metal.

En el mecanismo tridimensional, un depósito coherente se construye como resultado de la unión de los cristales, **figura 3.3c**. La secuencia de crecimiento durante la electrodeposición en tres dimensiones consiste en cuatro etapas:

1. Formación de núcleos aislados y crecimiento en 3D
2. Unión de los cristales 3D
3. Formación de una red
4. Formación de un depósito continuo

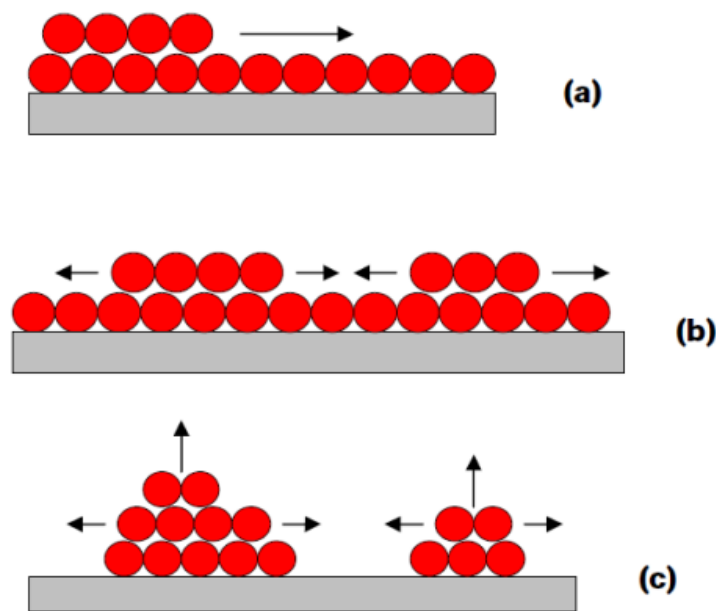


Figura 3.3: Representación esquemática del crecimiento por capas (a,b) y el mecanismo de crecimiento tridimensional (c).

Todas las condiciones que tiendan a incrementar la velocidad de formación de núcleos tienden a incrementar el número de cristales. El número de núcleos que se forman se incrementa aumentando la densidad de corriente, disminuyendo la concentración de iones metálicos y disminuyendo la temperatura.

Las variables del proceso de electrodeposición influyen sobre la naturaleza, la calidad y las propiedades física y químicas de los recubrimientos. La presencia

de aditivos o partículas en la solución electrolítica, intervienen en el proceso de cristalización del metal dependiendo de su concentración y naturaleza química.

La función de cada una de las variables que intervienen en el proceso de electrodeposición se presentan a continuación:

Temperatura: los aumentos de temperatura hacen crecer normalmente la conductividad del electrolito, así como las velocidades de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo. El efecto total es un descenso de la polarización. El descenso en la densidad de corriente en los puntos salientes del cátodo, de modo que sus irregularidades se desarrollan con menor rapidez que a temperaturas bajas. El desprendimiento de hidrógeno y la precipitación de óxidos disminuye al reducirse la polarización y disminuye también su influencia sobre el depósito. Los metales con elevada sobretensión de hidrógeno, actúan de modo opuesto. El aumento de temperatura aumenta el desprendimiento de hidrógeno y la precipitación de sales contaminadoras.

Densidad de corriente: el aumento de la densidad de corriente de la celda (aumento de la intensidad de corriente por unidad de superficie del electrodo) eleva su capacidad de producción de recubrimientos. En casi todas las operaciones galvanostáticas, la densidad de corriente tiene un límite determinado, debido a que densidades de corriente muy altas generan depósitos quebradizos, disminuyendo la calidad del recubrimiento. Las bajas densidades de corriente producen depósitos con alto contenido de impurezas.

Para cada proceso dado, la densidad de corriente óptima resulta de la discriminación de muchos factores, tales como: costo del electrolito, gastos de fabricación, valor del material obtenido, consumo de energía por unidad de producto obtenido.

pH: el pH de la solución electrolítica, influye notablemente en la naturaleza y aspecto del depósito, así como en el rendimiento de la corriente. La disminución del pH, incide positivamente en la conductividad. Con esto se evita la precipitación de sales, pero se favorece el desprendimiento de hidrógeno [79].

Un ejemplo, de la influencia del pH, se da en el caso del níquelado, donde se añade ácido bórico, el que actúa como un buffer débil y ayuda a mantener el pH al nivel deseado.

Concentraciones de iones del metal: la concentración de iones metálicos, en un electrolito, está determinada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización, por la temperatura, por la presencia de o ausencia de iones comunes, o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos. La adición de iones comunes produce sólo un cambio relativamente ligero en las concentraciones del metal, sobre todo en las soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que puedan añadirse. La formación de iones estables complejos reduce notablemente la concentración de iones de metal. Las concentraciones molares bajas suministran depósitos pulverulentos, incluso con pequeños valores de la densidad de corriente.

Aditivos: se agregan para mejorar la calidad del depósito y se añaden a las soluciones electrolíticas. Pueden ser abrillantadores, niveladores y modificadores de estructura.

3.4. Electrodeposición de Níquel sobre Zry – 4

Los electrodepuestos de níquel fueron descritos por primera vez por G. Bird en 1837 [80], él electrolizó una solución con cloruro de níquel y sulfato de níquel por varias horas en un electrodo de platino y obtuvo un depósito de cristales de níquel.

En este trabajo se buscó estudiar la formación de un depósito de níquel sobre Zry – 4, con el objetivo final de generar una superficie óptima, que pueda ser utilizada como base para generar otros depósitos de interés por las técnicas electroquímicas como por ejemplo cromo.

Idealmente, sobre Zry – 4 se pueden depositar los metales directamente, sin embargo, se presentan algunos defectos superficiales imposibles de evitar. Los

mismos dan lugar a efectos negativos sobre las propiedades de resistencia a la irradiación, termofísicas y mecánicas en la interface.

Para erradicar estos defectos, se hace necesario recurrir a métodos que permitan preparar una interfaz lo más perfecta posible. El mejor recubrimiento sobre una superficie se logra por medio de un crecimiento epitaxial y requiere de: por un lado, el material a depositar debe tener la misma estructura cristalina que el material del sustrato y, por el otro, la diferencia entre los radios atómicos y los parámetros de red debería ser lo más pequeña posible. Además, siempre hay límites de grano, vacantes, dislocaciones, escalones y huecos microscópicos en la superficie de los materiales del sustrato, que pueden usarse como puntos de crecimiento preferenciales, donde la adsorción atómica forme un defecto de mosaico físico entre el revestimiento y el sustrato.

Debido a las diferencias entre las estructuras cristalinas del Zircaloy (HCP, $a = 3,2312 \text{ \AA}$, $c = 5,1477 \text{ \AA}$ y $r = 0,1585 \text{ nm}$) y del cromo (BCC, $a = 2,8839 \text{ \AA}$ y $r = 0,1249 \text{ nm}$) la formación de un depósito perfecto se torna dificultosa. Por eso, se ha estudiado el diagrama de fase de equilibrio para el Zr y el Ni y, se ha concluido que, ambos elementos pueden formar una serie de compuestos intermetálicos como Ni_5Zr , Ni_7Zr_2 , Ni_3Zr , $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$, etc. Donde el níquel exhibe una estructura cristalina cúbica y su radio atómico es $r = 0,1246 \text{ nm}$, que es similar al del cromo, esta condición es favorable para un recubrimiento donde los parámetros reticulares sean muy diferentes al Zircaloy.

Como consecuencia de esto, hemos formado una capa de transición intermedia entre níquel y zircaloy, resolviendo los defectos inevitables en el interfaz que se presentarían entre el recubrimiento de Cr y el sustrato de aleación Zry-4.

Este recubrimiento intermedio, se logra por medio de un tratamiento térmico para favorecer una unión metalúrgica entre el Ni y el sustrato de Zry-4 por difusión de átomos, aumentando así la adhesión entre el revestimiento y el sustrato. Sin embargo, la temperatura del tratamiento térmico no puede ser mayor que la temperatura de transición de fase de $\alpha\text{-Zry}$ a $\beta\text{-Zry}$ para evitar un cambio en la microestructura del sustrato Zry- 4 y en la disolución de los precipitados.

De esta manera, se presentan los resultados obtenidos por medio de la electrodeposición de níquel sobre Zry – 4 con posterior tratamiento térmico en una temperatura de 750 °C durante 10 minutos y atmósfera de Argón [18, 81,82].

Nuevamente para el caso de níquel, la selección del rango de potencial de trabajo, fue determinado por su diagrama de Pourbaix, **figura 3.4**, donde se produce la reducción de Ni^{+2} a Ni^0 en el rango de pH de 0 a 7.

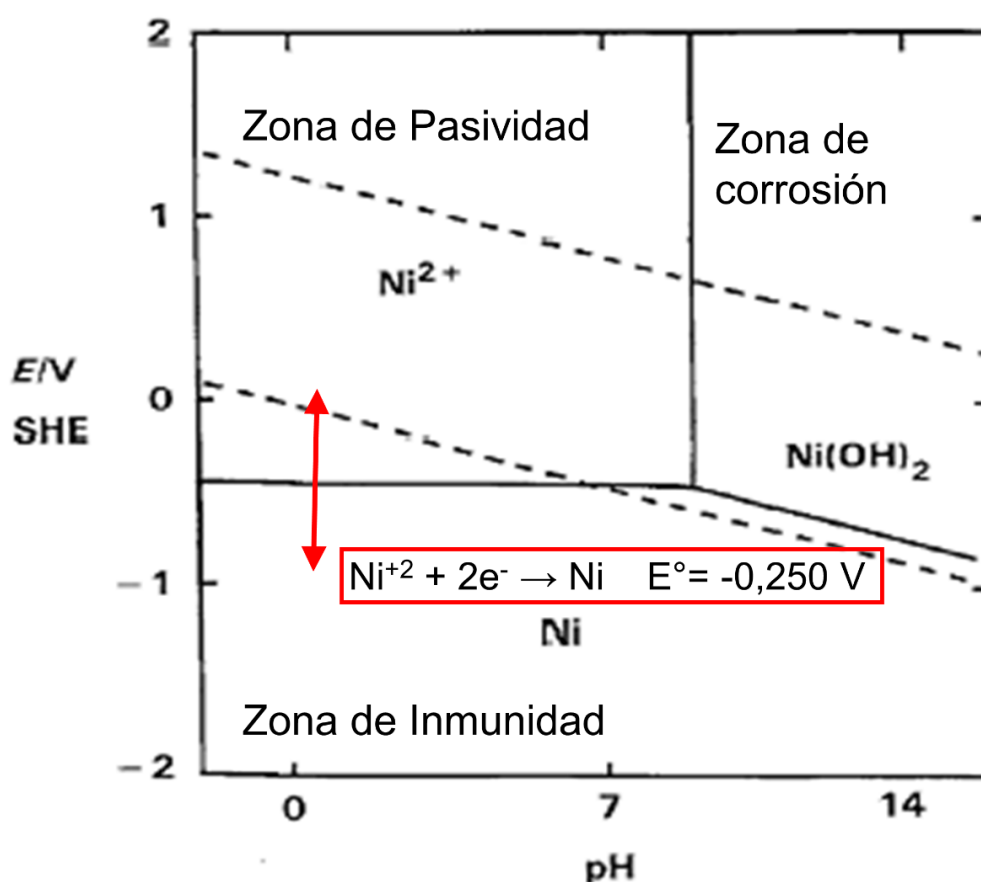


Figura 3.4: Diagrama de Pourbaix para los procesos de óxido – reducción de níquel en diferentes valores de pH.

En la **figura 3.5**, se muestran las curvas de polarización anódicas y catódicas tanto para Zry – 4 (spots cuadrados) como para la superficie recubierta con níquel (spots circulares), obtenidas a partir de un barrido a 0,020 V/seg, en un intervalo de potencial entre -1 V y 1 V sobre una superficie de 1 cm² en una

solución de ácido de 0,5 M. El detalle experimental se menciona en la **tabla 2.1** de la *sección 2.1* del capítulo 2.

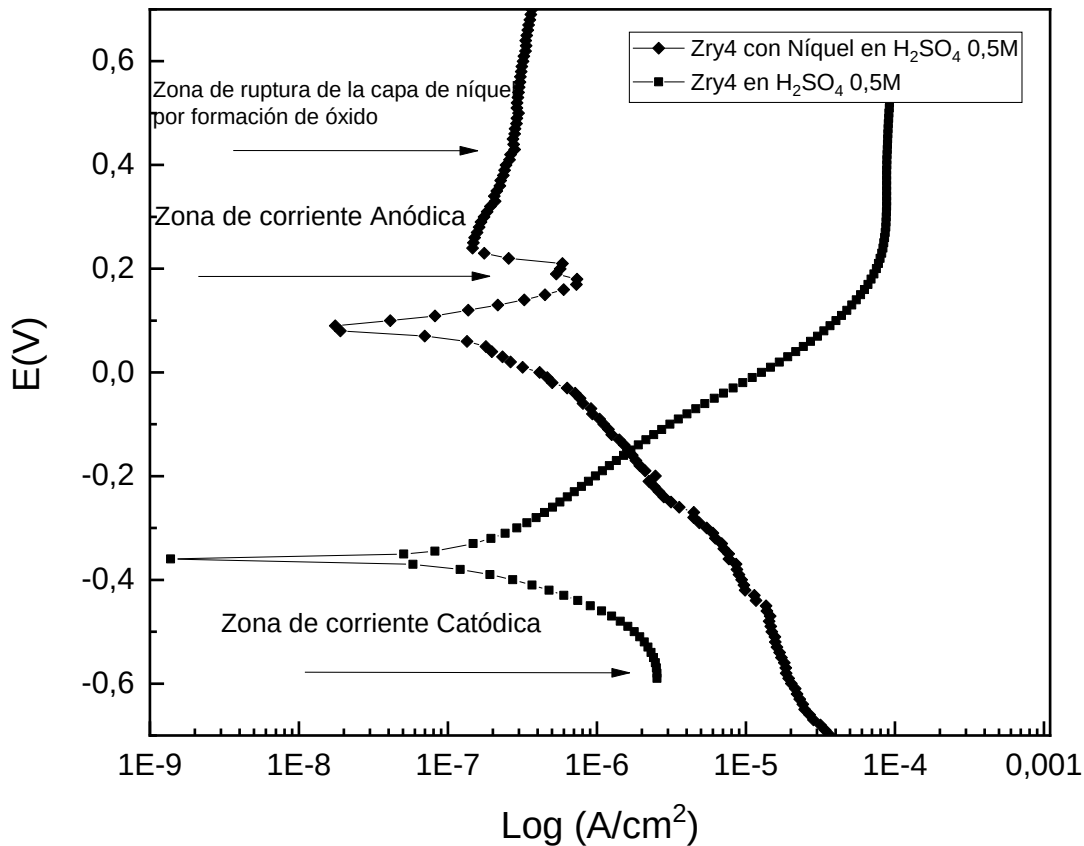


Figura 3.5: curvas de polarización del Zry – 4 y del depósito de níquel en H_2SO_4 0,5M.

Al comparar ambos gráficos, puede observarse que existe un desplazamiento hacia potenciales positivos del Zircaloy con el recubrimiento con respecto a la superficie limpia.

Esto da una idea de que la presencia de un recubrimiento genera un desplazamiento de las densidades de corrientes en al menos un orden de magnitud debido a la formación de la película pasiva.

Sin embargo, se puede observar una pérdida de la estabilidad y una corrosión localizada de la película pasivante que se refleja en el segundo incremento de la densidad de corriente en el gráfico de spots circulares y se correlaciona con la

formación de pequeñas estructuras asociadas a los defectos superficiales. Este evento ocurre a un potencial de 250 mV con densidades de corriente de 145 nA/cm². Nuevamente la lámina de Zry – 4 con níquel se repasa y tiende a mantener una transpasividad a densidad de corriente constante con el aumento en el potencial similar al Zry – 4 sin película de níquel.

3.5. Determinación del potencial de corrosión

El E_{corr} revela la tendencia a la corrosión del material y queda determinado por el potencial al cual las densidades de corriente anódicas y catódicas se igualan.

En este punto y por extrapolación de Tafel (*sección 1.6* del capítulo 1) se puede determinar tanto el potencial de corrosión en V como, en nuestro caso, la densidad de corriente de corrosión $i(\text{A/cm}^2)$, tanto para la superficie limpia como para el sistema Zry – 4 con níquel anterior al tratamiento térmico.

En la **tabla 3.1**, se encuentran los valores de i_{corr} y de E_{corr} , para el Zry – 4 en H₂SO₄ 0,5 M y 1 M y para el NiZry – 4 en H₂SO₄ 0,5M, sin tratamiento térmico obtenidos del ajuste de las curvas de polarización por el programa Gamry Echem Analyst.

Tabla 3.1: E_{corr} e i_{corr} de Zry-4 y NiZry-4 en medio ácido.

Sistema	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Zry – 4 / H ₂ SO ₄ 0,5M	-0,360	$1,80 \cdot 10^{-7}$
Zry – 4 / H ₂ SO ₄ 1M	-0,450	$7,19 \cdot 10^{-7}$
NiZry – 4 / H ₂ SO ₄ 0,5M	0,086	$8,20 \cdot 10^{-8}$

Para el zircaloy sin recubrimiento, la variación del pH no tiene una influencia significativa sobre los valores de los potenciales de corrosión. Sin embargo, existe una diferencia marcada entre el comportamiento de la muestra sin recubrir con la que tiene el depósito, donde las densidades de corriente se corren un orden de magnitud y el valor del potencial de corrosión se torna positivo.

3.6. Estudio de la morfología de las superficies de Zry – 4

En las **figuras 3.6. a, b y c**, se observan las imágenes tomadas por SEM de 1000X, 2500X y 5000X, para la superficie de Zry – 4 limpias.

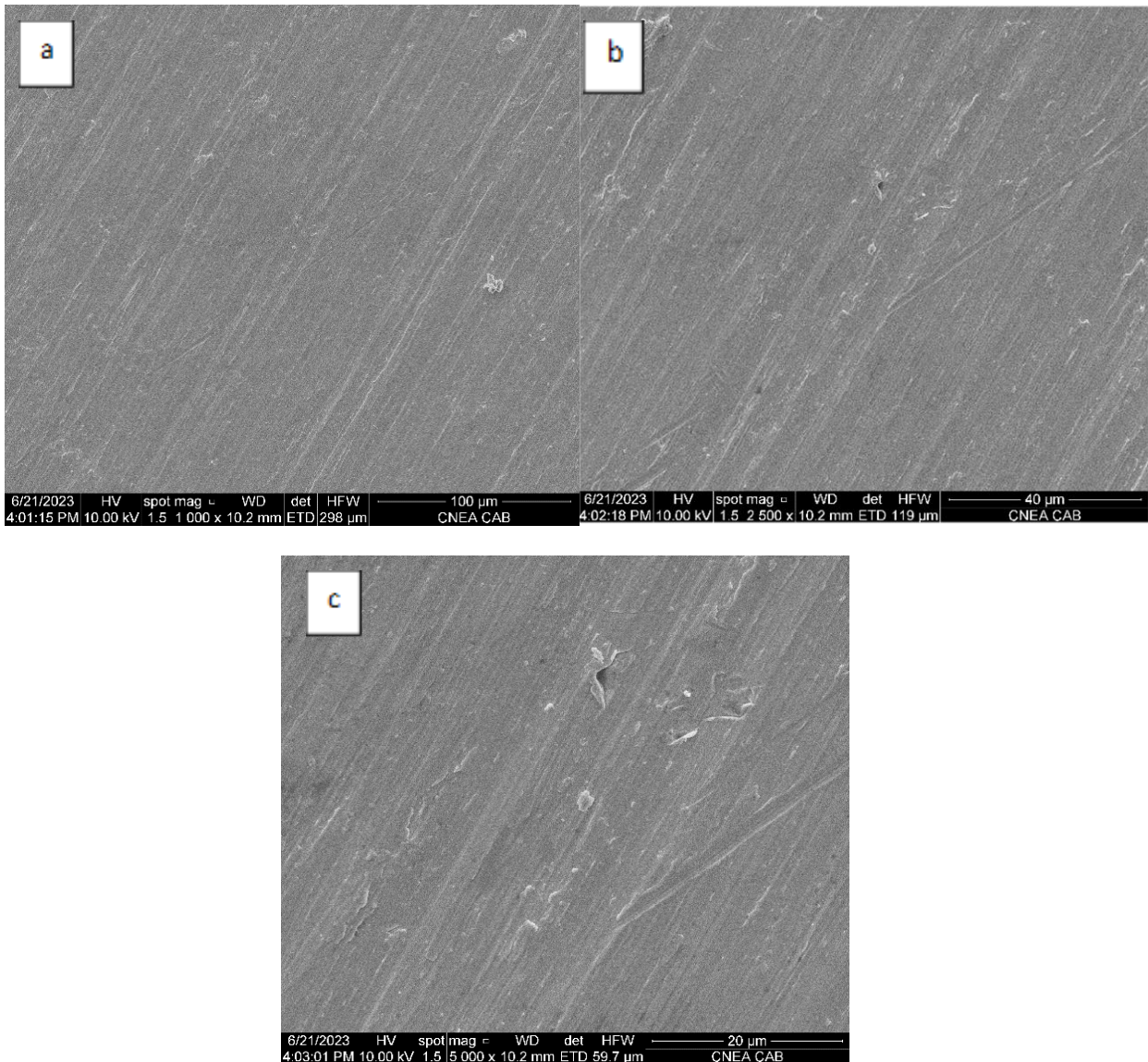


Figura 3.6.: Micrografías SEM de la muestra limpia de Zry – 4, a diferentes aumentos: **a**-1000X; **b**-2500X y **c**-5000X.

La morfología de la superficie se presenta homogénea sin cambios significativos que se puedan visualizar en los aumentos observados.

Aunque la superficie esté limpia y lijada, las rayas que se observan corresponden al tratamiento empleado. Junto a estas imágenes se tomaron los datos por EDS, para comparar la composición con la obtenida por el analizador Thermo Scientific Niton XL3t descrito en el capítulo 2. Como se puede observar en la **figura 3.7**. Esta técnica, por su nivel de sensibilidad, sólo nos permite identificar al Zr y al Sn, que se encuentran en mayor concentración.

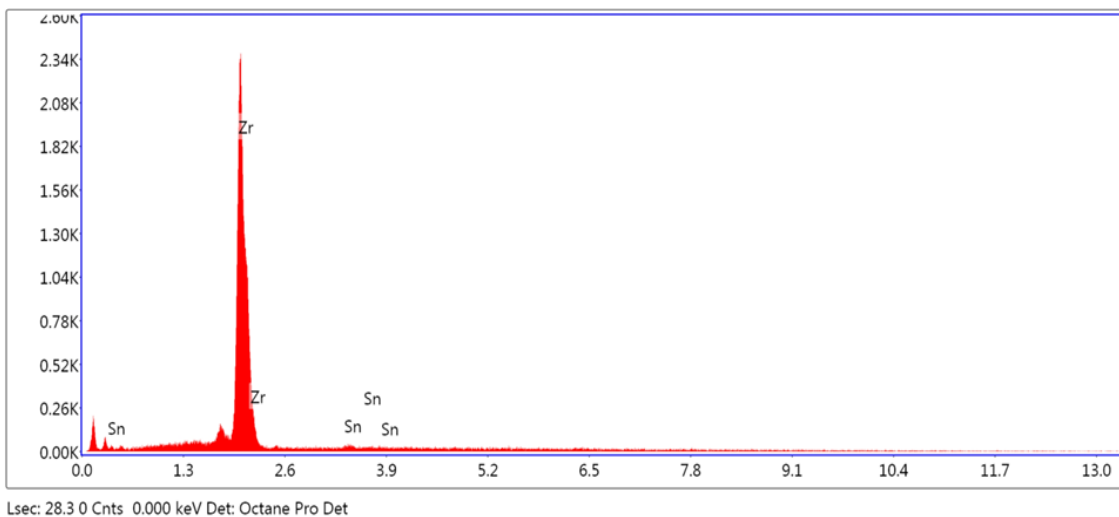


Figura 3.7.: Espectro de EDS de una zona de la imagen 3. 4.a.

Una vez realizado el depósito, se obtuvieron las imágenes de SEM, como se muestra en las **figuras 3.8. d y e**. Vista de frente (d) de 2500X y cortada e incluida (e) de 10000X.

En la **figura d**, se observa una distribución homogénea y densa del depósito de níquel, con una morfología sin porosidad aparente, mientras que, en la **e**, se tomó

una imagen del corte transversal de la muestra donde se puede observar el valor del espesor del depósito, anterior al tratamiento térmico.

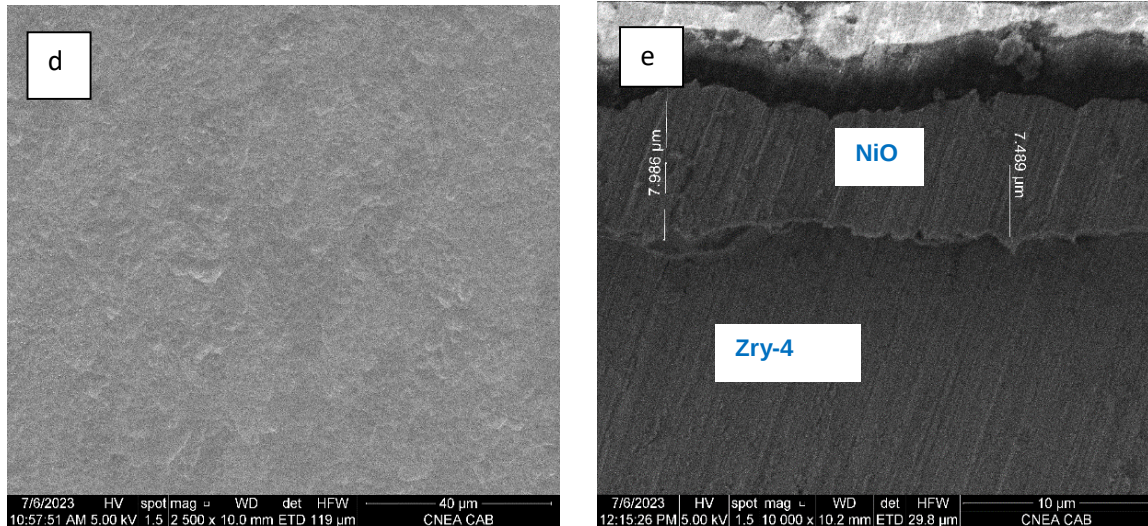


Figura 3.8: imágenes de NiZry – 4, de frente (d) y en un corte (e).

En la **figura 3.9**, se muestra el EDS de la superficie de NiZry – 4, donde sólo se puede determinar la presencia de Níquel.

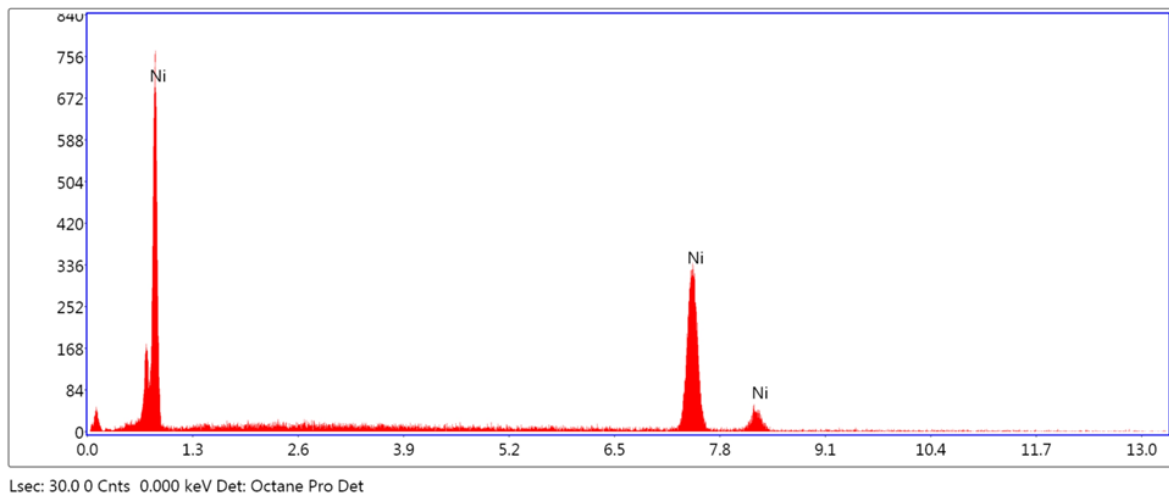


Figura 3.9: EDS correspondiente a la muestra de NiZry – 4.

En las **figuras 3.10**, se muestran los resultados de NiZry – 4 luego del tratamiento térmico a 2500X **(f)**, del corte transversal de una muestra a 5000X **(g)** en iguales condiciones y el espectro EDS **(h)**, del recubrimiento, donde se observa la presencia de una capa de óxido sobre la superficie, debida a la exposición al aire del sustrato.

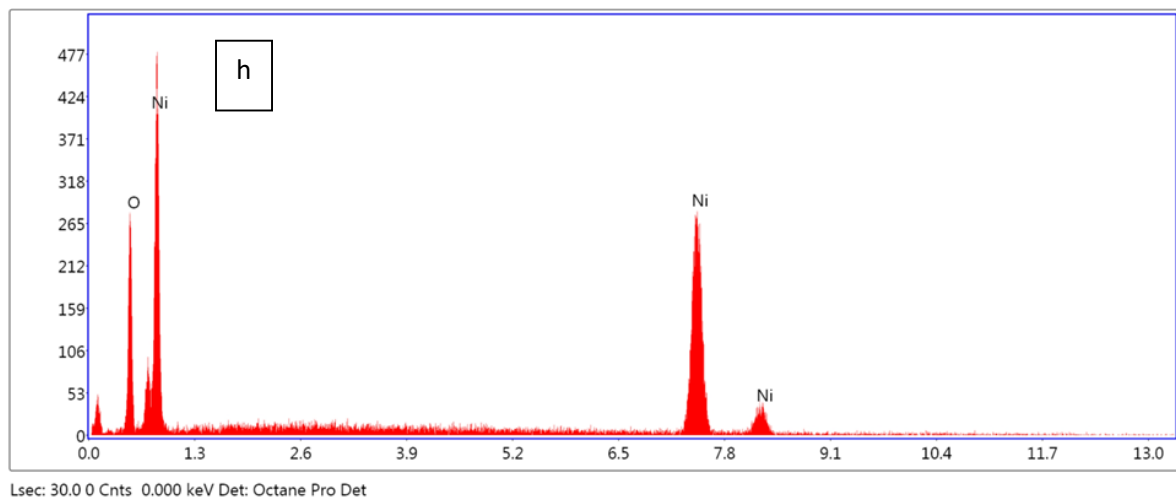
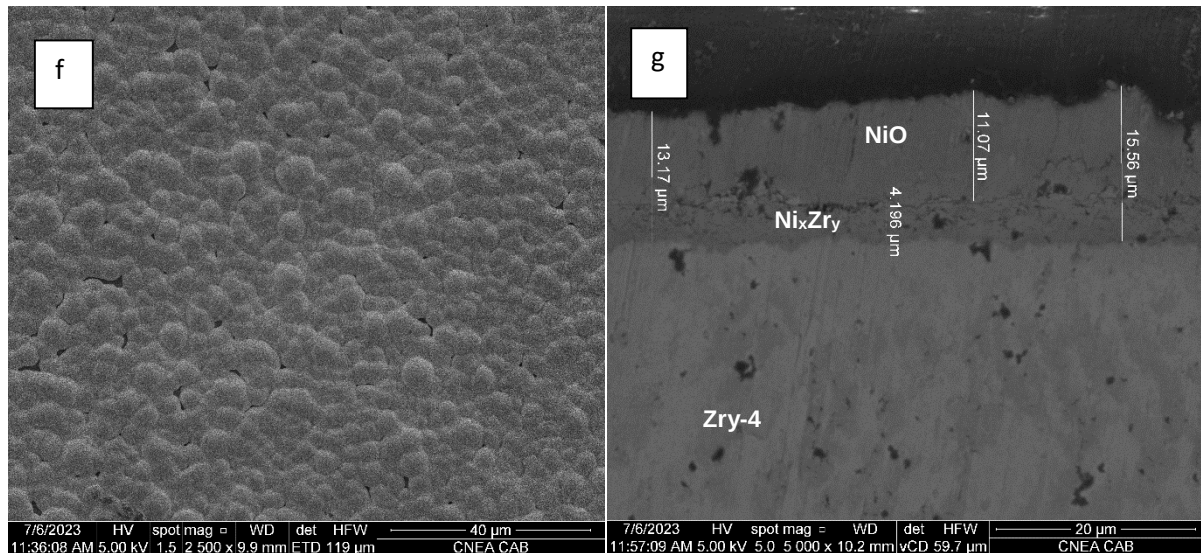


Figura 3.10: Imágenes del sistema NiZry – 4 después del tratamiento térmico.

La principal diferencia que se puede observar entre las muestras sometidas al tratamiento térmico y aquellas que no, son los cambios en los espesores de níquel.

Si se comparan las imágenes 3.8.e. y las 3.10.g., se puede observar que los espesores presentan algunos cambios, mientras que en ausencia de tratamiento térmico el recubrimiento tiene un espesor de 7,5 al 7,9 μm , para el caso de las muestras con procedimiento térmico, se pueden observar dos tipos de capas, una tal vez la más externa de alrededor de 11,7 μm y otra más delgada de 4,2 μm , esto podría confirmar la formación de los complejos intermetálicos entre el Zr de la aleación y el níquel. Como si se tratara de dos fases metálicas diferentes.

Otro punto importante, es la concentración de oxígeno, que luego del tratamiento térmico aumenta apreciablemente en la superficie.

En la **figura 3.11** se muestra una foto (frente) de la superficie del Zry – 4 con níquel y tratamiento térmico, tomada desde el microscopio óptico con un aumento 20X. En esta imagen, se observa el límite entre el depósito de níquel hacia la izquierda, y la superficie sin cubrir.

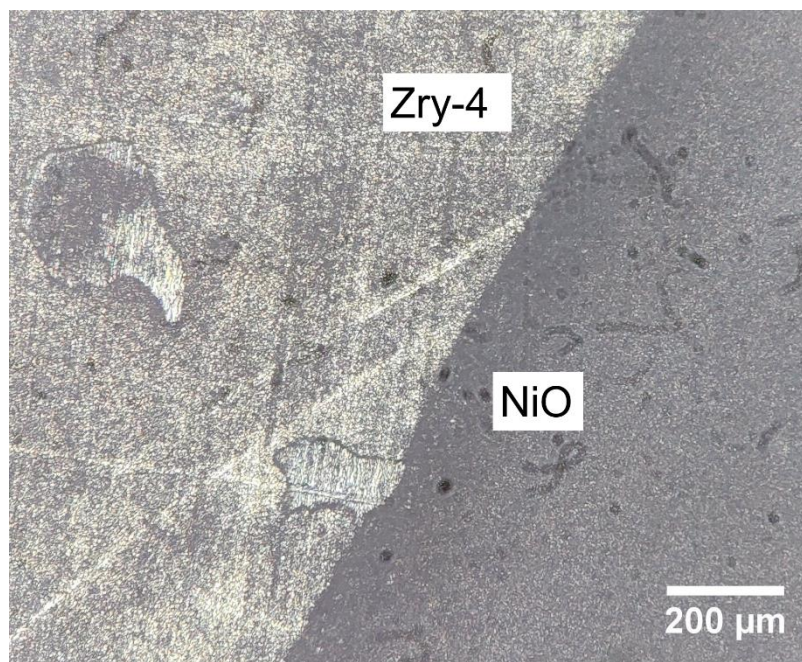


Figura 3.11: Imagen del sistema NiZry – 4 después del tratamiento térmico, aumento 20X, del microscopio óptico.

En la **figura 3.12**, se muestra la imagen del corte transversal realizado a una muestra con níquel y tratamiento térmico. Se observa en esta foto el punto de unión entre el niquelado y el sustrato claramente visible con algunos defectos superficiales.

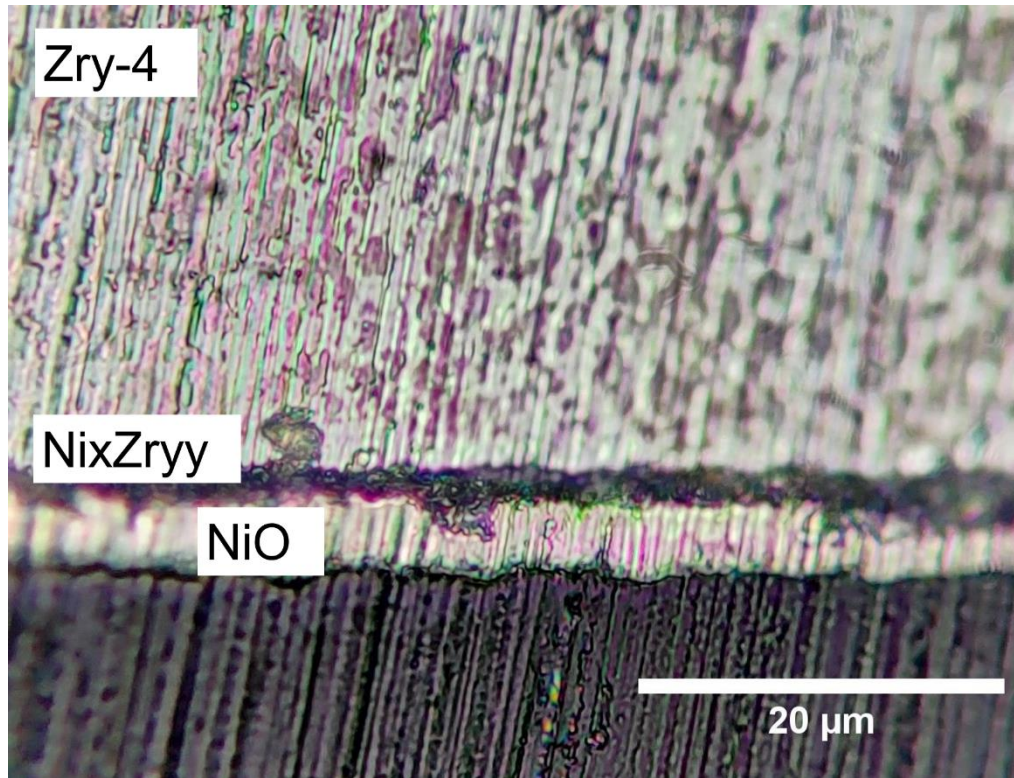


Figura 3.12: Imagen del sistema NiZr – 4 después del tratamiento térmico, aumento 50X, del microscopio óptico, corresponde al corte de la muestra.

En la **figura 3.12**, se observan tres zonas muy diferenciadas. Entre el depósito de níquel y el Zry – 4, hay un área que corresponde a la interfaz de formación de complejos intermetálicos, esto se logró después del tratamiento térmico.

3.7. Cálculo del espesor del depósito de níquel

En función de lo discutido en la sección 3.3, se realizaron pruebas para estudiar la variación del espesor en función de la corriente y del tiempo, y se obtuvieron los resultados de la **tabla 3.2**, calculados con la ecuación siguiente:

$$t = \frac{enFA\delta}{IM} = \frac{enF\delta}{iM} \quad (5)$$

Donde: e , espesor [cm]; n , número de oxidación [1/mol]; F , constante de Faraday [C]; A , área de trabajo [cm²]; δ , densidad del material de recubrimiento [g/mol]; I corriente para el experimento [A]; i , densidad de corriente [A/cm²]; M , peso molecular del material de recubrimiento [g/mol] y t , tiempo [s].

A continuación, se muestra un ejemplo de cálculo:

$$e = \frac{tIM}{nF\delta} = \frac{1200[s] * 5 \left[\frac{mA}{cm^2} \right] * \left[\frac{A}{1000mA} \right] * 58,71 \left[\frac{g}{mol} \right]}{2 \left[\frac{1}{mol} \right] * 96485 [C] * \left[\frac{A*s}{C} \right] * 8,9 \left[\frac{g}{cm^3} \right]} \cong 2,05 * 10^{-4} cm \cong 2,05 \mu m \quad (6)$$

Tabla 3.2: Valores de espesor calculados variando el tiempo y la corriente.

Nombre de la muestra	Tiempo [s]	Densidad de corriente [mA/cm ²]	Espesor calculado [μm]
M1	1980	30	20,31
M2	3060	20	20,92
M3	2400	10	8,20
M4	2880	5	4,92
M5	1200	5	2,05
M6	1200	5	2,05
M7	1200	5	2,05

Determinar el espesor de la película de níquel, resulta relevante debido a que, durante el tratamiento térmico, parte del níquel debe difundir dentro de la

superficie para formar los compuestos intermetálicos, disminuyendo el valor del espesor total depositado.

De la **tabla 3.2**, se puede apreciar que existe una relación importante entre la corriente y el espesor del film de níquel. En la **figura 3.10g**, el espesor de la capa de níquel es de aproximadamente 16 μm , obtenido en las condiciones experimentales de la muestra M1. Si bien los datos tienen una diferencia apreciable, se puede decir que son del orden de lo esperado experimentalmente.

3.8. Primeros estudios sobre la electrodeposición de Cromo sobre NiZry – 4

La utilización de cromo como depósito electroquímico sobre Zircaloy, radica en diversos estudios sobre el comportamiento de este metal frente a la corrosión.

El cromo puede utilizarse como hexavalente o trivalente. El cromo VI, es la forma tóxica del metal, su inhalación puede producir cáncer y tener otras afecciones sobre la salud.

La forma trivalente de cromo, predomina incluso en organismos vivos y resulta en un elemento residual necesario para mantener un buen estado de salud, debido a que ayuda a regular el consumo de azúcar, grasa y proteínas.

Los recubrimientos de cromo se han elaborado y analizado desde antes de la época de 1930, donde los depósitos eran del tipo Cr-Fe. A partir de 1940 se han logrado obtener, por métodos electroquímicos, depósitos de cromo trivalente, del que se sabe, que la adición de cromo al acero, aumenta su solidez, dureza y propiedades anticorrosivas, incluso si se lo combina con cobalto, tungsteno y molibdeno se utilizan como recubrimientos anticorrosivos. Sumado a esto y a su baja toxicidad, se utilizan depósitos de cromo trivalente como alternativa para el cromo VI.

En general, el cromo III, tiene la particularidad de formar diversos complejos en solución acuosa de gran estabilidad, que tienden a competir con la reducción de este metal en una superficie. Es por esto, que se hace necesario agregar algunos

compuestos que permitan aislar al ión Cr^{+3} del electrolito para favorecer la reducción a Cr^0 sobre el Zry – 4.

Una de las principales características del ión +3, es que, durante el proceso de reducción, pueden presentarse tres tipos de reacciones que ocurren de manera simultánea.

En la **figura 3.13**, se muestra el diagrama de Pourbaix para las fases de reducción de cromo en un intervalo de pH.

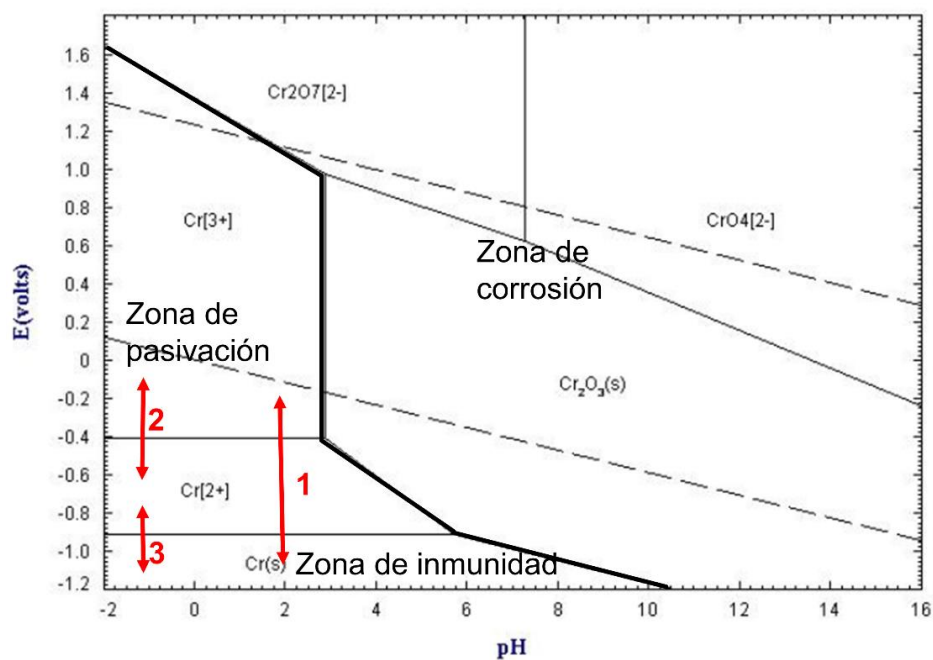


Figura 3.13: diagrama de Pourbaix para los tres procesos de reducción de cromo III en solución acuosa a 25°C.

En solución acuosa, el cromo trivalente puede experimentar tres tipos de reducciones como se muestra a continuación:

- $\text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0 \quad E^\circ = -0,424 \text{ V} \quad (1)$
- $\text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{+2} \quad E^\circ = -0,900 \text{ V} \quad (2)$
- $\text{Cr}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0 \quad E^\circ = -0,740 \text{ V} \quad (3)$

La selección de los potenciales de deposición de cromo sobre Zry – 4, se determinó a partir del diagrama de Pourbaix y de los potenciales de reducción a

un valor de pH de 3,5. Asegurando que la reducción del cromo sobre Zry – 4, esté dominada, principalmente por la reacción (1).

Las soluciones utilizadas se pueden visualizar en la **tabla 2.1** en el capítulo 2.

En todos los casos estudiados, los potenciales de trabajo fueron seleccionados considerando al electrodo de referencia Ag/AgCl y los valores de los mismos se ajustaron en función al valor del mismo, -0,197V a 25°C.

3.9. Resultados de la morfología de los depósitos de Cromo sobre NiZry – 4

Microscopía SEM

En la **figura 3.14**, se observa una imagen obtenida por SEM a partir de la obtención de los depósitos de cromo III sobre la aleación con níquel. Además, se visualiza el gráfico de EDS, donde se determinó la concentración del depósito.

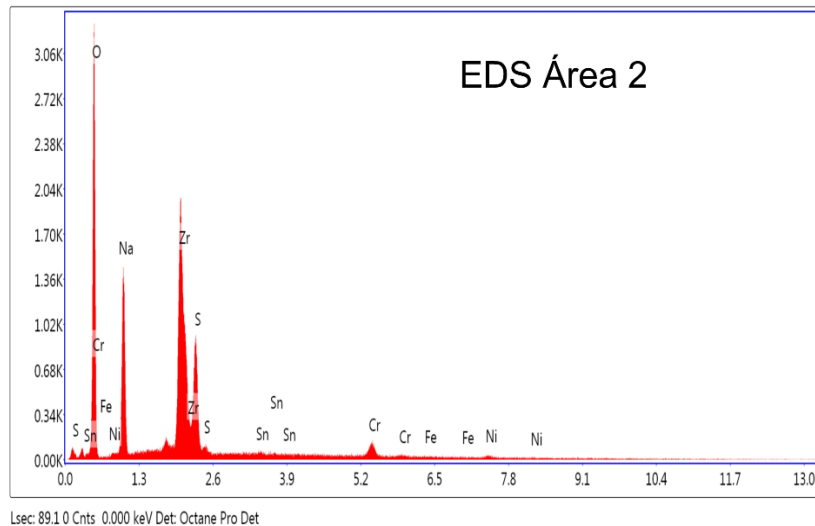
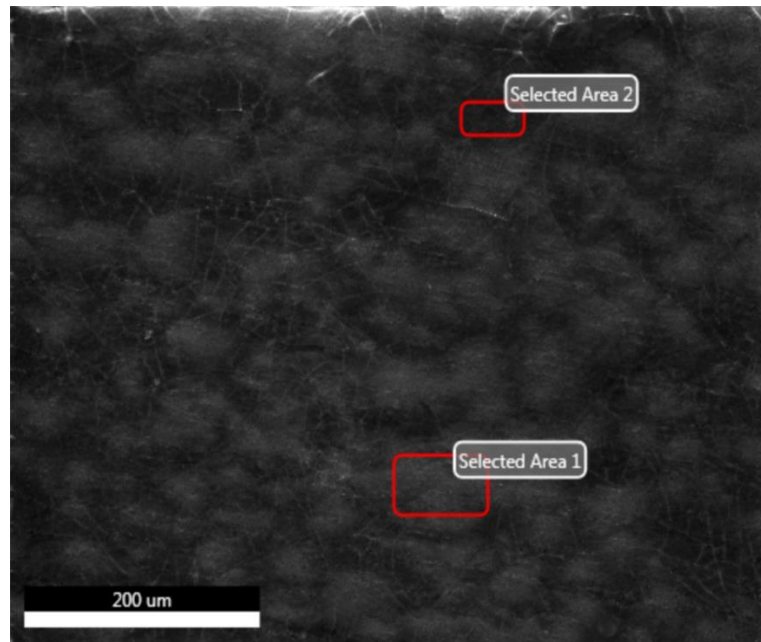


Figura 3.14: Imagen de una superficie de NiZr – 4, con un depósito de cromo obtenido electroquímicamente, con un análisis por EDS de la misma.

La **figura 3.14**, se obtuvo utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s en sentido catódico a partir de un circuito abierto de $\pm -0,24\text{V}$ a $-1,2\text{ V}$ vs Ag/AgCl.

Se puede observar que el recubrimiento de cromo elaborado con una solución de Cr(III) genera una superficie con algunas fisuras, además, hay zonas donde

se evidencian espacios superficiales que, a priori, no muestran recubrimiento con cromo.

Debido a la información obtenida por EDS para el recubrimiento de cromo, se aprecia que existe oxígeno en la superficie en concentraciones muy apreciables, esto se debe a la formación de diferentes tipos de óxido con todos los componentes del depósito.

Por otro lado, la presencia de Zr en el gráfico por EDS, muestra que el recubrimiento de la película de cromo, tiene un espesor delgado e irregular, posiblemente debido al poco tiempo de electrodeposición.

3.10. Resultados preliminares sobre la incidencia de la radiación en la superficie de los depósitos de Cromo sobre NiZry – 4 (CrNiZry - 4)

Para evaluar la resistencia a la irradiación, se midió el daño ocurrido en diferentes superficies de CrNiZry – 4 por impacto de un haz de protones a diferentes valores de energía incidente.

En la **figura 3.15**, se muestran imágenes por SEM, de dos superficies de Zry – 4 con depósitos de cromo a 1MeV y 3 MeV. Además, se determinó por EDS de una de las muestras para evaluar el cambio en la composición del depósito.

Estas medidas fueron realizadas con el acelerador lineal Tándem del laboratorio de Colisiones Atómicas, del Centro Atómico Bariloche.

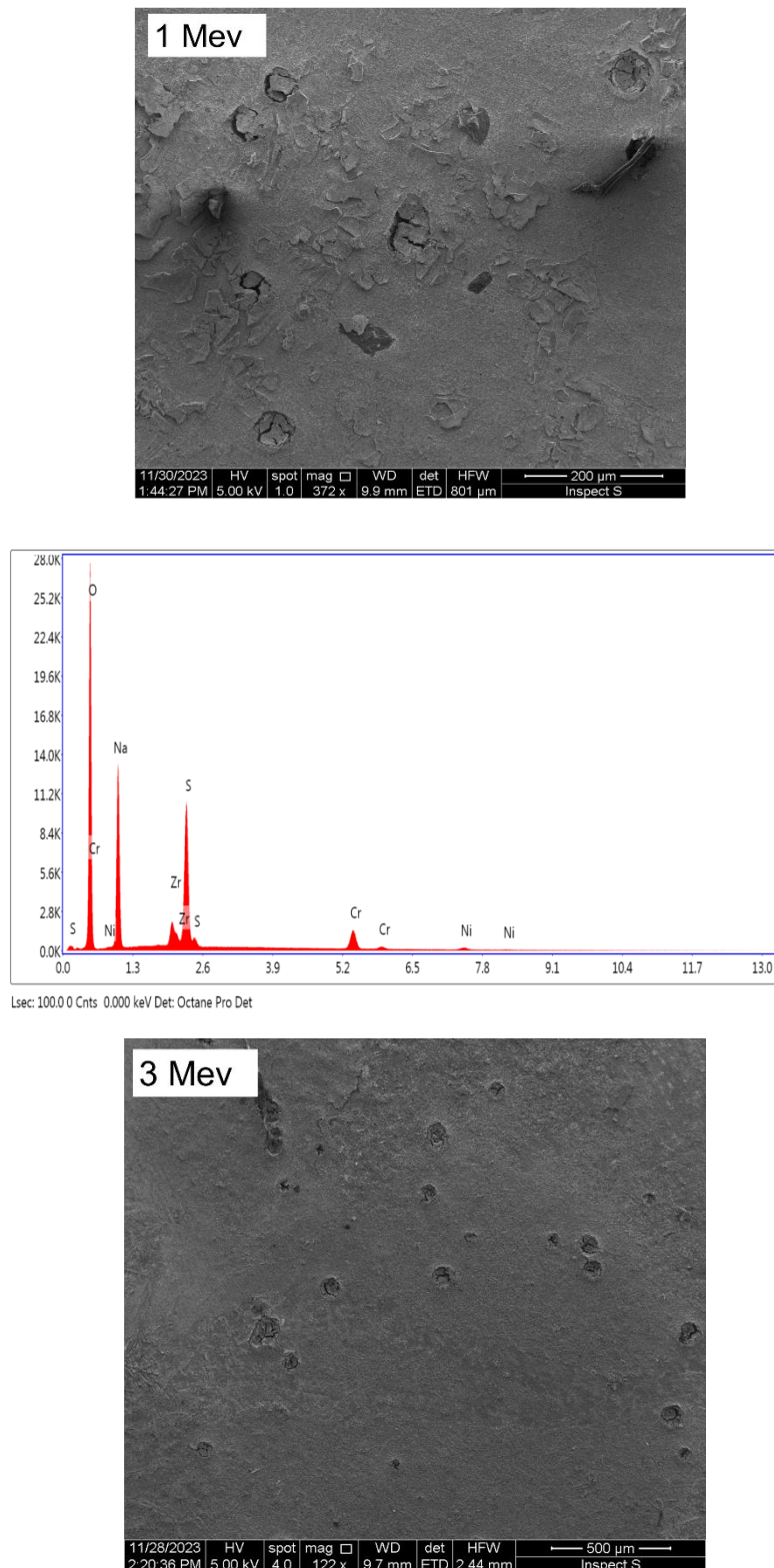


Figura 3.15: Micrografía por SEM de superficies de Zry – 4 con depósitos de cromo irradiadas a 1 y 3 MeV. Análisis por EDS de la muestra irradiada a 1 MeV.

Las micrografías de las superficies recubiertas con cromo, presentan algunas zonas donde es evidente el daño producido por la radiación. La distribución del daño a ambos valores de energía del haz incidente, resulta homogénea en ambas figuras e incluso, se pueden observar aglomeraciones con aparentes aumentos de volumen en algunos casos.

Del análisis por EDS, se puede comprobar que la película de cromo está presente e incluso que el nivel de recubrimiento resulta muy satisfactorio dado que la concentración de circonio es muy baja respecto a la del cromo.

CAPÍTULO 4: Conclusiones

Con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión de aleaciones de circonio, en las vainas combustible de los reactores de agua pesada, hemos estudiado el comportamiento electroquímico tanto de la aleación Zry – 4 como del depósito de níquel sobre esa superficie, encontrando que:

- La superficie limpia y pulida presenta un comportamiento a la corrosión dependiente de la concentración del medio ácido en el que se encuentre.
- El estudio de la morfología, muestra una estructura ordenada con una distribución homogénea de zonas con defectos tal vez asociados al tratamiento de pulido, estas áreas de defectos representan puntos activos para la electroquímica proveyendo de bordes preferenciales para la formación de los electrodepuestos.
- El recubrimiento con níquel muestra un desplazamiento de la corriente de oxidación a potenciales positivos diferente al de la superficie limpia, lo que nos permite verificar un incremento en la resistencia a la corrosión.
- La comparación de las corrientes de corrosión para el sistema Zry-4 y NiZry – 4, evidencia que, la presencia de un recubrimiento, actúa como un ánodo de sacrificio frente a la corrosión, donde el ataque se producirá preferentemente hacia el níquel “protegiendo” al Zry – 4.
- Durante la etapa de calentamiento, se logró la difusión del níquel en la superficie y el interior del sustrato, esto se verificó en las imágenes de SEM, donde se pudo observar que, existen dos zonas de morfología diferente, la más superficial asociada al depósito de níquel y la interna a la formación de los complejos Ni_xZr_y . Esto se verificó midiendo EDS en la interfaz de las muestras incluidas.

- Logramos obtener una película de cromo sobre el sistema NiZry – 4, aunque es necesario continuar realizando experiencias a fin de optimizar el espesor.

CAPÍTULO 5: Proyecciones futuras

Este trabajo constituye un paso importante para cumplir con el objetivo final que consiste en lograr depositar cromo sobre vainas Zry – 4, de manera de formar una barrera protectora a la corrosión y aumentar el tiempo de reacción frente a la pérdida de refrigerante en el reactor, para ello nos hemos propuesto lo siguiente:

- Caracterizar las superficies de Zry – 4 con depósitos de diferente espesor de níquel verificando la influencia del mismo frente a la corrosión.
- Estudiar la relación entre este depósito y la formación de complejos intermetálicos, para optimizar los parámetros de los recubrimientos de níquel, y determinar las condiciones para obtener un valor del espesor lo suficientemente importante para las caracterizaciones de la película de este metal sobre zircaloy.
- Concluidos estos análisis, se procederá a depositar cromo por técnicas electroquímicas, sobre Zry – 4 y se llevarán a cabo los mismos estudios que el níquel, buscando obtener un espesor de al menos 20 μ m [81].
- Tenemos previsto realizar pruebas mecánicas sobre los sustratos verificando el cambio en sus propiedades y analizando la posibilidad de fallas en los mismos.
- Por último, es de nuestro interés, una vez caracterizado todo el sistema CrNiZry – 4, proyectar las prácticas hacia otro tipo de recubrimientos, sean ellos del tipo cerámicos (SiC) o de otros metales, Nb, La o Mo, reportados en la bibliografía donde se piensa podrían dar muy buenos resultados.

5.1. Medidas de la resistencia a la irradiación

Dentro de las proyecciones de este trabajo, se realizarán pruebas de irradiación con haces de diferente energía incidente y variación en la masa de las partículas de este haz, para probar el daño que experimenta el depósito y la influencia sobre la resistencia a la corrosión. Esto se realizará con la colaboración de la División de Colisiones Atómicas en el acelerador de partículas Tándem.

Una vez encontradas las condiciones experimentales ideales para obtener recubrimientos homogéneos, sin defectos, y realizadas las pruebas de caracterización que nos permitan disminuir los efectos corrosivos en las superficies, se buscará extender los ensayos a una escala comparativa a la situación presente en un reactor.

CAPÍTULO 6: Bibliografía

- [1] H.G. Kim, J.H. Yang, W.J. Kim, Y.H. Koo. *Development status of accident tolerant fuel for LWRs in Korea*. Nuclear Engineering and Technology, **48**(1), 1-15. (2016).
- [2] IAEA. Yukiya Amano. *El accidente de Fukushima-Daiichi*. (2015)
- [3] NEA. *State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels*. OECD Publishing. (2018).
- [4] Y.R. Xie, Q.S. Ren, Y.D. Zhang. *Main results of FUMAC from CNPRI and sensitivity and uncertainty study of performance of ATF under transient condition* (IAEA-TECDOC-1913). (2020).
- [5] C. Tang, M. Steinbrueck, M. Grosse. *Oxidation performance and failure behaviour of monolithic and coated ATF claddings under severe accident conditions* (IAEA-TECDOC-1913). (2020).
- [6] D. Gomes, A. Abe, A. Silva, R. Muniz, C. Giovedi, M. Ramos. *Assessment of high conductivity ceramic fuel concept under normal and accident conditions*. Conference: 2019 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2019. (2020).
- [7] K. Terrani. *Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges*. Journal of Nuclear Materials, **501**, 13–30. (2018).
- [8] C. Tang, M. Stueber, H. J. Seifert, M. Steinbrueck. *Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel*. Corrosion Reviews, **35**, 141-166. (2017).
- [9] S. Bragg Sitton. *Development of advanced accident-tolerant fuels for commercial LWRs*. Nuclear News, **53**, 83–91. (2014).
- [10] J. A. Sabato. *Nuclear metallurgy in Argentina*. Journal of Nuclear Materials, **100**(1–3), 137-138. (1981).
- [11] D. Quillici. *La fabricación de los elementos combustibles para los reactores nucleares de potencia en Argentina: Un caso de inversiones productivas*

realizadas por un organismo de ciencia y técnica. Revista CNEA, 37-38, 23-39. (2010).

[12] Elementos de la tabla periódica y sus propiedades, (s,f). <http://elementos.org.es>.

[13] A. Michaelis. Valve Metal, Si and Ceramic Oxides as Dielectric Films, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 10,1. (2005).

[14] M. Innocenti, R. Civinini, *The 5-year Results of an Oxidized Zirconium Femoral Component for TKA*, *Clinical Orthopaedic Related Research*.**468**, 1258. (2010).

[15] S.B. Fariña, G.S. Duffo, J.R. Galvele. *Stress corrosion cracking of zirconium and Zircaloy-4 in halide aqueous solutions*. *Corrosion Science*, **45**, 2497- 2512. (2003).

[16] D. C. Bradley and P. Thorton, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Ed. J. C. Bailar et al. Pergamon Press, Oxford, **3**, 419. (1973).

[17] W.B. Blumenthal, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd. ed. Interscience Publishers, New York, **22**, 614. (1970).

[18] E. Kashkarov, B. Afnou, D. Sidelev, M. Krinitcyn, V. Gouws and A. Lider, *Recent Advances in Protective Coatings for Accident Tolerant Zr-Based Fuel Claddings*, *Coatings*, **11**, 557. (2021).

[19] B. Cox. *Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys*. *J. Nucl. Mater.*, **336**, 331–368. (2005).

[20] T. Alam; M. K. Khan; M. Pathak; K. Ravi; R. Singh; S. A. Gupta, *A review on the clad failure studies*. *Nucl. Eng. Des.*, **241**, 3658–3677. (2011).

[21] K. B. Moorthy, *Current trends in the Use of Zirconium Alloys*. National Metallurgical Laboratory: Jamshedpur, India, 1969.

[22] S. Shimada; B. Cheng; D. Lutz; O. Kubota; N. Ichikawa; H. Ibe. *In-core tests of effects of BWR water chemistry impurities on zircaloy corrosion*. In *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium*; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2005.

- [23] R. Krishnan; M. Asundi. *Zirconium alloys in nuclear technology*. Proc. Indian Acad. Sci. Sect. C Eng. Sci., **4**, 41–56. (1981).
- [24] The Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident; OECD: Paris, France, 2013.
- [25] A. Nikulina. *Zirconium alloys in nuclear power engineering*. Met. Sci. Heat Treat., **46**, 458–462. (2004).
- [26] Shebaldov, P.; Perehud, M.M.; Nikulina, A.; Bibilashvili, Y.K.; Lositski, A.; Kuz'menko, N.; Belov, V.; Novoselov, A. E110 alloy cladding tube properties and their interrelation with alloy structure-phase condition and impurity content. In Proceedings of the Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, West Conshohocken, PA, USA, 15–18 June 1998.
- [27] Hózer, Z.; Gy'ori, C.; Matus, L.; Horváth, M. Ductile-to-brittle transition of oxidised Zircaloy-4 and E110 claddings. J. Nucl. Mater. 2008, 373, 415–423.
- [28] V. Novikov; B. Nesterov; V. Troyanov; A. Izhutov; A. Burukin; E. Shahmut. *Out of reactor investigation corrosive characteristics cladding of new Zirconium alloys as applied to conditions reactor-plant WWER-1200 (AES-2006) and program irradiation tests of this alloys*. In Proceedings of the International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support, Albena, Bulgaria, 17–24 September 2011.
- [29] V. Novikov; V. Markelov; A. Gusev; A. Malgin; A. Kabanov; Y. Pimenov. *Some results on the properties in-vestigations of zirconium alloys for WWER-1000 fuel cladding*. In Proceedings of the International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support, Albena, Bulgaria, 17–24 September 2011.
- [30] J. P. Foster; H. K. Yueh; Comstock, R.J. ZIRLO TM cladding improvement. J. Astm Int., **5**, 1–13. (2008).

- [31] M. Le Saux; V. Vandenberghe; P. Crébier; J. Brachet; D. Gilbon; J. –P. Mardon; P. Jacques; A. Cabrera. *Influence of steam pressure on the high temperature oxidation and post-cooling mechanical properties of Zircaloy-4 and M5 cladding (LOCA conditions)*. In Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2015.
- [32] J. C. Brachet; L. Portier; T. Forgeron; J. Hivroz; D. Hamon; T. Guilbert; T. Bredel; P. Yvon; J. –P. Mardon; P. Jacques, P. Influence of hydrogen content on the α/β phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 (ZrSnFeV), and M5™(ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient. In Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2002.
- [33] A. Wakamatsu; K. Nunokawa; M. Nakano; M. Hamasaki; Y. Uno; T. Kawagoe. *Development of advanced fuel and core for high reliability and high performance*. Mitsubishi. Juko Giho., **43**, 20–24. (2006).
- [34] A. Moya Riffo; M. A. Vicente Alvarez; J. R. Santisteban; P. Vizcaíno; S. Limandri; M. R. Daymond; D. Kerr; J. Okasinski; J. Almer and S. C. Vogel. *Crystallographic texture and microstructural changes in fusion welds of recrystallized Zry – 4 rolled plates*. J. of Nuclear Materials, **488**, 83-99. (2017).
- [35] G. A. Cragolino, “*Corrosión de circonio y sus Aleaciones en Agua a Alta Temperatura*”, Publicación interna CNEA, Te 2/37. 6. (1970).
- [36] B. Cox, “*Oxidation of Zirconium and its Alloys*”. Advances in Corrosion Science and Technology. **5**, (Fontana and Staehle Eds., Plenum Press. New York London). 301. (1976a).
- [37] B. Cox, “*Oxidation of Zirconium and its Alloys*”. Advances in Corrosion Science and Technology. **5**, (Fontana and Staehle Eds., Plenum Press. New York London). 301. (1976b).
- [38] J. K. Dawson, UKAEA Report AERE 4820. (1964).
- [39] J. Kass and W.W. Kirk, Trans. ASM, **55**, 77. (1962)
- [40] E.A. Gulbransen and K.F. Andrew. J. Electrochem. Soc.. **121**, 348. (1954 a).

- [41] N. Cabrera and N.F. Mott. Repts. Prog. PhYS. **13**, 163. (1948-49).
- [42] I. Z. Awan and A. Q. Khan J., “*Corrosion – Occurrence and Prevention*”, Chem. Soc. Pak., Vol. **40**, No. 04 (2018).
- [43] Phillipe, Marcus, “*Introduction to the Fundamentals of Corrosion in ASM Handbook*”, Vol. **13A**, ASM International, Materials Park, OH 44073-0002 (2003).
- [44] M.Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, NewYork, 223. (1966).
- [45] L. B. Golden, *The Metallurgy of Zirconium*. Ed. B. Lutzman y F. Kerze. Mc Graw Hill, New York, 640. (1955).
- [46] W,Kuhn, Corrosión, **16**, 136t (1960); **18**, 103t (1962); **19**,169t (1963).
- [47] G.A,Cragolino, CNEA, Dpto. de Metalurgia, TE 2/37 (1970).
- [48] B. Cox, *Conference on High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions*, Surrey 1973, NACE, Houston.
- [49] R. Connick and W.H. Mc Vey, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3182 (1949).
- [50] E.M,Larsen and A. M.Gammill, J.Amer. Chem. Soc. **72**, 3615 (1950).
- [51] R.Connick and W.H.Reas, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1171 (1951).
- [52] E.Larsen, J. Chem. Education, **28**, 529 (1951).
- [53] A.K; Mukherji, Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium, Pergamon Press, New York, 1. (1970).
- [54] W. B. Blumenthal, J. of Less Commom Metals, **30**; 39 (1973).
- [55] N. RAMASUBRAMANIAN, AECL – 3082. (1968).
- [56] P.J. SHIRVINGTON. J. Nuclear Mat., **37**, 177. (1970).
- [57] A. SAWATZKY, CRMet - 924, AECL - 1046. (1960 b).
- [58] M. Le Saux; J. –C. Brachet; V. Vandenberghe; A. Ambard; R. Chosson. *Breakaway oxidation of zirconium alloys exposed to steam around 1000 °C*. Corros. Sci., **176**, 108936. (2020).

- [59] M. Steinbrueck; F. O. da Silva; M. Grosse. *Oxidation of Zircaloy-4 in steam nitrogen mixtures at 600–1200 °C*. J. Nucl. Mater., **490**, 226–237. (2017).
- [60] W. Zhong; P. A. Mouche; X. Han; B. J. Heuser; K. K. Mandapaka; G. S. Was. *Performance of iron–chromium–aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions*. J. Nucl. Mater., **470**, 327–338. (2016).
- [61] H.-G. Kim; I.-H. Kim; Y.-I. Jung; D.-J. Park; J.-H. Park; J.-H. Yang; Y.-H. Koo. *Progress of surface modified Zr cladding development for ATF at KAERI. In Proceedings of the 2017 Water Reactor Fuel Performance Meeting*. Ramada Plaza Jeju, Jeju Island, Korea, 10–14 September 2017; pp. 10–14.
- [62] T. Wei; R. Zhang; H. Yang; H. Liu; S. Qiu; Y. Wang; P. Du; K. He; X. Hu; C. Dong. *Microstructure, corrosion resistance and oxidation behavior of Cr-coatings on Zircaloy-4 prepared by vacuum arc plasma deposition*. Corros. Sci., **158**, 108077. (2019).
- [63] J. –C. Brachet; I. Idarraga-Trujillo; M. Le Flem; M. Le Saux; V. Vandenberghe; S. Urvoy; E. Rouesne; T. Guilbert; C. Toffolon Masclet; M. Tupin. *Early studies on Cr-Coated Zircaloy-4 as enhanced accident tolerant nuclear fuel claddings for light water reactors*. J. Nucl. Mater., **517**, 268–285. (2020).
- [64] K. Sridharan; S. Harrington; A. Johnson; J. Licht; M. Anderson; T. Allen. *Oxidation of plasma surface modified zirconium alloy in pressurized high temperature water*. Mater. Des., **28**, 1177–1185. (2007).
- [65] W. Zhang; R. Tang; Z. Yang; C. Liu; H. Chang; J. Yang; J. Liao; Y. Yang; N. Liu. *Preparation, structure, and properties of an AlCrMoNbZr high-entropy alloy coating for accident-tolerant fuel cladding*. Surf. Coat. Technol., **347**, 13-19. (2019).
- [66] F. Khatkhatay; L. Jiao; J. Jian; W. Zhang; Z. Jiao; J. Gan; H. Zhang; X. Zhang; H. Wang. *Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water*. J. Nucl. Mater., **451**, 346–351. (2014).
- [67] H. Yeom; B. Maier; R. Mariani; D. Bai; S. Fronek; P. Xu; K. Sridharan. *Magnetron sputter deposition of zirconium-silicide coating for mitigating high*

temperature oxidation of zirconium-alloy. Surf. Coat. Technol., **316**, 30–38. (2017).

[68] K.A.Terrani; B. A. Pint; C. M. Parish; C. M. Silva; L. L. Snead; Y. Katoh. *Silicon carbide oxidation in steam up to 2 MPa*. J. Am. Ceram. Soc., **97**, 2331–2352. (2014).

[69] M.W. Barsoum. *The MN+ 1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates*. Prog. Solid State Chem., **28**, 201–281. (2000).

[70] M.W. Barsoum; T. El-Raghy. *The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials: Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight*. Am. Sci., **89**, 334–343. (2001).

[71] B. Garcia-Diaz; L. Olson; C. Verst; R. Sindelar; E. Hoffman; B. Hauch; B. Maier; K. Sridharan. *MAX phase coatings for accident tolerant nuclear fuel*. Trans. Am. Nucl. Soc., **110**, 994–996. (2014).

[72] D. J. Tallman; B. Anasori; M. W. Barsoum. A critical review of the oxidation of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Cr₂AlC in air. Mater. Res. Lett., **1**, 115–125. (2013).

[73] J. Ko; J. Woo Kim; H. Woo Min; Y. Kim; Y. Soo Yoon. *Review of manufacturing technologies for coated accident tolerant fuel cladding*. J. of Nucl. Mat. **561**, 153562. (2022).

[74] S. Preusser, U. Stimming, K. Wippermann, *An optical and electrochemical investigation of ZrO₂ thin films (from NM to MM thickness)*, Electrochim. Acta. **39** (1994) 1273.

[75] J. L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana, R. Winand, *Self-colour anodizing of titanium*, Surf. Technol. **16** (1982) 153-162.

[76] Y.T. Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson, *The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes.*, Med. Eng. Phys. **23** (2001) 329-46.

- [77] E. M. Patrito, V.A. Macagno. *Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of anodic zirconium oxide films*, Journal of Electroanalytical Chemistry. **375** (1994) 203.
- [78] A. Gomez Sanchez, M. Katunar, W. Schreiner, G. Duffó, S. Ceré, D. J. Schiffrin, *Structure and Dielectric Properties of Electrochemically Grown ZrO₂ Films*, Acta Chim. Slov. **61** (2014) 316.
- [79] S. Kim, H. Yoo, *Surface and Coating Technology*. **108** (1998), 564.
- [80] G. Bird, *Phil Trans*. **127** (1837), 37.
- [81] M. Huang, Y. Li, G. Ran, Z. Yang, P. Wang, *Cr-coated Zr-4 alloy prepared by electroplating and its in situ He⁺ irradiation behavior*, J. Nucl. Mat., **538** (2020) 152240.
- [82] W. G. Lucsher, E. R. Gilbert, S. G. Pitman, E. F. Love Jr., *Surface modification of Zircaloy – 4 substrates with nickel zirconium intermetallics*, J. Nucl. Mat., **433** (2013) 514 – 522.