



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson

Estudio de nuevas aleaciones de Zirconio-Niobio para la construcción y reemplazo de componentes internos de reactor

Tesis presentada para aspirar al título de Doctor en Tecnología Nuclear

Martín Hernán Marchena

Directora: Dra. Ana María Fortis

Lugar y fecha: Buenos Aires, diciembre de 2022



Resumen

Los reactores PHWR (tipo Atucha), contienen un elevado número de componentes internos fabricados en Zircaloy-4. Estos internos constituyen componentes únicos que no tienen un equivalente en los reactores tipo PWR o BWR. Debido a distintos procesos de degradación detectados durante la historia operativa, se ha postulado el potencial reemplazo del Zircaloy'4 por otras aleaciones de zirconio. En esta tesis se presenta el análisis realizado sobre varias de estas aleaciones, desde el punto de vista del daño por radiación y la fragilización por hidrógeno.

Durante la primera etapa de esta tesis se analizaron los datos de bibliografía sobre las posibles aleaciones candidatas y se realizaron cálculos de las condiciones de irradiación tomando como caso testigo un canal combustible central. En una etapa posterior se simuló el daño por radiación por medio de experimentos de irradiación con iones a altas fluencias; y se estudió el efecto del agregado de hidrógeno como factor fragilizante. Los efectos combinados de daño por radiación e hidruración se evaluaron por medio de técnicas micromecánicas y difracción de rayos X.

También como parte de esta tesis se analizó el posible reemplazo de técnicas mecánicas tradicionales por otras que permitan minimizar la exposición radiológica, como los ensayos de punzonado (SPT) y los ensayos mecánicos con nanoindentación.

Abstract

PHWR reactors (Atucha type) contain a significant number of internal components made of Zircaloy-4. These internal components constitute unique components with no equivalent in PWR or BWR type reactors. Due to different degradation processes detected during the operational history, the potential replacement of Zircaloy'4 by other zirconium alloys has been proposed. This thesis presents the analysis carried out on several of these alloys, focusing on radiation damage and hydrogen embrittlement.

During the first part of this thesis, the literature data on the possible candidate alloys were analyzed, and calculations of the irradiation conditions were performed. A central fuel channel was taken as basis for calculation. At a later stage, radiation damage was simulated by means of ion irradiation experiments at high fluences. The effect of hydrogen embrittlement as additional degradation mechanism was studied. The combined effects of radiation damage and hydrogen embrittlement were evaluated by means of micromechanical techniques and X-ray diffraction.

The potential application of micro mechanical techniques, such as small punch test (SPT) and mechanical tests with nanoindentation, was analyzed as alternatives to minimize radiological exposure.

Agradecimientos

Quisiera mencionar y agradecer a toda la gente que ha colaborado a lo largo de estos años para que esta tesis sea posible.

- A mi directora, Ana Fortis, por haber dirigido esta tesis y por su enorme apoyo durante estos años.
- Al Instituto Beninson por su soporte y comprensión durante todo el desarrollo de esta tesis.
- Al grupo de Hidrógeno en Metales, en especial a Gladys Domizzi, por su participación en la hidruración de las probetas.
- Al personal de los reactores RA1 y RA3 por su colaboración con las irradiaciones.
- A Mariela Del Grosso, Andrés Kreiner, Leonardo Gagetti, Alma Bertolo y Pedro Gaviola por su ayuda en las irradiaciones en el acelerador TANDAR.
- A Cecilia Fuertes y a Juan Ignacio Ramallo por su apoyo y asesoramiento para realizar los ensayos de indentación.
- A Daniel Anello, Anibal Di Luch y Carolina Vazquez del grupo de Daño por Radiación por su aporte en los ensayos de tracción y SPT.
- A Christian Salles, Carlos Luraschi y Federico Rodríguez por su ayuda con la fabricación del herramental de ensayos y la puesta a punto del proceso de pulido.
- A Diego Delfino por su ayuda con los análisis químicos por fluorescencia de rayos X.
- A todo el personal de Metalografía, y en especial a Ramon Castillo y a Ricardo Montero por su colaboración.
- A Carlos Grant por su ayuda con las bases de datos de secciones eficaces y su asesoramiento con los cálculos neutrónicos.
- A Gabriel Ruggirello por transmitirme su enorme experiencia sobre los internos de reactor.
- A Patricia Bozzano y todo el equipo de Microscopía de Constituyentes, y también a Lía Pietrasanta, Silvio Ludueña y el personal del CMA UBA, por las fotos de microscopía.
- A Jose Frediani, Mario Sabransky, Jose Santich, Patricia Pedernera, y muchos otros colegas de NASA por el enorme apoyo y la paciencia.
- A Juan Ranalli, Elvio Antonaccio, Jorge Zorrilla, Pablo Brenna, Daniela Yllañez y todo el grupo de la GCPCN por el apoyo durante estos años.
- Al sistema de Educación Pública que me trajo hasta acá.
- A los amigos, en especial a mi promoción del IT, que ha sido mi segunda familia.
- A mis hermanos Alejandro y Marisa.
- A Horacio y Carmen, por todo.
- A Ana y Lucia, por iluminarme todos los días, y por el tiempo que les debí haber dedicado y no lo hice.
- A Cecilia, por 20 años de amor, porque sin ella nada hubiera sido posible, y tampoco nada hubiera tenido sentido.

Tabla de contenido:

1	Introducción.....	1
1.1	Motivación y antecedentes:	1
1.2	Objetivos y desarrollo.....	1
1.3	Canales de refrigeración y componentes internos de reactor.....	3
1.4	Aleaciones de zirconio	5
2	Mecanismos de degradación en las aleaciones de zirconio	11
2.1	Corrosión	13
2.2	Daño por hidrógeno e hidruración	17
2.3	Daño por radiación	21
2.3.1	Sección eficaz de desplazamiento.....	22
2.3.2	Camino libre medio para la interacción neutrón-núcleo	25
2.3.3	La fenomenología de la cascada de colisiones.....	26
2.3.4	El número de desplazamientos atómicos	28
2.3.5	Distribución espacial del daño neutrónico.....	31
2.3.6	Daño por iones	33
2.3.7	Recuperación del daño por radiación	36
2.3.8	Daño por radiación: Endurecimiento y fragilización.....	36
2.3.9	Efectos sinérgicos	39
3	Materiales y métodos experimentales	41
3.1	Modelado numérico del daño neutrónico en las columnas térmicas.....	41
3.2	Aleaciones utilizadas.....	45
3.2.1	Análisis químico	47
3.2.2	Caracterización Metalográfica: microscopía óptica	47
3.2.3	Caracterización Metalográfica: microscopía electrónica	49
3.3	Hidruración por carga gaseosa	52
3.4	Resultados mecánicos previos con material irradiado con neutrones.....	55
3.5	Irradiación con iones	57
3.6	Ensayo de nanoindentación instrumentado	59
3.6.1	Preparación superficial de la muestra.....	61
3.6.2	Análisis de las curvas de nanoindentación.....	62

3.7	Small Punch Test.....	64
3.8	Difracción de rayos X	69
4	Resultados.....	73
4.1	Cálculos neutrónicos.....	73
4.2	Ensayos mecánicos	77
4.2.1	Ensayos en probetas de tracción.	77
4.2.2	Ensayos en probetas de Small Punch Test	79
4.3	Ensayos de nanoindentación en material irradiado.....	89
4.3.1	Influencia de la preparación superficial de la muestra	90
4.3.2	Perfil dureza-profundidad.	99
4.3.3	Comparación con datos de bibliografía.	103
4.3.4	Relación Módulo-Dureza.....	105
4.3.5	Control por carga, por desplazamiento y dureza normalizada.....	106
4.3.6	Dureza y Módulo a 100, 200 y 300 nm.	110
4.3.7	Evolución de otros parámetros mecánicos: W_t , W_e y W_p	113
4.3.8	Contribución de la irradiación, la hidruración, y efectos combinados: ..	116
4.3.9	Ensayos de Nano rayado	117
4.3.10	Recuperación del daño por radiación	121
4.4	Caracterización por difracción de rayos X	122
4.4.1	Caracterización de muestras sin irradiar, con geometría enfocada	122
4.4.2	Caracterización con geometría de haz plano paralelo.....	123
5	Conclusiones	127
6	Referencias.....	131
7	Apéndices.....	137
7.1	Apéndice 1: Detalles técnicos de los Canales de refrigeración	137
7.2	Apéndice 2: Ensayos de indentación.....	139
7.3	Apéndice 3: Resultados de Dureza y Módulo en la 1ra y 2da irradiación....	147
7.4	Apéndice 4: Líneas de difracción del zirconio.	150

Figuras incluidas en el texto:

Figura 1: Estructura cristalina del Zr- α	6
Figura 2: Precipitados de segunda fase (SPP) en Zircaloy	9
Figura 3: Zircaloy expuesto a altas temperaturas; se observa la capa de zirconia	15
Figura 4: Capa de óxido parcialmente desprendida de un tubo de Zircaloy.....	16
Figura 5: Espesor de óxido en dos aleaciones; se observa la mejor respuesta de las aleaciones Zr 1%p Nb (en este caso M5)	16
Figura 6: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de H en Zr α	18
Figura 7: Hidruro en Zry-4	19
Figura 8: Hidruros en Zry, (a) sin tensiones y (b) con tensiones aplicadas	19
Figura 9: Ampolla de hidruro en un tubo de presión y fisura inducida en una vaina por acción de ampollas de hidruros.....	20
Figura 10: (a) Formación de un hidruro en la punta de una fisura en Zr-Nb debido al aumento de tensiones. (b) Encadenamiento de hidruros. (c) Hidruros asociados a una fractura.....	20
Figura 11: [a] Un núcleo es desplazado por un choque elástico con un neutrón. [b] Un núcleo que capturó un neutrón decae emitiendo un fotón γ y sufriendo un retroceso (recoil) suficiente para salir desplazado de su sitio en la red.	22
Figura 12: Secciones eficaces para Zr-90	23
Figura 13: Vacancia e intersticial en una red cristalina. Cuando están próximos se los llama par de Frenkel.....	26
Figura 14: Inicio de la cascada de colisiones	26
Figura 15: Modelo de Seeger. Notar que la figura no conserva escalas. Esto se aprecia en la magnitud de las distancias entre colisiones neutrónicas comparada con las distancias interatómicas.....	27
Figura 16: Esquema de los procesos en una cascada.....	30
Figura 17: Cascada obtenida por simulación por DM, en donde se observa el resultado con el tiempo del número y la estructura de los defectos	31
Figura 18 Esquema de la distribución del daño en un material irradiado	32
Figura 19: Lazos de dislocaciones en circonio, aluminio y hierro	32
Figura 20: Pico de Bragg de una partícula cargada	34
Figura 21: Esquema del daño producido por diferentes partículas que inciden en un material. Los valores corresponden a partículas de 1MeV que inciden en níquel.	35
Figura 22: Curvas de recuperación con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, de la tensión de fluencia para Zr recocido con y sin contenido de H	36
Figura 23: Mecanismo de endurecimiento producido por la presencia de obstáculos al movimiento de las dislocaciones.	37
Figura 24: Ensayo de tracción en Zr y Zry-4 irradiados con neutrones a distintas dosis	38
Figura 25: Efecto combinado del daño por radiación y el contenido de hidrógeno en las curvas de tracción en Zr recocido. 100 h de irradiación equivalen aproximadamente a 0.001 dpa.	39
Figura 26: Flejes laminados de algunas de las aleaciones.....	46
Figura 27: Ejemplo de corte de probetas de tracción y discos de SPT (Small Punch Test) por CNC.	46
Figura 28: Microscopías ópticas. La barra corresponde a 50 micrones	48
Figura 29: Muestra de Zr-1%p Nb	48
Figura 30: Muestra de Zr-2,5%p Nb	49
Figura 31: Muestra de Zr-3%p Nb	49

Figura 32: Microestructura de Zr-1%p Nb observada en SEM	50
Figura 33: Microestructura de Zr-2,5%p Nb observado en SEM.....	50
Figura 34: Microestructura de Zr-3%p Nb observada en SEM	51
Figura 35: Esquema del sistema de hidruración por carga gaseosa	53
Figura 36: Equipo de hidruración por carga gaseosa	54
Figura 37: Detalle de las probetas en el dispositivo de hidruración por carga gaseosa	54
Figura 38 : Probeta miniatura y sistema de tracción diseñado para minimizar la dosis.....	56
Figura 39: Curvas de tracción para Zr-2,5%p Nb irradiado 720 horas en el reactor RA3, (σ [MPa] vs ϵ [%]).....	56
Figura 40: Detalle de las probetas utilizadas para irradiación, porta muestras y vista general del implantador de iones de acelerador TANDAR.	58
Figura 41: Esquema de un equipo de nanoindentación instrumentado.....	60
Figura 42: Ensayo de nano rayado	61
Figura 43 Esquema de curvas de carga-descarga hasta diferentes cargas máximas sobre una misma muestra en diferentes posiciones.	63
Figura 44: Esquema del sistema de punzonado. Base desarrollada para adaptar el ensayo a una máquina de tracción y esquema del proceso de deformación	66
Figura 45 : Configuración del ensayo SPT adaptado a una máquina INSTRON de tracción.....	67
Figura 46:Curva típica de ensayo SPT mostrando las diferentes zonas de comportamiento.....	68
Figura 47: a) deformación plástica en una probeta de zirconio-niobio, b) fractura dúctil en una probeta de zirconio-niobio, c) fractura frágil en acero 1080, d) detalle de las probetas utilizadas.	69
Figura 48: Muestra montada en el difractómetro sobre un vidrio portaobjeto, junto con el reloj comparador utilizado para la alineación de la altura.....	70
Figura 49: Longitud de atenuación de los rayos X en función del ángulo de incidencia para Zr puro, utilizando la longitud de onda de un tubo de Cu.	71
Figura 50: Distribución de la exposición al daño neutrónico respecto de la longitud del canal combustible calculado para zirconio puro (dpa para 10 años a plena potencia)	75
Figura 51: Distribución de la exposición al daño neutrónico respecto de la longitud del canal combustible calculado para M5 y Zircaloy-4. (dpa para 10 años a plena potencia).....	76
Figura 52: parámetros mecánicos obtenidos en ensayo de tracción para materiales hidrurados y TT	78
Figura 53: Variación de parámetros mecánicos obtenidos por ensayo SPT con la reducción de diámetro de la probeta.	81
Figura 54: Variación de parámetros obtenidos por SPT en probetas hidruradas.....	84
Figura 55: Correlación entre tensión de fluencia y P_y/t^2	86
Figura 56: Correlación entre Resistencia a la tracción y P_{max}/t^2	87
Figura 57: Incremento porcentual parámetros SPT vs parámetros de tracción	88
Figura 58: Comparación histogramas de dureza con y sin irradiación en Zr 2.5%p Nb.	92
Figura 59: Comparación histogramas de dureza con y sin irradiación en Zr 1%p Nb hidrurado.	92
Figura 60: Efecto de la irradiación en la relación módulo-dureza en Zr puro, Zr 1%pNb (Zr1) y Zr 2,5%pNb (Zr2).....	94
Figura 61:Efecto de la irradiación e hidruración en la relación módulo-dureza.....	95
Figura 62: Comparación de dispersión de datos entre pulido químico+ mecánico vs. pulido mecánico optimizado.....	97
Figura 63: Histogramas comparados de Módulo de Nanoindentación para pulido químico+ mecánico vs. pulido mecánico optimizado (Zr 1%p Nb).....	98

Figura 64: Histogramas comparados de Dureza para pulido químico+ mecánico vs. pulido mecánico optimizado (Zr 1%p Nb).....	98
Figura 65: Curva de penetración de iones carbono. Valores de dpa en función de distancia a la superficie. Los valores máximos se alcanzan a 170 nm de la superficie.....	99
Figura 66: Perfil de dureza vs. Profundidad para Zr 2,5%p Nb en muestra irradiada y no irradiada. .	100
Figura 67: Comparación de perfiles de daño por radiación y los perfiles de dureza vs profundidad para las aleaciones estudiadas.....	101
Figura 68: Correlación entre incremento de dureza y dpa a la máxima profundidad del indentador. Se muestra el ejemplo del Zr puro.....	102
Figura 69: Relación de dispersión entre módulo y dureza en las muestras con pulido mecánico optimizado.....	106
Figura 70: Equivalencia entre las mediciones realizadas con control por carga y control por desplazamiento en Zr 1%p Nb.....	108
Figura 71: Dureza normalizada para Zr 1%p Nb.....	109
Figura 72: Variación de dureza con la irradiación en las tres aleaciones Zr-Nb en estudio a distintas profundidades	111
Figura 73: Variación del módulo de nanoindentación con la irradiación y la hidruración	113
Figura 74: Trabajo de deformación para Zr 1%p Nb.	114
Figura 75: Componentes de trabajo plástico y elástico durante la indentación para las aleaciones analizadas.	115
Figura 76: Contribuciones al endurecimiento de los procesos de irradiación e hidruración.	116
Figura 77: Ciclos de carga en un ensayo de nano-rayado: a) penetración vs tiempo para los 3 ciclos de carga. b) carga vs. desplazamiento en el eje de la raya. c) penetración de la punta en los 3 ciclos de carga vs. desplazamiento en el eje de la raya. d) penetración efectiva (curva verde) y deformación residual (curva roja).....	118
Figura 78: Impronta de nano rayado en muestra de Zircaloy-4.....	119
Figura 79: Rugosidad promedio obtenida por nano rayado.	120
Figura 80: Parámetros obtenidos durante el ensayo de nano rayado.	121
Figura 81: Difractograma de los materiales vírgenes: A) zirconio puro, B) Zircaloy-4, C) Zr 1%p Nb y D) Zr 3%p Nb.	122
Figura 82: Difractogramas de zirconio puro y Zircaloy 4 irradiado y sin irradiar.....	123
Figura 83: Difractogramas de aleaciones de zirconio-niobio irradiado y sin irradiar.....	123
Figura 84: Difractogramas de aleaciones de Zr-2,5 %p Nb. Irradiadas con 22.1 y 43,3 dpa.	124

Tablas incluidas en el texto

Tabla 1: Datos técnicos de los canales refrigerantes de las centrales nucleares tipo Atucha.	4
Tabla 2: Composiciones estándar de aleaciones de zirconio utilizadas en las centrales argentinas.	8
Tabla 3 Composición típica de aleaciones de zirconio de la familia Zr 1%p Nb comparada con las usadas en canales de refrigeración actuales.	12
Tabla 4: Camino libre medio para algunos metales y para diferentes energías neutrónicas.	25
Tabla 5: Evolución del proceso de daño por radiación neutrónica.	28
Tabla 6: Aleaciones consideradas y valores de energía media transferida.	44
Tabla 7: Composición química de las muestras utilizadas.	47
Tabla 8: Porcentaje de área ocupado por cada fase en las aleaciones de zirconio-niobio.	49
Tabla 9: Composición de las fases en cada una de las muestras de las aleaciones de zirconio-niobio.	51
Tabla 10: Concentraciones de hidrógeno calculadas en las probetas de zirconio niobio.	55
Tabla 11: Resultados de dpa para las diferentes aleaciones estudiadas.	74
Tabla 12: Resumen de resultados en probetas de tracción.	79
Tabla 13: Análisis de la variación del parámetro P_{max}/t^2 con el grado de miniaturización de la probeta.	82
Tabla 14: Análisis de la variación del parámetro P_y/t^2 con el grado de miniaturización de la probeta.	83
Tabla 15: Variación de los parámetros mecánicos con la hidruración.	85
Tabla 16: Comparación con datos reportados en bibliografía.	104
Tabla 17: Susceptibilidad al endurecimiento por radiación de las aleaciones en estudio.	110

Siglas y Acrónimos

AECL: Atomic Energy of Canada Ltd.

ANSI/ASTM: American National Standards Institute/ American Society for Testing and Materials,

Barn: unidad de sección eficaz nuclear, equivale a $1\text{E}-28\text{ m}^2$

BWR: Boiling Water Reactor

CANDU: Canadian Deuterium Uranium

CNAI y CNAII: Centrales Nucleares Atucha I y II

CNC: Control Numérico Computarizado

DHC: Delayed Hydride Cracking, Rotura diferida por hidrógeno

DPA: Displacement per Atom, Desplazamiento por átomo

EPRI: Electric Power Research Institute

FAE S. A.: Fábrica de Aleaciones Especiales, Ezeiza. Pcia de Bs.As.

JAERI: Instituto Japonés de Investigación sobre Energía Atómica

ISO: International Standards Organization, Organización Internacional de Normalización.

KWU: Kraftwerk Union, empresa alemana proveedora de reactores (hoy SIEMENS- KWU)

MD: Molecular dynamics

MIT: Massachusetts Institute of Technology

MTR: Materials Testing Reactors

NA-SA: Nucleoeléctrica Argentina S. A,

NRT: Norgett, Robinson and Torrens model

PCA: Prime Candidate Alloy

PHWR: Pressure Heavy Water Reactor

PKA: Primary knock-on atom

PWR: Pressure Water Reactor

Rp 0.002: Tensión de fluencia estándar

SCC: Stress Corrosion Cracking

SEM: Scanning Electron Microscopy

SPP: Second Phase Precipitates

SPT: Small Punch Test

SRIM V. 2013 (Stopping and Range of Ions in Matter).

TEM: Transmission Electron Microscopy

XRF: X-Ray Fluorescence

Zry: Zircaloy (marca registrada)

1 Introducción

1.1 Motivación y antecedentes:

Los reactores tipo PHWR basados en recipiente de presión (tipo Atucha), contienen un elevado número de componentes internos fabricados en Zircaloy-4. Estos internos constituyen componentes únicos que no tienen un equivalente en los reactores tipo PWR o BWR y que sufren condiciones de operación y mecanismos de degradación particulares. Ej: tubos estructurales de las columnas térmicas, tubos aislantes de las columnas térmicas, tubos guías de barras de control, lanzas de instrumentación, etc.

Existe un historial de fallas significativo de estos componentes y hay abundante evidencia de que existen mecanismos de degradación activos que deterioran sus propiedades. En el año 1988 una falla en un canal de refrigeración provocó la salida del servicio de la central y requirió una extensa reparación que afectó la disponibilidad de la central durante los años 1988, 1989 y 1990 [1]. Como parte del análisis de falla, se extrajeron dos canales combustibles los cuales fueron analizados por medio de ensayos mecánicos y metalográficos. Una de las principales conclusiones es que el material presentaba una significativa reducción de la ductilidad [2]

Desde el incidente de 1988 se realizó un reemplazo programado de las columnas térmicas por un nuevo diseño desde el punto de vista mecánico y se reemplazó la aleación original Zry-4 por una versión optimizada para operar en fluidos con bajo contenido de oxígeno: Zry-4 PCAS. Con el objetivo de monitorear el comportamiento de la aleación de reemplazo se han desarrollado varias campañas de ensayos post-irradiación sobre material extraído de las posiciones K15, T12, K21 y G12 con periodos de servicio que oscilan entre 7 y 10,6 años a plena potencia. El Tesista participó de los ensayos realizados en los canales K21 y G12 y en el planeamiento de futuros ensayos a realizarse en un canal extraído de la posición N24 con aproximadamente 13 años de servicio a plena potencia. Los resultados de los ensayos sugieren que el material optimizado presenta similares tasas de degradación que el Zry 4 por lo que durante estos años se ha planteado el posible reemplazo de la aleación y se han desarrollado varios proyectos tanto en NASA como en CNEA.

1.2 Objetivos y desarrollo

El objetivo principal de la presente tesis está dirigido al estudio de las nuevas aleaciones de zirconio-niobio como candidatas para el reemplazo de componentes internos de Atucha. Entre los objetivos propuestos para esta tesis se plantearon los siguientes:

- Estudiar las potenciales implicancias en el desempeño del reactor de una modificación de diseño que implique el reemplazo de la aleación actualmente utilizada.
- Analizar la posible aplicación de las nuevas aleaciones candidatas, enfocándose en el comportamiento desde el punto de vista de la fragilización por irradiación; se postuló analizar los canales combustibles de los reactores tipo Atucha como caso piloto, debido a su relevancia
- Estudiar y desarrollar técnicas micro-mecánicas para el estudio del comportamiento bajo irradiación de aleaciones de zirconio.

Para el cumplimiento de estos objetivos, esta tesis se desarrolló en las siguientes etapas:

1. Realizar una revisión bibliográfica sobre los antecedentes y el historial de servicio de los componentes internos de reactor, sobre las aleaciones de servicio candidatas y sus mecanismos de degradación.
2. Realizar un cálculo de las condiciones de irradiación de un canal combustible en la posición central de Atucha 2, considerando las posibles aleaciones candidatas: esta parte del trabajo tuvo dos objetivos principales: a) verificar que la neutrónica del núcleo no se viera afectada por un leve cambio en la composición de las aleaciones y b) Obtener el número de desplazamientos por átomo (dpa) que sufre la aleación. Este parámetro constituye una medida independiente de exposición al daño y permite comparar irradiaciones realizadas en diferentes condiciones.
3. Seleccionar, a partir de los materiales disponibles, las aleaciones a estudiar. Realizar la caracterización del material de partida incluyendo metalografía, composición química y propiedades mecánicas, y preparar muestras de material virgen y material pre hidrurado para la realización de experimentos de irradiación y ensayos post irradiación.

El siguiente paso fue simular la degradación en servicio mediante experimentos de irradiación, sin embargo, a partir del resultado de la etapa 2 se concluyó que en las posiciones previamente utilizadas en el RA3 era imposible alcanzar fluencias suficientemente elevadas, por lo que la única alternativa fue: a) irradiar en el área de las fuentes de Iridio lo que limitaba el tamaño de la probeta a un diámetro de 3 mm, o b) irradiar con iones en el acelerador TANDAR obteniendo una zona dañada superficial. Debido a esto se continuó con las siguientes etapas:

4. Estudiar la posibilidad de utilizar Small Punch Test (SPT) con probetas de 3 mm de diámetro como técnica de caracterización de material irradiado. Para esto fue necesario desarrollar un cabezal que permitiera realizar el ensayo en una máquina de tracción convencional, fabricar probetas de SPT y comparar con probetas estándar de tracción. También se analizó la reproducibilidad de la técnica y la dependencia de los resultados con el grado de miniaturización de la probeta.

5. Realizar irradiaciones en el acelerador TANDAR con el objetivo de generar una zona superficial expuesta a un daño equivalente al que sufren los internos de reactor.
6. Caracterizar el material obtenido en la etapa 5 con técnicas superficiales: nanoindentación, nanorayado y difracción de rayos X. Estudiar la contribución al endurecimiento del daño por hidrógeno y la irradiación para determinar los potenciales efectos sinérgicos.

Debido a la disponibilidad operativa del RA 3, no fue posible irradiar probetas de SPT, por lo que los ensayos con material irradiado se limitaron a las irradiaciones realizadas en el TANDAR. Sin embargo, se desarrolló la técnica de SPT y se generó el conocimiento y el instrumental para su potencial uso en programas de vigilancia de internos de reactor, lo que presenta grandes ventajas respecto de técnicas convencionales ya que se puede trabajar con probetas de menor masa y, en consecuencia, reducir la exposición del personal interviniente, simplificar medidas de radioprotección, etc.

1.3 Canales de refrigeración y componentes internos de reactor

Los canales de refrigeración son componentes de gran importancia dentro del diseño de los reactores refrigerados tanto por agua pesada (PHWR) como por agua liviana (PLWR). En reactores tipo Atucha (PHWR) los canales de refrigeración cumplen la función de alojar los elementos combustibles, de contener el flujo de D_2O que evacúa el calor generado por los combustibles y de permitir una distribución uniforme del refrigerante primario. El refrigerante fluye en dirección vertical y sentido ascendente.

En el diseño mecánico se han tenido en cuenta los momentos flectores debidos a la posición de los puntos de fijación y los esfuerzos de tracción y compresión causados por la fricción en dichos puntos de fijación. Cada canal tiene dos puntos de guía: en el fondo del tanque del moderador y en el plenum superior, pero conservando la libertad de movimiento axial para absorber las dilataciones debidas a las diferencias de temperatura y al crecimiento del material por efecto de la radiación. El canal está compuesto de un tubo central más un tubo aislante, los detalles constructivos se describen en el Apéndice 1, los datos de operación y diseño se muestran en la Tabla 1.

Los datos de diseño, así como cálculos de tensiones mecánicas, las tasas esperadas de corrosión e hidruración para las condiciones de servicio, el análisis de fatiga debido a cargas cíclicas y demás análisis de integridad, se encuentran detallados en las especificaciones técnicas originales de Siemens KWU [3,4,5]; por razones de confidencialidad de la información, esos datos no se reproducen en esta tesis. Sin embargo, de una manera general se pueden mencionar las siguientes funciones para el canal de refrigeración y los sistemas asociados:

- Ubicar y retener espacialmente el combustible en el núcleo del reactor.
- Permitir que el flujo de refrigerante elimine eficientemente el calor del combustible con una pérdida de presión y vibración aceptable.
- Mantener una geometría pasible de ser refrigerada en las condiciones normales de operación, en los transitorios postulados y en los escenarios de emergencia que así lo requieran.
- Permitir el paso de combustible a través del núcleo del reactor durante la recarga de combustible en funcionamiento.
- Soportar los cambios dimensionales por dilatación y las cargas debidas a las variaciones de temperatura y presión.
- Soportar los procesos de creep térmico y creep y crecimientos inducidos por irradiación manteniendo las tolerancias dimensionales de diseño.
- Proporcionar aislamiento térmico manteniendo la separación entre el tubo central y el tubo aislante.
- Minimizar la absorción de neutrones.
- Permitir la inspección en servicio y su eventual reemplazo

Características operativas	
Temperatura de operación	272°C - 317°C
Temperatura de diseño	320 °C
Presión de operación	0 - 5,3 kg/cm ²
Flujo integrado de neutrones rápidos	aprox. 10 ²² n/cm ² para una vida de 32 años a plena potencia
Dimensiones	
Longitud total	10266,5 mm
Diámetro mayor	124 mm
Diámetro intermedio	121 mm
Diámetro inferior	95 mm
Espesor / longitud de la columna térmica	1,78 mm / 6120 mm
Diámetro interior de la columna térmica	108,2 mm
Espesor del folio	0,4 mm

Tabla 1: Datos técnicos de los canales refrigerantes de las centrales nucleares tipo Atucha.

Más información sobre el diseño y funciones de los internos tipo Atucha puede encontrarse en [6].

La vida de diseño de los canales de refrigeración depende fuertemente de las condiciones operativas de los reactores y de las múltiples sollicitaciones mecánicas y

ambientales a las que son sometidos. En particular, las aleaciones de Zr con que son construidos sufren a lo largo del tiempo un deterioro constante. Reemplazar un componente tan crítico implica un esfuerzo enorme logístico y económico, por lo que se procura elegir las aleaciones que mejor cumplan con las funciones adecuadas el mayor tiempo posible.

De la experiencia ya alcanzada en Atucha I existe la convicción que debe hacerse un estudio intensivo para decidir cuál va a ser la futura aleación de reemplazo para los canales de refrigeración de Atucha II. Por lo cual se ha encarado en esta tesis el estudio de diversas aleaciones bajo condiciones similares a las de servicio en un reactor de potencia como Atucha II, es decir, sometidas a sollicitaciones mecánicas, modificaciones en composición por el ingreso de hidrógeno y bajo diferentes fluencias neutrónicas. También se han procurado establecer nuevos métodos de análisis de propiedades que sirvan no solo para la elección de la aleación adecuada, sino para el futuro seguimiento con ensayos mecánicos del estado metalúrgico del material en servicio.

Seguidamente se analizan las aleaciones de Zr conocidas, sus propiedades y su performance en distintos componentes para introducir los conceptos que se tuvieron en cuenta para el desarrollo de esta tesis.

1.4 Aleaciones de zirconio

El zirconio (o circonio) es un elemento metálico derivado del circón, un mineral de silicato de circonio ($ZrSiO_4$). La palabra circón proviene del árabe zargún: color dorado. El circonio (Zr) fue descubierto por el químico alemán M. H. Klaproth en 1789. En 1824 J.J. Berzelius logró aislar el metal del circón. Recién en 1925 Van Arkel y de Boer lograron obtener una barra de circonio metálico de alta pureza a partir de un proceso de reducción con elementos iodados. Se obtuvo así un material de buena ductilidad que fue utilizado en la industria electrónica como absorbente de gases residuales. Las aleaciones de Zr son resistentes a la corrosión en medios comunes, por eso son muy usadas en la industria química. Un método de reducción y purificación común es el denominado proceso Kroll desarrollado en 1947 por la U.S. Bureau of Mines. Se trata de un proceso de cloración reductiva en la que se hace la preparación del cloruro para pasar a una segunda fase de reducción utilizando magnesio. Existe otro método que es el de Van Arkel por el cual se obtiene zirconio de mayor pureza que con el proceso de Kroll. Se basa en la disociación de yoduro de circonio. Se obtiene así la esponja de zirconio, la que luego es fundida para obtener el lingote metálico.

El Zr comercial obtenido por el proceso Kroll suele poseer entre 1 y 3 % en peso de Hf. Al poseer propiedades químicas muy similares no suele ser importante este contenido de Hf en aplicaciones no nucleares; sin embargo, ambos elementos poseen características opuestas en cuanto a la absorción de neutrones. Entonces, para la producción de

componentes de uso nuclear, al producto obtenido del proceso Kroll debe realizarse un proceso complementario para disminuir el contenido de Hf.

El Zr es un elemento de transición que pertenece al grupo IV A de la tabla periódica. Su estructura cristalina a temperatura ambiente es hexagonal compacta (fase α) con parámetros de red $a=0,323\text{nm}$ y $c=0,515\text{nm}$, es decir con una relación $c/a=1,593$ algo alejada de la relación ideal $c/a=1,633$, lo que indica cierta compresión en la dirección c . Sin embargo, existe una evolución distinta de los coeficientes de expansión térmica en las direcciones a y c , de manera que, a altas temperaturas el arreglo tiende al ideal.

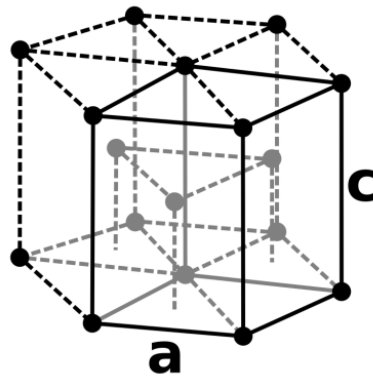


Figura 1: Estructura cristalina del Zr- α

El Zr a su vez posee una transformación alotrópica a 863°C a la fase β de estructura cúbica centrada en el cuerpo, cuyo parámetro de red es $a=0,361\text{nm}$. El circonio funde a 1855°C .

Los desarrollos de las principales aleaciones de base circonio aplicadas al área nuclear datan de fines de los años 50 y comienzos de los 60. Se usan estas aleaciones en vainas de elementos combustibles, tubos de presión, canales de refrigeración y otros componentes internos de reactores tipo PWR y BWR.

Las aleaciones de circonio se dividen principalmente en tres familias [7]:

- Las aleaciones Zr-Sn o Zircaloy (Zry-2 y Zry-4)
- Las aleaciones Zr-Sn-Nb-Fe-Cr (Zirlo, MDA, NDA, E635)
- Las aleaciones Zr-Nb (Zr-2,5%p Nb, E110, M5, Excel)

Las propiedades más destacadas de las aleaciones base circonio son:

- Excelente resistencia a la corrosión en agua a presión y vapor de agua,
- Buena combinación de propiedades mecánicas y ductilidad a temperaturas moderadas ($300\text{-}400^{\circ}\text{C}$) y

- Baja sección eficaz de captura neutrónica.

El Zry-2 y el Zry-4 fueron aleaciones desarrolladas para mejorar las propiedades del Zr. Los aleantes forman compuestos intermetálicos, cuya distribución es crítica para la resistencia a la corrosión. Las aleaciones mencionadas generalmente son forjadas en la región β y luego tratadas térmicamente a aproximadamente 1065°C y templadas en agua. Cualquier tratamiento subsiguiente se hace en la región α para preservar la distribución fina y uniforme de compuestos intermetálicos. En general poseen mayor resistencia mecánica y una menor ductilidad que el Zr puro.

El Zry-2 y el Zry-4 han sido ampliamente utilizadas en vainas de elementos combustibles y en otros componentes internos de reactor. En particular, con Zry-2 se fabricaron los primeros canales refrigerantes de las centrales tipo CANDU de primera generación, siendo luego esta aleación reemplazada por aleaciones de Zr-2.5%p Nb. En Zircaloy 4 se fabricaron las vainas de los elementos combustibles de los reactores PHWR argentinos, los tubos centrales y láminas o envolturas (folios) aislantes de las columnas térmicas o canales de refrigeración de las centrales Atucha I y Atucha II [8]. A partir de 1994 los canales de refrigeración de Atucha I fueron reemplazados por una nueva aleación denominada Zry 4 PCA-S la cual es basada en un Zry-4 pero con tolerancias algo más estrictas al contenido de aleantes secundarios e impurezas. Se proyecta el uso de Zry 4 para la envolvente del barrel y otros componentes internos del reactor CAREM [9].

Las Aleaciones Zr-Sn-Nb-Fe-Cr se desarrollaron como una alternativa posterior con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas, particularmente en las vainas de elementos combustibles.

Si bien originariamente el Fe era una impureza se descubrió que es un elemento importante para muchos criterios de rendimiento de las aleaciones que contienen Nb. Existen varias fases binarias o ternarias que pueden existir en las aleaciones Zr-Nb-Fe, dependiendo de la composición de la aleación y del historial termomecánico. Las aleaciones de Zr-Nb fueron una alternativa al Zry 2 debido al deterioro que sufrían las propiedades de esta aleación por el ingreso de hidrógeno proveniente de la radiólisis del agua del refrigerante.

Una fuerte motivación en el estudio de las aleaciones Zr-Nb fue el desarrollo a mediados de la década del 60 de las centrales nucleares tipo CANDU (Canadian Deuterium Uranium) por parte de Atomic Energy of Canada (AECL). El Zr-2.5%pNb es empleado en los tubos de presión de estos reactores [10], mientras que en los tubos de calandria actualmente es utilizado el Zry-2. Por su parte, las aleaciones de Zr-1%p Nb tipo E110 y sus derivados han sido extensamente utilizados en los reactores de fabricación rusa y existe una amplia base de datos del comportamiento bajo irradiación para elementos combustibles de reactores VVER fabricados en esta aleación [11], [12]

Aleación	Composición, % en peso					
	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O, máx
Zircaloy-2	-	1,2–1,7	0,07–0,20	0,05–0,15	0,03–0,08	0,12
Zircaloy-4	-	1,2–1,7	0,18–0,24	0,07–0,13	-	0,12
Zr-2,5 Nb	2,4–2,8	-	-	-	-	0,09–0,13

Tabla 2: Composiciones estándar de aleaciones de zirconio utilizadas en las centrales argentinas.

Rol de los aleantes en las aleaciones de zirconio:

- En la fase α -Zr el O y Sn se encuentran en solución sólida. El Fe y el Cr son insolubles en esta fase; los mismos se encuentran como precipitados de $Zr(Fe,Cr)_2$ con estructura cristalina hexagonal compacta (C14) ó cúbica centrada en las caras (C15). La estructura de estos precipitados depende de la composición y del tratamiento térmico del material. Ambas estructuras son fases de Laves.
- La presencia original de O en la aleación no es consecuencia de contaminación, como sucede con el H, sino que se adiciona de manera controlada. El O disuelto endurece por solución sólida generando un aumento cualitativo en la tensión de fluencia de la aleación.
- El Sn a su vez endurece por solución sólida y estabiliza al O. Los precipitados de Fe-Cr distribuidos de manera uniforme y con un tamaño adecuado (200nm), logran en el material una buena combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, Figura 2.

2 Mecanismos de degradación en las aleaciones de zirconio

Durante la vida en servicio, los componentes internos de los reactores y las vainas de elementos combustibles sufren diferentes mecanismos de degradación que afectan sus propiedades mecánicas, sus dimensiones originales y su integridad estructural. Sin embargo, la principal diferencia entre ambos radica en el hecho de que las vainas de elementos combustibles tienen un tiempo limitado de residencia en el reactor, usualmente del orden de un año para reactores PHWR, mientras que, en el caso de los componentes internos, su vida de servicio debe ser la vida de diseño de la central, del orden de 30 años a plena potencia.

Esto implica que, para las vainas de elementos combustibles, el parámetro más relevante desde el punto de vista de la degradación de largo plazo es su resistencia a la corrosión durante el periodo de almacenamiento en piletas o en seco posterior a la operación, mientras que para los componentes internos que deben prestar servicio durante toda la vida del reactor, presenta mayor relevancia la degradación en las condiciones de operación del reactor.

En el caso de los reactores CANDU, la aleación Zr-2,5%Nb se encuentra ampliamente probada y su degradación se monitorea a través de varios parámetros, principalmente sus cambios dimensionales, y es una práctica usual el reemplazo de los tubos de presión en una parada del reactor a las 210.000 horas de operación, equivalente a 24 años a plena potencia, como se ha hecho recientemente en la central nuclear Embalse.

En los reactores tipo Atucha, los canales de refrigeración de Zry-4 no fueron pensados para su reemplazo durante la vida de la central, pero, debido a varias fallas operacionales, han debido ser reemplazados y actualmente se encuentran bajo un programa de vigilancia que implica la extracción periódica de muestras para su análisis. La falla más importante ocurrió en 1988, cuando la envolvente de un canal de refrigeración de Atucha I se rompió, dejando sus restos desperdigados por todo el reactor lo que implicó una parada de dos años de la central.

Luego de este incidente se realizó un reemplazo programado de las columnas térmicas, por un nuevo diseño desde el punto de vista mecánico y se reemplazó la aleación original Zry-4 por una versión optimizada para operar en fluidos con bajo contenido de oxígeno: Zry-4 PCA-S (Prime Candidate Alloy).

Seguidamente se desarrollaron varias campañas de ensayos posirradiación sobre material extraído de varias posiciones. Los resultados sugieren que el Zry-4 PCA-S presenta similares tasas de degradación que el Zry-4 por lo que durante estos años se ha planteado

reiteradas veces el posible reemplazo de la aleación [13, 14]. Como resultado de estas campañas, se ha comprobado que el Zy-4 PCA-S sufre varios efectos de degradación:

- Se produce una significativa reducción de ductilidad,
- la elongación a rotura se reduce en aproximadamente 10 veces luego de 10.6 años a plena potencia;
- se produce una pérdida de espesor por corrosión de entre 10 y 20 % del espesor original
- se incorporan cantidades significativas de hidrógeno.

La tendencia actual en los reactores tipo PWR de trabajar en condiciones de operación más severas tales como alto quemado de combustible y aumento de la temperatura y del pH del agua de operación, ha resultado en velocidades de oxidación e hidruración (pickup de hidrógeno) inaceptablemente altas en el Zy-4 y sus derivados. En los últimos años se han desarrollado aleaciones basadas en Zr-1%p Nb que se han propuesto como posibles candidatas para el reemplazo de componentes de Zircaloy tanto en vainas de elementos combustibles como en la construcción de componentes internos de futuros reactores [15]. En la Tabla 3 se muestra la composición de algunas de las aleaciones de la familia del Zr 1%p Nb comparado con la composición del Zry 4.

Elemento	Zry4						
	Zry4	PCA-S	ZIRLO	E635	M5	E110	MDA
Nb (%p)	-	-	0.9-1.3	0.95-1.05	0.8-1.2	0.95-1.05	0.5
Sn (%p)	1.2-1.7	1.2-1.45	0.9-1.2	1.2-1.3	-	-	0.8
Fe (%p)	0.18-0.24	0.18-0.24	0.1	0.34-0.40	0.015-0.06	0.006-0.012	0.2
Cr (%p)	0.07-0.13	0.07-0.13	-	-	-	-	0.1
Zr	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance

Tabla 3 Composición típica de aleaciones de zirconio de la familia Zr 1%p Nb comparada con las usadas en canales de refrigeración actuales

En particular, durante la vida en servicio, el efecto combinado de ingreso de hidrógeno, temperatura, tensiones y flujo neutrónico provoca un efecto de fragilización, endurecimiento y pérdida de espesor por corrosión. La fragilización temprana de componentes es debida a cambios microestructurales, como la presencia de fases inter metálicas e hidruros, y a la estructura de daño por radiación que se genera en el material debido a los defectos producidos en las redes cristalinas por el impacto de los neutrones. La

interacción entre ambos fenómenos constituye un capítulo aún no bien entendido del comportamiento mecánico de estas aleaciones, aunque se sabe que ambos mecanismos podrían tener un efecto sinérgico [16, 17, 18].

El efecto macroscópico observable desde el punto de vista mecánico lo constituye una disminución de la elongación a rotura, un aumento de la tensión máxima, de la tensión de fluencia y de la dureza del material y a una disminución de su tenacidad, es decir, la capacidad de propagar fisuras.

La tenacidad está afectada por factores externos como la temperatura, el ritmo de aplicación de las cargas y el ambiente (irradiación neutrónica, medio corrosivo, etc.), y propios del material como la composición química/impurezas, el tratamiento térmico, el nivel de tensiones internas, el método de fabricación (método de soldadura, de trabajado mecánico, etc.) y cambios metalúrgicos dependientes del tiempo-temperatura.

Además de las variaciones en las propiedades mecánicas se observa un fenómeno combinado de hidruración-corrosión. Todo esto lleva a la fragilización de los componentes, produciéndose en algunos casos la pérdida de integridad estructural del componente.

2.1 Corrosión

La corrosión es una reacción irreversible entre el medio ambiente y la superficie de un material que lleva a su degradación. En los diversos sistemas y componentes de los reactores nucleares hay materiales muy disímiles, tales como aceros, aleaciones de aluminio, aleaciones de níquel, aleaciones de circonio y cerámicos. En cuanto al ambiente, la abrumadora mayoría de los reactores nucleares, ya sean de investigación, de producción o de potencia, utilizan el agua como moderador y refrigerante, en cualquiera de sus dos variantes isotópicas: agua común o agua pesada, la que también funciona como blindaje. Esta situación da lugar a la producción de múltiples interacciones entre los materiales existentes y el medio en que están inmersos. Estas interacciones afectan el comportamiento de los sistemas, dando lugar en muchas circunstancias a fallas por corrosión de los mismos, así como a la degradación del agua.

En gran medida, estos fenómenos están controlados por las características químicas del sistema material-medio, siendo las principales afectadas las aleaciones metálicas. La termodinámica predice que los procesos de corrosión se producen en forma espontánea porque tienden a llevar al sistema a un estado de menor energía; pero no advierte sobre la velocidad en que ocurren.

Existen varios criterios para clasificar los procesos de corrosión. Uno de ellos es el que tiene en cuenta especialmente el medio corrosivo e incluye la *corrosión electroquímica*, que involucra transferencia de carga eléctrica entre el metal y el medio, dándose habitualmente en medios líquidos tales como soluciones salinas (pueden ser acuosas o de

otro solvente polar), mientras que la *corrosión química* se produce por combinación química del metal con un elemento corrosivo tal como un gas, como por ejemplo la oxidación al aire en caliente.

Además, la corrosión se presenta con formas diversas; a veces consiste en una disolución general de la materia, que se expresa en pérdida de peso o adelgazamiento de las paredes; otras, el deterioro es localizado, asumiendo formas distintas como el picado, la corrosión por rendijas o intergranular...etc.

Cuando los metales se encuentran sumergidos en un medio electroquímico (por ejemplo, una solución acuosa), todas las especies se ponen en contacto eléctrico formando un conjunto galvánico complejo que asume un potencial resultante de todas las interacciones mezcladas, que se llama *potencial de corrosión*. Este valor de potencial será anódico para algunas de las especies y catódico para otras, es decir, en el primer caso tenderá a corroerse mientras que en el segundo estará protegido. Una condición esencial para la ocurrencia de las reacciones electroquímicas es que la carga en exceso producida por la disolución del metal como ion metálico (reacción anódica) sea consumida por una reacción catódica. La necesidad de balancear la carga implica que sólo podrá haber corrosión si hay reducción de otra especie.

Para que se pueda desarrollar la corrosión electroquímica se necesita que los medios corrosivos sean conductores eléctricos. De aquí que uno de los parámetros principales que controlan los procesos de corrosión metálica sea la conductividad eléctrica. Es por ello que la calidad del agua (baja conductividad eléctrica) en los reactores PWR o BWR es un factor esencial para asegurar la integridad de los componentes. Otros parámetros relativos a la calidad del agua son el pH y la presencia de cloruros u otros iones agresivos.

Como un caso a considerar de suma importancia es la corrosión bajo tensiones (SCC, "Stress Corrosion Cracking"). Ciertos componentes diseñados para resistir las solicitaciones mecánicas y aptos para trabajar en determinados medios corrosivos suelen romperse en forma frágil, por fallas que, en general, son sorpresivas y catastróficas. Esto ocurre por la combinación simultánea de corrosión y tensiones, cuya consecuencia es la pérdida de las propiedades mecánicas del metal, que se evidencia principalmente en disminución de la tensión de rotura, disminución de la ductilidad (deformación a rotura) y disminución de la tenacidad crítica a la fractura.

Un fenómeno importantísimo es el incremento de la corrosión bajo tensiones en los ambientes radiactivos ya que la generación de defectos en los materiales acelera los fenómenos difusivos, lo que favorece la precipitación de segundas fases, (IASCC, "Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking").

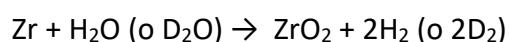
Las aleaciones de Zr no son inmunes a la corrosión en el ambiente de temperatura y presión (260-340°C y 10-15 MPa) y radiactividad de los reactores nucleares. La temperatura

máxima de trabajo de las aleaciones de la familia del Zircaloy en agua es de $\sim 350^{\circ}\text{C}$ a partir de la cual se produce una corrosión acelerada.

La radiación ionizante causa que el agua se descomponga produciendo, a través de varias etapas, átomos de H(D) y radicales oxhidrilos. Los radicales que no poseen electrones apareados, son altamente reactivos, bien como agentes oxidantes o reductores. La presencia de hidrógeno y oxígeno en forma atómica en el medio constituye la esencia del proceso corrosivo en las aleaciones de Zr. Es un mecanismo combinado de oxidación/hidruación. Es sensible a la microestructura, a la composición, a la química del agua y al flujo neutrónico.

La oxidación y la hidruación controlan la vida de diseño de los combustibles y otros componentes. En los reactores de potencia todo el circuito de circulación del refrigerante y el moderador están expuestos, por lo que se produce oxidación de las cañerías, bombas, válvulas, etc. Es muy importante que estén fabricados con materiales resistentes tanto para asegurar su integridad como también para minimizar la generación de productos de corrosión que, luego de incorporarse al flujo circulante, tienden a depositarse sobre las partes más calientes, que siempre son los combustibles.

Las aleaciones de Zr desarrollan un film delgado, compacto y negro que es protector e inhibe la oxidación en las primeras etapas. Esta capa densa se llama zirconia (ZrO_2):



Ecuación 1

Cuando la capa crece, como posee más volumen, genera tensiones que llevan a desarrollar fisuras; cuando esto sucede la capa deja de ser protectora y el oxígeno avanza hacia el metal. El oxígeno difunde a través de la zirconia y reacciona con la matriz metálica.

Los problemas principales relacionados con la oxidación son la reducción en el espesor del metal por crecimiento de la capa de óxido y problemas en las soldaduras por crecimiento de óxido en las interfases soldadas.

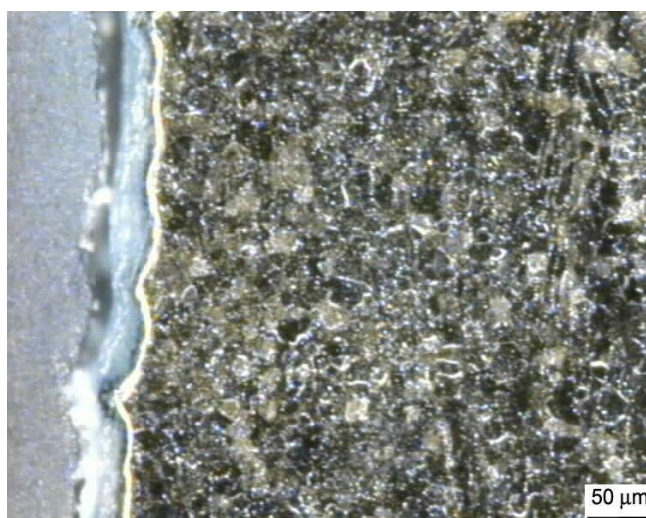


Figura 3: Zircaloy expuesto a altas temperaturas; se observa la capa de zirconia [19].

Para capas de óxido mayores a $50\ \mu\text{m}$ el óxido puede romperse dejando partículas de zirconia en el agua refrigerante. Esto puede ser beneficioso pues reduce el espesor de óxido, con lo que disminuye la elevación de temperatura pues la capa de óxido es pobre conductora; pero, al mismo tiempo, se incrementa la actividad radiológica del refrigerante y puede afectar el funcionamiento de válvulas y otros componentes mecánicos del sistema.

Asimismo, la acumulación de depósitos provenientes de productos de corrosión genera la presencia de puntos radiológicamente calientes, o hot-spots. Típicamente estos hot-spots radiológicos coinciden con los puntos fríos del sistema (en términos de temperatura), ya que allí la solubilidad de los productos de corrosión disueltos es menor y se produce la precipitación de barros o depósitos.

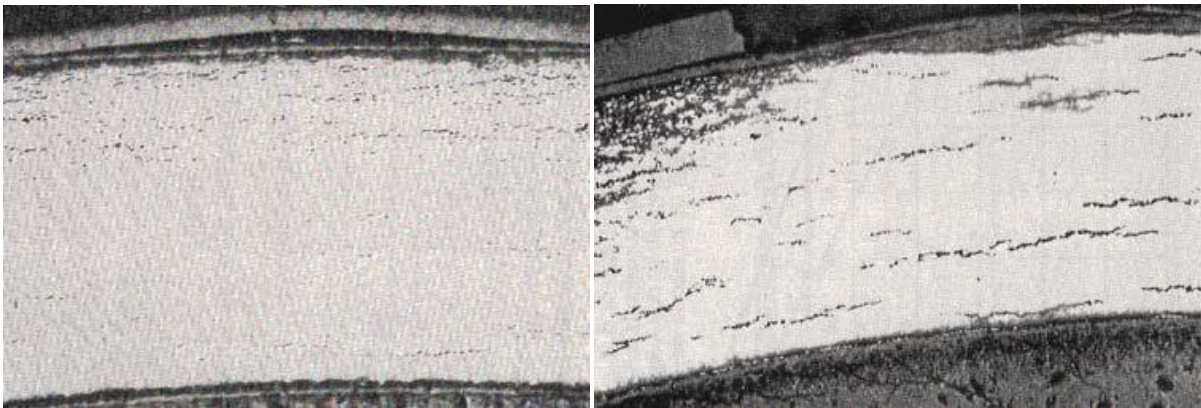


Figura 4: Capa de óxido parcialmente desprendida de un tubo de Zircaloy.

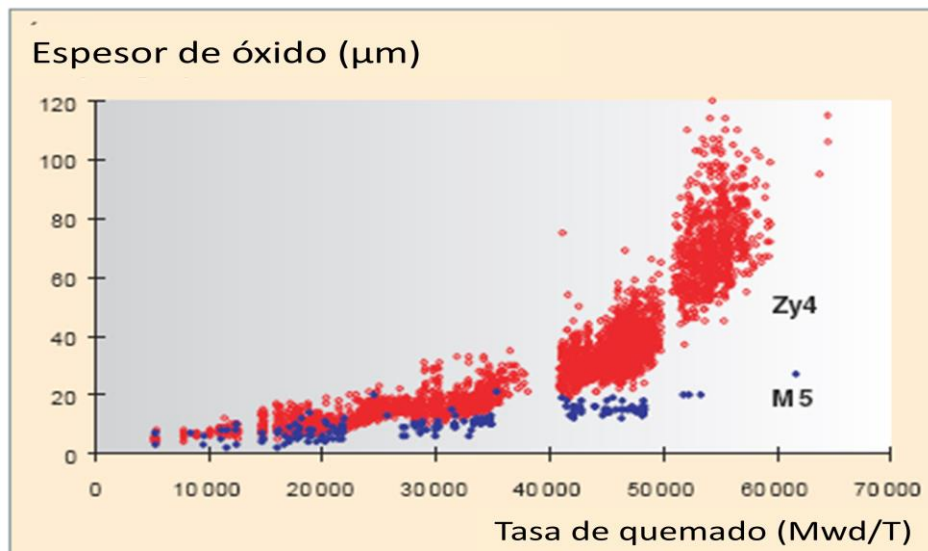


Figura 5: Espesor de óxido en dos aleaciones; se observa la mejor respuesta de las aleaciones Zr 1%p Nb (en este caso M5) [20]

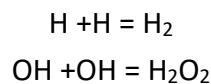
Para largos períodos de operación se ha observado sobre las vainas de combustibles de los PWR y sobre los tubos de presión de PHWR manufacturados con Zircaloy que, para

espesores de óxido superiores a 15-20 μm ocurre una aceleración de la corrosión traducida en un aumento de las velocidades de crecimiento de óxido e hidruración. Este fenómeno conocido “thick film effect” (“efecto de óxido grueso”) se presentó en los tubos de presión de Zircaloy-2 del reactor Hanford N y de los reactores CANDU Pickering y Bruce [21]. En la central argentina Atucha 1, los canales de refrigeración fabricados con Zircaloy-4 mostraron también este efecto luego de varios años de operación [22].

2.2 Daño por hidrógeno e hidruración

En los reactores que usan agua común o agua pesada como moderador, reflector y/o refrigerante, se produce radiólisis debido a la acción de las diferentes radiaciones en el medio. El hidrógeno comienza a acumularse en cantidades que dependen de la relativa intensidad entre la recombinación en agua y la formación de moléculas como el H_2 (o D_2). La pérdida de agua obliga a la reposición de la misma, obtenida a partir de la recombinación en lugares específicos del reactor.

Tanto el H como los radicales OH producidos por radiólisis del agua pueden eventualmente recombinarse para volver a formar una molécula de agua o combinarse para formar moléculas de H y peróxido de H:



Ecuación 2

El hidrógeno es absorbido según el material, en una fracción llamada pickup de hidrógeno:

$$f_H = \frac{H \text{ absorbido}}{H \text{ generado}}$$

Ecuación 3

En el caso del Zr-2.5%p Nb un 10 % del hidrógeno (o deuterio) es absorbido por el metal. La capa de óxido frena en parte la penetración de H. La penetración de hidrógeno en las aleaciones de circonio ocurre simultáneamente con la oxidación, siendo en Zr-Nb muy inferior a la del Zry-2. En la aleación Zry-4 se redujo el contenido de Ni con respecto al Zry-2, lo que dio como resultado una menor incorporación de H sin comprometer la resistencia a la oxidación.

Cuando aumenta la temperatura el peróxido se descompone en agua y oxígeno, aumentando la presión de este último gas. En los PWR el oxígeno en el refrigerante a veces se mantiene muy bajo (menor a 1ppm) inyectando hidrógeno para evitar la oxidación. Las altas presiones y temperaturas en general hacen que la recombinación del H y el O elimine el

exceso de oxígeno. En otros tipos de reactores el problema puede ser mayor. La presencia de estos gases afecta a los materiales estructurales, por ejemplo, a través del ingreso de hidrógeno en las aleaciones constitutivas de los elementos combustibles, en las columnas térmicas y en los aceros de recipientes a presión generando una reducción de la ductilidad y la tenacidad.

El término hidruro se utiliza para designar a las fases de sistemas metal-hidrógeno, por ejemplo, hidruro de Zr (ZrH_2). Estas fases aparecen en el circonio cuando la cantidad de H incorporado excede el límite de solubilidad a una dada temperatura. La solubilidad de H en Zr α , que constituye la fase mayoritaria tanto en las aleaciones de la familia del Zircaloy como en las aleaciones de la familia Zr-Nb; a la temperatura de operación de un reactor tipo PWR es de 60-80 ppm. Para el caso de un reactor PHWR, dado que la temperatura de operación es algo menor, se considera que la solubilidad terminal del hidrógeno en fase α es de unos 50-60 ppm, Figura 6. La solubilidad total puede verse afectada en presencia de otros aleantes.

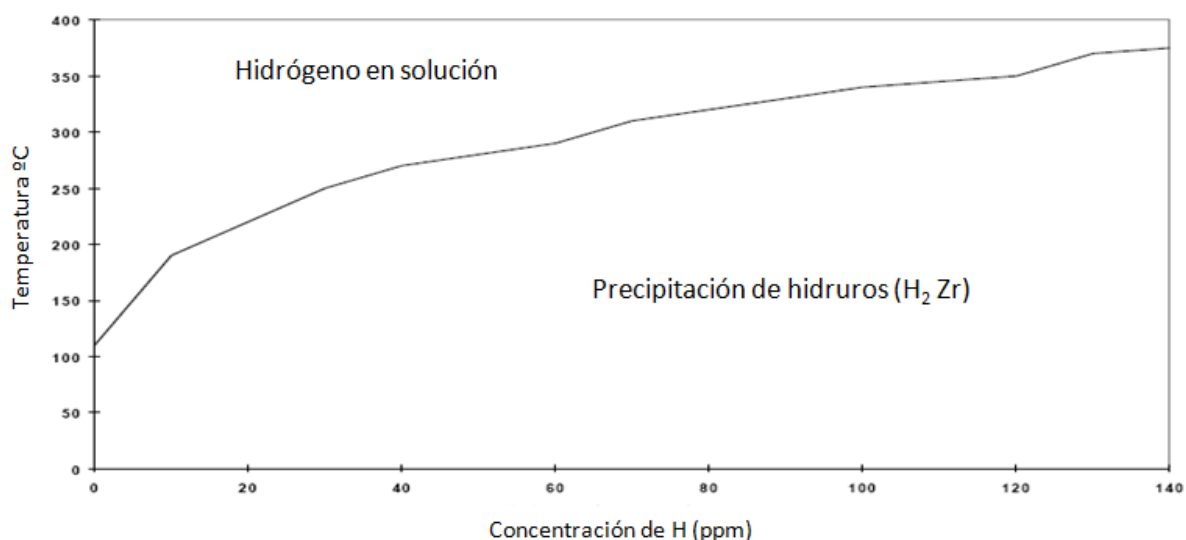


Figura 6: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de H en Zr α [23]

La presencia de hidruros afecta las distintas propiedades mecánicas de un material; la ductilidad es una de ellas. Se puede observar que ésta varía en forma abrupta al aumentar la cantidad de hidruros. Durante la operación del reactor pueden ingresar decenas de ppm de deuterio que, sumadas al contenido de hidrógeno original de fabricación de los componentes, producen un importante aumento de la precipitación de esta segunda fase [24].

Esto puede llevar a la falla de los componentes durante la operación del reactor, debido al carácter fragilizante de estas fases precipitadas, como también a su interacción con los defectos creados por irradiación.

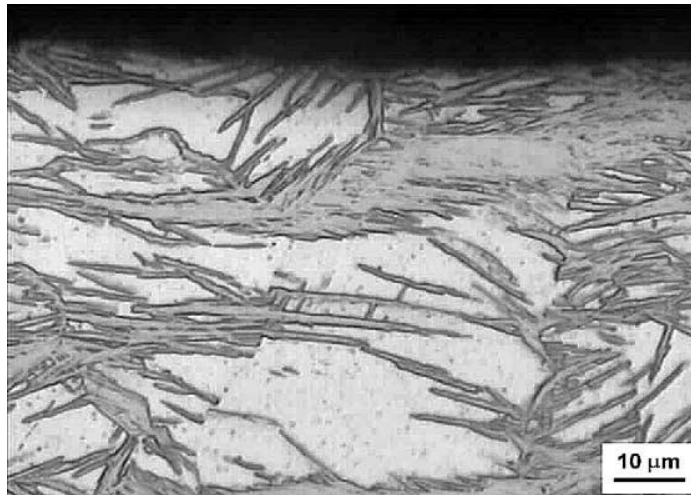


Figura 7: Hidruro en Zry-4 [25]

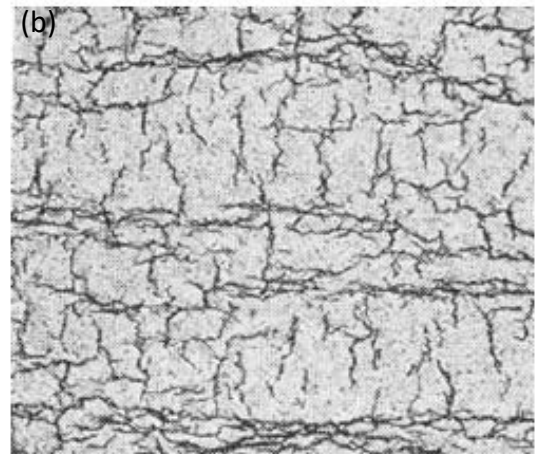
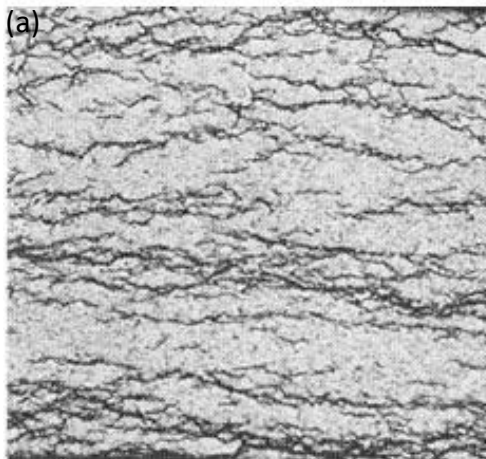


Figura 8: Hidruros en Zry, (a) sin tensiones y (b) con tensiones aplicadas [25]

Cuando las concentraciones de H son grandes (>350 ppm), pueden formarse ampollas de ZrH_2 . La composición estequiométrica que corresponde al hidruro gamma. Adicionalmente, durante la vida en servicio de los reactores pueden formarse hidruros de fase delta que tienen una composición no estequiométrica en un factor 1.5 - 1.7. Cuando éstas alcanzan un tamaño crítico aparecen fisuras en el metal. Fue una de las causas de la falla de un tubo de presión en la Unidad 2 de Pickering, Ontario, Canadá, en 1983. La formación de ampollas se acelera si hay contacto con un punto frío [26].

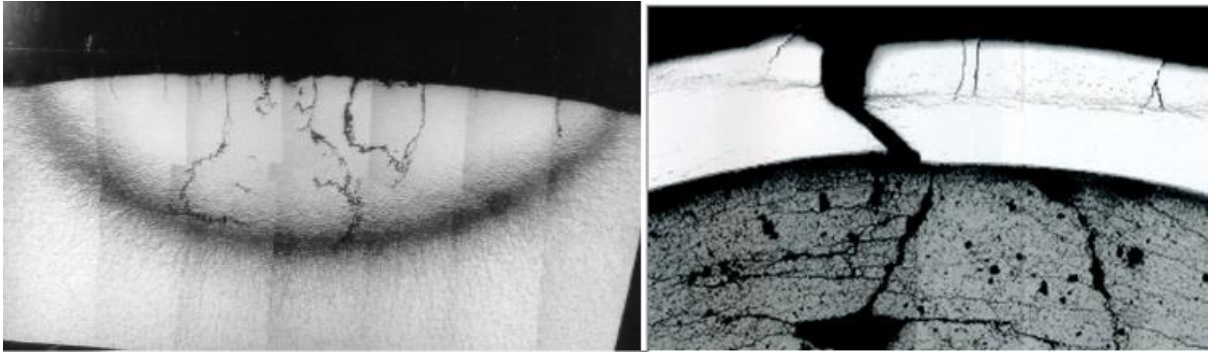


Figura 9: Ampolla de hidruro en un tubo de presión y fisura inducida en una vaina por acción de ampollas de hidruros

Otro caso importante es la llamada rotura diferida por hidrógeno o fisuración diferida por hidrógeno (DHC). A bajas temperaturas los hidruros pueden romperse cuando las tensiones son suficientemente importantes porque es una fase frágil; una fisura puede propagarse cuando un hidruro precipita ya que la punta de la misma es un concentrador de tensiones. Hacia allí migra el H y llega a formarse nuevamente hidruro. La velocidad de propagación es dependiente de la fluencia neutrónica y fuertemente dependiente de la temperatura [27].

Las condiciones requeridas para que se produzca DHC son:

- El hidrógeno (deuterio) debe estar en forma de hidruro (si está en solución no ocurre la falla).
- Debe haber suficientes tensiones sobre el material
- Debe haber suficiente tiempo para que las dos condiciones anteriores ocurran. La iniciación de la falla se incrementa por el ciclado de temperatura cuando hay tensiones aplicadas.
- Una vez que se ha iniciado la fisura es necesario tiempo para que avance la misma.

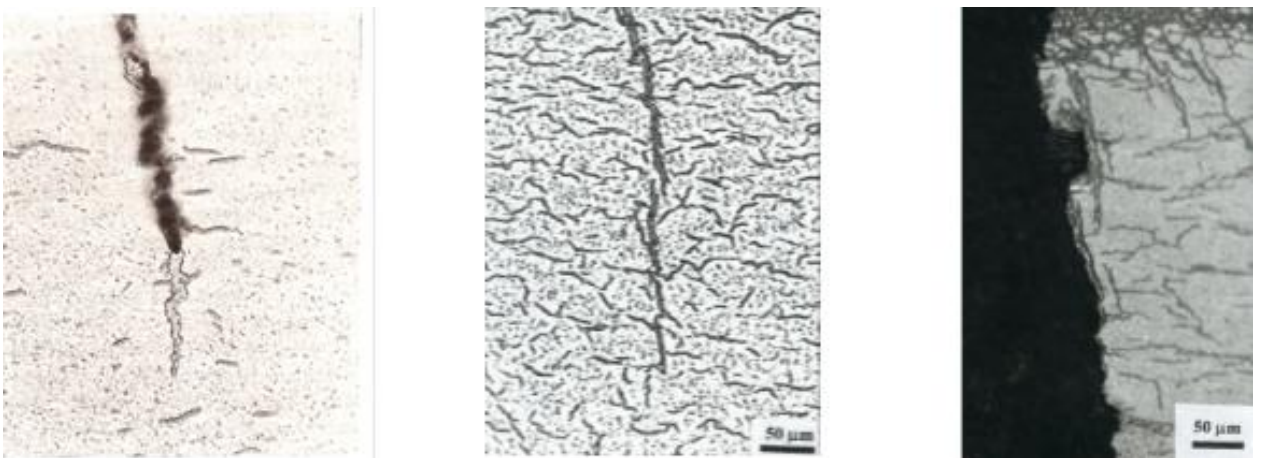


Figura 10: (a) Formación de un hidruro en la punta de una fisura en Zr-Nb debido al aumento de tensiones. (b) Encadenamiento de hidruros. (c) Hidruros asociados a una fractura.

Todos los fenómenos asociados a la degradación de las aleaciones de Zr por acción de la corrosión/hidruación deben considerarse cuando se planifica la sustitución de una aleación por otra. En los reactores nucleares, la radiación juega un papel fundamental en los procesos de degradación por corrosión.

2.3 Daño por radiación

El efecto del bombardeo neutrónico sobre un material puede describirse teniendo en cuenta las características siguientes: los neutrones no tienen carga eléctrica, no necesitan sobrepasar fuerzas coulombianas repulsivas y pueden actuar directamente con los núcleos. La interacción depende fuertemente de la energía del neutrón. En un reactor nuclear el espectro de energías neutrónicas es amplio y varía de un lugar a otro dependiendo de las interacciones con cada material que el neutrón encuentra en su camino. Para los neutrones de altas energías, llamados rápidos ($E > 100$ keV), el proceso más común es el desplazamiento atómico (28, 29).

Los átomos del blanco pueden ser desplazados de su sitio en las redes cristalinas por dos mecanismos básicos diferentes:

- a) Una colisión del neutrón con un núcleo durante la cual le transfiere una energía mayor que un cierto umbral γ , sin embargo, el núcleo no cambia de naturaleza. Estas colisiones pueden ser tanto elásticas (colisiones clásicas de esferas duras), o inelásticas (o no elásticas). Para que ocurra, el neutrón debe tener una $E_n > 100$ eV. La energía umbral para los desplazamientos, T_d , depende del núcleo blanco y de la dirección de colisión, pero, en principio, es de unas decenas del eV.
- b) El neutrón es capturado por el núcleo produciendo un núcleo compuesto excitado con masa $M_2 + 1$ que es inestable y que decae en unos 10^{-16} s con la emisión de neutrones, protones y radiación γ o productos de fisión. El “rebote” conectado con la emisión de los productos del decaimiento puede producir un átomo desplazado como en el caso anterior, Figura 11. La captura puede ocurrir tanto para los neutrones de muy baja energía (0.01eV) como para los neutrones rápidos con energías por arriba de 2 MeV. Una parte de la interacción de los neutrones de baja energía (térmicos o lentos) con las redes son de tipo inelástico (por ej. para el Fe, $\sigma_{\text{elást.}} = 4 \sigma_{\text{inelást.(captura)}}$, donde σ es la sección eficaz para el proceso respectivo).

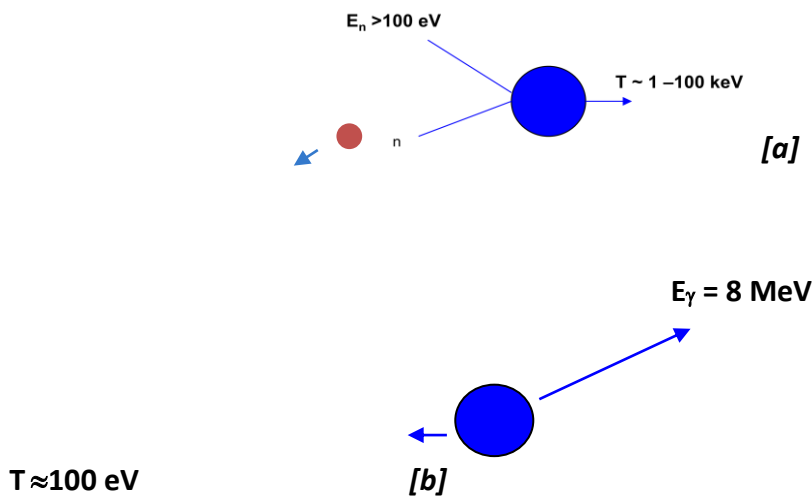


Figura 11: [a] Un núcleo es desplazado por un choque elástico con un neutrón. [b] Un núcleo que capturó un neutrón decae emitiendo un fotón γ y sufriendo un retroceso (recoil) suficiente para salir desplazado de su sitio en la red.

La energía del átomo de retroceso en una reacción (n,γ) es $T = E_\gamma^2 / 2 M_2 c^2$, donde E_γ es la energía del fotón emitido. La energía total de los fotones emitidos corresponde a la energía de ligadura del neutrón en el núcleo (aproximadamente 8 MeV). Los valores medios de T son del orden de 100 eV, luego pueden producir desplazamientos. Sin embargo, la contribución de la reacción (n,γ) a la producción de desplazamientos se puede despreciar frente a otras reacciones, ya que, por ejemplo, en un choque elástico neutrón-blanco, este último adquiere energías cinéticas del orden de los keV.

Los procesos de dispersión no elástica de los neutrones [reacciones (n,n') o *inelastic scattering*] son menos frecuentes ya que es necesario superar la energía de excitación del núcleo (≈ 8 MeV) para que el neutrón vuelva a ser despedido con otra energía. Para elementos de número de masa medio alto, la energía mínima de excitación es del orden de 100 keV. Al disminuir la masa, en general tiende a aumentar la energía de excitación, por lo que se requerirán neutrones de más energía para producir este tipo de dispersión inelástica.

2.3.1 Sección eficaz de desplazamiento

La sección eficaz σ de un blanco para una determinada interacción con los neutrones, es una propiedad que depende del blanco y de la energía del neutrón incidente; se define como el número medio de procesos individuales que tienen lugar por átomo (por núcleo) y

por neutrón incidente. Se puede deducir que σ [cm²] es la “superficie efectiva por núcleo individual” para una dada interacción.

Habrán entonces valores de secciones eficaces correspondientes a interacciones de dispersión elástica, a dispersión inelástica y para absorciones. En la Figura 12 se muestran las secciones eficaces para el isótopo más abundante del Zr. Se observa que la sección eficaz elástica es varios órdenes de magnitud superior a la de absorción para la mayor parte de las energías neutrónicas propias de los reactores nucleares térmicos.

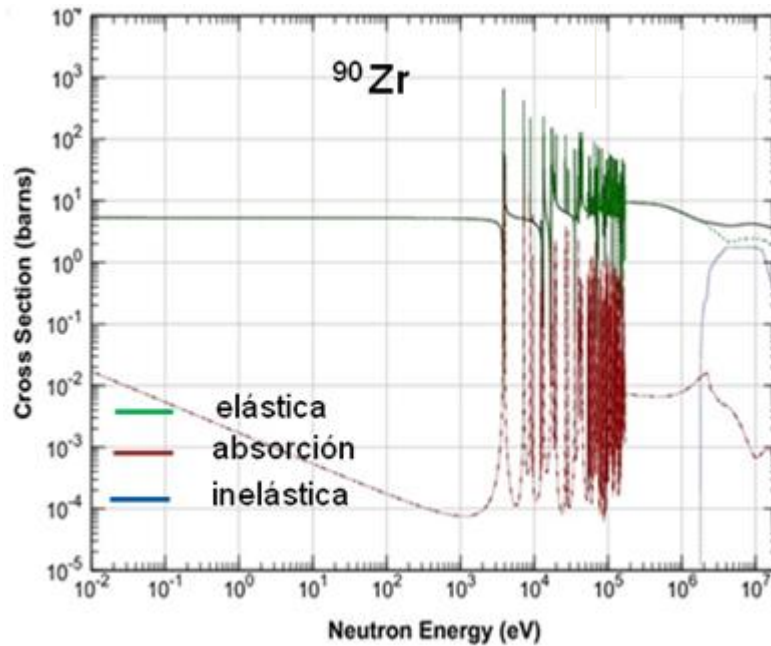


Figura 12: Secciones eficaces para Zr-90 [30]

Es usual, dado los pequeños valores de estas secciones, utilizar como unidad el **barn**, que equivale a 10⁻²⁴ cm². Este valor corresponde aproximadamente a la sección geométrica que presenta como blanco un núcleo atómico medio ($r = 10^{-12}$ cm). Las secciones eficaces varían de un isótopo a otro de un material, y esta variación puede ser importante.

Si se consideran sólo las colisiones que producen desplazamientos, existirá una probabilidad para este evento dada por una sección eficaz definida como:

$$\sigma(\Omega) = \frac{n^\circ \text{ de partículas dispersadas en } d\Omega \text{ por unidad de tiempo}}{\text{intensidad incidente}}$$

Ecuación 4

Se deduce que $\sigma(\Omega)d\Omega = \sigma(E_n, T_p) dT_p = -2\pi p dp$, en donde Ω es el ángulo sólido, p el parámetro de impacto y T_p la energía del átomo desplazado o energía transferida [31]. El subíndice de T_p significa que es la energía del primer átomo desplazado por el neutrón o átomo primario.

Se puede interpretar $\sigma(E_n, T_p) dT_p$ como la probabilidad no normalizada medida en área, de que la energía transferida esté entre T_p y $T_p + dT_p$. Para esta energía transferida existe una probabilidad $P(T_p)$ para que se produzca un desplazamiento. La sección eficaz de desplazamiento se puede expresar:

$$\sigma_d(E_n) = \int_0^{T_p^m} P(T_p) \sigma(E_n, T_p) dT_p$$

Ecuación 5

donde T_p^m es la energía máxima que se puede transferir en la colisión.

En las colisiones elásticas la energía transferida se deduce de consideraciones de conservación de impulso y energía:

$$T_p = \Lambda E_n \text{sen}^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad \text{donde} \quad \Lambda = \frac{4M_n M_p}{(M_n + M_p)^2}$$

Ecuación 6

En esta relación φ es el ángulo de dispersión en el centro de masa y depende del potencial de interacción y del parámetro de impacto; M_n y M_p son las masas respectivas del neutrón y del átomo primario. En general la dispersión es isotrópica hasta energías neutrónicas menores a 2 MeV, o sea que $d\sigma/d\Omega$ es constante, y las colisiones se asemejan a las que se producen entre esferas rígidas, donde todas las energías de retroceso del átomo chocado son igualmente probables.

La energía transferida máxima es $T_p^m = \Lambda E_n$. Como la masa del neutrón es despreciable frente a la de un átomo promedio, entonces

$$T_p^m \cong \frac{4}{A} E_n$$

Ecuación 7

en donde A es la masa atómica del átomo colisionado.

Si la dispersión es isotrópica, entonces, la energía transferida promedio es $\bar{T} = T_p^m / 2$

Si se toma $T_p = T_d \approx 25$ eV, que es la energía promedio necesaria para arrancar un átomo de su posición en una red cristalina, se obtiene la energía neutrónica mínima para desplazar un átomo en colisión directa; por ejemplo, para el Cu es 150 eV, para el Fe es 400 eV y para el Zr, 575 eV. Es decir, los neutrones térmicos ($E_n < 1$ eV) no poseen energía suficiente para desplazar átomos en la mayoría de los materiales.

2.3.2 Camino libre medio para la interacción neutrón-núcleo

Si σ es el área efectiva por cada núcleo para una dada reacción, entonces $\Sigma = \sigma n_0$ es el área efectiva de todos los núcleos comprendidos en un volumen unitario de blanco, siendo Σ [cm⁻¹] la sección eficaz macroscópica y n_0 la densidad del blanco.

Si un haz de neutrones es de densidad n [cm⁻³] y velocidad v [cm s⁻¹], el número de neutrones que llegan por segundo en un área de 1 cm² de blanco es nv , o sea, el flujo neutrónico ϕ .

Entonces $\Sigma nv = \Sigma \phi$ es igual al número de interacciones entre neutrones y núcleos por cm³ de material irradiado y por segundo, lo que habitualmente se denomina ritmo de interacción. Este ritmo suele expresarse en función del camino libre medio λ , que denota la distancia total promedio que viaja un neutrón en un material antes de chocar. Puesto que v es la distancia que viaja un neutrón en la unidad de tiempo, v/λ es el número promedio de interacciones por segundo. Para un haz de densidad n se tiene que:

- Ritmo de interacción = nv/λ [neutrones/cm³/s] = Σnv .
- Por lo tanto, el camino libre medio para producir desplazamientos será:

$$\lambda_d = 1/\Sigma = 1/n_0\sigma_d \quad [\text{cm}]$$

Ecuación 8

En la Tabla 4 se dan algunos valores de camino libre medio entre desplazamientos para algunos metales y para energías neutrónicas típicas [32].

	E_n [MeV]	T_p [keV]	σ_d [barn]	n_0 [$\times 10^{23}$ cm ⁻³]	λ_d [cm]
Fe	1	64	3.4	0.64	4.6
	0.2	3.2	5.7		2.7
Cu	1	63	3.2	0.83	3.75
	0.2	3.1	5.5		2.2
Zr	1	86	2.46	0.43	9.4

Tabla 4: Camino libre medio para algunos metales y para diferentes energías neutrónicas

Como se observa de los valores de esa tabla, la distancia entre choques es del orden de los centímetros independiente de la energía de los neutrones, lo que indica que para una muestra de dimensiones normales el evento es poco probable, siendo muy posible que el neutrón atravesara la muestra sin haber interactuado. Sin embargo, en un medio como el núcleo de un reactor, con flujos neutrónicos del orden de $10^{16} - 10^{17}$ n/m²/s o mayores, los eventos se producen en forma homogénea en todo el volumen del material irradiado.

2.3.3 La fenomenología de la cascada de colisiones

La formación del primer átomo chocado y desplazado (PKA, primary knock-on atom) es equivalente a la formación de un par intersticial-vacancia y constituye la estructura básica del daño (par de Frenkel), Figura 13.

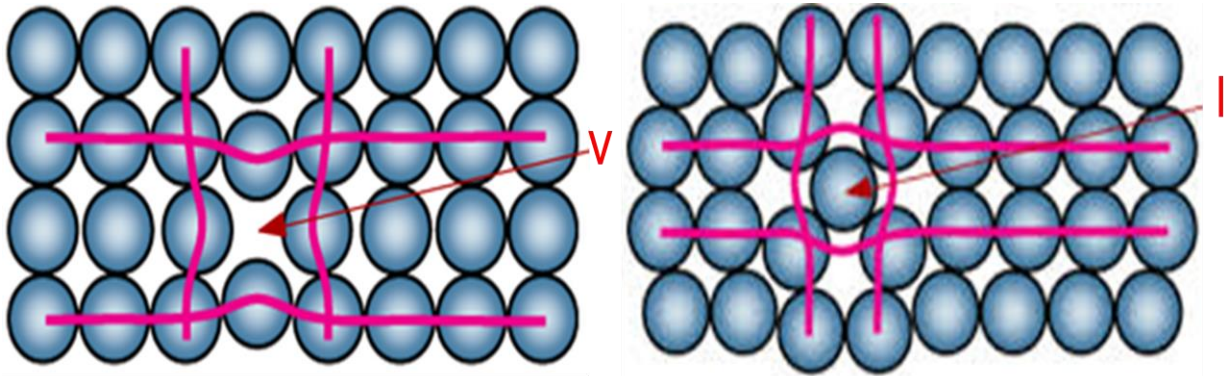


Figura 13: Vacancia e intersticial en una red cristalina. Cuando están próximos se los llama par de Frenkel.

Si la energía cinética del átomo primario o PKA es del orden de las decenas de eV o más, puede seguir moviéndose por el cristal produciendo colisiones con otros átomos para formar átomos desplazados secundarios, terciarios etc., Figura 14.

Similar a la formación de pares de Frenkel, la totalidad de las colisiones se desarrolla en un tiempo muy corto (menos de 10^{-13} s), durante el cual el resto de la red puede considerarse en reposo (proceso atérmico). Este evento se llama *cascada de colisiones*.

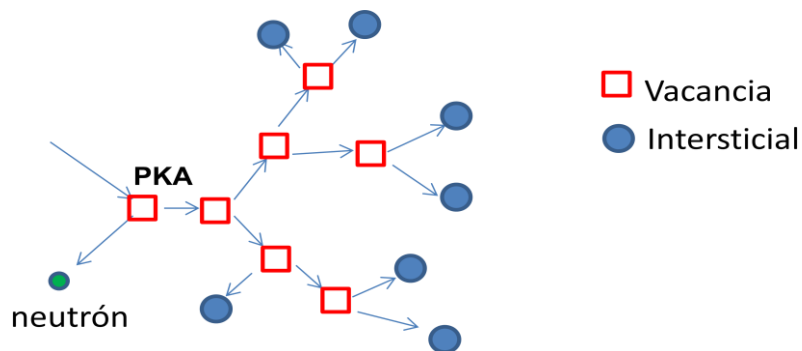


Figura 14: Inicio de la cascada de colisiones

En la primera parte de la cascada de colisiones, cuando la energía del PKA es todavía alta, las colisiones individuales están relativamente lejos una de otra y el movimiento se puede expresar a través de colisiones binarias individuales.

A medida que la energía de los átomos decrece la distancia entre colisiones también baja hasta que se hace comparable a las distancias interatómicas. Se vio anteriormente que el camino libre medio para la colisión neutrón-átomo es del orden de los centímetros, lo que da idea de la distribución de los puntos donde comienza a producirse el fenómeno definido como cascada. Dentro de la misma cascada, ya producido el primer átomo desplazado o átomo primario, habrá una frecuencia de eventos de colisiones átomo-átomo, para el que se puede definir también un camino libre medio entre colisiones.

Una considerable cantidad de energía (eV/átomo) se concentra en la parte final del camino del PKA en un intervalo de tiempo muy corto ($\approx 10^{-13} - 10^{-12}$ s) y en un volumen muy pequeño (10^4 átomos). Esto lleva a un desarreglo colectivo en esa región y a la formación al azar e irregular de aglomerados de vacancias rodeados por una capa de intersticiales que escapan de la región perturbada (llamada *zona desnuda* o *diluida* según Brinkman [33]). Si la energía de la partícula incidente es muy grande, la cascada exhibe la tendencia a separarse en subcascadas.

Se han desarrollado modelos, teniendo en cuenta etapas y procesos en la generación, transporte, aglomeración y aniquilación de defectos, como el modelo de Seeger [34], Figura 15.

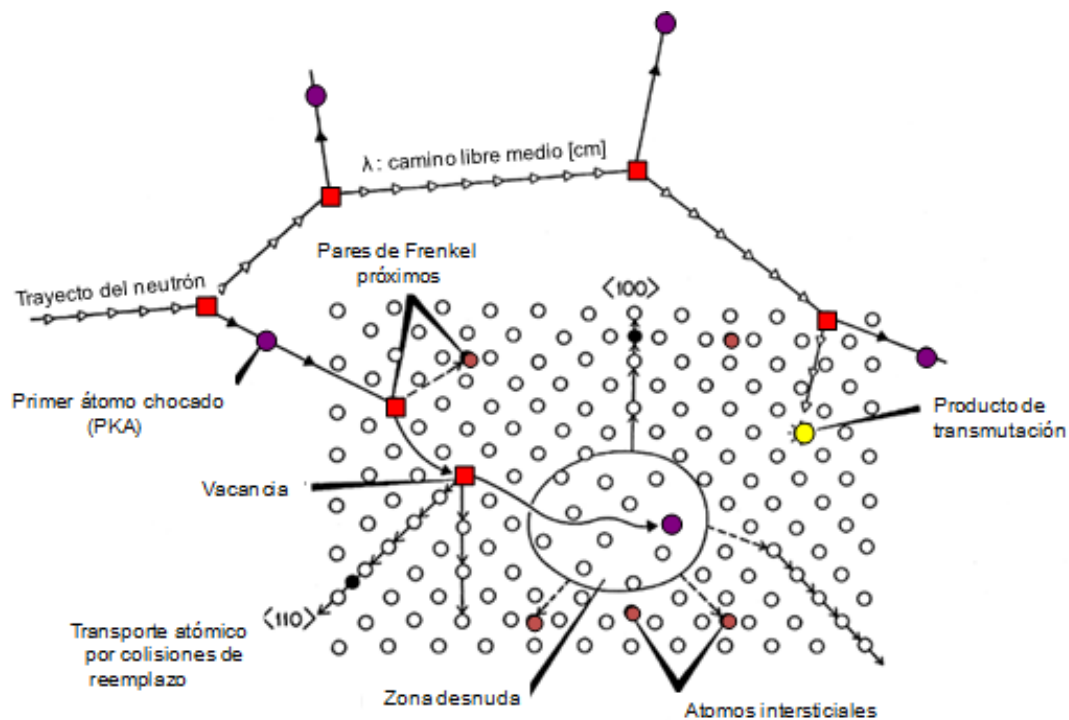


Figura 15: Modelo de Seeger. Notar que la figura no conserva escalas. Esto se aprecia en la magnitud de las distancias entre colisiones neutrónicas comparada con las distancias interatómicas.

El desarrollo completo de la cascada de colisiones se puede separar esquemáticamente en varias etapas como se resume en la Tabla 5. Las primeras tres etapas ocurren a tiempos menores que 10^{-11} y están determinadas por los procesos de colisión.

Luego aparece la formación de defectos: defectos aislados, pares de Frenkel, zonas desnudas, lo que se conoce como *estado de daño primario*.

El proceso subsiguiente ocurre a tiempos $> 10^{-8}$ s y está controlado por procesos de difusión; el movimiento térmicamente activado de defectos puntuales elementales da como resultado cambios en el estado microestructural del material irradiado.

Evento	Tiempo (s)	Resultado
Colisiones binarias y transferencia de energía	$< 10^{-13}$	PKA
Desplazamiento colectivo de átomos, cascada de desplazamientos y recombinación espontánea	10^{-13}	Cascada de colisiones
Disipación de energía (pico térmico y colapso de la cascada)	10^{-11}	Pares de Frenkel estables y zonas desnudas
Interacciones entre defectos por movimientos térmicamente activados	10^{-8}	Recombinación y aglomerado de defectos, formación de defectos extendidos y cambios microestructurales.

Tabla 5: Evolución del proceso de daño por radiación neutrónica

2.3.4 El número de desplazamientos atómicos

Un parámetro básico que caracteriza a la cascada de colisiones es el número de átomos desplazados o el número de pares de Frenkel formados en la disipación gradual de energía de la partícula proyectil. De los procesos antes descritos se destacan:

- 1) La formación del PKA como resultado de la colisión elástica entre el proyectil que incide con una energía E y el átomo de la red; el PKA recibe una energía cinética T_p en el intervalo (T_d, T_{max}) .
- 2) La formación de múltiples átomos desplazados como resultado de las colisiones elásticas del PKA con energía inicial T_p y los átomos de la red.

El parámetro dpa [desplazamiento por átomo] es el número de átomos desplazados con respecto a los átomos que hay en una unidad de volumen. Para calcular el dpa, que es una medida de la exposición a la radiación y sensible al espectro, se utilizan modelos para obtener el número de átomos totales desplazados en una cascada. El dpa indica el número de veces que un átomo es sacado de su posición en la red. No es una medida del daño ya que no tiene en cuenta el acomodamiento y aniquilación de defectos con la temperatura y el transcurso del tiempo, pero permite comparar entre varios experimentos en donde se irradia con partículas diferentes: neutrones, iones pesados, en reactores rápidos o térmicos...etc.). Adicionalmente el parámetro dpa es de uso común como “parámetro ingenieril” en las evaluaciones de integridad de reactores nucleares, por ejemplo

- 0,8 dpa se utiliza internacionalmente como valor umbral o criterio de corte para la IASCC en inoxidable austeníticos, se define al dpa como “irradiation damage exposure measure” (IAEA-TECDOC 1557[35])
- En Francia, 3 dpa y 40 dpa se toman como criterio umbral para la realización de inspecciones volumétricas en internos de reactor sometidos a altas y bajas tensiones de tracción [36].
- El análisis de integridad de RPV de CNAI compara irradiaciones en varios reactores experimentales con el criterio de “dpa efectivo”
- El proyecto VERLIFE (IAEA) utiliza el criterio de dpa para comparar irradiaciones en materiales de reactores VVER.

En los modelos de cálculo se supone que el número de defectos formados es proporcional a la energía de daño, esto es, la energía consumida en la cascada. En el modelo conocido como Kinchin – Pease [37] se realizan numerosas simplificaciones: colisiones elásticas clásicas de esferas duras, existencia de un abrupto umbral T_d por debajo del cual no hay desplazamientos, se desprecian los efectos de la red y la recombinación i-v.

El modelo se puede resumir así: El PKA tiene una energía T_p luego de ser chocado por el neutrón. En promedio este átomo chocará con otro llevando cada uno la mitad de la energía original ($T_p/2$). En la etapa siguiente hay 4 átomos con energía $T_p/4$; en la etapa n habrá 2^n átomos con energías $T_p/2^n$. Cuando la energía transferida sea menor a la energía mínima para producir un desplazamiento (T_d), la cascada finaliza. Es decir, el número de desplazamientos será

$$\eta(T_p) = fT_p / 2T_d$$

Ecuación 9

donde f es un factor resultante de refinamientos posteriores del modelo involucrando el cálculo de una energía de daño y una estimación más realista del umbral T_d .

Uno de ellos, el modelo de Norgett -Robinson-Torrens (NRT) [38], es el recomendado como un estándar por la IAEA (Agencia Internacional de Energía Atómica). Los autores incluyen la pérdida de energía asociada a las colisiones inelásticas con los electrones y el valor anisotrópico de T_d para distintas direcciones cristalográficas. Esto permite una simulación por computadora de la cascada de colisiones y permite la comparación con varios experimentos de irradiación.

El resultado de la ecuación anterior es un límite máximo que corresponde a irradiaciones a 0°K, donde no ocurren reagrupamientos ni recombinaciones de vacancias e intersticiales térmicamente activados.

En el modelo NRT se considera que cuando la energía transferida al átomo primario es suficientemente alta, alcanza a ionizarlo. El átomo interactuará en forma coulombiana con los electrones del cristal y disipará energía por excitación electrónica y por ionización.

A medida que la energía del PKA va decayendo, son capturados electrones hasta que la carga efectiva del proyectil se anula. Finalmente, la energía restante se disipa en colisiones elásticas con la red. Si bien este cambio es gradual, se ha intentado estimar un valor para esta energía de transición entre tipos de interacciones. Existen varios modelos para determinar la pérdida de energía, el modelo clásico [31] tiene en cuenta la energía de ionización de los átomos blanco, y se obtiene, para la mayoría de los metales que $T_p^D \approx A$ [keV], donde A es la masa atómica del metal. Esta energía para la cual comienzan las colisiones elásticas es la resultante de restar a la energía del primario la pérdida en la excitación electrónica, Figura 16, debe tenerse en cuenta que las colisiones binarias también pueden generar sub-cascadas.

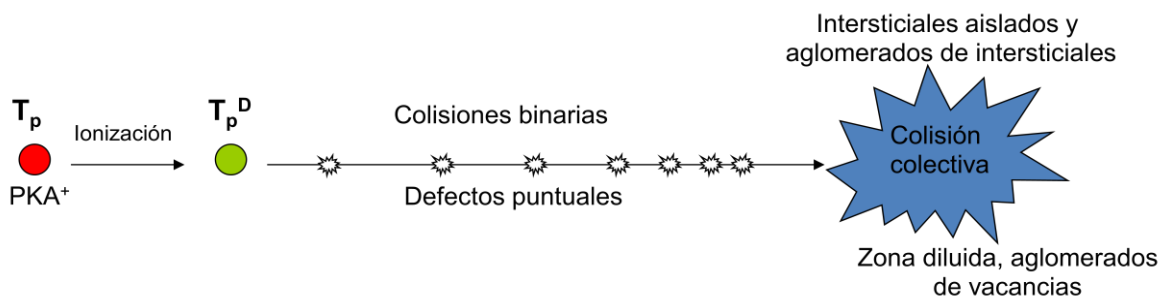


Figura 16: Esquema de los procesos en una cascada

Para determinar el dpa, usando el modelo de NRT, es necesario conocer el espectro, el flujo y la fluencia neutrónica; además, la sección eficaz de desplazamiento efectiva $\sigma_d(E)$, que da la probabilidad de desplazamiento de un átomo del blanco por su colisión con el neutrón incidente de energía E ; en general, incluye las contribuciones de varios procesos de dispersión, (n,n) , (n,n') , $(n,2n)$, etc. Este valor ha sido tabulado en la norma ANSI/ASTM E 693 [39]. Sin embargo, esta norma se aplica únicamente a aleaciones ferrosas y no es directamente aplicable a las aleaciones de zirconio.

El avance en el conocimiento de los procesos que ocurren cuando se irradia con neutrones ha sido en parte debido a que el daño en materiales modelo ha sido estudiado usando dinámica molecular (MD) y métodos de cinética de Monte Carlo [40]. Un esquema de la cascada se muestra en la Figura 17. Basado en estos resultados es ahora comúnmente aceptado que las predicciones de daño basados en el dpa y el NRT pueden requerir correcciones adicionales cuando hay grandes variaciones en los espectros neutrónicos. Esto se debe a que los modelos son aproximaciones más o menos realistas pero que no contemplan todos los posibles procesos que tienen lugar cuando se irradia. En particular, además del número de átomos desplazados importa conocer cómo se reestructuran, lo que es fuertemente dependiente de la energía y del flujo neutrónico.

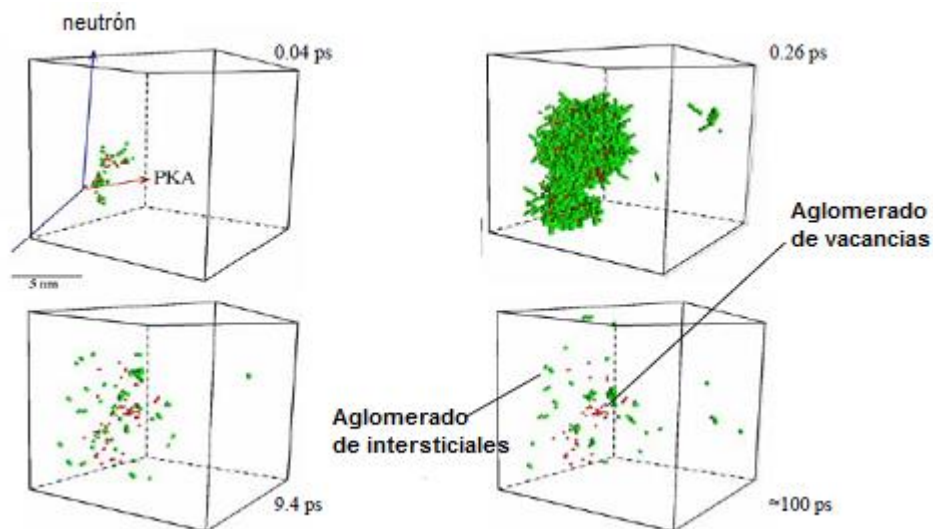


Figura 17: Cascada obtenida por simulación por DM, en donde se observa el resultado con el tiempo del número y la estructura de los defectos [41].

2.3.5 Distribución espacial del daño neutrónico

En la Figura 18 se esquematiza en forma idealizada cómo se puede representar el daño neutrónico en un componente, cuando la energía de los neutrones es suficiente como para desplazar átomos de las redes. Se puede inferir que a flujos neutrónicos bajos o a tiempos cortos de irradiación, las cascadas producidas pueden considerarse fenómenos dispersos. Pero a medida que una irradiación se prolonga las cascadas pueden superponerse o influenciarse una con otra, variando entonces el comportamiento del material irradiado.

Siguiendo el modelo de Seeger, en cada colisión colectiva se generan aglomerados de vacancias; éstos son comprimidos hasta formar discos que son transformados luego en lazos. Se puede demostrar que cuando un aglomerado tiene un número suficiente de vacancias, un lazo tiene la menor energía de formación [42]. Su contorno constituye una dislocación, es decir un defecto lineal que separa una zona alterada del resto del cristal.

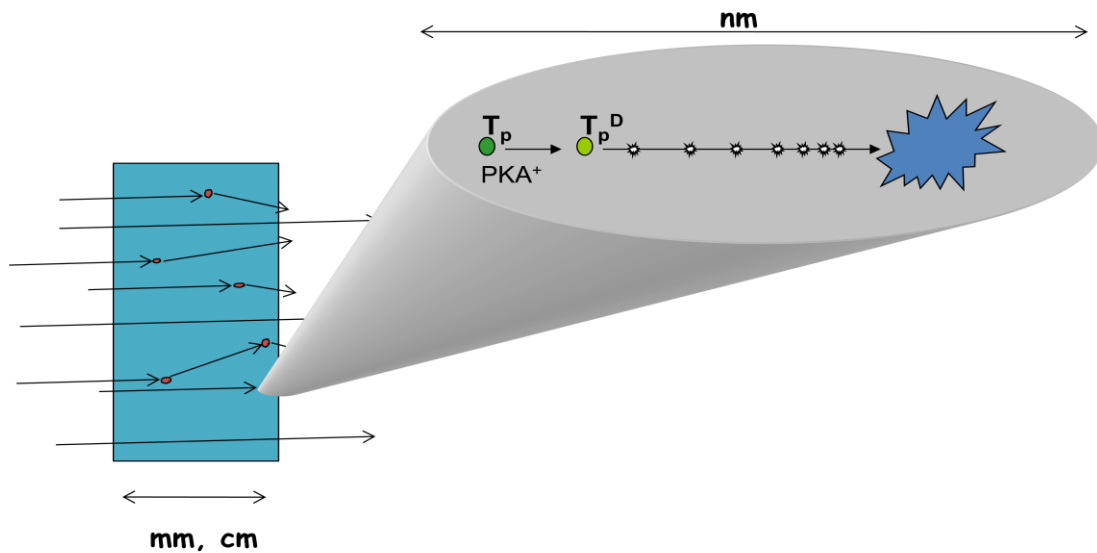


Figura 18 Esquema de la distribución del daño en un material irradiado

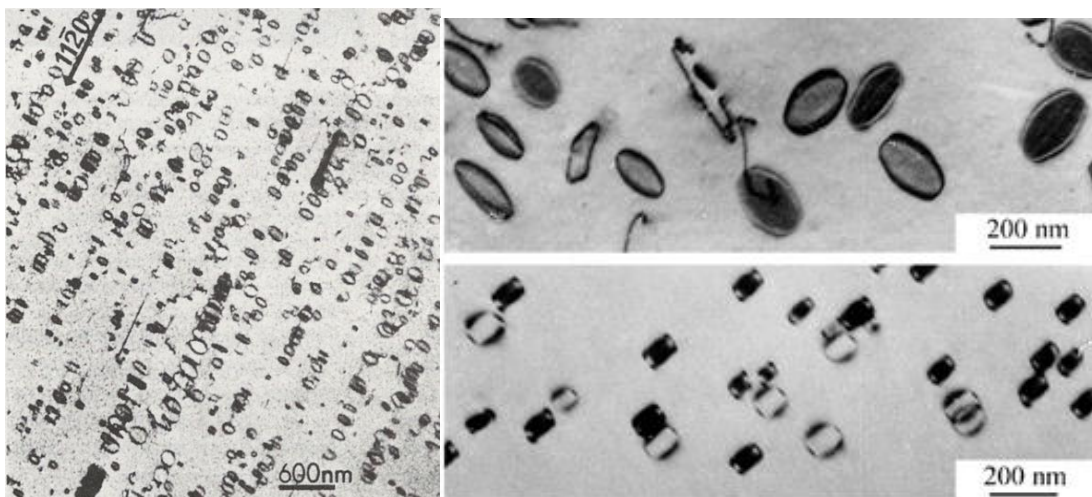


Figura 19: Lazos de dislocaciones en circonio, aluminio y hierro [45]

No en todos los materiales se produce este colapso del aglomerado. En muchos materiales de estructura cúbica estos aglomerados quedan confinados como burbujas o, en ciertos casos, en los llamados voids (conglomerados de vacancias), o burbujas llenas de gas (en general He, como producto de transmutación). Si los intersticiales están en condición de agruparse tomarán también la configuración de mínima energía en la forma de un disco de un átomo de espesor, situado entre dos planos compactos adyacentes, aunque es menos probable también pueden formarse otros clusters de intersticiales..

A diferencia de los lazos de vacancias, este tipo de proceso con los intersticiales requiere cierta activación térmica, por lo que será factible después de cierto tiempo, cuando los procesos de difusión hayan comenzado a modificar la estructura inicial del daño. Sin embargo, luego de algunas simulaciones hechas con dinámica molecular, Figura 17, existe

alguna evidencia de la formación atérmica de cierto tipo de aglomerados de intersticiales en los primeros instantes de vida de la cascada [43, 44].

Los aglomerados inmediatamente resultantes del evento de colisión (aglomerados atérmicos) no suelen tener tamaños visibles por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Posteriormente la difusión de defectos activada térmicamente produce el crecimiento de los lazos y/o aglomerados por la llegada de vacancias e intersticiales que los toman como sumideros preferenciales. Si los lazos de dislocaciones son suficientemente grandes ($\geq 20 \text{ \AA}$), pueden ser resueltos por TEM y, además, su tipo (vacancia/intersticial) puede determinarse por técnicas de contraste. El tamaño y la distribución de estos lazos influirá decisivamente en la modificación de alguna de las propiedades de los materiales irradiados [45, 46]

2.3.6 Daño por iones

La respuesta de un material al daño por radiación se investiga ubicando muestras en un reactor experimental de testeo de materiales. (MTR por sus siglas en inglés) o utilizando irradiación con iones para simular el daño neutrónico.

Como se mencionó anteriormente, el átomo primario impactado por un neutrón, PKA, pierde sus electrones en el evento y es originalmente un ion. Se puede pensar entonces que el efecto de irradiar directamente con iones produce los mismos defectos dependiendo de su carga y su masa comparativamente con la del PKA. Este último es un átomo del mismo material irradiado mientras que la irradiación iónica se realiza generalmente con iones de otra especie.

Irradiar con iones ofrece la ventaja de una acumulación rápida de daño que puede reducir años de irradiación en un reactor a horas o días en un acelerador de iones y no deja a las muestras con radiactividad residual. Muchos aceleradores tienen la capacidad de irradiar con un rango de tipos y energías de iones que pueden simular las cascadas de defectos producidas por los neutrones. La energía de los PKA inducida por los iones es comparable a la de los neutrones [46].

Inicialmente una partícula pesada cargada pierde energía en pequeños pasos a través de sus interacciones con los electrones del material a través del cual avanza. Debido al gran número de interacciones el frenado es casi continuo. Es debido enteramente a interacciones coulombianas con los electrones.

Al representar gráficamente el poder de frenado frente a la trayectoria de una partícula masiva cargada, al final de la trayectoria se ve el conocido "pico de Bragg". Un ejemplo se ve en la Figura 20.

La forma del pico de Bragg se debe a que, durante casi toda su trayectoria, si bien la carga efectiva del ion es estadística y viene dada por la velocidad que tiene en comparación con las velocidades de los electrones., se puede asumir que la partícula tiene una carga aproximadamente igual a $Z \times e$, salvo al final de su trayectoria, donde atrapa electrones del medio y su carga (y por tanto la pérdida de energía) cae bruscamente. Una vez que ya no posee suficiente energía para excitar electrones produce colisiones nucleares. Como se dijo en el punto anterior la energía para las colisiones elásticas se puede estimar como la masa atómica del blanco en keV [$T_p^D \approx A$ [keV]].

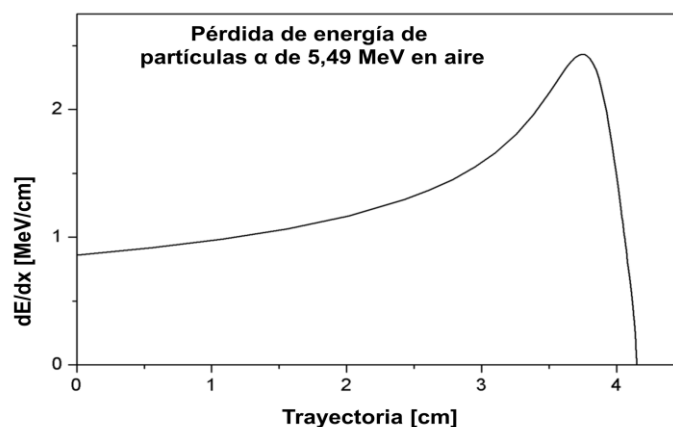


Figura 20: Pico de Bragg de una partícula cargada

Si el tamaño de los iones es grande, los mismos no son fácilmente deflectados, aunque esto depende de la energía del ion y de la relación de masas con los átomos del blanco, en general se puede asumir que viajan en caminos rectos en el material y tienen un rango bien definido de unos pocos micrones, dependiendo de su energía y del medio en el que impactan. Así, puede considerarse que todo el daño se produce en los pocos micrones superficiales del material.

Las diferentes partículas, electrones, protones, partículas alfa e iones pesados pueden incidir y producir daño. Aún un haz de electrones de 200 keV puede producir pares de Frenkel en algunos materiales, Figura 21.

Las irradiaciones aceleradas con iones tienen varios desafíos; el más significativo es el efecto del ion implantado en la microestructura resultante y la ausencia de posibles transmutaciones como ocurre con la irradiación con neutrones; sin embargo, hay bastantes evidencias de que a dosis no muy altas la simulación puede dar datos consistentes [47, 48, 49].

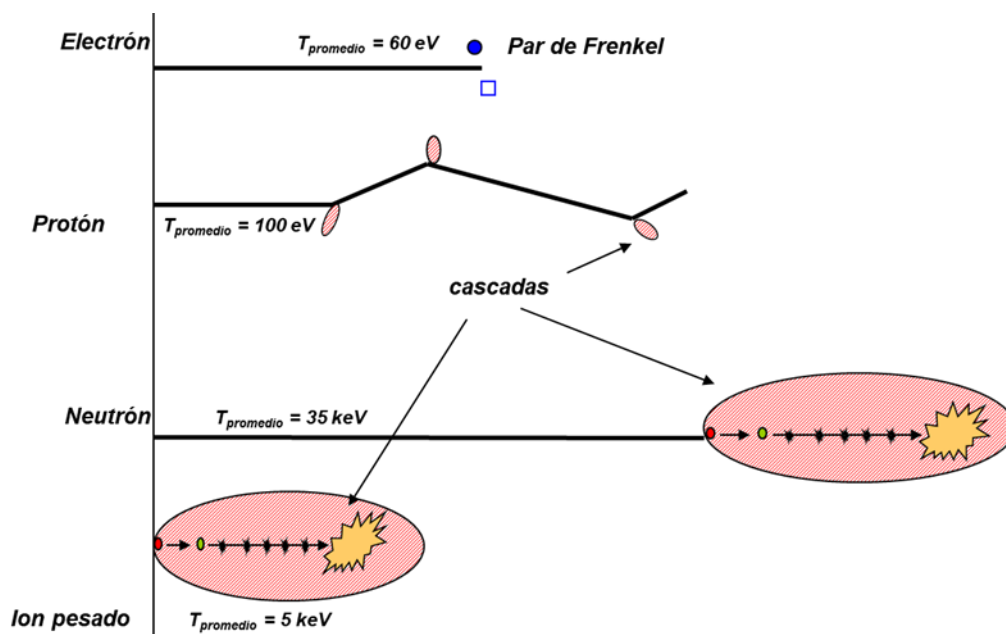
Otra dificultad es que el rango de daño no es uniforme y la región dañada es limitada. Las propiedades en volumen son difíciles de determinar a través de técnicas convencionales

o ensayos mecánicos macroscópicos; debido a esto los experimentos de irradiación con iones son habitualmente complementados por técnicas de caracterización superficial [50].

Los iones no sólo crean daño en la estructura cristalina, sino que contribuyen al cambio químico del blanco por su propia presencia pudiendo en algunos casos formar compuestos con el material base, afectando la composición y la estructura de la superficie, lo que en general no ocurre bajo irradiación neutrónica.

Otra consideración es que, en un blanco bajo bombardeo iónico, se producen sucesivas cascadas en una región restringida. Por ejemplo, si la densidad de corriente iónica es de $1 \mu\text{A} / \text{cm}^2 \text{ s}$, cada cm^3 del material experimentará una cascada cada segundo. En el caso que se desee evitar la superposición de cascadas, la dosis total debe ser mantenida debajo de 10^{13} iones / cm^2 [51].

Teniendo en cuenta estas consideraciones se buscó la forma adecuada del uso de iones para simular el daño neutrónico a altas fluencias, como se especifica más adelante en 3.5.



Partículas de $E = 1 \text{ MeV}$ que inciden en níquel

Figura 21: Esquema del daño producido por diferentes partículas que inciden en un material. Los valores corresponden a partículas de 1 MeV que inciden en níquel.

2.3.7 Recuperación del daño por radiación

Los defectos puntuales y aglomerados de defectos producidos en las redes cristalinas por la irradiación neutrónica pueden ser eliminados con convenientes tratamientos térmicos a altas temperaturas. Durante la estancia de los materiales en el reactor los defectos creados por el impacto de los neutrones sufren cierto grado de recuperación, aunque la temperatura de funcionamiento alrededor de los 300°C no es suficiente para eliminarlos totalmente.

Durante la irradiación, los defectos que se van generando quedan de algún modo fijados por los hidruros (o por sus campos de tensiones), de modo que los recocidos no pueden recuperarlos. La interacción entre el daño por irradiación y los hidruros presentes se ha manifestado en el aumento de la temperatura necesaria para eliminarlos, dando cuenta de cierto atrape de defectos en las interfases hidruro-matriz de Zr, Figura 22 [52].

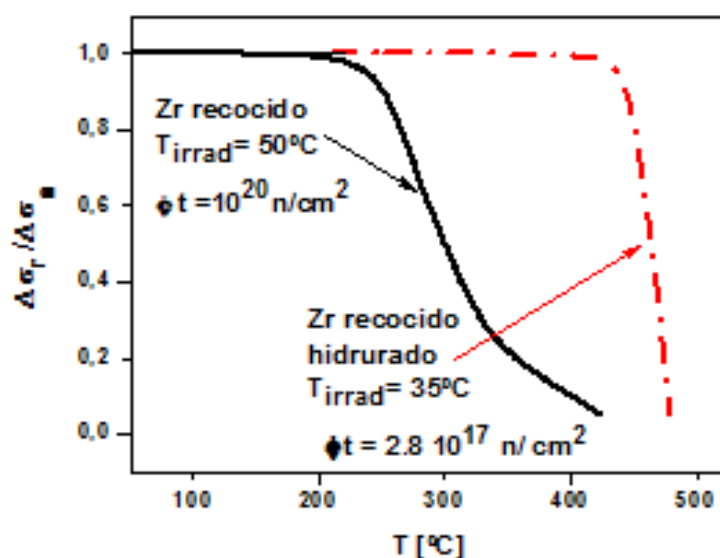


Figura 22: Curvas de recuperación con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, de la tensión de fluencia para Zr recocido con y sin contenido de H (200 ppm) [53]

En otros trabajos se ha observado que la irradiación puede modificar la temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno, a través del mecanismo de captura de hidrógeno en defectos [54]

2.3.8 Daño por radiación: Endurecimiento y fragilización.

Los efectos de la radiación en las propiedades mecánicas pueden ser dramáticos: cambio en las formas, endurecimiento en más del 500%, una drástica fragilización y reducción en la ductilidad, cambio de volumen en decenas por ciento...etc. Estos efectos son consecuencia de los defectos introducidos por la radiación; en especial y para lo que

compete a esta tesis, los producidos por la radiación neutrónica ya que, de lejos, es la que más impacta en las propiedades mecánicas.

La consecuencia de la producción de defectos es la modificación de procesos como la difusión, la formación y disolución de precipitados, el desorden y reordenamiento, la nucleación y formación de nuevas fases, la segregación y los cambios en la morfología como la amorfización. Los defectos en las redes cristalinas generados por la radiación neutrónica son:

- Defectos puntuales
- Átomos de impurezas (productos de transmutación)
- Aglomerados de vacancias (zonas diluidas) y de intersticiales
- Lazos de dislocaciones (de tipo vacancia o intersticial)
- Cavidades (voids y burbujas de He)
- Fases precipitadas.
- Clusters de intersticiales
- Fallas de apilamiento (STF)

Como se mencionó previamente, los aglomerados de defectos colapsan formando anillos o lazos que no son más que zonas disruptivas de las redes cristalinas.

Los defectos actúan como obstáculos para la deformación de los materiales, generando endurecimiento. Esto se manifiesta en los resultados de los ensayos de tracción, de endurecimiento por indentación, etc. La deformación es producida por el deslizamiento de defectos lineales o dislocaciones. Si los obstáculos son lo suficientemente fuertes, las dislocaciones deben rodearlos y continuar su deslizamiento dejando atrás anillos alrededor conocidos como lazos de Orowan, Figura 23 .

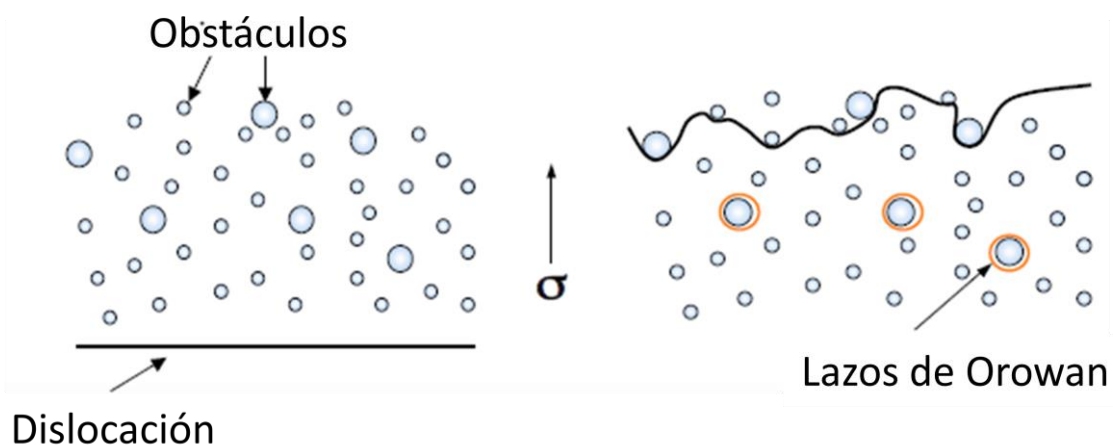


Figura 23: Mecanismo de endurecimiento producido por la presencia de obstáculos al movimiento de las dislocaciones.

En la Figura 24 se muestra el efecto de la radiación en Zr y Zry-4; se ha representado Tensión vs. Deformación para distintos valores de dpa, o sea para distintas fluencias neutrónicas. Se observa, como regla general, un aumento de la tensión de fluencia y una notoria disminución de la ductilidad a medida que aumenta la dosis de radiación recibida. La tensión de fluencia aumenta debido a la formación de precipitados de átomos de soluto incrementada por la radiación y a los defectos en la matriz (lazos y aglomerados) los que obstaculizan el deslizamiento de las dislocaciones. La disminución en la elongación a rotura indica la fragilidad de los materiales. Es una característica general que el aumento de la tensión de fluencia vaya acompañado con una mayor fragilidad.

La precipitación de átomos de soluto da lugar a la formación de fases que tienen efectos diversos. Los precipitados de segundas fases o intermetálicos conformados por los aleantes suelen contribuir notoriamente a la resistencia a la corrosión. Sin embargo, son también obstáculos para la deformación, con lo que incrementan el endurecimiento.

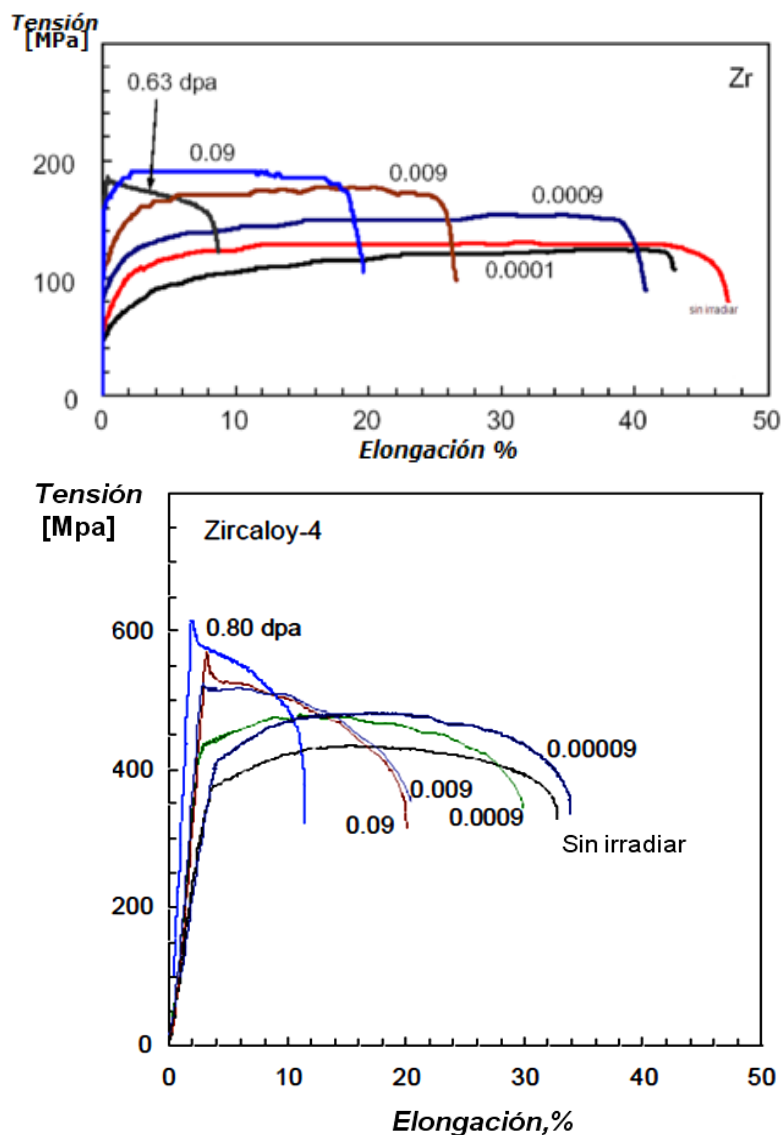


Figura 24: Ensayo de tracción en Zr y Zry-4 irradiados con neutrones a distintas dosis [55]

Como caso especial los hidruros precipitados en aleaciones de Zr aparecen como plateletas o grupos de plateletas alargadas. El grado de endurecimiento y fragilización producido en el material guardará relación con la morfología de esos hidruros y su orientación relativa al estado de tensiones.

2.3.9 Efectos sinérgicos

Materiales como Ti, Zr, Nb y V que forman hidruros frágiles, además de ver reducida su ductilidad, disminuyen su tenacidad a la fractura. Si la concentración de hidrógeno en los materiales a lo largo de su estancia en el reactor es tal que precipita en forma de hidruro, su contribución a la fragilidad estaría compuesta por su propia debilidad como fase frágil y por su interacción con los defectos creados por la radiación (lazos y defectos puntuales).

La relación entre el daño por radiación y el contenido de hidrógeno fue mostrado en trabajos realizados previamente en la división Daño por Radiación [52]. En particular se realizaron estudios en Zr recocido en donde se observa el efecto de los dos factores endurecedores en la tensión de fluencia, Figura 25. Sin embargo, esos trabajos evaluaron los potenciales efectos sinérgicos para dosis de exposiciones a radiación y concentraciones de hidrógeno significativamente menores a los obtenidos en esta tesis.

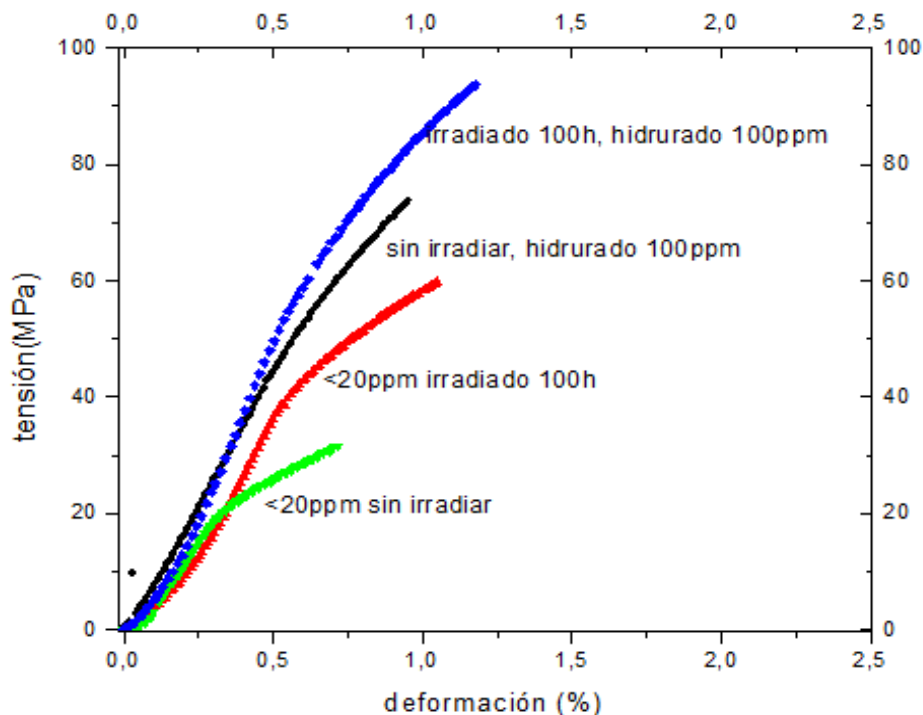


Figura 25: Efecto combinado del daño por radiación y el contenido de hidrógeno en las curvas de tracción en Zr recocido. 100 h de irradiación equivalen aproximadamente a 0.001 dpa.

El efecto sinérgico entre ambos factores es el que define el comportamiento definitivo de las aleaciones de zirconio

3 Materiales y métodos experimentales

3.1 Modelado numérico del daño neutrónico en las columnas térmicas.

Con el objetivo de determinar el número de desplazamientos atómicos que se producen en las columnas térmicas para obtener parámetros comparativos con el comportamiento de los materiales de literatura, se realizó un modelado del daño neutrónico esperable en las columnas térmicas de una central tipo Atucha, y se analizó como posible escenario el cambio de la aleación usada para la fabricación. Se tomó como parámetro representativo de la exposición al daño por radiación al dpa (desplazamiento por átomo), y como dato de entrada los flujos neutrónicos calculados por NASA. Parte de estos análisis se realizaron en el marco del contrato CP-I-06/14. "Asistencia en daño por radiación neutrónica en el estudio de las alternativas de materiales en los canales de refrigeración de Atucha I y II" y los resultados se encuentran plasmados en varios informes técnicos [56]

El concepto de desplazamiento por átomo o dpa constituye un parámetro estandarizado para correlacionar la exposición al daño por radiación en materiales, y permite, con ciertas limitaciones, comparar la respuesta de los materiales ante exposiciones realizadas a diferentes flujos y espectros neutrónicos. Conceptualmente el dpa calcula el número de veces que un átomo promedio ha sido desplazado de su posición en la red cristalina durante una irradiación.

Se consideró el número total de átomos desplazados por unidad de volumen como:

$$R = \iint \Sigma_s \left(\frac{\gamma \bar{T}}{2E_d} \right) \phi \, d\epsilon \, dt$$

Ecuación 10

Donde

- Σ_s es la sección eficaz macroscópica de scattering calculada como la sumatoria del producto de las densidades atómicas por las secciones microscópicas de cada elemento de la aleación: $\Sigma_s = \sum_{i=1}^n N_i \sigma_i$.
- \bar{T} es la energía cinética media disponible para provocar desplazamientos en la cascada de colisiones (i.e, la energía promedio transferida al primer átomo impactado o PKA).
- E_d es la energía mínima necesaria para producir el desplazamiento de un átomo.

- γ es un factor que considera la eficiencia del daño y es aproximado como un valor constante de 0,8. Es un factor resultante de refinamientos de modelos que involucran el cálculo de una energía de daño y una estimación más realista del umbral E_d . Uno de ellos, el modelo de Norgett -Robinson-Torrens (NRT) [57], es el recomendado como un estándar por la IAEA. Los autores incluyen la pérdida de energía asociada a las colisiones inelásticas con los electrones y el valor anisotrópico de E_d para distintas direcciones cristalográficas. Esto permite una simulación por computadora de la cascada de colisiones y permite la comparación con varios experimentos de irradiación, con lo que se determina, para las condiciones típicas de irradiación neutrónica, el valor de γ .
- ϕ es el flujo expresado en n/cm^2s
- ϵ y t son las variables de integración, energía de los neutrones incidentes y tiempo de exposición.

La justificación de utilizar secciones eficaces de scattering elástico despreciando la posible contribución de colisiones inelásticas (o no elásticas) se debe a los siguientes conceptos:

- En el proceso de dispersión inelástica (n, n'), la energía cinética del sistema no se conserva y, como la energía cinética del blanco es en general despreciable en comparación con la del neutrón incidente, la energía de éste debe ser mayor que la energía del primer nivel excitado del blanco.
- Para elementos de número de masa atómica medio alto, la energía mínima de excitación es del orden de 100 keV. Al disminuir la masa, en general tiende a aumentar la energía de excitación, por lo que se requerirán neutrones de más energía (varios MeV) para producir este tipo de dispersión inelástica.
- Como el espectro de fisión está centrado alrededor de 1 MeV, son pocas las probabilidades en los reactores de que se produzcan colisiones inelásticas con los neutrones. Los neutrones con energías menores a 100 keV no pueden perder energía por colisiones de dispersión inelásticas del tipo (n, n').
- En el caso de reacciones (n, γ), un átomo que capturó un neutrón puede decaer emitiendo un fotón γ y sufriendo un retroceso suficiente para salir desplazado de su sitio en la red.

- La energía del átomo de retroceso en una reacción (n,γ) es $T = E_\gamma^2 / 2 M_2 c^2$, donde E_γ es la energía del fotón emitido; para transferir una T de unos 100 eV, suficiente para desplazar un solo átomo, la energía del fotón debería ser de ~ 8 MeV; eventos como éste son posibles pero de probabilidad baja comparada con el choque elástico del neutrón con el núcleo blanco en donde la energía transferida T es del orden de decenas de keV, siendo entonces el número de desplazamientos totales mucho mayor.

Como se vio en 2.3.1, la energía T_p del átomo primario que inicia la cascada se deduce de consideraciones de conservación de impulso y energía en los choques elásticos.

$$T_p = \Lambda E_n \text{sen}^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$

Ecuación 11

con

$$\Lambda = \frac{4M_n M_p}{(M_n + M_p)^2}$$

Ecuación 12

Si la dispersión es isotrópica, entonces se obtiene que la energía transferida promedio es $\bar{T} = T_p^m / 2$, como se explicó en la sección 2.3.1 en la Ecuación 6 y en la Ecuación 7

Para el cálculo realizado en este informe se consideraron valores de flujo de quemado medio independientes del tiempo, y se consideró un espectro discretizado a tres grupos de energía. Los valores de flujo utilizados fueron provistos por NA-SA y corresponden a un canal central de la central Atucha II, los grupos de energía considerados son los siguientes: [58].

$$G1 = \{2.01897 \text{ MeV} < E < 19.6043 \text{ MeV}\}$$

$$G2 = \{1.00259 \text{ MeV} < E < 2.01897 \text{ MeV}\}$$

$$G3 = \{0.11109 \text{ MeV} < E < 1.00259 \text{ MeV}\}$$

Los neutrones de energía inferior a 0.11 MeV no fueron considerados en el cálculo. Los neutrones con energías entre 1 KeV y 110 KeV, pueden producir desplazamientos de

átomos de Zr pero su efecto se considera no relevante para el cálculo de desplazamientos. Muchos neutrones con energías bajas sufren la absorción en reacciones como la captura neutrónica (n, γ) y la fisión (en el caso de los materiales físi les y fisionables).

Para la determinación de secciones eficaces de scattering se utilizó el módulo HUEMUL que puede extraer secciones eficaces de la biblioteca de WIMS. Dado que las secciones eficaces de scattering de la biblioteca de WIMS se proveen para una estructura “fina” del espectro a 69 grupos de energía, fue necesario condensar los datos a la estructura a 3 grupos de los datos provistos por NASA. Para esto se hizo un cálculo de la celda de ATUCHA II y se extrajo la distribución del flujo a 69 grupos en el tubo central. Estos datos de flujo no fueron utilizados para el cálculo de dpa sino únicamente para condensar los valores de la biblioteca de WIMS a los grupos de energía provistos por NASA.

Aleantes (at %)	zirconio puro	Zr-1Nb		Zr-Nb-Sn-Fe		Zircaloy- 4	A	E _d elemento puro (eV) ⁵⁹
		E110	M5	E635	ZIRLO			
Nb		1,01	0,98	0,98	0,97	0,00	92,90	60
Sn		0,01	0,00	0,94	0,74	1,19	118,70	22
Fe		0,02	0,04	0,05	0,16	0,34	55,85	40
Zr	100	98,96	98,98	98,02	98,12	98,46	91,22	40
E _d medio aleación (eV)	40	40,20	40,20	40,03	40,06	39,79		
Energía media transferida al PKA para cada grupo de energías del espectro								
\bar{T}_1 (eV)	8,52E+04	8,52E+04	8,52E+04	8,52E+04	8,51E+04	8,51E+04		
\bar{T}_2 (eV)	3,19E+04	3,19E+04	3,19E+04	3,19E+04	3,18E+04	3,18E+04		
\bar{T}_3 (eV)	8,10E+03	8,10E+03	8,10E+03	8,10E+03	8,10E+03	8,18E+03		

Tabla 6: Aleaciones consideradas y valores de energía media transferida

Los valores de E_d se obtuvieron para cada aleación a partir del promedio ponderado de los E_d de los elementos puros. Los valores de \bar{T} se obtuvieron de manera análoga obteniendo los valores de energía transferidos para cada aleante y para cada grupo de energías y posteriormente promediando para la composición atómica de cada la aleación.

Los valores empleados se muestran en la Tabla 6. En el caso del grupo 1 (G1) la energía promedio transferida podría ser algo menor dado el carácter anisotrópico de la dispersión. En general se asume que para energías menores a o iguales a 2 MeV la dispersión es isotrópica, mientras que para altas energías podría haber un cierto carácter anisotrópico porque la dispersión puede darse de manera preferencial en la dirección de la trayectoria del neutrón. Los valores de energía transferidos para el caso de cada aleante se presentan como información complementaria en el Anexo B, en este anexo también se presentan los valores de sección eficaz microscópica de scattering calculados para cada aleante.

A partir de conocer la energía cinética disponible en el PKA y la energía cinética mínima requerida para desplazar un átomo promedio de la aleación y conociendo las secciones eficaces, se calcula el número total de átomos desplazados por unidad de volumen R (at/cm³), discretizando la Ecuación 10 para los tres grupos de energía e integrando el flujo neutrónico en el periodo deseado. Una vez realizado este cálculo, el número de desplazamientos promedio por átomo puede ser calculado directamente como:

$$dpa = \frac{R}{N}$$

Donde N es la densidad atómica (en at/cm³) de la aleación.

Los resultados de dpa obtenidos a través de estos cálculos, para distintos periodos de irradiación en Atucha II, se muestran en el Capítulo 4.

3.2 Aleaciones utilizadas

El material de partida que se utilizó para esta tesis se compone de las siguientes aleaciones. Además, se utilizó Zr de alta pureza para realizar los estudios comparativos:

- Zr-2,5%p Nb (fleje).
- Zr-3%p Nb (fleje)
- Zy-4 (muestra de canal combustible de Atucha II)
- Zr-1%p Nb (fleje))
- Zr puro (fleje)

La muestra de Zr-2.5 %p Nb de tubo de presión, fue extraída de un tubo manufacturado para Embalse por FAE utilizado para ensayos. La muestra de Zy-4 se extrajo de un canal de repuesto de Atucha II que había sido previamente descartado por defectos mecánicos y reutilizado como canal patrón para los ensayos metrológicos realizados en

Atucha I y Atucha II. El resto de las muestras fueron obtenidas de material de archivo de la CNEA provisto por la firma Teledyne Wah Chang Albany, en forma de flejes de 1mm de espesor. Se laminaron los flejes a 0,5 mm de espesor y se cortaron probetas de tracción y discos de diferente diámetro para realizar ensayos mecánicos de tracción y de punzonado, el material remanente se utilizó para preparar probetas que fueron irradiadas con iones en el acelerador TANDAR, y posteriormente caracterizadas por nanoindentación y difracción de rayos X. El corte de las probetas se realizó por medio de una máquina de corte por control numérico. Un mayor detalle de la preparación de las muestras para cada uno de los ensayos específicos se encuentra descrita en las secciones 3.2, 3.3 y 3.6.



Figura 26: Flejes laminados de algunas de las aleaciones

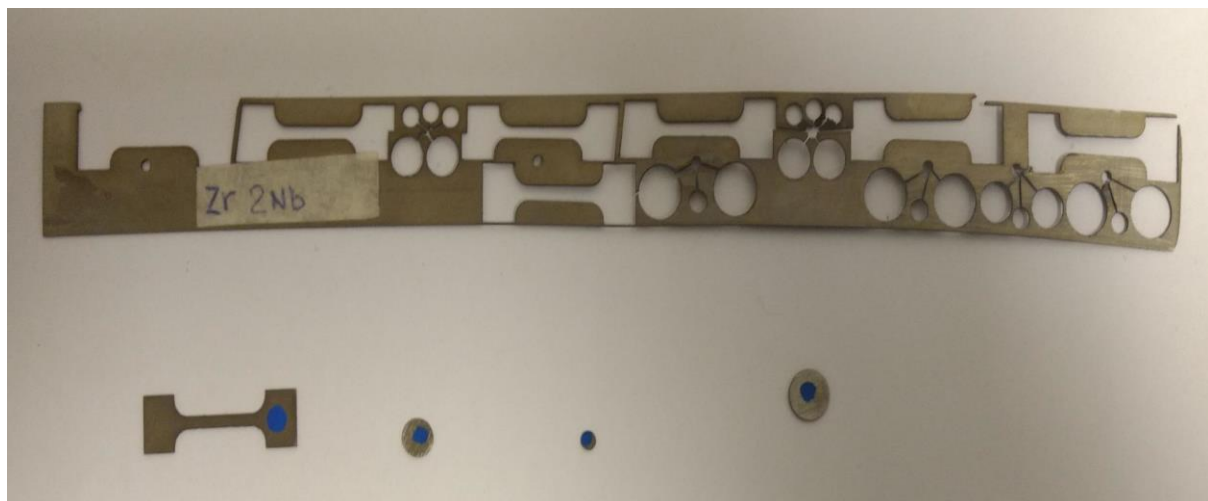


Figura 27: Ejemplo de corte de probetas de tracción y discos de SPT (Small Punch Test) por CNC.

3.2.1 Análisis químico

Se realizó un análisis químico del material de partida utilizando un equipo portátil de XRF (fluorescencia de rayos X) marca Olympus, modelo Vanta Handheld XRF, equipado con el software X-Test alloy Plus 6063. Los resultados obtenidos para las aleaciones de partida se muestran en la Tabla 7.

Muestra	Código Colada	Zr	Nb	Sn	Sb	Pd	Cd	Hf	Cr
Zr-3Nb	389059Q	93,87	3,34	1,06	0,62	0,53	0,52	0,062	<0,03
Zr-2,5 Nb	389596	95,39	2,91	0,18	0,54	0,48	0,47	0,046	<0,03
Zr-1%p Nb	383553Q	98,17	1,17	0,15	0,21	0,19	0,21	0,054	<0,03
Zr puro	354585 Zr B	99,95	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,048	<0,03
Zry-4 PCAS	canal descarte	98,15	<0,05	1,24	<0,05	<0,05	<0,05	0,04	0,09

Tabla 7: Composición química de las muestras utilizadas

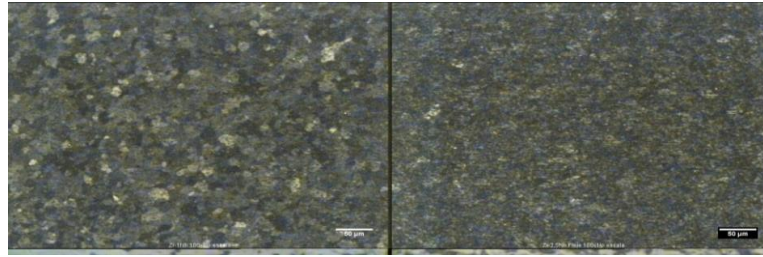
Los siguientes elementos fueron incluidos en el análisis que realizó el software del equipo, pero se encontraban debajo del límite de detección:

- Cu <0,01
- Zn <0,01
- Ti <0,06
- V <0,05
- Mo <0,09
- Cr <0,03
- Ag <0,03
- Mn <0,02
- Fe <0,02

3.2.2 Caracterización Metalográfica: microscopía óptica

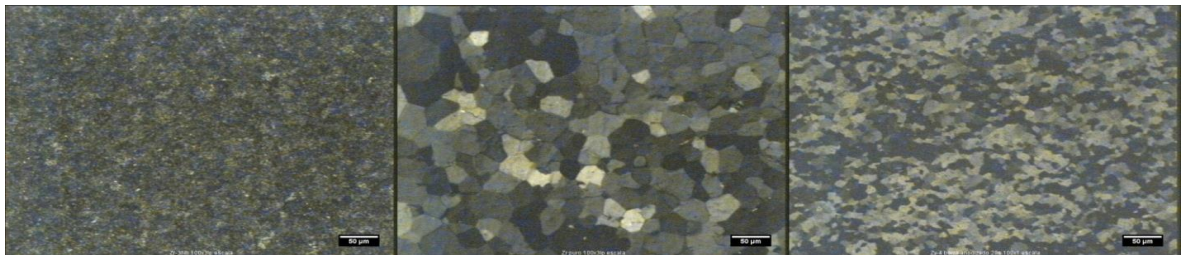
Se realizó una caracterización metalográfica del material de partida, para esto se llevó a cabo un desbaste de las muestras utilizando un banco con discos giratorios con papel de lija de granulometría 400 y 600 y luego a mano con papel de lija de granulometría 1200. Posteriormente se realizó un pulido químico con una solución compuesta por un 50% H₂O, un 47% HNO₃ (60%) y un 3% de HF (48-51%), cuyo objetivo es el de mostrar la microestructura general. La solución fue aplicada a las muestras con un hisopo durante 15 a 30 segundos. Posteriormente se les realizó un lavado ultrasónico con alcohol durante aproximadamente 5 minutos.

Finalizada la preparación, las muestras fueron observadas en microscopio óptico y en microscopio electrónico. Con el microscopio óptico se obtuvieron imágenes a 50, 100, 200 y 500 aumentos utilizando iluminación estándar y con luz polarizada.



Zr 1%p Nb

Zr-2,5 %p Nb



Zr 3%p Nb

Zr-puro

Zry-4

Figura 28: Microscopías ópticas. La barra corresponde a 50 micrones

En el caso de las aleaciones de zirconio-niobio, se obtuvo el porcentaje de área ocupado por cada fase en la muestra, utilizando el programa Image J, a partir de las siguientes imágenes de microscopía óptica



Figura 29: Muestra de Zr-1%p Nb



Figura 30: Muestra de Zr-2,5%p Nb



Figura 31: Muestra de Zr-3%p Nb

Aleación	% de área de la fase α	% de área de la fase β
Zr-1%p Nb	85,099	14,901
Zr-2,5%p Nb	62,979	37,021
Zr-3%p Nb	39,521	60,479

Tabla 8: Porcentaje de área ocupado por cada fase en las aleaciones de zirconio-niobio.

3.2.3 Caracterización Metalográfica: microscopía electrónica

Con el microscopio electrónico de barrido (SEM) se obtuvieron imágenes a 1500, 3000 y 6000 aumentos. Se realizó EDS (Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva) en

las muestras de las aleaciones de circonio-niobio para caracterizar el contenido de Nb en la fase beta.

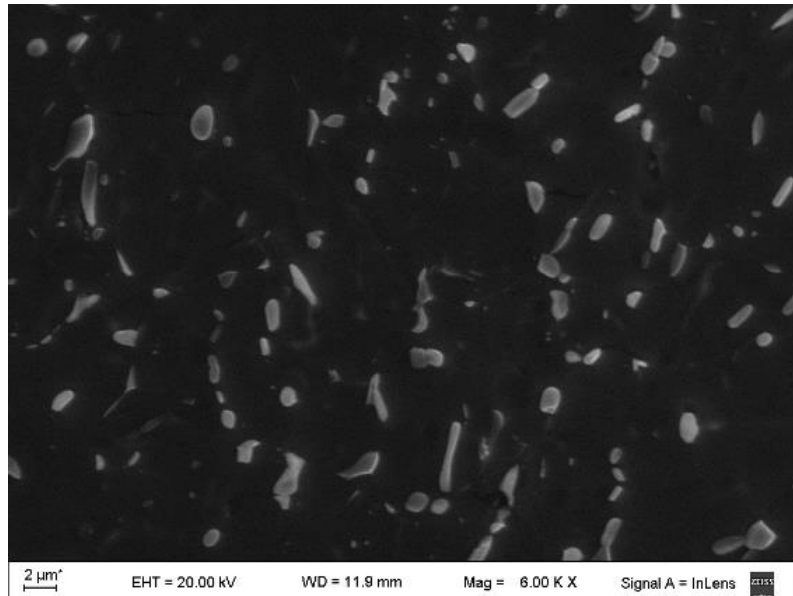


Figura 32: Microestructura de Zr-1%p Nb observada en SEM

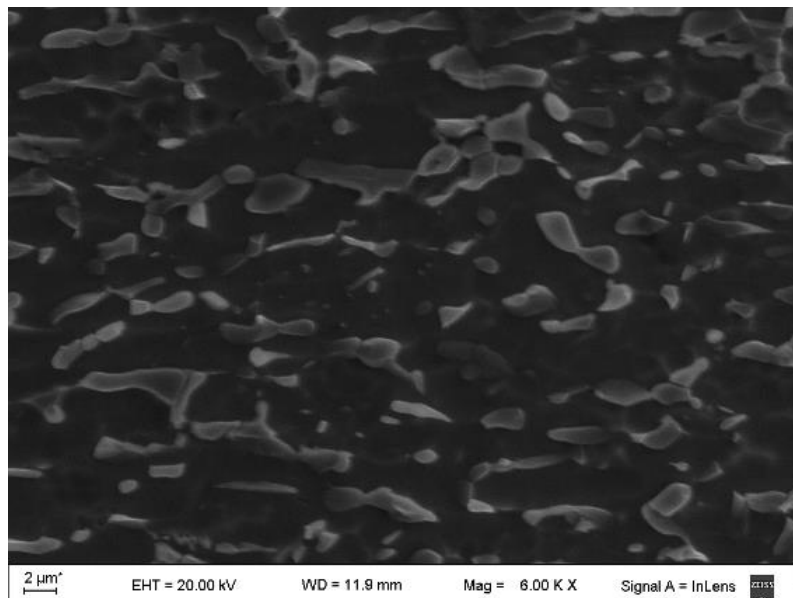


Figura 33: Microestructura de Zr-2,5%p Nb observado en SEM

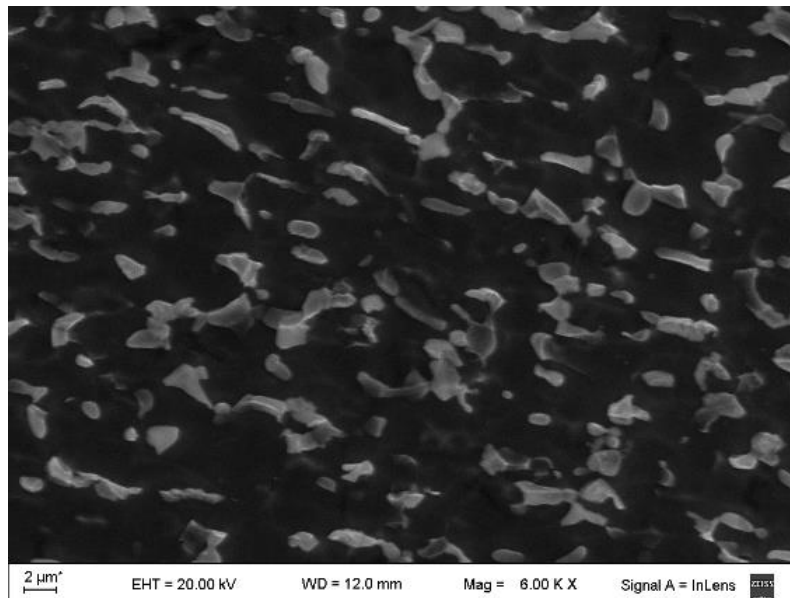


Figura 34: Microestructura de Zr-3%p Nb observada en SEM

En las 3 muestras de las aleaciones de zirconio-niobio se realizó un análisis EDS para obtener la composición que cada una de las fases presenta de los distintos elementos. Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Aleación	Fase	Elemento (% en masa)							
		Zr	Nb	F	Fe	W	O	Re	Sn
Zr-1Nb	α	96,77	1,54	1,69*	-	-	-	-	-
	β	97,65	2,35	-	-	-	-	-	-
Zr-2,5Nb	α	100	-	-	-	-	-	-	-
	β	86,28	9,88	2,02*	-	-	-	0,84	-
Zr-3Nb	α	99,02	-	-	-	-	-	-	0,98
	β	81,54	11,25	3,05*	-	0,79	3,36	-	-

Tabla 9: Composición de las fases en cada una de las muestras de las aleaciones de zirconio-niobio.

* El F que se mide corresponde al ataque químico realizado con HF.

Debe tenerse en cuenta que, debido al volumen de interacción del haz de electrones, es posible que la composición registrada por EDS incluye no solo la lámina de fase beta, sino también parte de la matriz circundante. Debido a esto los valores absolutos no deben ser considerados como exactos, sin embargo, la técnica es útil a fines comparativos.

3.3 Hidruración por carga gaseosa

Habitualmente, la preparación artificial de probetas hidruradas, se realiza por dos métodos bien establecidos: la hidruración por carga catódica en celda electrolítica y la hidruración por carga gaseosa [60], [61].

En particular en este trabajo se utilizó el método de carga gaseosa utilizando un dispositivo de Sievert, el cual consiste en una cámara de carga, constituida por un tubo de cuarzo conectado a un sistema de alto vacío y un sistema de inyección de hidrógeno. En la Figura 35 se muestra un esquema del sistema. Los pasos de preparación de la muestra son los siguientes:

- Las muestras son pulidas a espejo utilizando varios papeles de lija hasta final con papel de granulometría 1500.
- Se limpian las muestras por medio de un baño ultrasónico y se enjuagan sucesivamente con tricloroetileno y alcohol etílico.
- El peso inicial es determinado con una balanza de precisión con un error de 10^{-4} gr. Las dimensiones se determinan con calibre y tornillo micrométrico.
- Se lleva la muestra a un vacío 1×10^{-6} Torr a temperatura ambiente, posteriormente se inicia un tratamiento a 380°C con el objetivo de desgasar tanto la cámara como la muestra; dependiendo de la masa de la muestra este tratamiento requiere entre 10 minutos y una hora.
- Una vez recuperado un vacío de 1×10^{-6} Torr, se procede a inyectar hidrógeno a presiones de entre 80 y 100 Torr, a una temperatura de 340°C ; se calcula el valor de presión final en función de la cantidad de hidrógeno que se desea incorporar a la muestra utilizando la expresión:

$$F = (2 V_c P_{at}) / (M_{Zr} R) \left(\frac{P_i}{T_i} - \frac{P_f}{T_f} \right)$$

Ecuación 13

Donde

F es la fracción atómica de hidrógeno

V_c : Volumen de la cámara

P_{at} : 91.224 gr/mol, M_{Zr} : peso atómico del circonio

R: constante de los Gases

P_i y P_f son las presiones iniciales y finales

T_i y T_f son las temperaturas iniciales y finales en Kelvin.

El cálculo del porcentaje de hidrógeno absorbido por carga gaseosa es:

$$C_H = Fx1.00794 \times 10^{-6} / (Fx1.00794 + 91.224)$$

Ecuación 14

Una vez realizada la carga de hidrógeno, las probetas son sometidas a un tratamiento de homogeneización cuyo objetivo es disolver la capa de hidruros superficial y lograr una distribución uniforme del hidrógeno disuelto en el material. Las condiciones de temperatura y tiempo requeridos para el tratamiento de homogeneización están basadas en los cálculos de difusión del hidrógeno, los cuales deben considerar la geometría de la pieza en particular. En este trabajo la temperatura elegida para el tratamiento de homogeneización fue de 395 °C y los tiempos requeridos se calculan según la siguiente ecuación:

$$t = e^2 / D, \quad \text{con } D = 3,8 \times 10^{-3} \exp(38580/8.314 * T) \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

Ecuación 15

Donde, D es el coeficiente de difusión (Skinner and Dutton)

T es la temperatura en Kelvin, y e es el espesor de la muestra en mm.

En base a esta ecuación, la duración del tratamiento de homogeneización para las muestras empleadas (espesores de aproximadamente 0,5 mm de espesor), es de entre 600 y 800 segundos; por razones de practicidad, y con el objetivo de asegurar la homogeneización se realizó a todas las muestras un tratamiento térmico de 60 minutos. Más detalles sobre cómo realizar el cálculo del tratamiento de homogeneización se describen en la ref. [61]. En las figuras 35 a 37 se observa un esquema y un detalle del equipo de hidruración.

Con el objetivo de comparar los resultados de propiedades mecánicas con material virgen no hidrurado e independizarse del posible efecto del tratamiento térmico, se sometió al mismo tratamiento a las probetas no hidruradas.

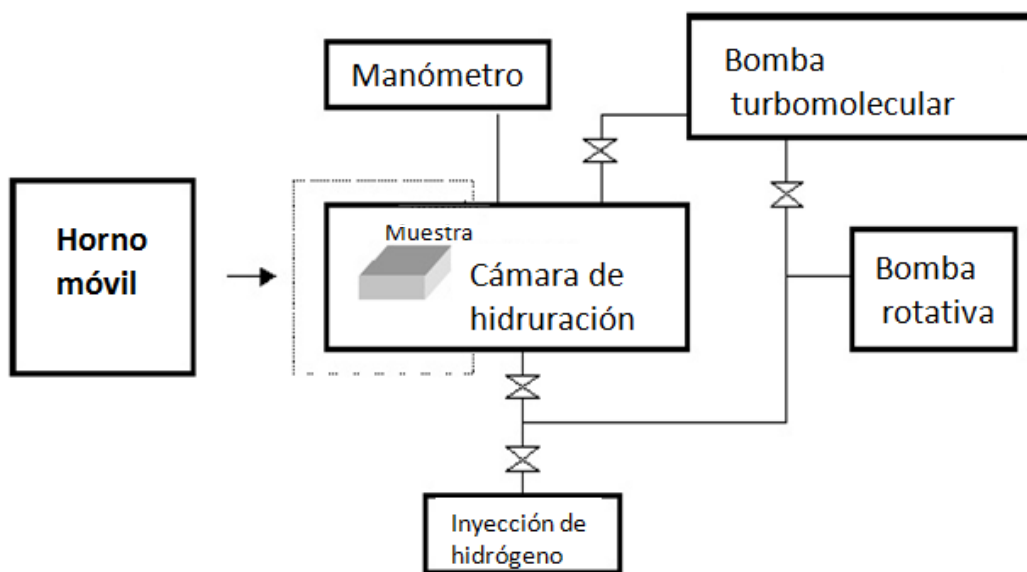


Figura 35: Esquema del sistema de hidruración por carga gaseosa



Figura 36: Equipo de hidruración por carga gaseosa

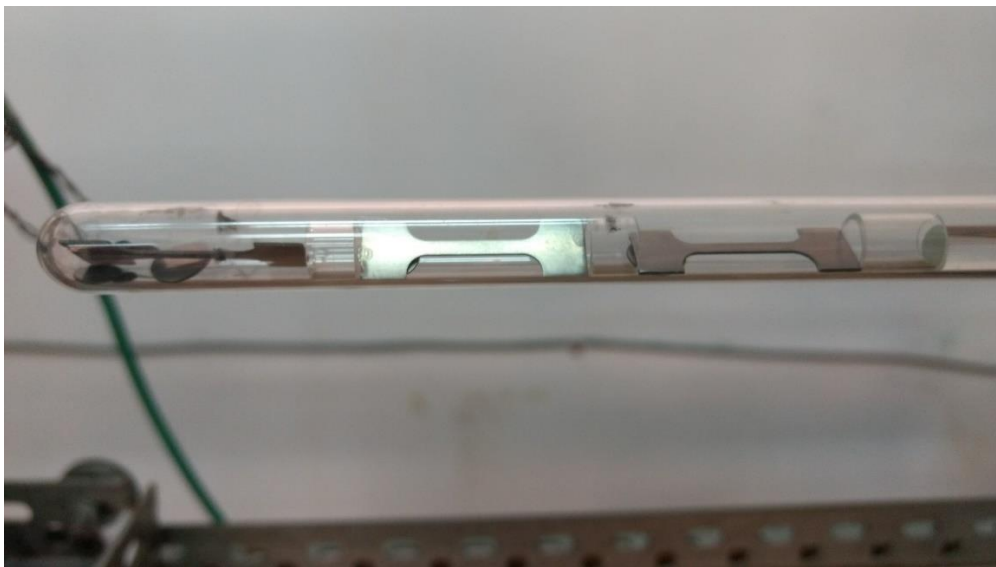


Figura 37: Detalle de las probetas en el dispositivo de hidruración por carga gaseosa

La concentración de hidrógeno calculada por este método para los tiempos de tratamiento realizados es de 120 ppm, de modo que, tanto a temperatura ambiente como a temperatura de reactor existe hidrógeno precipitado en forma de hidruros. Sin embargo, esta concentración es la concentración-objetivo; dependiendo de las condiciones específicas de presión y temperatura para cada tratamiento, se obtuvieron concentraciones levemente diferentes. A continuación, se consignan las concentraciones calculadas para cada muestra:

Muestra	Concentración calculada (ppm)	Temperatura del tratamiento (°C)
Zr 1%p Nb	118 ± 2,4	387
Zr 2.5 %p Nb	124 ± 2,5	387
Zr 3 %p Nb	117 ± 2,5	387

Tabla 10: Concentraciones de hidrógeno calculadas en las probetas de zirconio niobio

3.4 Resultados mecánicos previos con material irradiado con neutrones.

Como trabajo previo del grupo de daño por radiación, se desarrolló un dispositivo especial para la realización de ensayos mecánicos con material irradiado, minimizando la dosis de exposición del personal a cargo del ensayo. Una imagen de este dispositivo de tracción invertida se muestra en la Figura 38; más detalles se pueden encontrar en la Ref. 62

Con el objetivo de simular el daño por radiación, se realizaron dos irradiaciones con neutrones:

- probetas de tracción de Zr, Zr1%p Nb y Zr2,5%p Nb en el reactor RA1 por 500 horas, en una cápsula ubicada en uno de los canales de irradiación del reactor. El flujo neutrónico rápido en el lugar fue de $1 \times 10^{16} \text{n/m}^2 \cdot \text{s}$. La fluencia equivalente obtenida en ese tiempo fue de 0,004 dpa
- probetas de tracción de Zr, Zr1%p Nb y Zr2,5%p Nb en el RA3. El tiempo de irradiación fue de 30 días (720h) a un flujo local de $3 \times 10^{17} \text{n/m}^2 \cdot \text{s}$, lo que corresponde a una fluencia de 0,17 dpa, o sea 40 veces superior a la irradiación anterior

Las irradiaciones se realizaron a temperatura ambiente en todos los casos, lo cual resulta conservativo ya que no hay un efecto de self-healing.

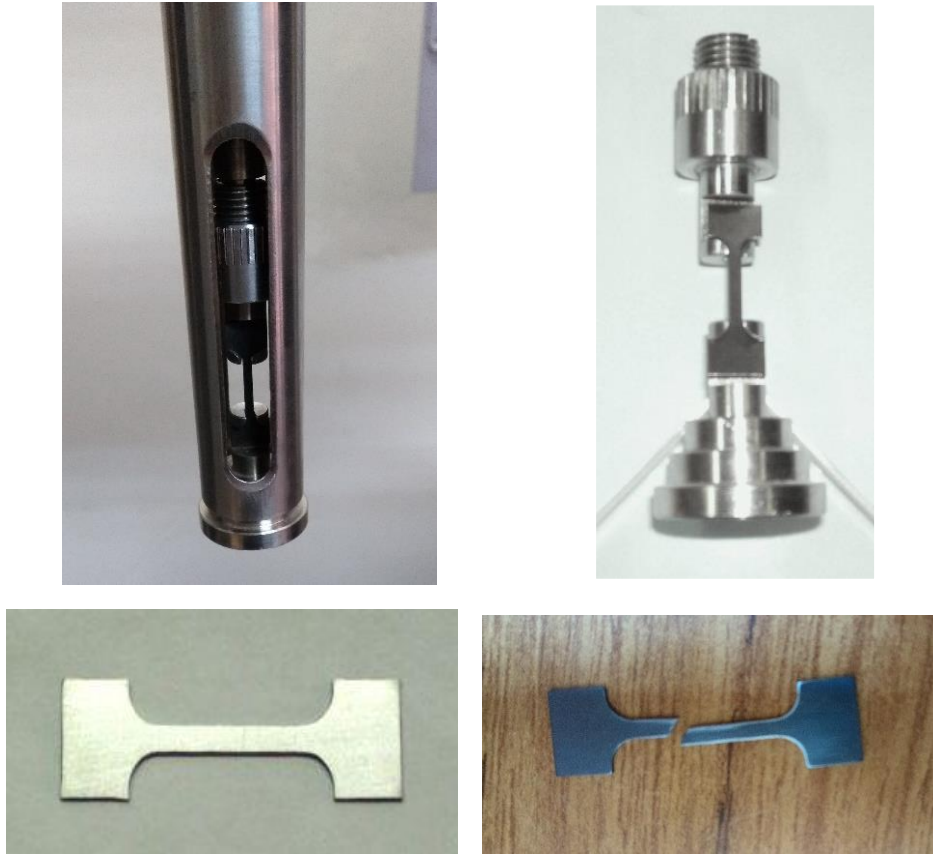


Figura 38 : Probeta miniatura y sistema de tracción diseñado para minimizar la dosis

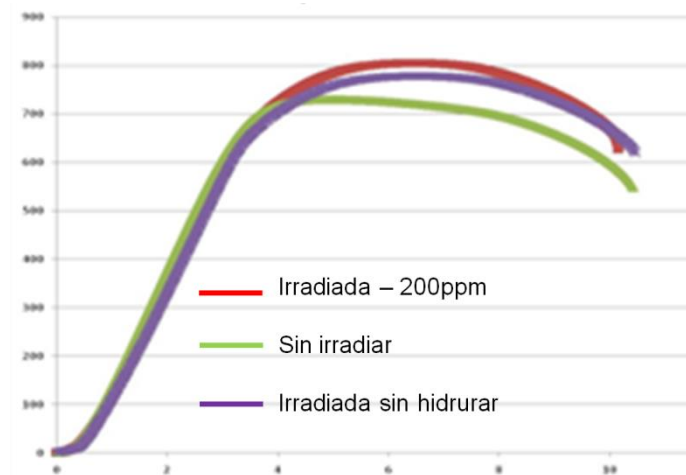


Figura 39: Curvas de tracción para Zr-2,5%Nb irradiado 720 horas en el reactor RA3, (σ [MPa] vs ϵ [%])

Si bien se observó un leve aumento de la tensión de fluencia y de la resistencia a la tracción en las probetas irradiadas, la variación es del orden de magnitud del desvío

estándar de las muestras, por lo que no pueden obtenerse resultados concluyentes salvo la reducción de ductilidad con el contenido de hidrógeno.

Las dosis de irradiación alcanzables tanto en el RA1 como en el RA3 son varios órdenes de magnitud inferiores a las dosis de irradiación a la que se encuentran expuestos los internos de reactor en condiciones reales (el orden de 2 dpa anuales). En el caso de las probetas irradiadas en el RA3 a 0,17 dpa, fue necesario esperar 11 meses de decaimiento para poder ensayarlas en una zona controlada en el laboratorio de daño por radiación del Centro Atómico Constituyentes, y aun así las mismas se encontraban en el límite de lo permitido de acuerdo con los estándares de radioprotección. Por esta razón es que se decidió realizar irradiaciones en el acelerador TANDAR utilizando iones como una manera de simular el daño neutrónico y llegar a fluencias suficientes como para garantizar que los resultados obtenidos permitan deducir con mayor claridad el comportamiento de cada aleación.

3.5 Irradiación con iones

La irradiación de iones se ha utilizado durante muchos años para estudiar el daño por radiación en los materiales con el objetivo de sustituir irradiaciones de neutrones, y para simular el comportamiento de los materiales en el reactor. La irradiación de iones presenta varias ventajas sobre una irradiación con neutrones en un reactor experimental, tales como: altas tasas de daño, excelente control sobre las condiciones de irradiación, activación mínima y muy bajo costo.

La irradiación con iones, de los cuales el más frecuentemente usado es el ion H (protones) puede simular muchas características de la microestructura irradiada tanto cuantitativa como cualitativamente, tales como formación de vacancias, formación de lazos de dislocaciones (loops), incremento de la densidad de la red de dislocaciones, segregación inducida por radiación, precipitación selectiva de fases y amorfización de precipitados. Esto permite simular y estudiar las propiedades de los materiales irradiados tales como modo de deformación, endurecimiento, creep inducido por irradiación, oxidación acelerada por irradiación y relajación de tensiones. Existen numerosos estudios que han demostrado que al realizar experimentos controlados en la misma aleación en los que la irradiación con neutrones y la irradiación de iones se realizan a valores comparables de dpa, las características microestructurales inducidas por la irradiación y las propiedades resultantes son comparables [63], [51], [64] y [65]. Si bien el número de iones implantado a los valores de irradiación aplicados en este trabajo es pequeño, se prefirió evitar el uso de iones hidrógeno ya que uno de los parámetros de estudio de esta tesis es el efecto sinérgico entre radiación y hidruración. Debido a esto se eligió utilizar iones carbono.

Los valores de exposición al daño neutrónico, expresados en términos de dpa, que se requieren para los experimentos de esta tesis, implicarían irradiaciones neutrónicas por períodos muy largos y activación de las muestras lo que dificultaría su manejo. Existe una amplia experiencia documentada que avala la realización de experimentos de irradiación acelerada con iones, en particular en el caso de las aleaciones de zirconio [51]

Con el objetivo de simular los procesos de daño por irradiación neutrónica, alcanzando valores de exposición al daño similares a los producidos en las condiciones de servicio reales en el reactor, se realizaron irradiaciones con el inyector de iones del acelerador TANDAR; en particular se utilizaron irradiaciones con $^{12}_6\text{C}^{-1}$ acelerado a energías de 150 KeV y con corrientes de entre 1,5 y 7 microamperes y con un área del haz incidente de aproximadamente 2 cm^2 , dependiendo de las variaciones diarias de la fuente de iones. Estas condiciones de irradiación permiten alcanzar fluencias acumuladas de 1×10^{16} iones/ cm^2 en periodos de tiempo de entre 1 y 3 horas. Para modelar el daño producido se utilizó el software SRIM V. 2013 (Stopping and Range of Ions in Matter). Según los resultados obtenidos en la modelización con fluencias de 3.6×10^{16} y $7,2 \times 10^{16}$ se obtienen valores pico a una profundidad de 170 nm de 20 y 40 dpa respectivamente.

La profundidad de la zona dañada está determinada por la penetración máxima de los iones que es de aproximadamente 300 nm. Para caracterizar las propiedades mecánicas de muestras con un daño con tan poca penetración se aplicó la técnica de nanoindentación instrumentada.

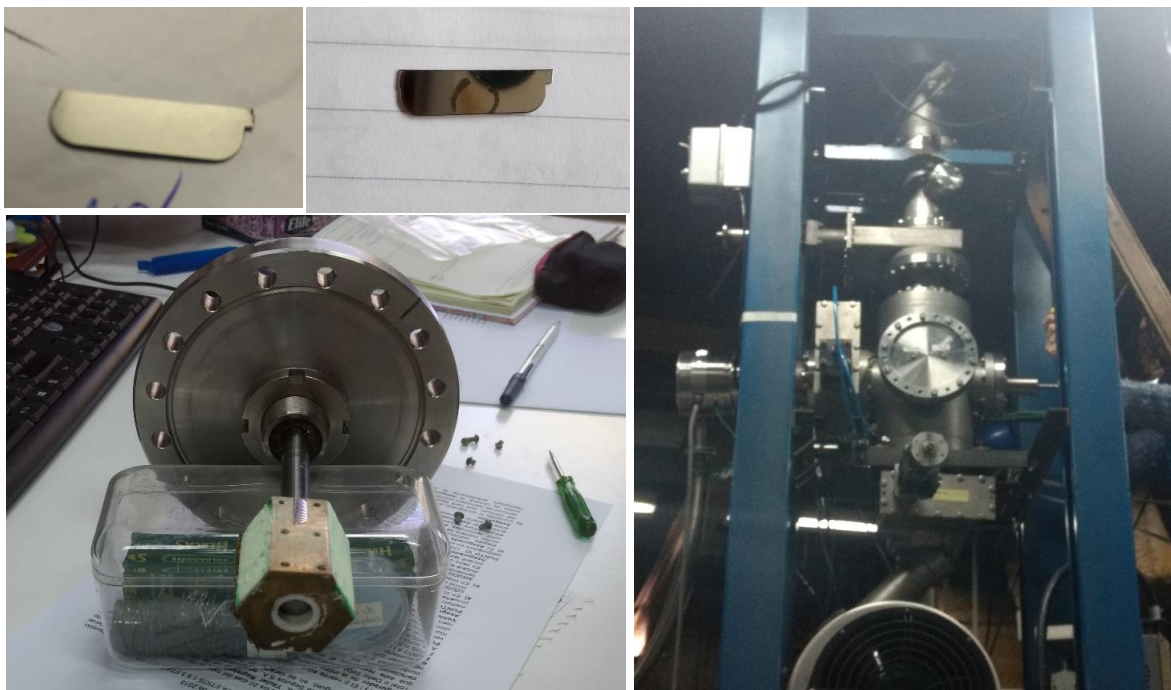


Figura 40: Detalle de las probetas utilizadas para irradiación, porta muestras y vista general del implantador de iones de acelerador TANDAR.

Los ensayos de nanoindentación se realizaron en el nanoindentador instrumentado que posee la gerencia de química de CNEA; el mismo es un equipo Agilent G200 Nanoindenter equipado con un cabezal XP y puntas de diamante de tipo Berkovich. El equipo tiene la capacidad de realizar mediciones con control por carga, control por desplazamiento y nano-rayado. El software utilizado para el análisis de los resultados es el Agilent Nano Suite versión 6.10.324. Más detalle se encuentra en la sección 3.6

3.6 Ensayo de nanoindentación instrumentado

La nanoindentación instrumentada es una técnica de caracterización muy particular debido a su capacidad para determinar propiedades mecánicas a escalas inferiores al micrón. Una prueba de nanoindentación es en principio similar a la dureza tradicional ya que una punta dura se pone en contacto con el material a ensayar. Si bien la dureza tradicional provee solamente un único valor de deformación a una determinada carga, en este caso se puede monitorear en forma continua la carga aplicada y el desplazamiento de la punta durante su penetración. Esto permite determinar en forma cuantitativa las propiedades mecánicas del material (Módulo de Young (E), dureza (H), resistencia al rayado, fractura etc.).

Este método permite medir las propiedades mecánicas de los materiales a partir de los datos registrados de indentación sin necesidad de evaluar la impresión residual como en los métodos de medición de dureza convencionales. Resulta particularmente apropiado para ensayar pequeños volúmenes de material como películas delgadas, partículas, materiales multifásicos, microdispositivos, etc. En los equipos de última generación existe la capacidad de producir imágenes “in-situ” de la superficie indentada.

En un ensayo de nanoindentación una punta de diamante de geometría conocida (Berkovich, esférica, cilíndrica, Vickers, etc.) penetra sobre el material mientras se registra de manera continua la carga normal aplicada y el desplazamiento de la sonda hacia el interior de la superficie de la muestra. Si existe deformación plástica, la curva de descarga no coincide con la de carga y la profundidad de penetración final resultará distinta de cero. Utilizando los datos de la curva carga-desplazamiento se pueden determinar la dureza y el módulo elástico. La Figura 41 y la Figura 42 muestran un esquema del ensayo de nanoindentación y nano rayado respectivamente.

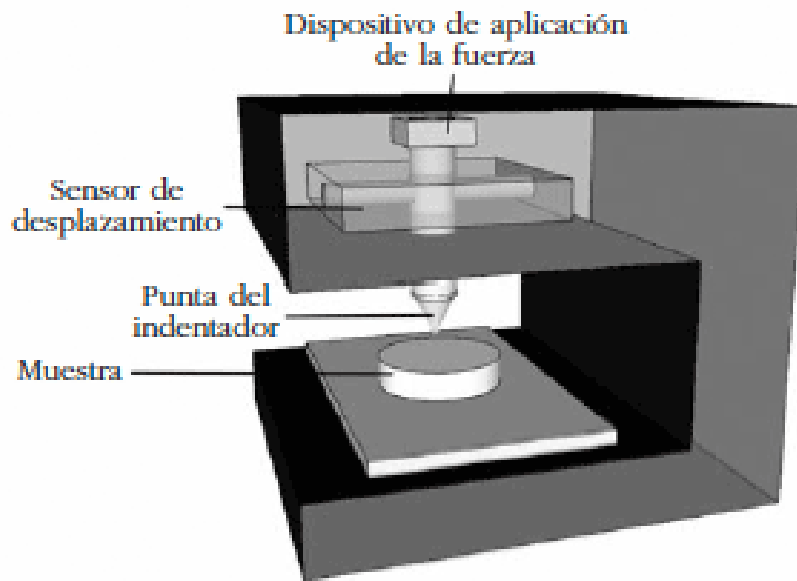


Figura 41: Esquema de un equipo de nanoindentación instrumentado

Para las medidas de dureza y módulo de elasticidad realizadas durante esta tesis se utilizaron diamantes piramidales de tres caras denominados Bercovich. El diamante Bercovich tiene la misma relación área/profundidad que el diamante Vickers pero presenta la ventaja que sus tres caras interseccionan siempre en un vértice.

Un método ampliamente aceptado para calcular parámetros mecánicos es el propuesto por Oliver y Pharr [66]. Es un método que tiene en cuenta la forma no lineal de la curva de descarga que se obtiene en la mayoría de las indentaciones y provee un procedimiento justificable físicamente para determinar la profundidad de la indentación plástica alcanzada.

Además, en un ensayo de nano rayado (scratch) la punta se desplaza lateralmente sobre la superficie mientras se aplica una fuerza normal. Se registran en forma continua la fuerza lateral y el desplazamiento normal de la punta durante el proceso.

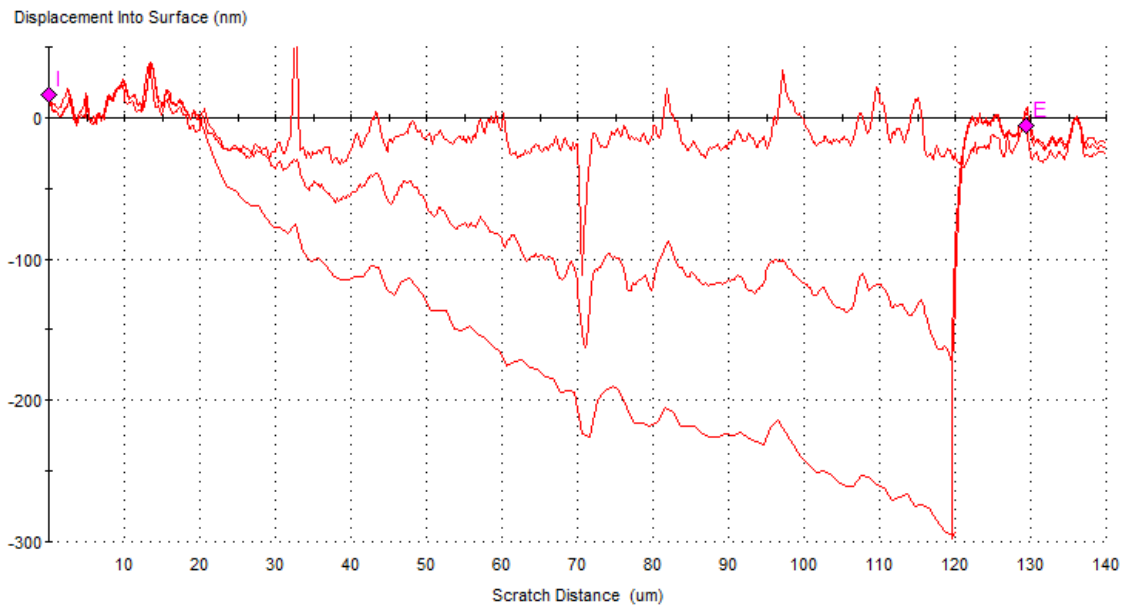
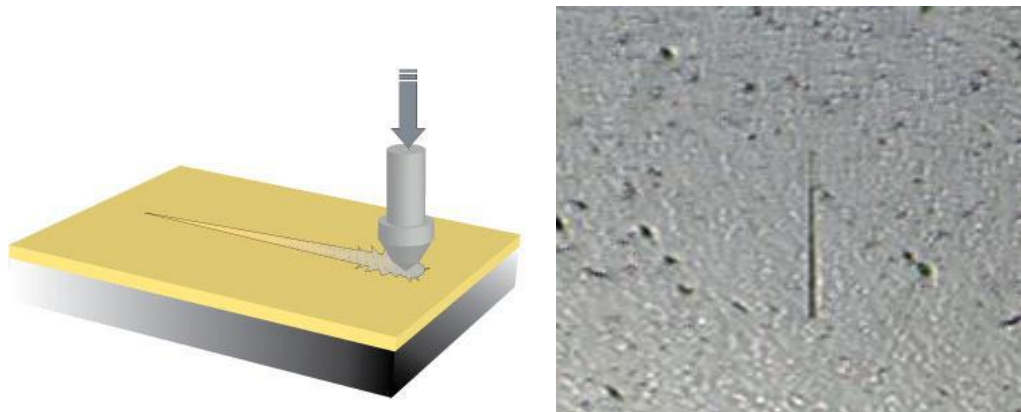


Figura 42: Ensayo de nano rayado

En el equipo utilizado, los ensayos de indentación pueden realizarse básicamente de dos modos: estableciendo la profundidad máxima a la que se desea llevar la penetración, y controlando una determinada velocidad de penetración, o estableciendo una carga máxima y controlando la carga aplicada a la muestra. A estos dos modos se los denomina control por desplazamiento y control por carga. El equipo Agilent utilizado posee protocolos pre-seteados para ambos tipos de ensayo basados en Normas ISO [67, 68]. En particular en este trabajo se realizaron los ensayos de ambos tipos, con control de carga y control por desplazamiento, y también se realizaron ensayos de nano-rayado en los cuales se controla el desplazamiento vertical del indentador y simultáneamente la velocidad de penetración.

3.6.1 Preparación superficial de la muestra

Los flejes empleados como material de partida para los experimentos de irradiación y posterior caracterización por nanoindentación, se laminaron en frío a 0,5 mm de espesor.

Las muestras a hidrurar fueron sometidas a un proceso de carga gaseosa como se describe en la sección 3.3, mientras que las muestras no hidruradas se sometieron a un tratamiento de relajación de tensiones durante una hora a 390 °C en un horno de vacío. El objetivo de este tratamiento es obtener una relajación de tensiones similar a la que se produce durante los tratamientos térmicos de carga gaseosa. Idéntico criterio se aplicó para la preparación de las muestras de punzonado.

Se cortaron muestras de aproximadamente 10x3 mm para la irradiación en el acelerador TANDAR. Las muestras se pulieron utilizando papel de pulido tamaño de grano de 320-1500. Las muestras se limpiaron posteriormente con un baño ultrasónico y se enjuagaron sucesivamente con tricloroetileno y alcohol etílico y se pulieron químicamente en solución 50% H₂O, / 47% HNO₃, / 3% HF durante 10 segundos. El objetivo del pulido químico es eliminar la influencia de la tensión mecánica. Sin embargo, este ataque químico revela la microestructura de las aleaciones bifásicas creando una topografía que genera una dispersión significativa en las medidas de nanoindentación, especialmente a bajas penetraciones. Este esquema de pulido, que denominaremos “pulido mecánico + químico” fue utilizado en las primeras dos campañas de irradiación. Si bien se observó cualitativamente un endurecimiento por irradiación, ver sección 4.3.1.1 la gran dispersión de los datos llevó a modificar el proceso de preparación superficial de la muestra

Para eliminar este efecto topográfico, a las muestras se le aplicó el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero se suplantó el pulido químico por varios pasos de pulido en suspensión de sílice coloidal amorfa hasta tamaños de partícula de 20 nanómetros (se usaron suspensiones Struers OP-S de 250 nm y OP-U de 40 nm, y Buehler Master Met 60 nm y 20 nm). Posteriormente las muestras se enjuagaron con acetona y se limpiaron con ultrasonido. Este tratamiento denominado “pulido mecánico optimizado” es el que se utilizó en la 3ra campaña de irradiación y la que aportó los principales resultados de esta tesis. Un mayor detalle de los tipos y número de ensayos realizados se presentará en el capítulo 4.

3.6.2 Análisis de las curvas de nanoindentación.

A fin de obtener H y E, se ajusta la curva de descarga (Figura 43) con una ley de potencias a fin de determinar la rigidez de descarga (S) y se calcula la derivada de la función de potencia a la profundidad máxima de penetración $h_{m\acute{a}x}$.

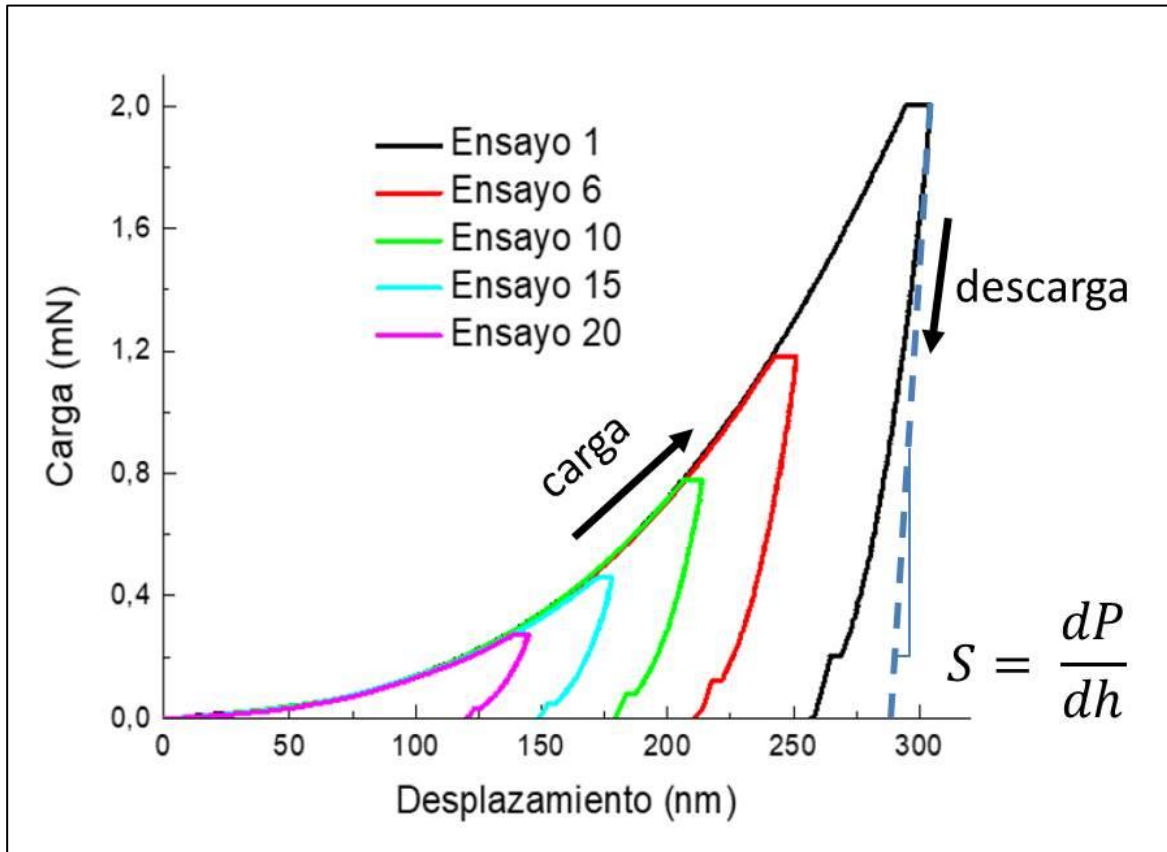


Figura 43 Esquema de curvas de carga-descarga hasta diferentes cargas máximas sobre una misma muestra en diferentes posiciones.

La profundidad de contacto (h_c) se calcula con la siguiente ecuación

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \left(\frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \right)$$

Ecuación 16

siendo $h_{m\acute{a}x}$ la profundidad máxima de indentación, ε una constante que depende de la geometría del indentador y $P_{m\acute{a}x}$ la carga máxima aplicada. El área de contacto (A) se determina aplicando una función de área F (definida por medio de la calibración de la punta) al valor de la profundidad de contacto, es decir

$$A = F(h_c)$$

Ecuación 17

El módulo elástico reducido (E_r) se obtiene modificando la ecuación de Sneddon [66], de la cual surge

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A}}$$

Ecuación 18

siendo β un factor geométrico (1,034 para una punta Berkovich). El módulo de la muestra se calcula según la siguiente ecuación

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1 - \nu^2}{E} \right) + \left(\frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)$$

Ecuación 19

Aquí ν es el coeficiente de Poisson de la muestra, E_i and ν_i son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del indentador ($E_i = 1141$ GPa y $\nu_i = 0,07$ para una punta de diamante).

Por su parte el valor de H se obtiene al dividir la carga máxima por el área de contacto

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A}$$

Ecuación 20

Cabe destacar que se realizaron multiples indentaciones (típicamente series de 25 hasta 75 indentaciones por muestra), cada una en diferentes posiciones separadas al menos 30 micrones, en zonas sin irradiar e irradiadas sobre la misma muestra para determinar la influencia de la radiación sobre las propiedades mecánicas. Se eligió esta separación entre indentaciones para evitar la influencia entre sí de los campos de tensiones generados por cada una de las indentaciones. Se realizó un trabajo estadístico a fin de tener en cuenta solamente las curvas que son representativas, por lo cual se descartaron las curvas que se desviaron significativamente de la media a valores de carga muy inferiores a los de la mayoría de las indentaciones (En general este tipo de curvas se deben a problemas en la detección de la superficie y no corresponden a indentaciones válidas).

3.7 Small Punch Test

Los ensayos con probetas miniaturizadas como el SPT (Small Punch Test) son especialmente interesantes, ya que permiten conocer sus características fundamentales y realizar una caracterización del comportamiento mecánico utilizando volúmenes de material

muy pequeños, de manera que, en muchas ocasiones, pueden considerarse como ensayos no destructivos. Permiten, además, caracterizar mecánicamente regiones muy pequeñas (zonas térmicamente afectadas por soldaduras, capas superficiales, etc.) que son prácticamente imposibles de caracterizar mediante la utilización de los ensayos mecánicos convencionales. Además, cuando se trabaja con material irradiado, reducir la masa de los especímenes permite reducir las dosis de radiación del personal y los requerimientos de radioprotección del laboratorio y el equipamiento a utilizar.

El ensayo SPT consiste, a grandes rasgos, en fijar la periferia de una probeta entre dos matrices y deformarla hasta su rotura con un punzón de cabeza semiesférica registrando los valores de carga y desplazamiento [69].

El ensayo SPT fue iniciado en el MIT en el año 1981 para estudiar la fragilización de los materiales producida por radiación. Su desarrollo continuó en Japón, particularmente en la universidad Tohoku y en el Instituto Japonés de Investigación sobre Energía Atómica (JAERI); en EE.UU. fue el EPRI el encargado de su desarrollo, mientras que en Europa los primeros trabajos sobre este ensayo aparecen en 1992 en la universidad de Swansea y el ERA, en el reino Unido y del CESI, en Italia [70]

El SPT puede ser llevado a cabo tanto como un ensayo de creep, donde una fuerza constante es aplicada y el desplazamiento se mide en función del tiempo, o se hace un ensayo tensión/fractura donde un ritmo constante de desplazamiento es aplicado al punzón y la fuerza es medida en función del tiempo.

Las probetas utilizadas en este ensayo pueden tener diferentes tamaños y formas, por ejemplo, una sección cuadrada de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ o discos que oscilan entre los 3 mm a 10 mm de diámetro y tan sólo 0,25 mm a 0,50 mm de espesor.

Una configuración frecuentemente usada se basa en un punzón con una punta plana o cóncava en donde se coloca una bolilla que es la que presiona sobre el espécimen. Tiene la ventaja que la bolilla puede ser reemplazada luego de cada ensayo, evitando posibles problemas causados por desgaste, lo que llevaría a resultados poco reproducibles.

Esta técnica está siendo utilizada en la actualidad para determinar las propiedades mecánicas a la tracción, la temperatura de transición dúctil-frágil, el comportamiento a la fractura y a la termofluencia (Creep), así como para estudiar otros fenómenos de fragilización.

Si bien no existe un estándar aprobado por las autoridades regulatorias que permita la utilización de esta técnica en programas de vigilancia de componentes de centrales nucleares, durante el desarrollo de esta tesis existía un código de prácticas acordado en la unión europea: CEN Workshop Agreement (CWA) 15627 [71], el cual constituye un documento pre-normativo. Recientemente este código de prácticas ha sido revisado y aprobado como un estándar de la Unión Europea (EN 10371:2021, publicado en Junio de

2021) [72] y su uso en análisis de integridad de componentes nucleares está aún en estudio por la mayoría de las autoridades regulatorias europeas, adicionalmente a este estándar existen códigos nacionales aprobados en China y Japón. [73,74,75] .

Durante el desarrollo de esta tesis se construyó un cabezal para la realización de ensayos de SPT, se adaptó en una máquina de tracción convencional y se realizó la puesta a punto de la técnica probando varias configuraciones y velocidades de ensayo. La técnica se validó con probetas de dos aceros de propiedades conocidas y luego de que el equipamiento fue puesto a punto, se comenzaron a ensayar las probetas de las aleaciones de zirconio en estudio. Se realizaron ensayos con probetas de 9, 6 y 3 milímetros de diámetro. Las dimensiones y el diseño del cabezal utilizado, así como las dimensiones de las probetas y otros parámetros de ensayo utilizados en esta tesis se basaron en el código de prácticas europeo vigente al momento del desarrollo de la tesis [71]. Un esquema del ensayo de SPT se muestra en la Figura 44.

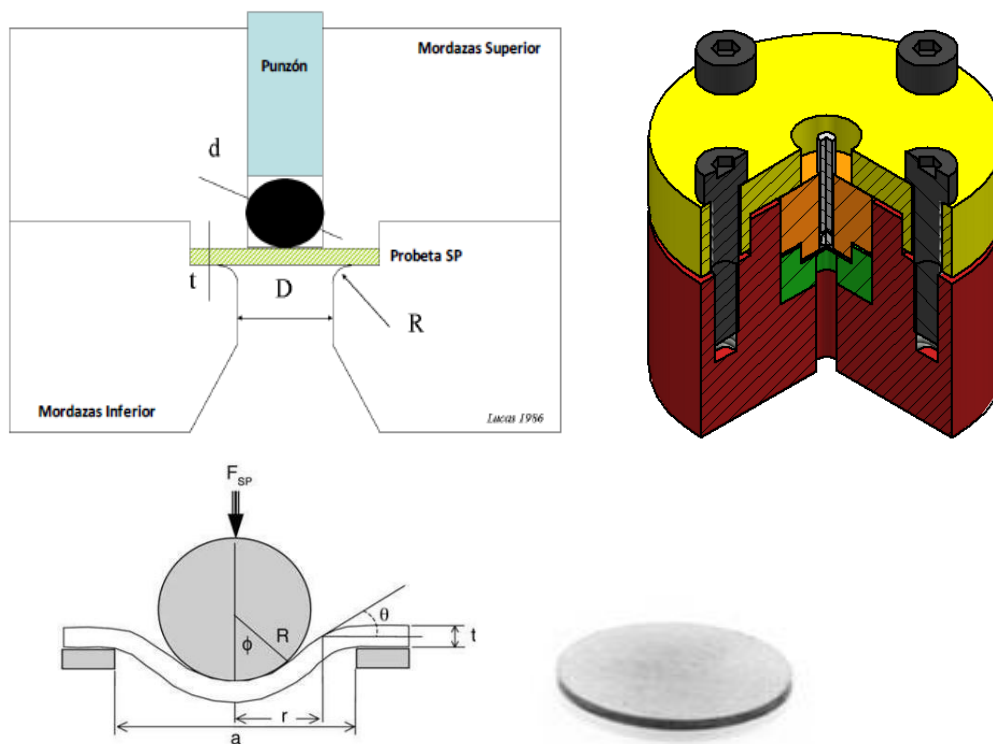


Figura 44: Esquema del sistema de punzonado. Base desarrollada para adaptar el ensayo a una máquina de tracción y esquema del proceso de deformación

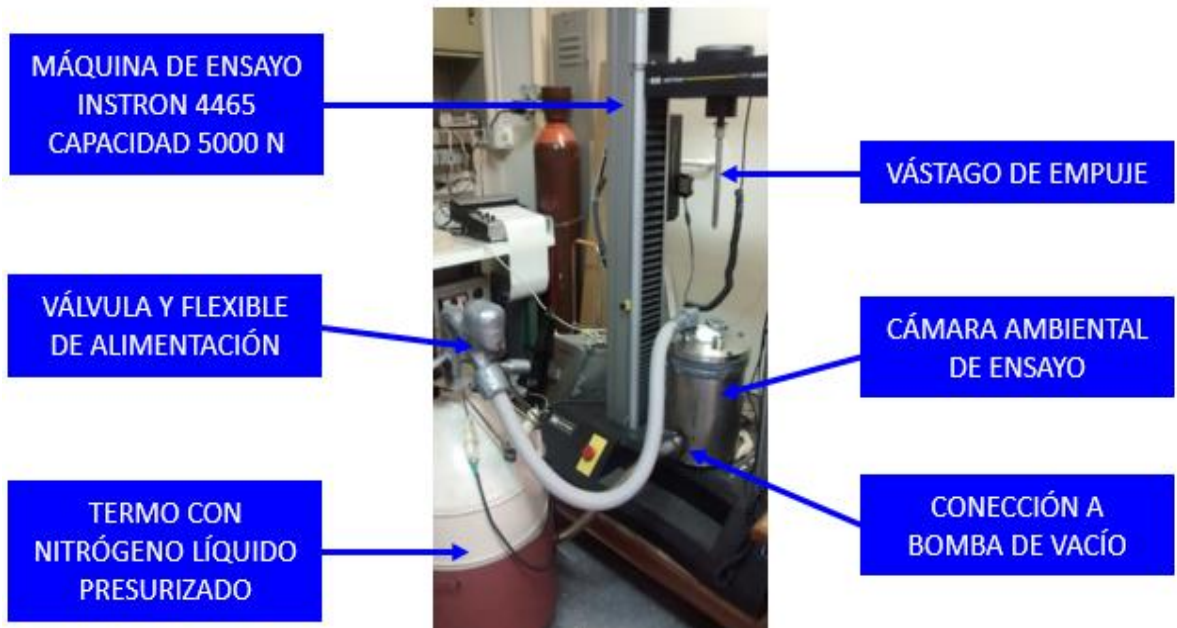


Figura 45 : Configuración del ensayo SPT adaptado a una máquina INSTRON de tracción

Las zonas características que se pueden observar en las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas en este tipo de ensayo son las siguientes, Figura 46:

- **Zona I.** Zona de deformación elástica: corresponde a la región rectilínea inicial.
- **Zona II.** Zona de transición elastoplástica: la deformación plástica ha comenzado en la región de contacto entre la probeta y el punzón.
- **Zonas III.** Zona de deformación plástica generalizada: la deformación plástica se extiende en la probeta y ocurre un adelgazamiento importante en su espesor.
- **Zona IV y V.** Zona de inestabilidad plástica y rotura: en las proximidades de la carga máxima, P_{max} , tiene lugar la inestabilidad plástica, con la formación de grietas que cuando atraviesan todo el espesor de la probeta dan lugar al descenso de la carga que se observa al final del ensayo.

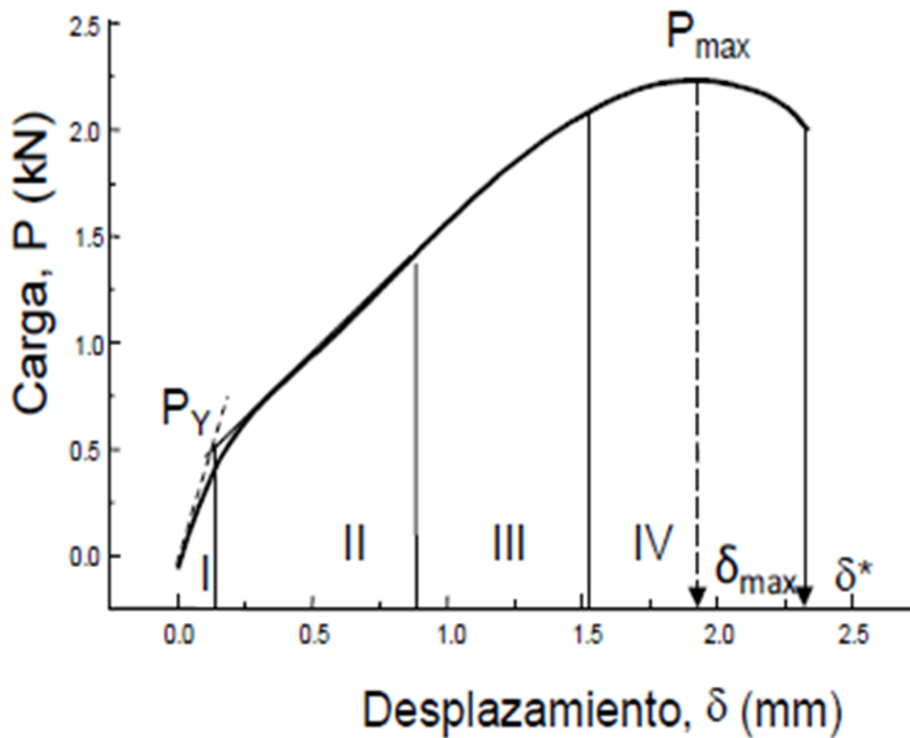


Figura 46: Curva típica de ensayo SPT mostrando las diferentes zonas de comportamiento.

Analizando las diferentes zonas, se obtienen una serie de parámetros característicos directamente relacionados con las propiedades mecánicas del material ensayado: pendiente del tramo inicial lineal (régimen elástico), fuerza para la que se inicia el régimen plástico, P_Y , fuerza máxima registrada en el ensayo, P_{max} , desplazamiento en el punto de fuerza máxima, d_{max} , energía de fractura o área encerrada debajo de la curva fuerza-desplazamiento hasta el punto representativo de la fuerza máxima, W . Realizando ensayos a diferentes temperaturas, se puede registrar, además, la energía de fractura en función de la temperaturas.

En la siguiente figura se puede observar una imagen de las probetas utilizadas en esta tesis, así como un detalle de una fractura dúctil en una de las probetas de Zr 1%p Nb y una fractura frágil en un acero 1080 que se utilizó como material de prueba para ensayos preliminares.

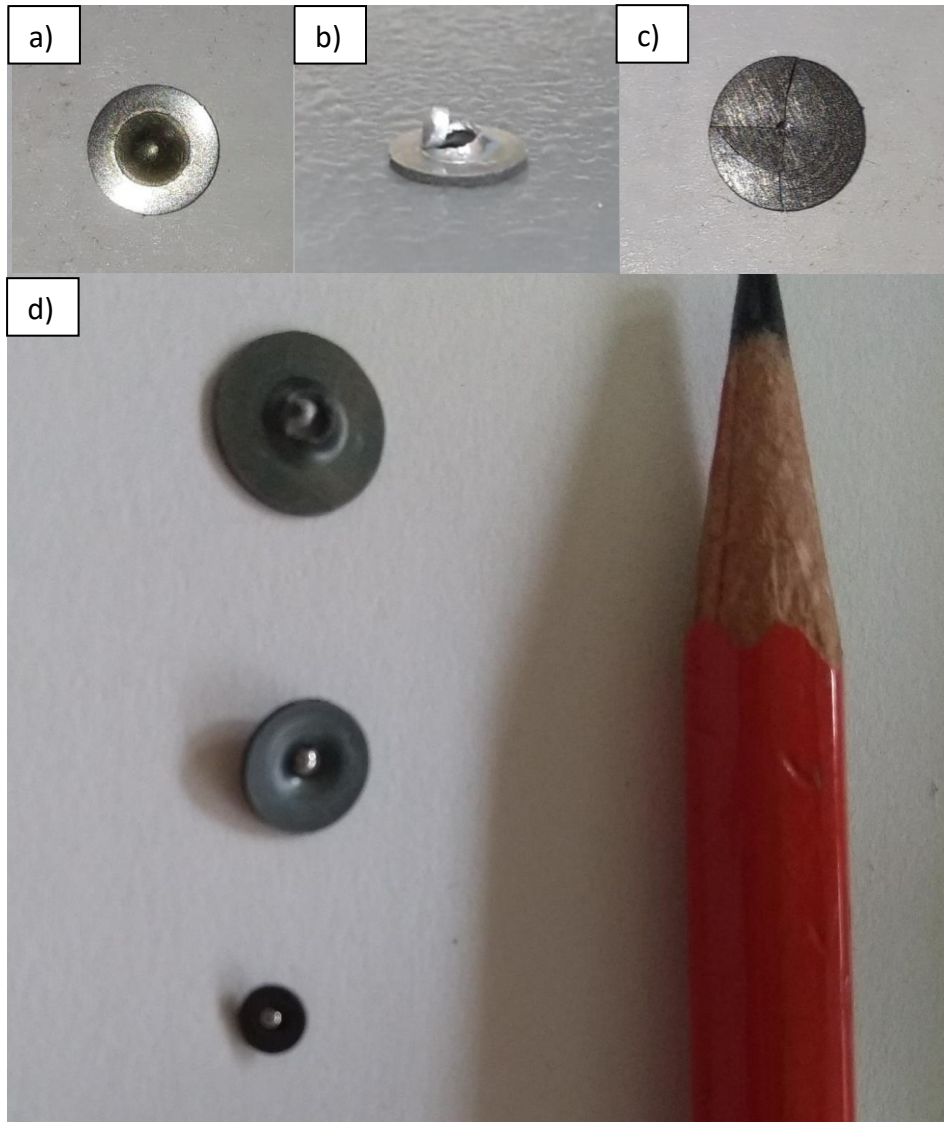


Figura 47: a) deformación plástica en una probeta de zirconio-niobio, b) fractura dúctil en una probeta de zirconio-niobio, c) fractura frágil en acero 1080, d) detalle de las probetas utilizadas.

3.8 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es ampliamente utilizada como técnica estándar para la determinación de fases cristalinas, segundas fases, texturas cristalográfica y medición de micro tensiones residuales, entre otras aplicaciones. En el caso de esta tesis, se utilizaron ensayos de DRX con el objetivo de evaluar posibles modificaciones estructurales debidas a la hidruración y/o irradiación con iones.

Para las mediciones se utilizó un difractómetro marca PANalytical, modelo Epyrean, perteneciente a la gerencia Química del Centro Atómico Constituyentes. Se utilizó un tubo de Cu ($\lambda \text{ CuK}\alpha_1 = 0,15406 \text{ nm}$), una corriente de 40 mA y una tensión de 40 kV. El ángulo de

incidencia de los RX es ω y el ángulo difractado es 2θ . En todos los casos, se utilizó una máscara de 5 mm antes de la muestra para minimizar el área iluminada con los RX incidentes y poder seleccionar el área irradiada o el área no irradiada de cada muestra. Se utilizó un portamuestra universal, y la altura de cada muestra se alineó con un reloj comparador (ver Figura 48).

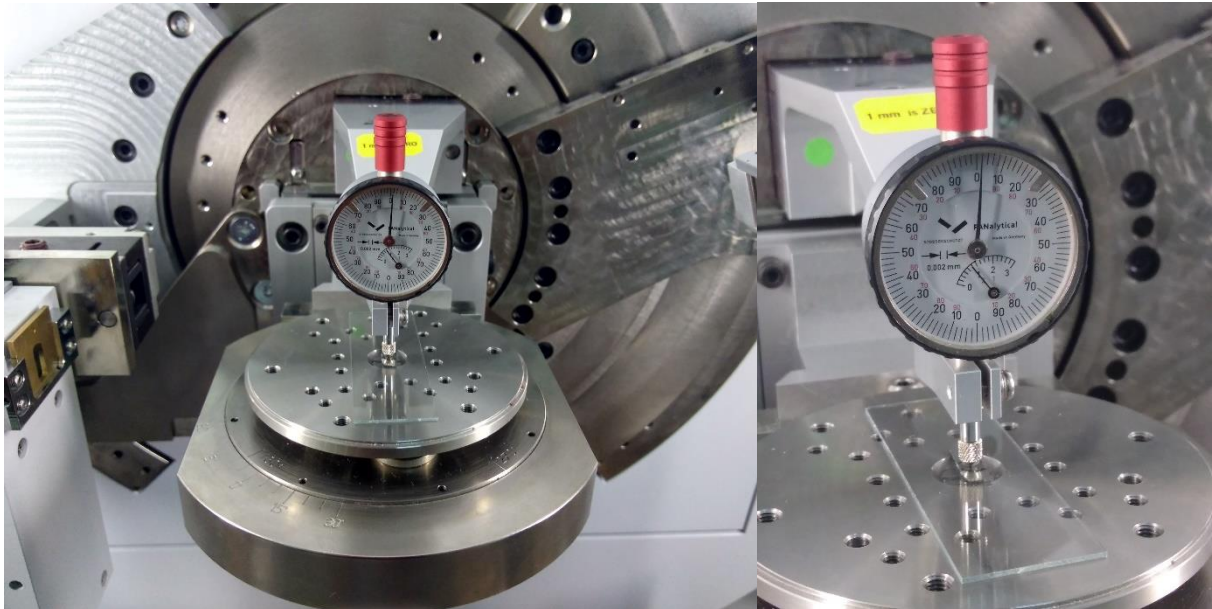


Figura 48: Muestra montada en el difractómetro sobre un vidrio portaobjeto, junto con el reloj comparador utilizado para la alineación de la altura.

Las mediciones se realizaron utilizando dos configuraciones, optimizadas en función del estudio estructural a realizar:

1. Geometría Bragg-Brentano (o focalizada) (ω - 2θ). Dado que el circonio no presenta picos de difracción para $2\theta < 30^\circ$, se midieron las muestras entre 30° y 120° del ángulo difractado (2θ), para determinar la estructura cristalina del material sin modificar. Se utilizó una rendija de divergencia de 1° , un paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de integración de 4 s por paso. Se midió con monocromador.
2. Geometría de haz paralelo; incidencia fija y rasante ($\omega = 2^\circ$). Se midieron solo los picos principales, entre 33° y 38° del ángulo difractado (2θ). En este caso, se estudia principalmente la superficie de la muestra, hasta aproximadamente 400 nm, que es la profundidad dañada por los iones. Se utilizó una rendija de divergencia de $1/8^\circ$, un paso de $0,003^\circ$ y un tiempo de integración de 15 s por paso. Se midió con monocromador.

En este caso, se determinó el ángulo de incidencia óptimo para estudiar mayoritariamente la zona irradiada. Se consideró penetrar con los RX unos 400 nm de profundidad para incluir la totalidad de la zona dañada, que se estima en aproximadamente 300 nm. En este caso, considerando Zr puro (densidad = 6.5 g/cm³) y la longitud de onda del tubo de Cu (λ CuK α_1 = 0,15406 nm, aprox. 8000 eV), se obtuvo el valor de $\omega = 2^\circ$, que fue el utilizado en las mediciones en geometría rasante (Figura 49) [76].

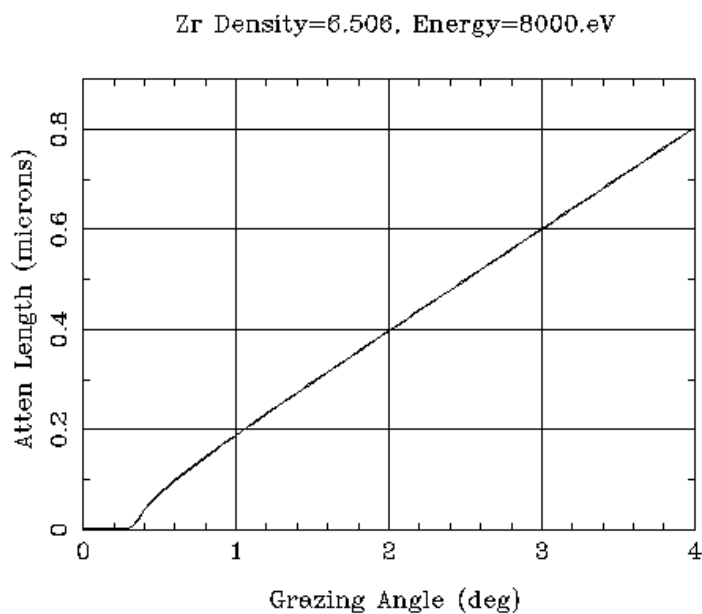


Figura 49: Longitud de atenuación de los rayos X en función del ángulo de incidencia para Zr puro, utilizando la longitud de onda de un tubo de Cu.

4 Resultados

En las siguientes secciones se presentan por separado los resultados obtenidos por medio de cálculos y por métodos experimentales.

4.1 Cálculos neutrónicos

Como primer paso se realizó un cálculo de flujo neutrónico en los canales de refrigeración de Atucha II analizando como aleaciones posibles el zirconio puro, Zircaloy-4 y Zr 2,5%p Nb. En el cálculo se modificó la composición química del material del canal y el folio aislante, y la densidad de éste (6.56 gr/cm^3 para el Zr-Nb y 6.53 gr/cm^3 para el Zircaloy-4). Todos los demás parámetros se consideraron constantes y las barras de control se consideraron en su posición nominal. Se comprobó que la diferencia de flujo neutrónico era en todos los casos inferior al 0,1 %. Este cálculo fue realizado a pedido del tesista por el personal de NASA con las composiciones químicas de las aleaciones candidatas, los resultados se encuentran documentados en la Ref. [58]. A partir de este resultado se verificó que la neutrónica del núcleo no se vería afectada por un cambio en la aleación empleada, al menos entre las aleaciones candidatas.

A continuación, se muestra la Tabla 11 con los valores obtenidos de dpa para 10, 32 y 48 años de operación y para los distintos materiales estudiados. Cabe aclarar que como se consideró un flujo uniforme en el tiempo correspondiente a un quemado medio del combustible, la dependencia del dpa es lineal con el tiempo por lo puede ser extrapolada a otros períodos de operación.

En el caso del zirconio puro y del Zircaloy-4 se utilizaron como datos de entrada los flujos calculados en la Ref. [58] para el caso de Zircaloy, mientras que en el resto de las aleaciones (E110, M5, E635 y Zirlo) se utilizaron como datos de entrada los valores calculados para el caso de Zr-Nb. Como se comentó anteriormente la diferencia entre los valores de flujo de ambos casos fue inferior al 0,1%.

Periodo de operación: 10 años	zirconio puro	Zr-1Nb		Zr-Nb-Sn-Fe		Zircaloy-4
		E110	M5	E635	ZIRLO	
dpa max Tubo Central	26.66	26.50	26.50	26.51	26.53	26.80
dpa max Folio	23.97	23.83	23.83	23.84	23.86	24.10
dpa para el flujo promedio Tubo Central (10 años)	22.55	22.42	22.41	22.43	22.44	22.66
dpa para el flujo promedio foil (10 años)	20.27	20.15	20.16	20.17	20.18	20.38
dpa para el flujo promedio Tubo Central (32 años)	72,16	71,744	71,712	71,776	71,808	72,512
dpa para el flujo promedio foil (32 años)	64,864	64,48	64,512	64,544	64,576	65,216
dpa para el flujo promedio Tubo Central (48 años)	108,24	107,616	107,568	107,664	107,712	108,768
dpa para el flujo promedio foil (48 años)	97,296	96,72	96,768	96,816	96,864	97,824

Tabla 11: Resultados de dpa para las diferentes aleaciones estudiadas.

Como se observa, la influencia de los aleantes es irrelevante con respecto al número de desplazamientos obtenidos con este cálculo. Sin embargo, se insiste en que los procesos que ocurren intra-cascada en etapas posteriores de la evolución térmica de las mismas, hacen que el real daño en los materiales dependa entre otras cosas de los procesos difusivos, para los cuales hay que tener en cuenta las movilidades atómicas de cada especie. La migración de alguno de los aleantes favorecida por la generación de vacancias en el material puede producir la aparición de fases con composiciones fuera del equilibrio

termodinámico que constituyen la clave para el comportamiento de las aleaciones frente al medio como, por ejemplo, la corrosión. La formación de aglomerados de defectos puntuales (intersticiales y vacancias) ya sea en forma atérmica, como dependientes del tiempo y la temperatura, modifica sustancialmente las propiedades mecánicas. Por último, la migración preferencial a ciertos sumideros constituye la clave de las variaciones dimensionales de los componentes [77].

La longitud total del canal combustible es de 10,26 metros, sin embargo, la parte construida en Zircaloy PCA-S, la columna térmica propiamente dicha, mide 6,12 metros, de los cuales solo 5,3 metros constituyen la región activa que está en contacto con el combustible y por lo tanto recibe una significativa fluencia neutrónica. A fines de este cálculo, la longitud de la zona activa del canal fue dividida en 20 secciones de 26,5 cm de longitud cada una. En la Figura 50 y en la Figura 51, se muestra la distribución de la exposición al daño por radiación en términos de dpa respecto a la longitud de la zona activa

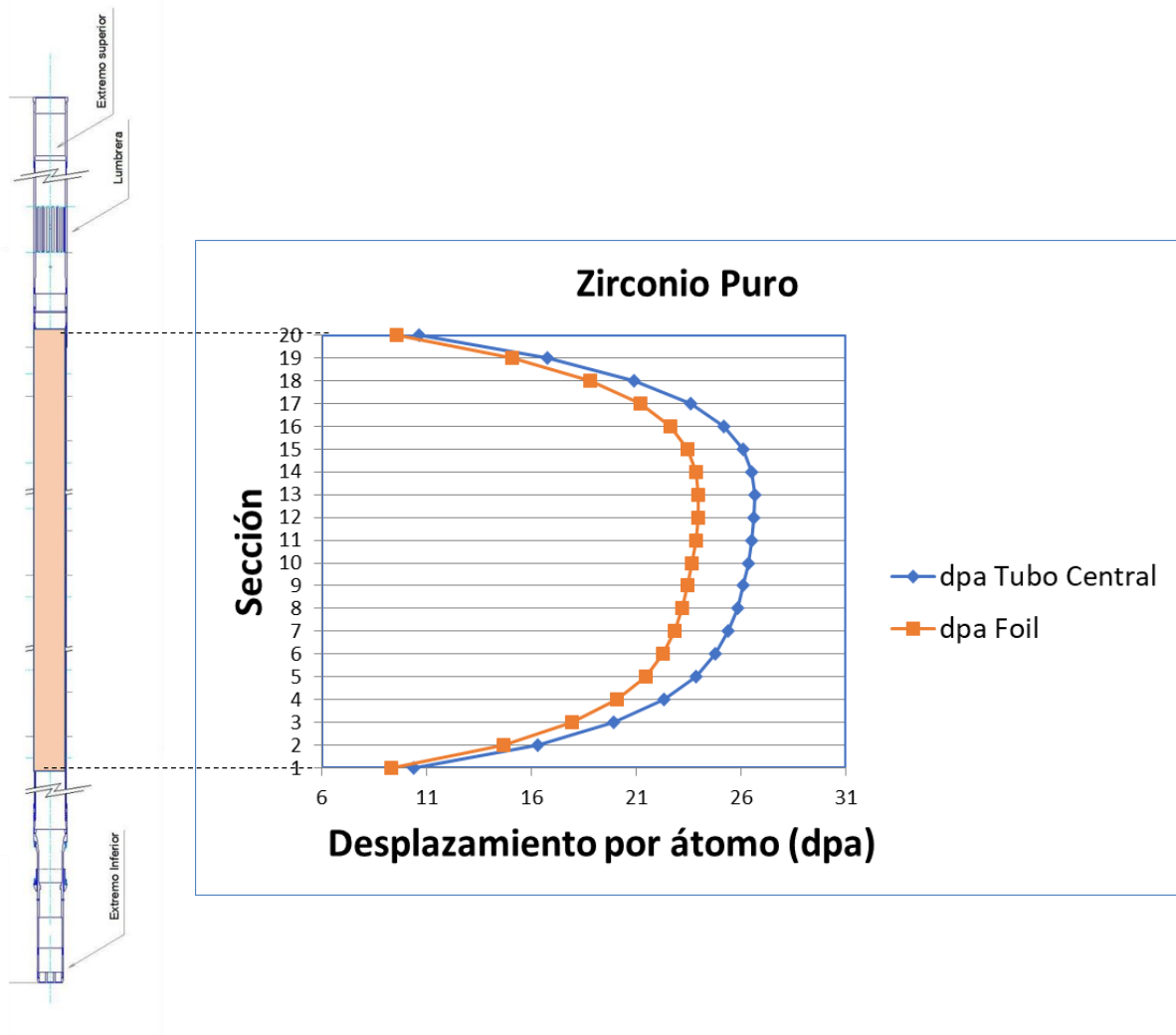


Figura 50: Distribución de la exposición al daño neutrónico respecto de la longitud del canal combustible calculado para zirconio puro (dpa para 10 años a plena potencia) .

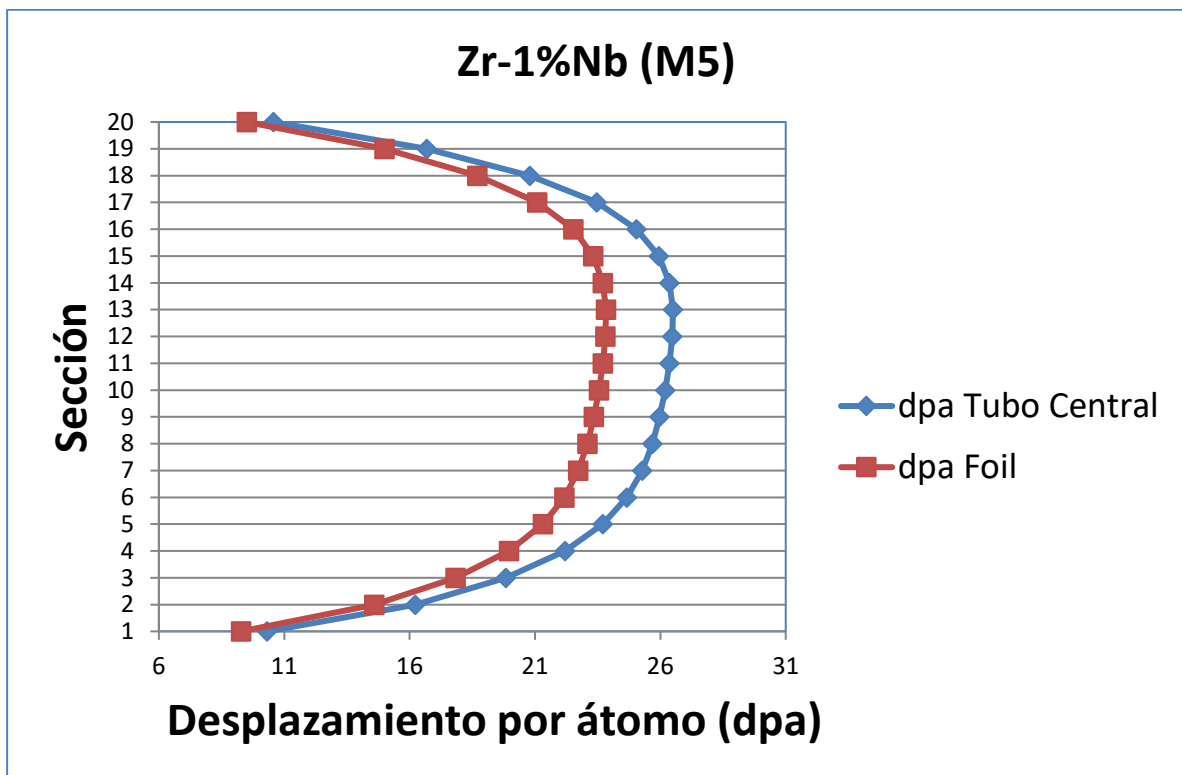
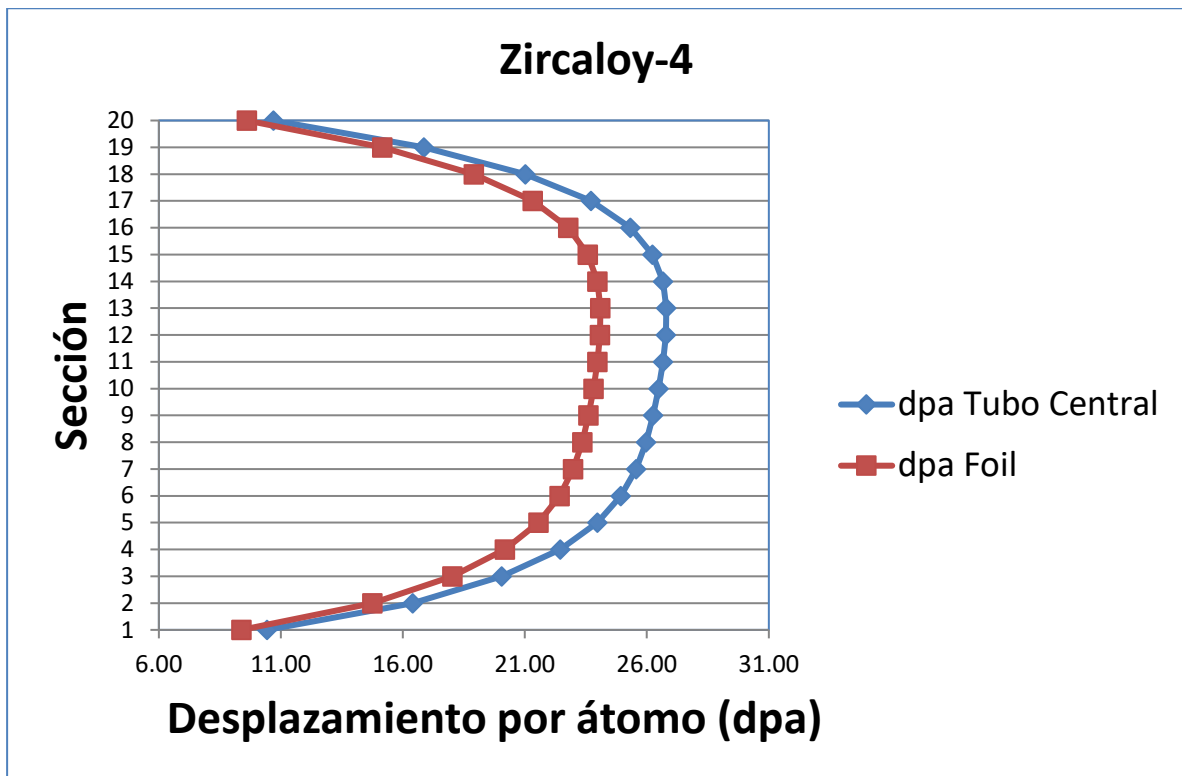


Figura 51: Distribución de la exposición al daño neutrónico respecto de la longitud del canal combustible calculado para M5 y Zircaloy-4. (dpa para 10 años a plena potencia)

Se observa que entre la sección 15 y la sección 5 se producen aproximadamente 2-2,5 dpa por cada año a plena potencia con máximos en las secciones 13 y 14. El tubo central, recibe aproximadamente un 10% más de daño, lo cual es razonable ya que se encuentra más cerca del combustible.

Para 32 años de vida plena a potencia, periodo que constituye la vida original de diseño de las centrales tipo Atucha, el daño acumulado sería de aproximadamente 72 dpa para el tubo central y 68 dpa para el folio aislante. Estos valores son muy elevados cuando se los compara con otros componentes del reactor; por ejemplo, la pared interna del recipiente de presión de la central Atucha 1 espera recibir un total de 0,026 dpa luego de 32 años a plena potencia [78].

Sin embargo, salvando las diferencias en material y espectro, estos resultados son consistentes con los valores de flujo y fluencia neutrónica a los que el canal está sometido: el flujo en la superficie interna del recipiente de presión de Atucha 1 es de aproximadamente $1,15 \times 10^{10}$ n/cm².s para E> 1 MeV mientras que en el canal combustible el flujo calculado para el tubo central alcanza máximos de $3,1 \times 10^{13}$ n/cm².s para E> 1 MeV. Esto es: el flujo en el tubo central del canal combustible es casi 3 mil veces mayor que en la pared del recipiente de presión.

Como conclusión general de los cálculos neutrónicos se deduce que el canal combustible es un componente sometido a una gran exigencia, lo que explica la necesidad de su reemplazo en un periodo menor al de la vida de diseño de la central. La realización de experimentos de irradiación que reproduzcan condiciones de daño similares a las experimentadas en servicio debe alcanzar valores de al menos 20 dpa, ya que la mayoría de los canales tiene por lo menos 10 años de permanencia en el reactor. Los flujos neutrónicos necesarios no son alcanzables en las posiciones de irradiación convencionales en el RA-3 que fueron usadas previamente para irradiar probetas de tracción, por lo que se deben buscar otras alternativas, como por ejemplo la irradiación con iones.

4.2 Ensayos mecánicos

4.2.1 Ensayos en probetas de tracción.

Como se detalló en el capítulo 3, se realizaron ensayos en miniprobetas de tracción de zirconio con 1%, 2,5% y 3% en peso de Nb (Z1, Z2 y Z3, respectivamente) en condiciones de material laminado (virgen), hidrurado y tratado térmicamente (TT: tratamiento térmico idéntico a la etapa de homogeneización del tratamiento de hidruración, pero en atmósfera de vacío). Se ensayaron 3 a 4 probetas para cada condición y se reportan los valores medios.

A continuación, se muestran los principales resultados obtenidos de: límite elástico convencional (Rp 0,002), resistencia a la tracción y elongación a rotura. La dispersión en cada lote de muestras fue en todo los casos inferior al 5%.



Figura 52: parámetros mecánicos obtenidos en ensayo de tracción para materiales hidrurados y TT

En la Tabla 12 se muestra la variación porcentual relativa de los parámetros mecánicos del material hidrurado respecto del material tratado térmicamente. Los valores indicados en rojo, implican variaciones porcentuales menores al desvío estándar de un set de muestras de material virgen, por lo que no se consideran estadísticamente significativos; en otras palabras, para estos casos la variación porcentual del parámetro mecánico en la muestra hidrurada respecto del material no hidrurado es menor que la dispersión estadística entre varios especímenes de la misma muestra, por lo que el efecto de la hidruración no puede ser cuantificado adecuadamente.

Los resultados obtenidos indican que el material que aparenta ser más sensible a la hidruración, desde el punto de las propiedades a la tracción, es el Zr 1%p Nb, y el parámetro mecánico más sensible es la elongación a rotura que cae aproximadamente un 18% para 120 ppm de hidrógeno. Dado que el promedio de los desvíos estándar en cada lote de muestras es de aproximadamente 5%, a los fines de este trabajo se consideró que las variaciones inferiores al 5% no son estadísticamente significativas (valores en rojo en la Tabla 12)

	Rp 0,02	Rp max	% elongación rotura
Zr 1%p Nb,	+9.4%	+7,5%	-18,1%
Zr 2.5 %p Nb,	+5%	+3,5%	-6.6%
Zr 3%p Nb,	+10,4%	+5,4	-5,9%

Tabla 12: Resumen de resultados en probetas de tracción.

El principal objetivo de los ensayos de probetas de tracción presentados en esta sección fue obtener datos para el análisis de correlación entre los parámetros de tracción y los parámetros obtenidos en probetas de SPT, como se desarrolla en la sección 4.2.2.2

4.2.2 Ensayos en probetas de Small Punch Test

Como se detalló en el capítulo 3, se realizaron ensayos en miniprobetas de punzonado de zirconio 1%, 2,5% y 3% en peso de Nb en condiciones de material virgen, hidrurado y tratado térmicamente (TT). Se ensayaron 3 probetas para cada condición y con tres grados de miniaturización diferentes: 3 mm, 6 mm y 8 mm de diámetro; en total se utilizaron 9 probetas para cada material y condición. La geometría para cada uno de los tres casos se detalló en el capítulo 3. Los parámetros mecánicos evaluados para este tipo de ensayo fueron:

- P_y/t^2 (carga de transición dividida por el cuadrado del espesor, equivalente a una carga de transición de zona elástica a zona elastoplástica)

- P_{max}/t^2 (carga máxima dividida por el cuadrado del espesor, equivalente a una resistencia mecánica máxima)
- d_{Max}/t (máximo desplazamiento del indentador hasta rotura dividido espesor, como parámetro de ductilidad)
- W/t^2 (trabajo total dividido por el cuadrado del espesor, como parámetro de tenacidad)
- $W_{0.8P_{max}}/t^2$ (trabajo al 80% de la carga máxima dividido por el cuadrado del espesor, como parámetro de tenacidad)

Los ensayos se realizaron con tres objetivos fundamentales:

- a) Analizar la dependencia de los resultados con el grado de miniaturización de la probeta, y de esta manera evaluar si es posible utilizar en futuras irradiaciones la probeta más chica posible de 3 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor ¹.
- b) Analizar si la técnica de SPT permite detectar un proceso de endurecimiento y/o fragilización como el producido por hidruración/irradiación. Para esto se compararon los resultados de las probetas de material virgen, tratado térmicamente, e hidrurado.
- c) Determinar si existe una correlación entre los parámetros obtenidos por medio de ensayos SPT y los ensayos convencionales de tracción.

Los resultados obtenidos para estos estudios se analizan en las secciones siguientes.

4.2.2.1 Dependencia de resultados con el grado de miniaturización:

En primer lugar, se analizó para cada material la dependencia de los resultados con el tamaño de la probeta. A continuación, se muestran los valores obtenidos para el Zr 1%p Nb, Zr-2.5%p Nb y Zr-3%p Nb. Se reportan valores medios, se consideró como error estándar el 7% para P_y/t^2 y el 5% para P_{max}/t^2 ; este criterio surge del máximo desvío estándar obtenido en cada set de 3 probetas idénticas.

¹ Es habitual la realización de estudios de microscopía de transmisión en discos de 3 mm de diámetro, por lo que este tamaño de probeta, además de poder ser irradiada en las zonas de más alto flujo del RA3 puede usarse como probeta estándar tanto para microscopía como para SPT.

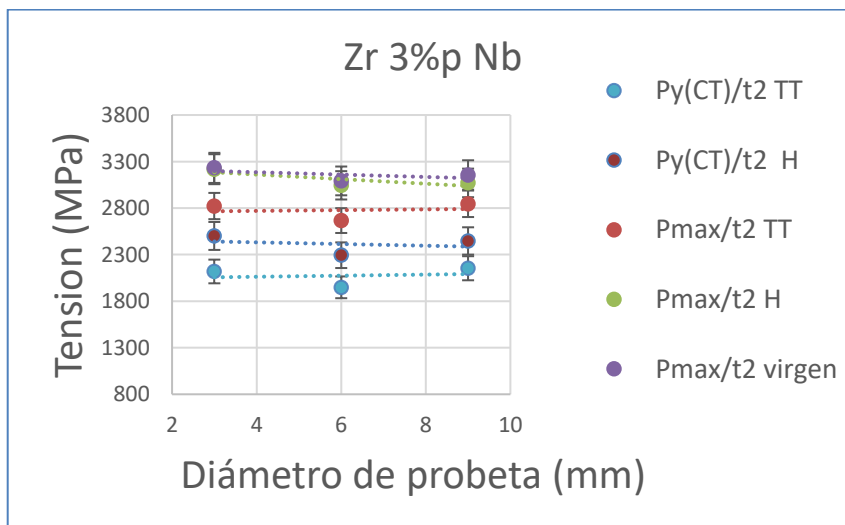
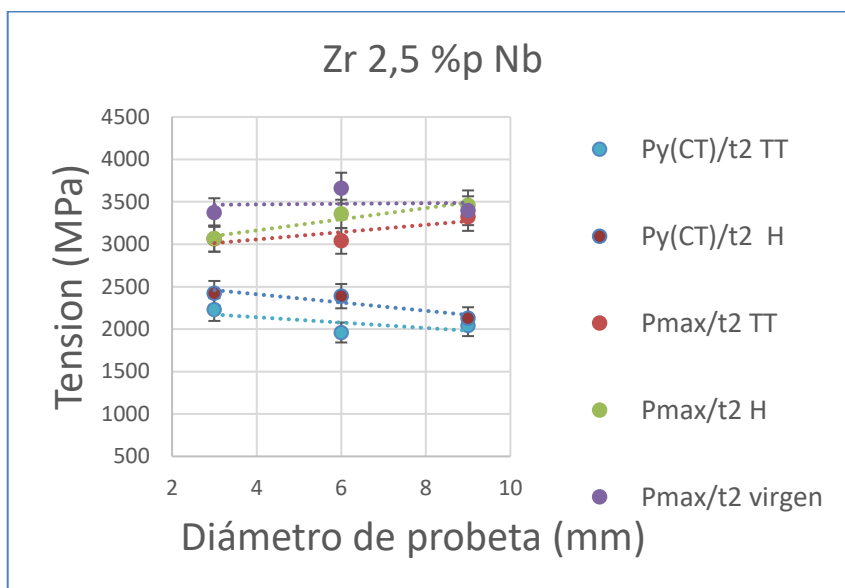
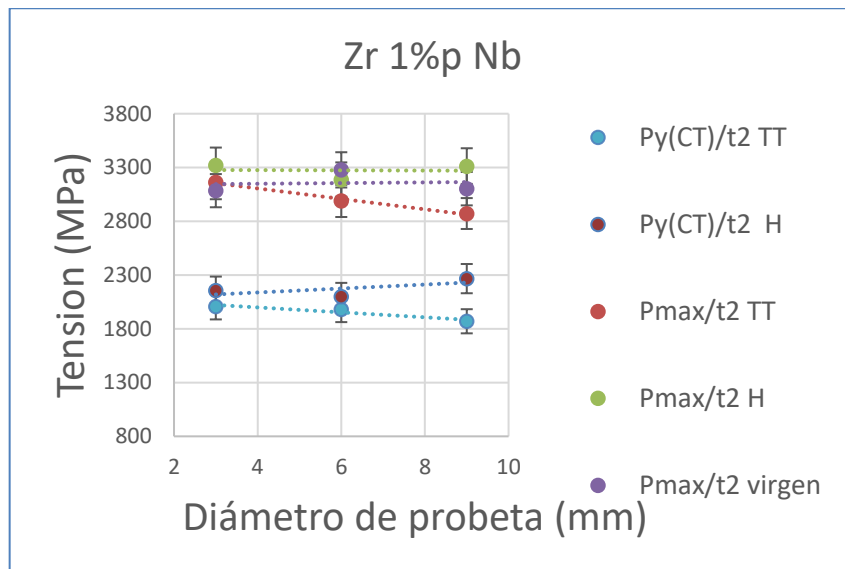


Figura 53: Variación de parámetros mecánicos obtenidos por ensayo SPT con la reducción de diámetro de la probeta.

El parámetro P_{max}/t^2 :

Respecto de la dependencia de los valores de P_{max}/t^2 , si se aplica una regresión lineal entre los valores obtenidos y el diámetro de muestra, el signo de la pendiente no muestra una tendencia clara, lo que se muestra en la tercera columna de la Tabla 13. En la última columna se muestra la diferencia porcentual entre el valor promedio de las 3 probetas de cada diámetro, respecto del promedio de las 9 probetas. En rojo se han señalado los valores superiores a 7% para P_y/t^2 y 5% para P_{max}/t^2 , que como se dijo, corresponden a la dispersión estadística para probetas idénticas; solo esos valores podrían considerarse estadísticamente representativos.

Muestra	Parámetro mecánico	Signo de la pendiente	Variación porcentual respecto al promedio de las 9 probetas.
Zr 1%p Nb Virgen	P_{max}/t^2 Virgen	Positivo	-2,2 (3mm), 3,9 (6mm), -1,6 (9mm)
Zr 1%p Nb Hidrurado	P_{max}/t^2 TT	Negativo	2,2 (3mm), -1,7 (6mm), 2,1 (9mm)
Zr 1%p Nb TT	P_{max}/t^2 H	Negativo	5,1 (3mm), -0,6 (6mm), -4,5 (9mm)
Zr 2,5 %p Nb Virgen	P_{max}/t^2 Virgen	Negativo	-2,9 (3mm), 5,2(6mm), -2,3 (9mm)
Zr 2,5 %p Nb Hidrurado	P_{max}/t^2 TT	Positivo	-5,2 (3mm), 3,7 (6mm), 6,9 (9mm)
Zr 2,5 %p Nb TT	P_{max}/t^2 H	Positivo	-2,5 (3mm), -3,3 (6mm), 5,7 (9mm)
Zr 3 %p Nb Virgen	P_{max}/t^2 Virgen	Negativo	2,2 (3mm), -2,3 (6mm), -0,1 (8mm)
Zr 3 %p Nb Hidrurado	P_{max}/t^2 TT	Negativo	5,9 (3mm), 0,2 (6mm), -1,1 (8mm)
Zr 3 %p Nb TT	P_{max}/t^2 H	Positivo	1,5 (3mm), -4,1 (6mm), 2,4 (8mm)

Tabla 13: Análisis de la variación del parámetro P_{max}/t^2 con el grado de miniaturización de la probeta.

Como se observa en la Tabla 13, no hay una tendencia ni creciente ni decreciente del parámetro P_{max}/t^2 con el grado de miniaturización de la probeta, en este trabajo se considerarán a los resultados de probetas de distintos diámetros como comparables entre sí.

Este análisis permite obtener como conclusión preliminar, que si el parámetro P_{max}/t^2 es representativo del fenómeno que se quiere analizar (endurecimiento y fragilización por irradiación, hidruración, etc.), entonces la miniaturización de la probeta dentro de estos rangos es factible y en consecuencia puede ser utilizada como estrategia para reducir la cantidad de material y dosis de exposición.

El parámetro P_y/t^2 :

Respecto del parámetro P_y/t^2 , 6 de las 9 muestras mostraron una tendencia a valores mayores a medida que se miniaturiza la probeta (pendientes negativas), y todos los valores estadísticamente significativos se encuentran en curvas con pendiente negativa, si bien esta variación es relativamente pequeña y siempre estuvo debajo del 10%, podría ser necesario realizar correcciones en caso de que se comparen valores provenientes de diferentes tamaños de probetas en condiciones idénticas. Desde el punto de vista del comportamiento mecánico, la explicación de esta tendencia podría deberse a que, en probetas de menor diámetro, hay una mayor triaxialidad de tensiones y, en consecuencia, la deformación plástica se ve más inhibida por lo que se requieren tensiones mayores para ingresar en el rango plástico.

A los fines de este trabajo y con el objetivo de comparar los resultados obtenidos por SPT con los resultados de tracción, se ha optado por promediar los valores obtenidos del parámetro P_y/t^2 de los 3 tamaños de probeta de SPT con el objetivo de obtener un valor promedio y manteniendo el mismo criterio empleado para el parámetro P_{max}/t^2

Muestra	Parámetro mecánico	Signo de la pendiente	Variación porcentual respecto al promedio de las 9 probetas.
Zr 1%p Nb Virgen	P_y/t^2 Virgen	negativo	7,6 (3mm), 0,8 (6mm), -8,4 (9mm)
Zr 1%p Nb Hidrurado	P_y/t^2 TT	positivo	1,1 (3mm), -1,5 (3mm), 6,3 (9mm)
Zr 1%p Nb TT	P_y/t^2 H	negativo	2,8 (3mm), 1,5 (6mm), -4,3 (9mm)
Zr 2,5 %p Nb Virgen	P_y/t^2 Virgen	positivo	2,2 (3mm), -6,6 (6mm), 4,4 (9mm)
Zr 2,5 %p Nb Hidrurado	P_y/t^2 TT	negativo	5,6(3mm), 4,2(6mm), -7,1(9mm)
Zr 2,5 %p Nb TT	P_y/t^2 H	negativo	7,3(3mm), -5,6(6mm), -1,8(9mm)
Zr 3 %p Nb Virgen	P_y/t^2 Virgen	negativo	3,8(3mm), 5,5(6mm), -9,3 (9mm)
Zr 3 %p Nb Hidrurado	P_y/t^2 TT	negativo	6,8(3mm), -1,9 (6mm), 4,5(9mm)
Zr 3 %p Nb TT	P_y/t^2 H	positivo	2,2 (3mm), -6,1(6mm), 3,8(9mm)

Tabla 14: Análisis de la variación del parámetro P_y/t^2 con el grado de miniaturización de la probeta.

4.2.2.2 Parámetros mecánicos de SPT en probetas hidruradas

En la Figura 54 se muestran los resultados de SPT comparando el material hidrurado, con el material que sufrió únicamente el tratamiento térmico (sin hidrógeno); en todos los casos y como es esperable, la hidruración genera un endurecimiento que se traduce en un aumento tanto de los parámetros P_{max}/t^2 como P_y/t^2 .

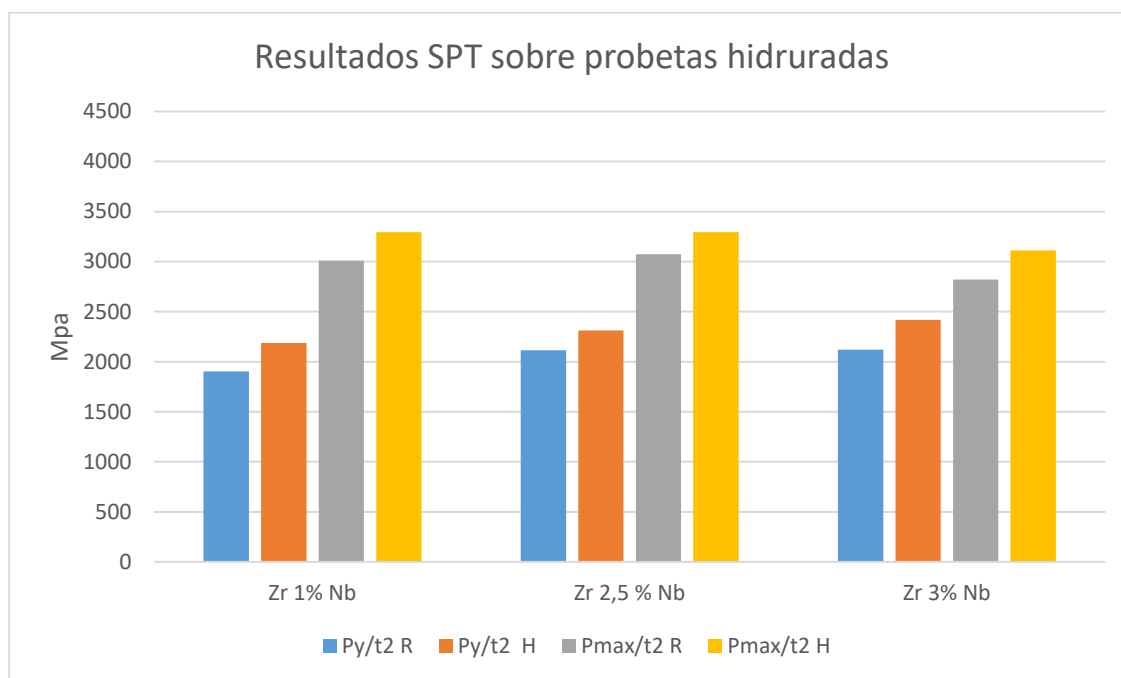


Figura 54: Variación de parámetros obtenidos por SPT en probetas hidruradas

Los valores medidos y la variación porcentual de cada parámetro para los ensayos de SPT y tracción se muestran de manera comparada en la Tabla 15. Al igual que para los ensayos de tracción, el Zr 1%p Nb parece ser el material más sensible a la hidruración, aunque el Zr 3%p Nb presenta un comportamiento similar. En rojo se indican variaciones menores al 5% las cuales no se consideraron estadísticamente significativas.

Ensayo STP						
	Py/t ² TT	Py/t ² Hidrurado	Variación porcentual Py/t ²	Pmax/t ² TT	Pmax/t ² Hidrurado	Variación porcentual Pmax/t ²
Zr 1%p Nb	1902,9	2187,8	15,0	3008,4	3293,7	9,5
Zr 2,5%p Nb	2115,1	2313,3	9,4	3073,9	3294,9	7,2
Zr 3%p Nb	2119,5	2416,2	14,0	2820,6	3111,0	10,3
Ensayos de tracción						
	Rp 0,2 TT	Rp 0,2 Hidrurado	Variación porcentual Rp 0,2	Rp max TT	Rp max Hidrurado	Variación porcentual Rp max
Zr 1%p Nb	507,0	554,7	9,4	561,5	603,7	7,5
Zr 2,5%p Nb	610,0	640,5	5,0	737,0	763,0	3,5
Zr 3%p Nb	590,5	652,0	10,4	686,0	723,5	5,5

Tabla 15: Variación de los parámetros mecánicos con la hidruración.

4.2.2.3 Correlación entre parámetros mecánicos obtenidos en ensayo de tracción y SPT

Varios autores han planteado correlaciones empíricas entre los parámetros obtenidos por medio de ensayos de tracción y SPT en aleaciones de zirconio. En particular se pueden encontrar correlaciones empíricas de tipo $\sigma_y = \alpha \frac{P_Y}{t^2} + b$ o $\sigma_y = \alpha \frac{P_Y}{t^2}$ para Zircaloy-2 [79, 80], zirconio grado comercial [81] y Zr 2,5%p Nb [82] donde α es un parámetro adimensional y b tiene unidades de tensión. Análogamente se plantean correlaciones empíricas entre resistencia a la tracción y P_{max}/t^2 .

En los trabajos mencionados existe una gran variabilidad en las condiciones de ensayo, el tipo de probeta utilizada, la metodología para determinar el valor de P_y/t^2 , y las

características mecánicas y metalúrgicas de las aleaciones utilizadas, por lo que los valores de los parámetros empíricos no son comparables (por. ej., distintos autores reportan valores del parámetro α entre 0,29 y 3.1); pero existe cierto consenso en que se puede plantear una relación lineal entre los parámetros obtenidos por SPT y en los ensayos de tracción.

En la Figura 55 se muestran los gráficos de correlación obtenidos entre la tensión de fluencia, medida como límite elástico convencional en ensayo de tracción, vs. P_y/t^2 en SPT, ambos parámetros están medidos en MPa. Se presentan por separado los valores obtenidos para materiales vírgenes y TT de los valores obtenido para el material hidrurado. En ambos gráficos se han removido por simplicidad las barras de error, pero en base a los desvíos estándar obtenidos en cada lote de muestras debe considerarse un error aproximado del 5%.

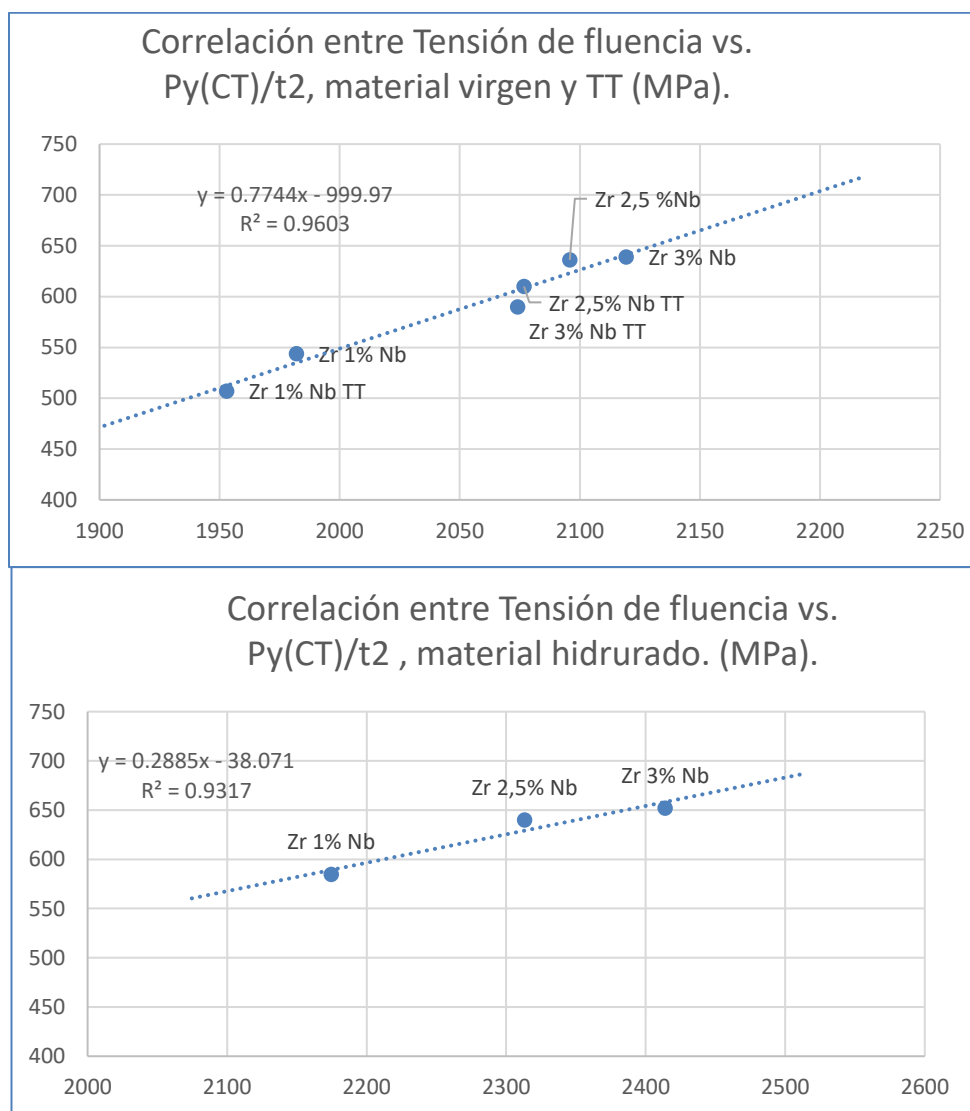


Figura 55: Correlación entre tensión de fluencia y P_y/t^2

Se encuentra una correlación lineal relativamente buena entre ambos parámetros ($R^2= 0,96$ y $0,93$), aunque los coeficientes a ser considerados son diferentes para los materiales vírgenes y TT que para el material hidrurado. Como conclusión preliminar se puede considerar que el método de SPT permite estimar de manera indirecta el valor de tensión de fluencia en estos materiales.

Respecto de la correlación entre resistencia a la tracción vs. P_{max}/t^2 , la misma se muestra en la Figura 56, ambos parámetros están medidos en MPa. Si bien se puede establecer una relación aproximadamente lineal para el caso de materiales vírgenes y TT, la correlación es menor ($R^2=0,82$). Para el material hidrurado no se recomienda un ajuste lineal ya que el valor de R^2 es muy bajo. Considerando que se cuenta con solo tres materiales hidrurados y un número de muestras relativamente reducido, no es posible con los datos con los que se cuenta en este trabajo proponer una correlación empírica mejor.

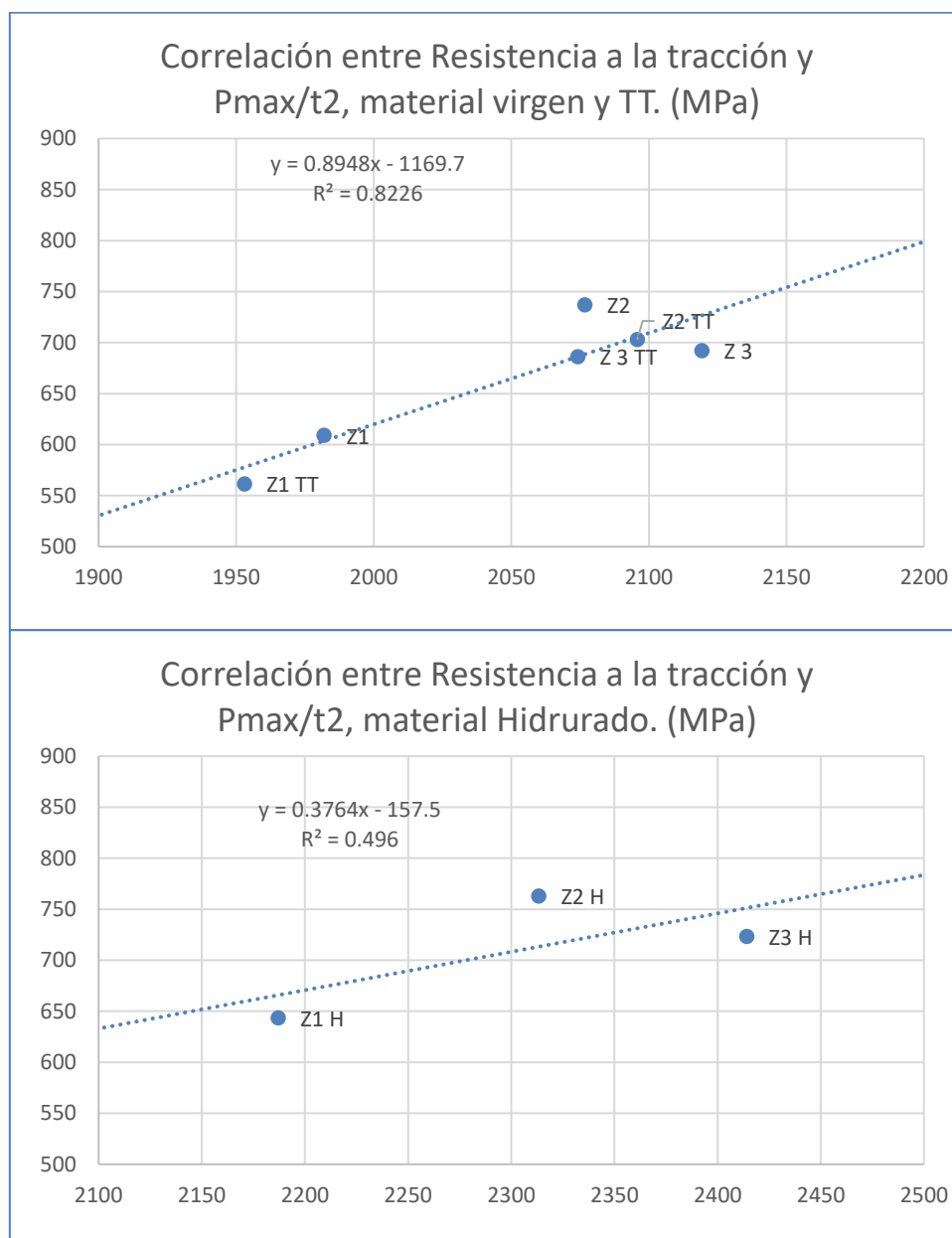


Figura 56: Correlación entre Resistencia a la tracción y P_{max}/t^2

En la siguiente figura se comparan las variaciones porcentuales de los parámetros mecánicos “equivalentes” entre el ensayo de tracción y el ensayo de SPT al realizar un tratamiento de hidruración de 120 pm: P_{max}/t^2 vs. Resistencia a la tracción y P_y/t^2 vs Tensión de Fluencia. En todos los casos se observa que la variación porcentual de los ensayos de SPT es mayor, por lo que los parámetros obtenidos por SPT son más sensibles para detectar el endurecimiento por hidruración que los parámetros equivalentes de un ensayo de tracción.

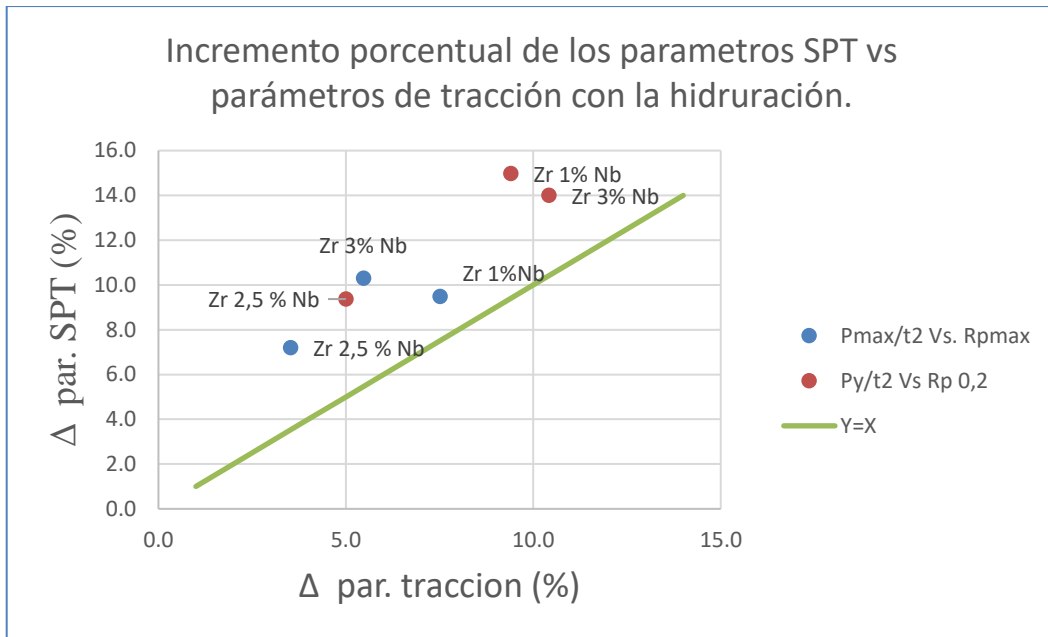


Figura 57: Incremento porcentual parámetros SPT vs parámetros de tracción

De los resultados de propiedades mecánicas realizados por medio de ensayos de tracción y SPT, se puede concluir que la técnica de SPT es apropiada para la caracterización de material endurecido/fragilizado por el proceso de hidruración, y demostró ser tanto o más sensible que los ensayos convencionales de tracción. También se puede concluir que fue posible miniaturizar la probeta hasta diámetros de 3 mm y establecer correlaciones lineales con los parámetros de tracción.

Respecto de los resultados obtenidos para los parámetros P_y/t^2 y P_{max}/t^2 , no es intención de este trabajo comparar valores absolutos, ni se han encontrado reportados resultados para las mismas aleaciones en las mismas condiciones. Sin embargo, puede notarse que Campitelli et al. reportan valores de P_y/t^2 similares para Zircaloy-2 [80]

4.3 Ensayos de nanoindentación en material irradiado

En el capítulo 3 se describió el proceso de la irradiación con iones en el acelerador TANDAR; el objetivo de dicho proceso fue simular el daño por radiación a altas dosis de exposición neutrónica que sufren los materiales en el reactor, para lo cual se irradió con partículas de alta energía, en este caso iones carbono. Previamente a la irradiación, se modeló la penetración de los iones incidentes y la distribución del daño en función de la profundidad utilizando el software SRIM V. 2013; con esta información se determinaron las fluencias objetivo del experimento. Se estableció que un valor de 3.6×10^{15} iones/cm² y $7,2 \times 10^{16}$ iones/cm² se correspondían con máximos de 20 y 40 dpa a 170 nm de profundidad respectivamente (Ver sección 3.5).

Durante la irradiación, se mide el valor de densidad de corriente inicial de la fuente y se calcula un tiempo de irradiación para alcanzar la fluencia objetivo. Sin embargo, durante el proceso existe una fluctuación de la densidad de corriente, y por lo tanto del flujo del haz, por lo que se vuelve a medir la corriente instantánea a intervalos regulares, en este caso cada 10 minutos. Para cada intervalo de tiempo se calcula la fluencia parcial, a partir del valor de corriente instantánea. Al finalizar la irradiación se integran los datos de densidad de corriente vs. tiempo de todo el proceso y se obtiene la fluencia final, y luego, con el software SRIM se obtiene el valor real de dpa. Debido a esta fluctuación de la fuente es que existe cierta variación en el valor final de dpa que sufre cada muestra. Para la irradiación que denominamos “baja dosis”, el valor objetivo era de 20 dpa y se calculó que las distintas muestras sufrieron entre 21,2 y 23,5 dpa, mientras que para la irradiación que denominamos “alta dosis” el valor objetivo era de 40 dpa y se calculó que las distintas muestras sufrieron entre 40,3 y 44,2 dpa.

Dado que la profundidad de la muestra afectada por la irradiación es muy pequeña, la única técnica considerada apropiada para la caracterización de la zona dañada es la nanoindentación. En particular en este trabajo se realizaron ensayos entre 50 y 500 nanómetros de profundidad.

Se realizaron 3 campañas de irradiación con diferentes muestras de Zr puro, Zircaloy 4, zirconio 1%p Nb, 2,5% p Nb y 3%p Nb, en condiciones de material hidrurado y no hidrurado y sobre muestras a las que se sometió a un tratamiento de recuperación del daño por medio de un recocido. En las dos primeras campañas se utilizó una combinación de pulido químico y pulido mecánico, mientras que en la tercera campaña se realizó únicamente un pulido mecánico de mayor duración; como se explicó en la sección 3.6.1.

La caracterización por medio de nanoindentación se realizó por medio de 5 tipos de ensayos:

- I. Patrón rectangular de 7x8 o 15X5 puntos con separación de 30 micrones entre indentaciones hasta 300 nm de profundidad (la mayoría de los ensayos realizados sobre las muestras de la primera y segunda campaña)
- II. 18 a 25 puntos, seleccionando la localización de cada indentación manualmente, con una separación mínima de 50 micrones, indentando hasta 300 nm de profundidad con control de desplazamiento.
- III. 18 a 25 puntos seleccionando la localización de cada indentación manualmente, con una separación mínima de 50 micrones, indentando hasta la máxima carga medida a 300 nm en los ensayos tipo II (ensayos a 300 nm), pero utilizando ahora control de desplazamiento. Con este ensayo se reproducen indentaciones equivalentes a las de los ensayos tipo II pero con control por carga en lugar de control por desplazamiento.
- IV. Perfiles de profundidad realizando: indentaciones con control de desplazamiento a 50, 100, 150, 200, 250, 300 y 500 nm de profundidad. Para cada profundidad se usó un patrón lineal de 5 a 10 indentaciones separadas 50 micrones entre sí, para medir la siguiente profundidad el patrón se desplazó la superficie de la muestra al menos 100 micrones.
- V. Rayado en dirección de laminación, 1 punto por micrón, 100 micrones longitud, incremento de carga lineal de hasta 15 mN

La separación de las indentaciones asegura que las zonas de deformación plástica no se superpongan y las medidas sean completamente independientes entre sí. Como se discutirá más adelante, los ensayos de punto II y del punto III son equivalentes entre sí. La decisión de repetir los ensayos realizados con control por desplazamiento hasta 300 nm en el modo de control por carga se debe a que en este modo se pueden calcular otros parámetros del ensayo, como por ejemplo el trabajo mecánico y las componentes de trabajo plástico y elástico.

En el Apéndice 2: Ensayos de indentación, se presenta una tabla resumen con las muestras ensayadas

4.3.1 Influencia de la preparación superficial de la muestra

En las siguientes secciones se discute la influencia de la preparación superficial y se comparan los resultados obtenidos con los dos métodos de pulido utilizados.

4.3.1.1 Muestras con pulido mecánico + pulido químico.

En la primera y en la segunda campaña de irradiación se utilizó un pulido mecánico (PM) + pulido químico (PQ), y se utilizaron patrones regulares con una separación entre

improntas de 30 micrones. La elección de estas condiciones experimentales tuvo dos motivaciones:

- Automatizar las lecturas de nanoindentación, ya que el patrón de puntos podía ser programado de manera automática
- Eliminar por medio del pulido químico el endurecimiento del material debido al trabajo de deformación plástica durante el pulido mecánico.

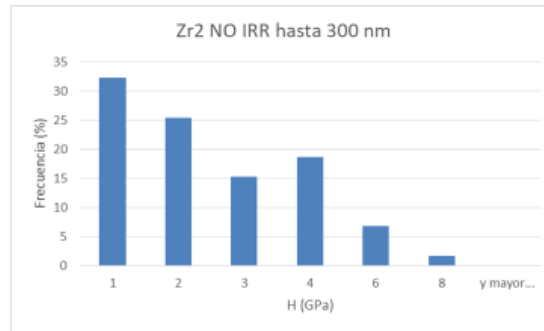
Sin embargo, estas condiciones experimentales no resultaron apropiadas: el pulido químico reveló la microestructura de la muestra generando irregularidades del mismo orden de magnitud que el tamaño de las improntas, y la elección de un patrón regular de puntos dio como resultado que un número significativo de las indentaciones cayeran sobre irregularidades de la muestra resultando curvas inválidas. Para poder obtener alguna información útil de los resultados, fue necesario analizar manualmente las curvas y descartar aquellas que cuya forma no respondía a la Indentación sobre una superficie regular. Como resultado, entre un 20 y un 60 % de los puntos debieron ser descartados.

En los resultados obtenidos en la primera y la segunda campaña de irradiación se observó una gran variabilidad tanto en los valores de dureza como en los valores de módulo; los valores de desvío estándar son en muchos casos del mismo orden de magnitud que el valor promedio obtenido, por lo que el análisis de los resultados no puede realizarse únicamente a partir de los valores promedios, sino que deben analizarse comparando los histogramas de dureza y módulo. En el Apéndice 3, Resultados de Dureza y Módulo, se muestran los obtenidos en la primera y segunda campaña de irradiación.

A continuación, se muestra a modo de ejemplo, los histogramas obtenidos para Zr 2.5 %p Nb con y sin irradiación (Figura 58) y para Zr 1%p Nb hidrurado con y sin irradiación (Figura 59). Si bien no es posible obtener un resultado válido a partir del valor promedio, se observa un desplazamiento de la población de puntos a valores mayores de dureza. La misma tendencia se observa en las muestras hidruradas, donde igualmente aumenta la frecuencia en los valores mayores.

Indentaciones
totales: 75
Indentaciones
utilizadas: 59

Fraccion utilizada:
0,79

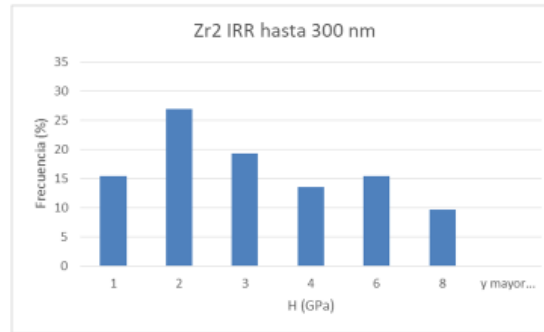


Sin irradiar

Mayor número de
intervalos

Indentaciones
totales: 75
Indentaciones
utilizadas: 52

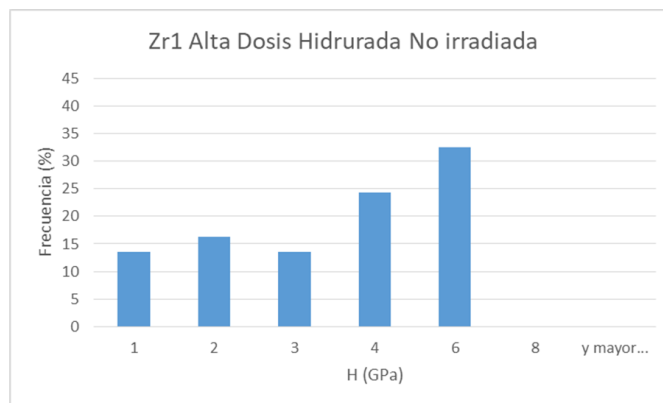
Fraccion utilizada:
0,69



Irradiada

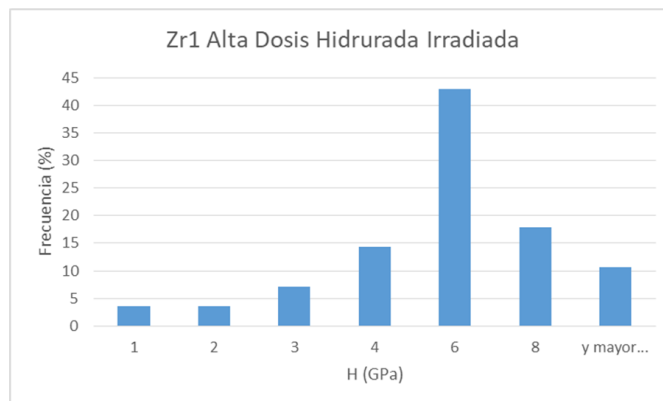
Figura 58: Comparación histogramas de dureza con y sin irradiación en Zr 2.5%p Nb.

Indentaciones
totales: 56
Indentaciones
utilizadas: 37
Fraccion utilizada:
0,66



Sin irradiar

Indentaciones
totales: 56
Indentaciones
utilizadas: 28
Fraccion utilizada:
0,5



Irradiada

Figura 59: Comparación histogramas de dureza con y sin irradiación en Zr 1%p Nb hidrurado.

Relación entre Dureza y Módulo de Indentación:

Si bien los datos medidos en estas campañas presentan una gran dispersión, es posible observar que existe una correlación entre los valores de módulo y dureza medidos en cada Indentación, y esta relación puede considerarse aproximadamente lineal. A continuación, Figura 60, se muestran los gráficos de Dureza Vs. Módulo para el Zr puro, el Zr 1%p Nb y el Zr 2,5%p Nb.

En el primer gráfico se puede observar que para el Zr puro no hay una variación significativa de la pendiente en la relación dureza-módulo, pero se observa claramente como las poblaciones de puntos se separan, debido que el material irradiado presenta una mayor dureza. En las muestras irradiadas de Zr 1%p Nb se observa que la relación aproximadamente lineal entre Módulo y dureza se mantiene, y se observa un leve incremento de la pendiente para la muestra irradiada a 40,3 dpa. Las líneas de tendencia correspondientes a la muestra no irradiada y la muestra irradiada a 22.1 dpa se encuentran prácticamente superpuestas. En el caso del Zr 2,5 %p Nb el efecto es similar, aunque es algo más notorio tanto el aumento de la pendiente como el aumento de dureza en la población de puntos irradiada a 40,7 dpa.

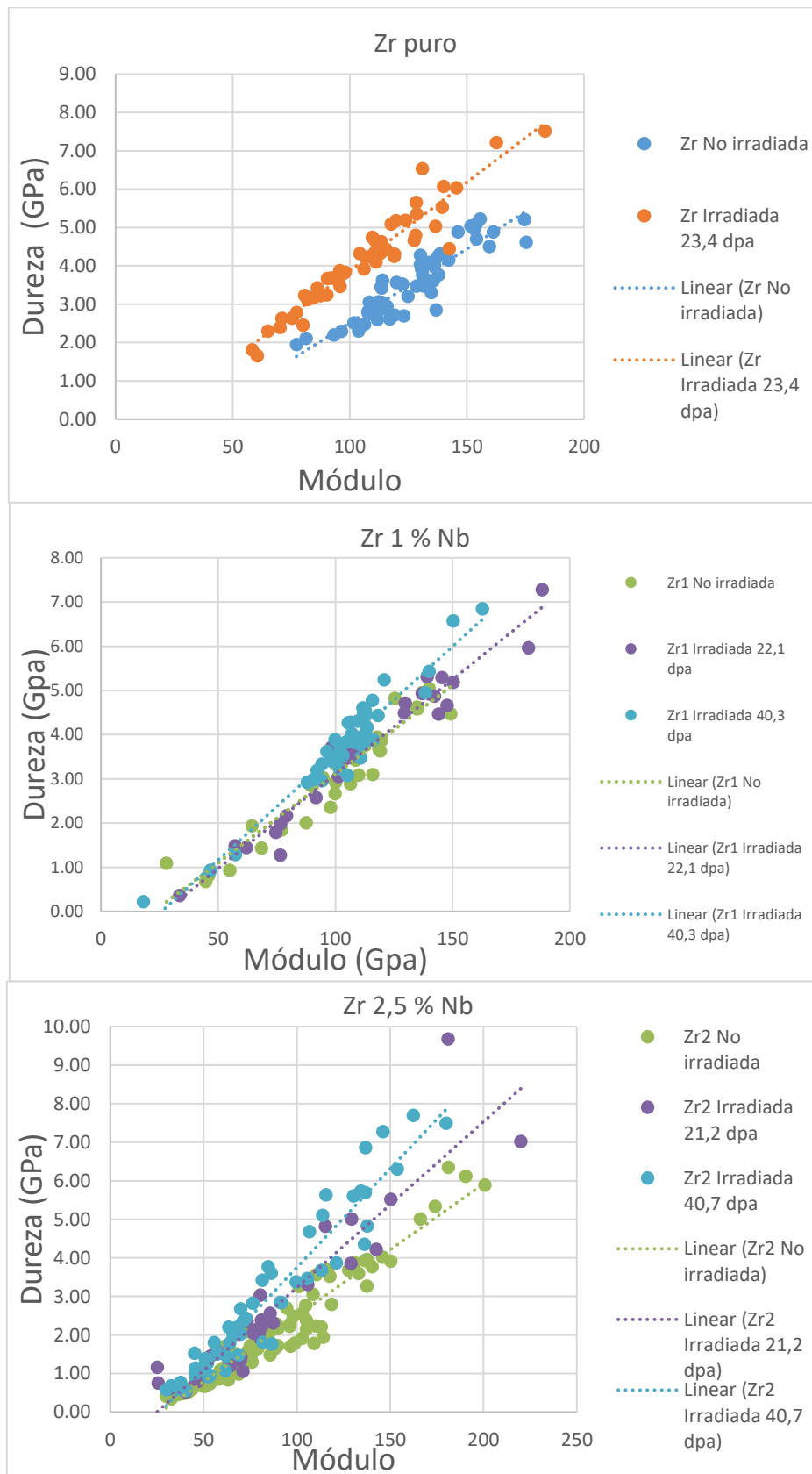


Figura 60: Efecto de la irradiación en la relación módulo-dureza en Zr puro, Zr 1%pNb (Zr1) y Zr 2,5%pNb (Zr2).

Efecto combinado de la irradiación e hidruración en la relación módulo-dureza

Cuando se observa el efecto superpuesto de la irradiación y la hidruración, se ve que las nubes de puntos de las muestras hidruradas y el material virgen se encuentran superpuestas, por lo que, con esta condición de preparación superficial, no es posible medir un efecto neto de la hidruración. Respecto de las muestras irradiadas e hidruradas, la separación entre las dos poblaciones de muestras es más notoria, así como un incremento en la pendiente de la relación Módulo-Dureza, Figura 61

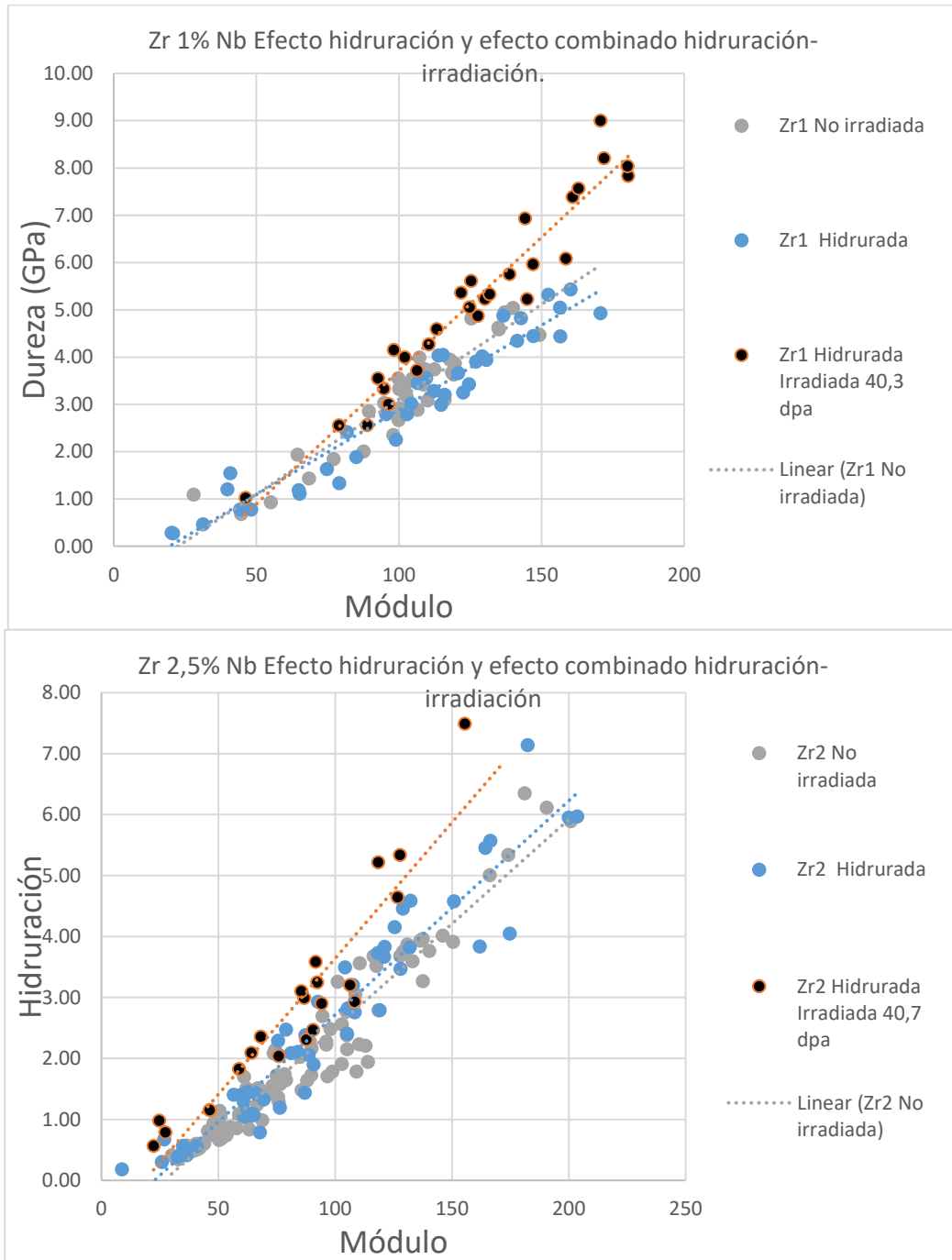


Figura 61: Efecto de la irradiación e hidruración en la relación módulo-dureza

Como se comentó previamente, a partir de los resultados obtenidos con las muestras sometidas al PM+PQ no es posible obtener conclusiones cuantitativas

4.3.1.2 Muestras con pulido mecánico optimizado.

Los resultados de las primeras dos campañas de irradiación permitieron ajustar y validar el proceso de irradiación con iones y la técnica de nanoindentación como medio de caracterización del daño por radiación, sin embargo, los resultados obtenidos presentan una gran dispersión y no resultan útiles para realizar una cuantificación del efecto de endurecimiento provocado. En las muestras medidas durante la primera y segunda campaña solo una fracción de entre el 40 y el 65 % de las indentaciones pudieron ser utilizadas, ya que el resto de las medidas dieron curvas de carga-desplazamiento que son descartadas, o bien por el software del equipo o bien a través de un análisis posterior, debido a carecer de la forma funcional apropiada y esperable para este tipo de mediciones. La razón por la que se obtuvo una proporción tan grande de curvas no válidas se puede atribuir a una topografía de la superficie muy irregular, provocada porque el pulido químico revela la microestructura del material.

Con el objetivo de obtener resultados más consistentes se probaron distintos métodos de pulido y distintas configuraciones de medición. Luego de varios intentos se concluyó que:

- Si se reemplazaba el pulido químico por varios pasos de pulido en suspensión de sílice coloidal amorfa hasta tamaños de partícula de 20 nanómetros, se elimina la topografía superficial y se obtiene una gran mejora en la cantidad de lecturas válidas.
- Dado que la superficie de la muestra queda inevitablemente con rayas, poros e imperfecciones, la utilización de un patrón geométrico preprogramado hacía que una parte significativa de las lecturas dieran como resultado curvas no válidas. En consecuencia, se prefirió no utilizar patrones preprogramados y se eligió de manera manual la localización de las improntas.

Con el objetivo de eliminar las lecturas que pudieran estar influidas por la deformación plástica debido al pulido, se decidió descartar las lecturas tomadas a profundidades menores a 50 nm. Además, cuando se analiza el efecto de la irradiación en los perfiles de profundidad, no se toman para el análisis los valores absolutos, sino la resta entre las lecturas en el material irradiado y el material no irradiado a la misma profundidad (ver sección 4.3.2)

En la Figura 62 se muestra la distribución de puntos experimentales en términos de Módulo-Dureza para la misma aleación, en este caso un Zr-1%p Nb. Se observa que mientras

que para la primera campaña (PM+PQ, símbolos cuadrados en el gráfico) hay una distribución con un rango amplio para los valores de módulo y dureza y una relación aproximadamente lineal entre ambos, en la tercera campaña (PM optimizado, símbolos x en el gráfico) las nubes de puntos colapsan y la dispersión se reduce. En una misma muestra en la que se utilizó pulido químico combinado con el pulido mecánico (método utilizado en las campañas 1 y 2) hay mediciones de módulo variando entre 50 y casi 200 Gpa, mientras que en una muestra idéntica con el pulido optimizado las mediciones varían solamente entre 112 y 150 Gpa.

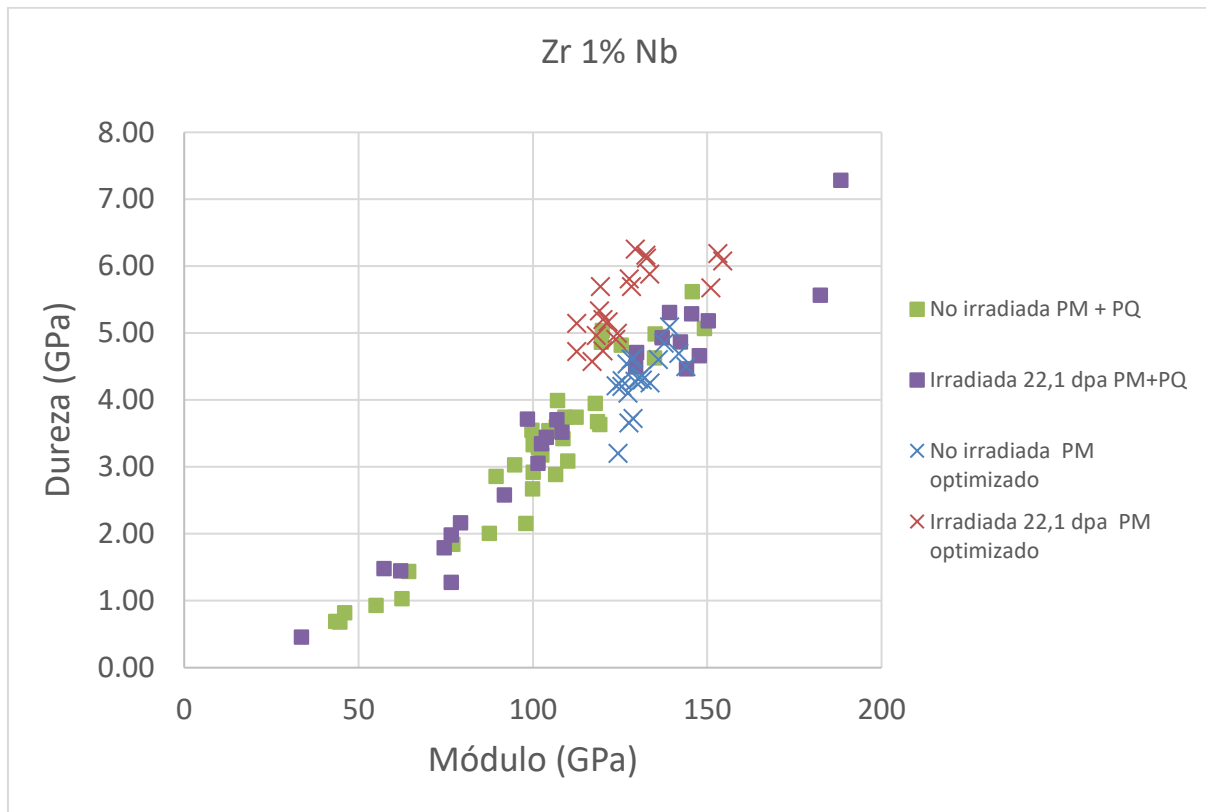


Figura 62: Comparación de dispersión de datos entre pulido químico+ mecánico vs. pulido mecánico optimizado.

En la Figura 63 y en la Figura 64 se presentan los histogramas comparados de módulo y dureza para el mismo material para los casos de PM+PQ versus el PM Optimizado. Se aprecia claramente la reducción de la dispersión en las mediciones, pero además puede notarse que desaparecen las lecturas a valores más bajos tanto en módulo como en dureza. Probablemente, como consecuencia de la topografía superficial, en las muestras con PM+PQ se hayan producido lecturas en zonas donde el volumen del material presentaba poros o huecos y, en consecuencia, el volumen resistente del material es inferior al calculado por el software en base a los parámetros geométricos de la indentación, dando como resultado una subestimación de los valores de módulo y dureza. Por simplicidad, se muestran únicamente los histogramas de Zr 1%p Nb, pero el efecto es el mismo en todas las aleaciones bajo análisis.

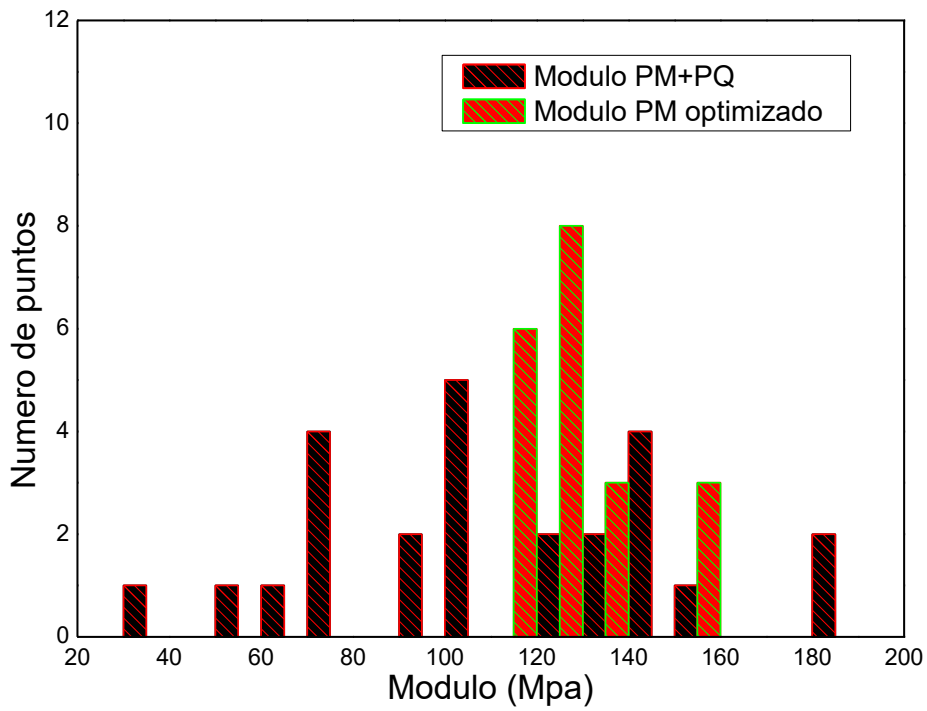


Figura 63: Histogramas comparados de Módulo de Nanoindentación para pulido químico+mecánico vs. pulido mecánico optimizado (Zr 1%p Nb).

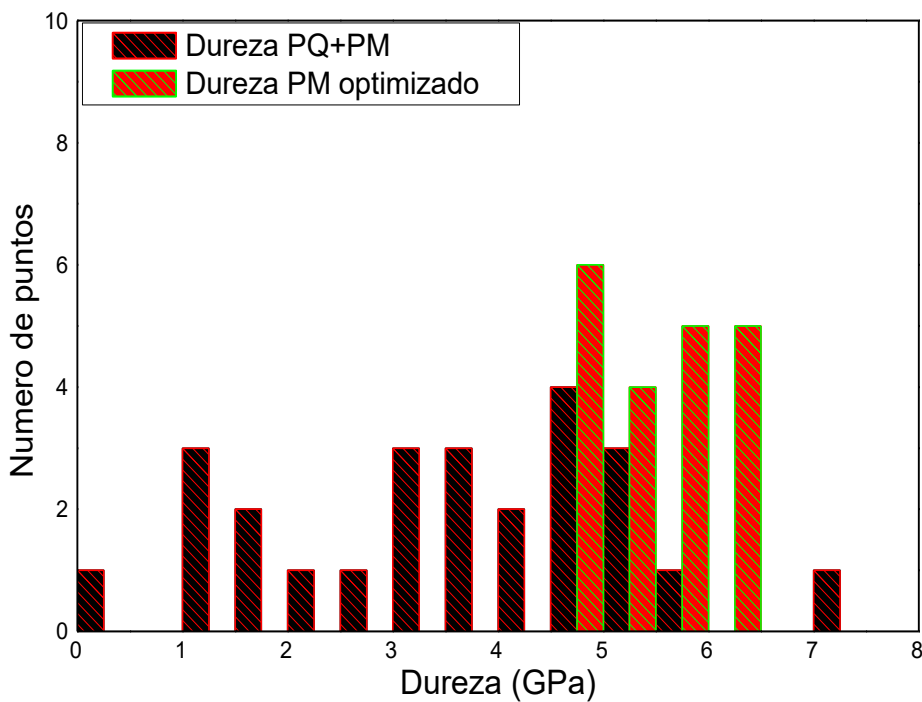


Figura 64: Histogramas comparados de Dureza para pulido químico+mecánico vs. pulido mecánico optimizado (Zr 1%p Nb).

En las secciones siguientes, se analiza el endurecimiento de las aleaciones bajo estudio debido a la hidruración, la irradiación, y sus efectos combinados, utilizando

únicamente los resultados de la tercera campaña, que se obtuvieron por medio del pulido mecánico optimizado, ya que son los únicos válidos para obtener conclusiones cuantitativas sobre el comportamiento de las aleaciones.

4.3.2 Perfil dureza-profundidad.

En esta sección se discuten los resultados de los datos obtenidos para los perfiles de dureza-profundidad y la correlación del perfil de dureza con los cálculos de daño por radiación obtenidos en base al modelado de la penetración del ion incidente.

Es esperable que el daño por radiación varíe con la profundidad de la muestra debido a que el número de colisiones y la cantidad de energía entregada por el ion incidente varía según un determinado perfil de penetración. Este perfil depende de la masa y energía del ion incidente y del material blanco. Si bien el número de iones que permanecen implantados en el material es muy pequeño, en esta tesis se eligió el ion carbono, que en estas concentraciones no se espera que reaccione con el material base formando fases que puedan modificar de manera relevante las propiedades mecánicas. Con el objetivo de estudiar el daño generado por el haz de carbono, se realizó una simulación con el código SRIM [83] de las condiciones de irradiación, y posteriormente, utilizando el método de Stoller [84] se calculó el rango de penetración y el número de desplazamientos por átomo según la penetración. Los perfiles calculados se muestran en la Figura 65.



Figura 65: Curva de penetración de iones carbono. Valores de dpa en función de distancia a la superficie. Los valores máximos se alcanzan a 170 nm de la superficie.

Con el objetivo de estudiar la evolución de los parámetros mecánicos, se realizaron indentaciones a profundidades variables entre 50 y 300 nm con intervalos de 50 nm, y entre

5 y 10 puntos a cada profundidad. Los valores a 50 nm no fueron considerados debido a que tenían demasiada dispersión debido a los efectos de superficie. En la Figura 66 se muestra el perfil de dureza vs. profundidad para Zr 2,5%p Nb en las muestras irradiadas y no irradiadas. Se observa que incluso en las muestras no irradiadas, los valores de dureza son mayores en la cercanía de la superficie; esto puede deberse a un efecto propio de la técnica, y a un endurecimiento residual producto del pulido mecánico. Este efecto de superficie se ha observado en otros trabajos. Por ejemplo, para el caso de aleaciones de zirconio 1% Nb, Libera et. al. han reportado una curva de caída de la dureza de 2,5 GPa desde la superficie hasta el valor del bulk, el cual se alcanza a una profundidad de aproximadamente 300 nm en material recocido [85]

Con el objetivo de eliminar este efecto, se continuó trabajando con la diferencia entre la dureza del material irradiado y la dureza del blanco, parámetro que se denominó ΔH . En la Figura 66 se observa que a aproximadamente 500 nm ambos valores de dureza convergen, por lo que se puede considerar que el efecto de la irradiación es despreciable a esa profundidad y la dureza del material irradiado es igual a la dureza del blanco

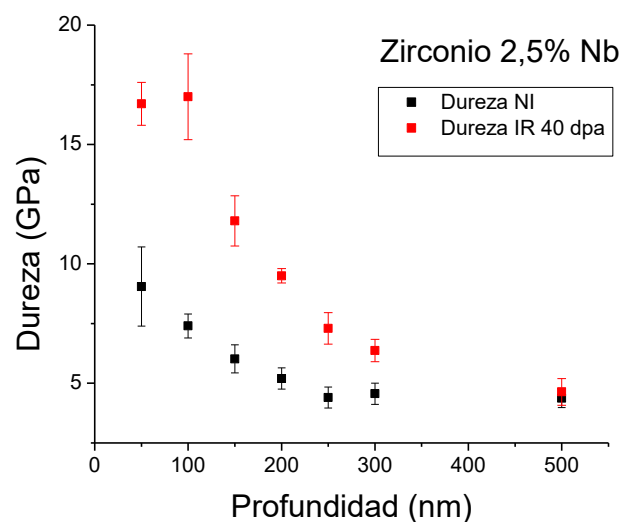


Figura 66: Perfil de dureza vs. Profundidad para Zr 2,5%p Nb en muestra irradiada y no irradiada.

La Figura 67 muestra de manera superpuesta:

- En línea punteada la curva de desplazamientos por átomos vs. Profundidad, calculada con el código SRIM para las dos irradiaciones realizadas en cada material (en naranja alta dosis y en verde baja dosis)
- La curva de ΔH vs profundidad, tomando la diferencia entre la dureza del material irradiado vs el material no irradiado en los valores medidos a 100, 150, 200, 250, 300 y 500 nm (en símbolos naranjas para la irradiación a alta dosis y en símbolos verdes para la irradiación a bajas dosis)

- En el eje de la derecha se lee los dpa, en el eje de la izquierda se lee el delta de dureza, el eje x es en ambos casos profundidad.
- La escala de ambos ejes (dpa y ΔH) se ha ajustado para comparar la forma funcional de ambas curvas

Se observa una clara coincidencia en la forma de las curvas, lo que permite concluir que el incremento de dureza correlaciona con el cálculo de penetración del ion. Además, se observa un valor en el máximo delta-dureza siempre a 150 nm lo que coincide con la profundidad a la que el cálculo realizado con el código SRIM (ver sección 3.5) da el mayor valor de dpa calculado.

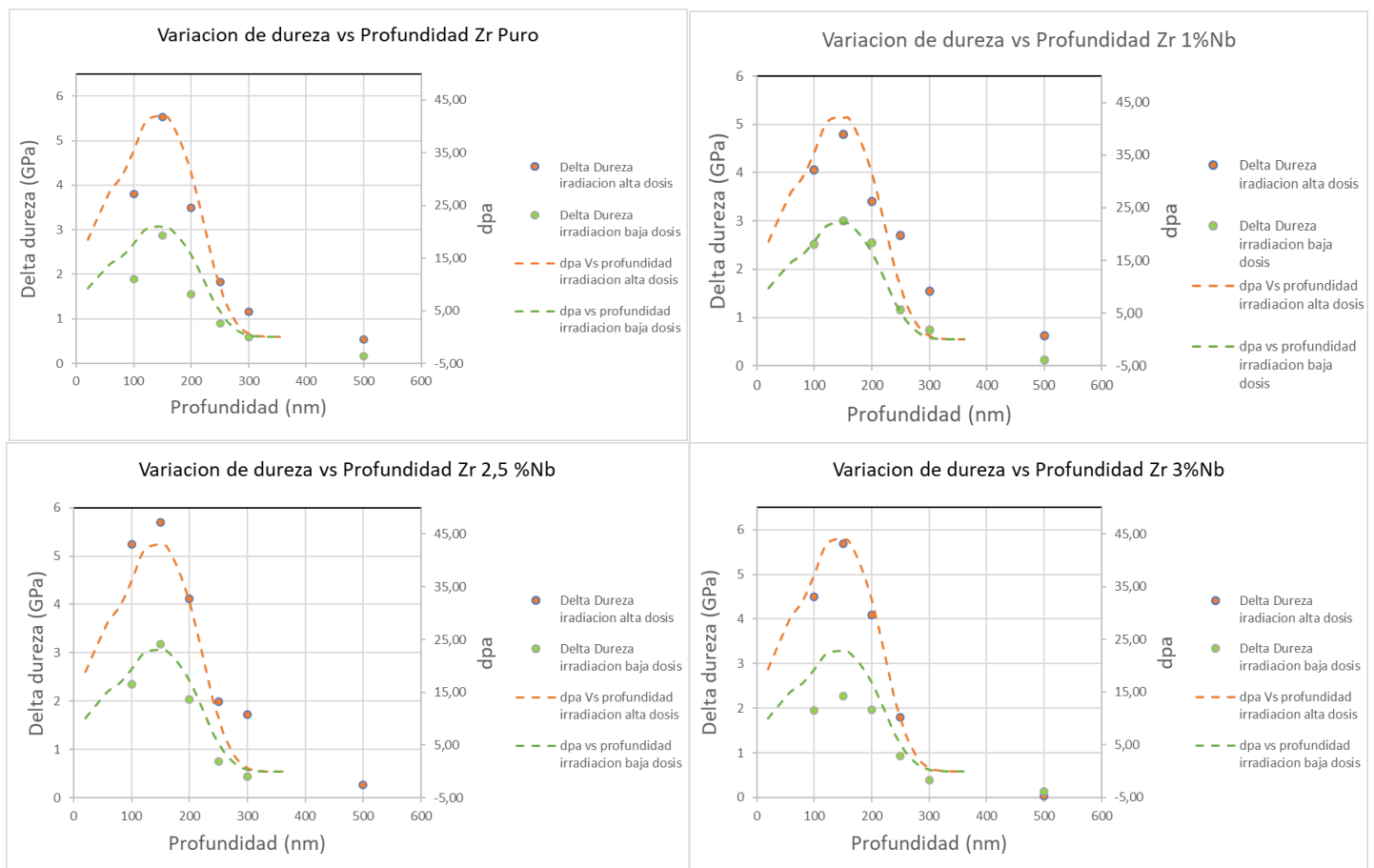


Figura 67: Comparación de perfiles de daño por radiación y los perfiles de dureza vs profundidad para las aleaciones estudiadas

Otra manera de observar la correlación entre el perfil de endurecimiento y el perfil de irradiación calculado, es graficar la variación de dureza vs el número de dpa a la máxima profundidad del indentador para cada grupo de indentaciones. Se observa una correlación lineal, que confirma la excelente coincidencia entre el modelo utilizado para la simulación del daño por irradiación y el perfil de dureza por nanoindentación, ver Figura 68

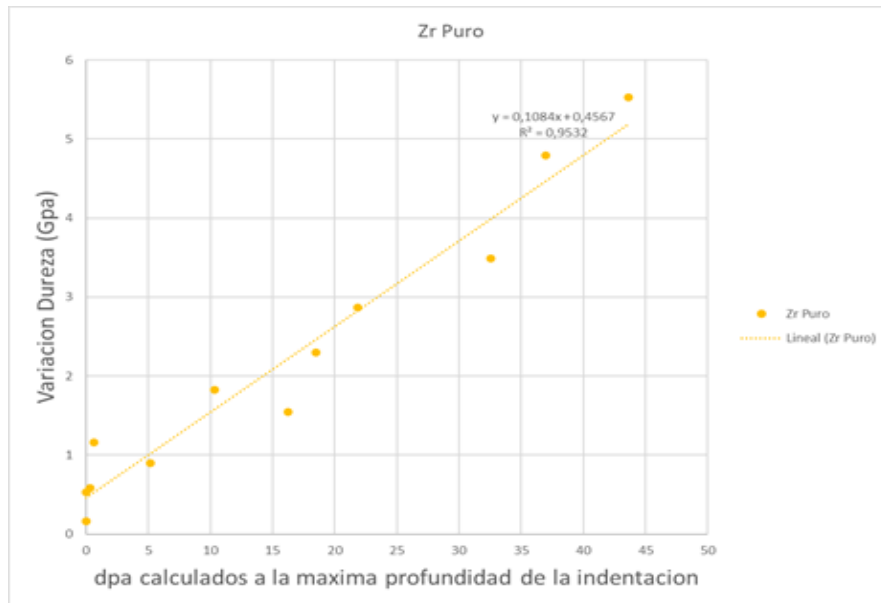


Figura 68: Correlación entre incremento de dureza y dpa a la máxima profundidad del indentador. Se muestra el ejemplo del Zr puro.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en estas figuras se ha considerado el ΔH en GPa como un valor único de incremento de dureza para cada profundidad, lo cual no es estrictamente correcto ya que el valor que reportamos es la máxima profundidad del indentador. Debe tenerse en cuenta que la medición de dureza no representa una propiedad puntual del material a la máxima profundidad del indentador, sino que integra un volumen de deformación que va desde la superficie hasta la máxima profundidad e incluso más allá de la misma, ya que existe una zona de deformación plástica debajo de la indentación.

En base a los resultados obtenidos con los perfiles de profundidad, se observa que la técnica de nanoindentación es más sensible al daño por radiación si se hacen indentaciones a aproximadamente 150 nm, coincidentes con el pico de daño. Sin embargo, las mediciones a esta profundidad y menores presentan un mayor desvío estándar debido a efectos superficiales (barras de error de la Figura 66), mientras que si se mide a profundidades mayores se pierde sensibilidad, pero el error se reduce. En varias secciones de esta tesis se utilizan mediciones a 300 nm de profundidad como parámetro de comparación entre aleaciones. Si bien a partir de los resultados mostrados anteriormente, se sabe que a esta profundidad el endurecimiento es menor que a 150-170 nm (pico de daño), a 300 nm se integra la totalidad del volumen irradiado y se obtienen los resultados más repetitivos y con menor desvío estándar, evitando los efectos superficiales debido a la rugosidad y manteniendo aún la sensibilidad al efecto de la irradiación, constituyendo un parámetro repetitivo y robusto para la comparación entre aleaciones. La medición de dureza y módulo a 300 nm como parámetro de comparación es entonces una solución de compromiso entre sensibilidad de la técnica y repetibilidad de los resultados.

4.3.3 Comparación con datos de bibliografía.

La técnica de nanoindentación se está usando cada vez con mayor frecuencia para la caracterización superficial de materiales estructurales, sin embargo, no constituye a la fecha un ensayo industrial de uso común y estandarizado. La nanoindentación es fuertemente dependiente de la preparación superficial de la muestra y, en general de las condiciones de ensayo. Debido a esto los valores absolutos no necesariamente son comprables con otros valores reportados en un equipo diferente y en muestras con otra preparación, por lo que no es la intención de esta tesis comparar valores absolutos. Además, no es posible encontrar en la bibliografía materiales exactamente equivalentes en términos no solo de composición química, sino también de microestructura, tratamiento térmico aplicado, grado de deformación plástica, etc. Sin embargo, es posible comparar al menos el orden de magnitud de los parámetros medidos con otros trabajos de literatura, donde se han reportado mediciones de dureza por nanoindentación en aleaciones de zirconio virgen, irradiado, e hidruado.

En la Tabla 16 se comparan algunos de los resultados obtenidos en este trabajo con valores reportados en bibliografía. En líneas generales se puede decir que las medidas de dureza realizadas están en línea con datos reportados por otros autores. Respecto de los valores de módulo, es posible que el equipo utilizado lo sobreestime, ya que en general son valores mayores a los reportados en literatura. Sin embargo, a los fines de esta tesis, se utilizarán los incrementos de módulo y dureza de forma comparativa y no los valores absolutos y, dado que todas las muestras fueron medidas en el mismo equipo y con la misma rutina de medición los datos son comparables entre sí.

Autor	Material	Condiciones de ensayo	Dureza	Módulo
Materiales vírgenes				
Terrani, (2018) [86]	Zircaloy-4	Control por desplazamiento hasta 200 nm.	5.0 GPa	100 GPa
Kurpaska (2016) [87]	Aleación zirconio comercial 99.2 % zirconio.	Control por carga hasta 1 mN	4,0-5.1 GPa	No informa
Kuroda (2004) [88]	Zirconio Comercialmente puro	Control por carga, varios ensayos entre 1 y 1.75 mN	3,5-3.9 GPa	No informa
Este trabajo	Zircaloy-4	Control por desplazamiento a 300 nm	3.9-4.4 GPa	99-107 GPa
Este trabajo	Zr 1%p Nb	Control por desplazamiento a 300 nm	4.1-4,5 GPa	130-132 GPa
Materiales irradiados				
Kese (2017) [89]	Zircalloy 4 irradiado hasta un quemado 70 Gw /Tu (no se informa el número de dpa)	Control por desplazamiento hasta 200 nm	4.6 GPa	109 GPa
Schneider (2022) [90]	Zircaloy-4 irradiado hasta un quemado 61,4 Gw/Tu (no se informa el número de dpa)	Control por desplazamiento hasta 15 mN (profundidades variables de 350 a 500 nm)	4.2 GPa	103 GPa
Este Trabajo	Zircalloy-4 irradiado a 42,6 dpa	Control por desplazamiento a 300 nm	4.1-4.7 GPa	108-116 GPa
Kurpaska (2016) [87]	Aleación zirconio comercial 99.2 % zirconio. Irradiado 150 dpa	Control por carga hasta 1 mN	5.5-6.1 GPa	No informa.
Materiales hidrurados				
Rico (2014) [91]	Zirlo hidrurado 150 ppm	Control por carga, 110 nm	2.8-3.7 GPa	80-92 GPa
Este trabajo	Zr 1%p Nb hidrurado 118 ppm	Control por desplazamiento a 300 nm	5.1-5.9	135-165 GPa

Tabla 16: Comparación con datos reportados en bibliografía.

4.3.4 Relación Módulo-Dureza

Con el objetivo de estudiar la influencia de la irradiación y el proceso de captura de hidrógeno, se trazaron mapas de módulo vs. dureza. La Figura 69 muestra la distribución de las medidas de dureza y módulo para las 3 aleaciones de Zr-Nb en estudio. Los datos de Zr puro se muestran como comparación para las muestras originales e irradiadas. Los cuatro gráficos se trazan en la misma escala de eje, 3-9 GPa en dureza y 80 a 290 GPa en módulo, para comparar el rango de dispersión entre aleaciones. No debe confundirse este rango de dispersión con el mostrado en la Figura 62 que comparaba los resultados entre los distintos métodos de pulido. Los datos que se muestran en la Figura 69 corresponden únicamente a los obtenidos con el pulido mecánico optimizado (representados como cruces en la Figura 62), ya que como se explicó previamente los datos obtenidos con pulido químico fueron descartados.

Los datos que se muestran en esta sección resultan de realizar entre 18 y 25 medidas válidas por muestra a una penetración constante de 300 nm. Como se explicó antes esta profundidad integra todo el volumen irradiado y tiene el mínimo de dispersión en los datos. Los marcadores azules corresponden al material original, los marcadores rojos muestran el material irradiado, los marcadores grises muestran el material cargado con hidrógeno y los marcadores amarillos muestran las medidas tomadas en muestras cargadas con hidrógeno e irradiadas.

Hay un claro efecto de endurecimiento debido a la irradiación, mientras que el módulo permanece aproximadamente constante, lo que indica que la irradiación tiene un efecto poco significativo sobre el módulo. La captura de hidrógeno tiene un claro efecto de incremento tanto en la dureza como en el módulo y aumenta significativamente el rango de dispersión de las medidas, lo que sugiere que el hidrógeno no se distribuye homogéneamente en el material. Este efecto es mayor a medida que aumenta el contenido de Nb de la aleación y consecuentemente el porcentaje de fase beta. Los mapas de dispersión para el Zircaloy-4 del folio del canal combustible no se muestran por simplicidad, pero son similares a los del Zr 1%p Nb.

En cuanto a las muestras cargadas con hidrógeno y luego irradiadas, incluso si ambos procesos contribuyen al endurecimiento, la contribución no es aditiva. La saturación del proceso de endurecimiento se analiza en las secciones siguientes.

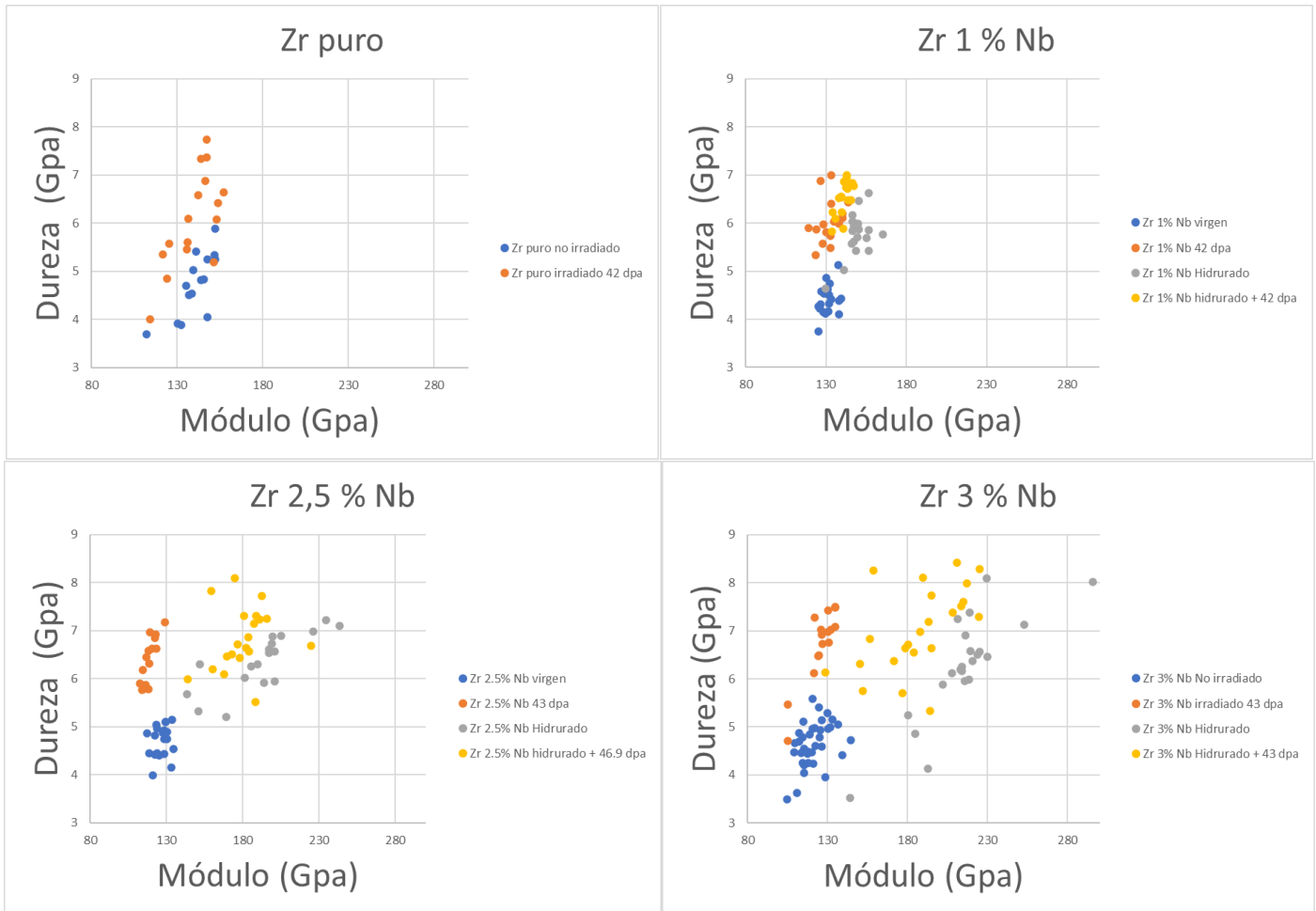


Figura 69: Relación de dispersión entre módulo y dureza en las muestras con pulido mecánico optimizado.

4.3.5 Control por carga, por desplazamiento y dureza normalizada.

Como se explicó en la sección 3.6, los ensayos de nanoindentación se basan en el análisis de la curva de carga-desplazamiento durante la etapa de indentación y descarga. El proceso puede realizarse controlando la velocidad de penetración de la punta y la penetración final, o bien controlando la velocidad de aplicación de la carga y la carga final.

En el primer modo tendremos un ensayo con “control por desplazamiento” y la carga aplicada será un parámetro libre, el equipo aplicará la carga necesaria para llegar a esa profundidad. En el segundo método denominaremos al ensayo como bajo “control por carga” y la profundidad final de la impronta será un parámetro libre. Dado que en esta tesis se conoce la profundidad a la que se produce el daño a partir de la penetración del ion incidente, lo natural es realizar los ensayos con control por desplazamiento. Sin embargo, la realización de ensayos por medio del control por carga permite evaluar el trabajo mecánico de deformación, las contribuciones de trabajo por deformación elástica y plástica, la rigidez

de la muestra y otros parámetros de ensayo [67,68] por lo que resulta de interés realizar ensayos en el modo de control por carga.

Con el objetivo de realizar ensayos con control por carga cuyos resultados fueran comparables con los ensayos con control por desplazamiento, se siguió el siguiente procedimiento:

- Se realizaron ensayos a 300 nm de profundidad en control por desplazamiento, tomando 18 a 25 puntos; se registró la carga máxima en cada indentación y se calculó el promedio para cada muestra. En este ensayo la carga es el parámetro libre.
- Se repitió el ensayo, nuevamente con 18 a 25 puntos, usando el modo de control por carga, usando como carga máxima el valor anterior de carga promedio, y se midió el valor de profundidad alcanzada. En este ensayo el desplazamiento de la punta, y por consiguiente la penetración, es el parámetro libre.

Así, por ejemplo:

- Para la muestra de Zr 1%p Nb zona sin irradiar (espécimen Z1B) se realizaron 18 indentaciones, con un 80% válidas, y se obtuvo una carga máxima promediada para todas las indentaciones de 8.68 mN, con un valor promedio de dureza de 4.49 Gpa \pm 0,32 Gpa
- Se repitieron 18 indentaciones en el mismo espécimen, en una zona cercana del material, utilizando el modo de control por carga hasta una carga máxima de 8.68 mN, se obtuvo un 88% de puntos válidos, una dureza de 4.38 Gpa \pm 0.31 Gpa, y se obtuvo una profundidad máxima promedio de 308 nm. Dada la consistencia entre los resultados de ambas mediciones, se puede concluir que ambos métodos son equivalentes y los datos obtenidos entre ambos son comparables entre sí.

Este procedimiento se aplicó en todas las muestras y las profundidades medidas en los ensayos con control por carga oscilaron entre 290 y 317 nm; los valores de dureza y módulo obtenidos fueron totalmente consistentes con los obtenidos por control de profundidad, mostrando que ambos protocolos de medida son totalmente equivalentes.

En la Figura 70 se muestran los resultados de las mediciones realizadas por control por carga, y control por desplazamiento para Zr 1%p Nb. En naranja se observan las muestras de material virgen e irradiado, en negro las muestras hidruradas, y en celeste la muestra irradiada y sometida a un tratamiento de recuperación. Se puede apreciar que ambos métodos son equivalentes para todas las condiciones ensayadas. El efecto de la irradiación e hidruración se discutirá en las secciones siguientes.

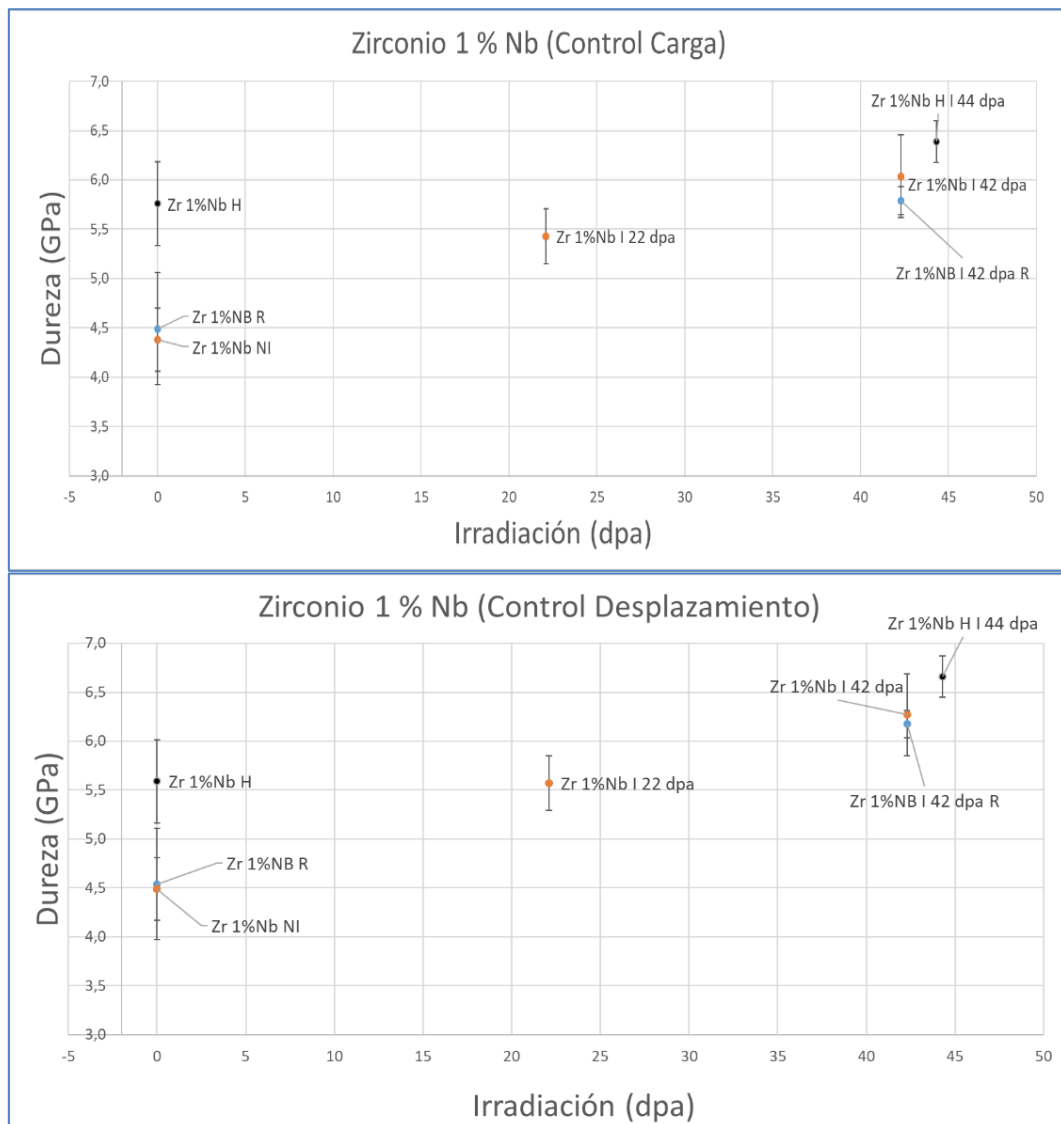


Figura 70: Equivalencia entre las mediciones realizadas con control por carga y control por desplazamiento en Zr 1%p Nb.

Durante este trabajo se observó que las mediciones de dureza y módulo entre varios especímenes preparados en las mismas condiciones presentaban ciertas variaciones, por ejemplo, para el caso de las muestras de foil de Zircaloy-4:

- El espécimen A se utilizó para la irradiación a 22,1 dpa. En este espécimen, la zona no irradiada (blanco o material base) presentó una dureza de 3.42 ± 0.15 Gpa
- El espécimen B se utilizó para la irradiación a 42.6 dpa. En este espécimen, la zona no irradiada (blanco o material base) presentó una dureza de 3.64 ± 0.15 Gpa
- El valor promedio de ambas muestras es de 3,53 Gpa y si tomamos el desvío estándar más grande de los dos especímenes, el valor promedio a reportar para el Zr 1%p Nb en la condición “no irradiada” sería de 3.53 ± 0.15 Gpa.

Ahora bien, con el objetivo de comparar el comportamiento y susceptibilidad de las distintas aleaciones, no tiene sentido comparar valores absolutos de incrementos de dureza, por lo que se utilizó como parámetro de comparación de aleaciones, la “dureza normalizada” siendo: $H_{norm} = H_{muestra} / H_{base}$. En todos los casos los valores de dureza normalizada se encuentran divididos por valor del blanco medido en el mismo espécimen, esto es, la zona no irradiada. La dureza normalizada es adimensional. En la Figura 71 se muestra un gráfico análogo a la Figura 70 pero representado en términos de dureza normalizada.

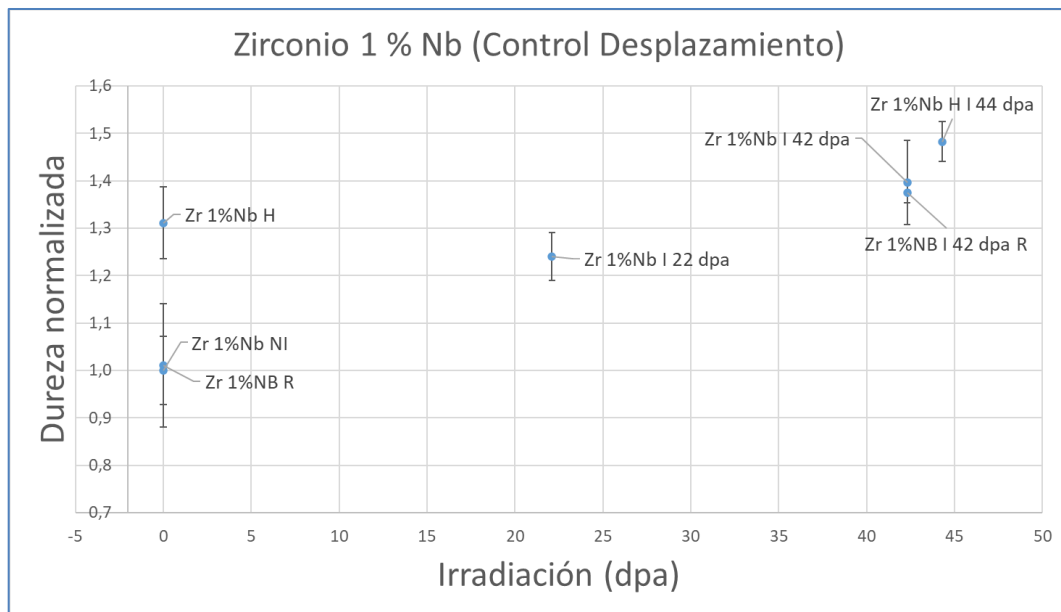


Figura 71: Dureza normalizada para Zr 1%p Nb.

4.3.6 Dureza y Módulo a 100, 200 y 300 nm.

Para comparar el efecto de la irradiación en las diferentes aleaciones, se calculó la dureza normalizada, es decir, la relación entre la muestra irradiada promedio y el material no irradiado H_{irr}/H_{base} , para las dos condiciones de irradiación en estudio: 3.6×10^{16} y $7,2 \times 10^{16}$ i/cm^2 . La Figura 72 muestra la evolución de este parámetro medido a 100, 200 y 300 nm de profundidad para las 3 aleaciones de zirconio-niobio y el zirconio puro se incluye como referencia.

Se plantea una relación lineal entre la dureza normalizada y la exposición al daño por radiación expresado en términos de dpa, $H_n=A*Ir(dpa)+B$, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 17. En una aproximación simple se puede interpretar a la pendiente A como una medida de la susceptibilidad de la aleación al endurecimiento por radiación y B debería tender a 1, ya que a 0 dpa la dureza normalizada vale 1.

	Control por desplazamiento (100 nm)			Control por desplazamiento (200 nm)			Control por desplazamiento (300 nm)			Control por Carga (aprox. 300 nm)		
	A	B	R ²	A	B	R ²	A	B	R ²	A	B	R ²
Zr puro	0.0124	1.01	1	0.0139	0.99	0.99	0.0061	0.99	0.99	0.0067	0.996	0.99
Zircaloy-4							0.0087	1	0.99	0.0079	1.01	0.96
Zr 1%p Nb	0.0132	0.99	0.99	0.0153	1.00	0.99	0.0094	1.01	0.99	0.0089	1.01	0.97
Zr 2,5 %p Nb	0.0139	0.98	0.98	0.0158	0.99	1	0.0095	0.98	0.98	0.0097	0.99	0.98
Zr 3 %p Nb	0.0157	0.98	0.97	0.0183	0.99	1	0.0111	1.00	1	0.0102	0.99	0.99

Tabla 17: Susceptibilidad al endurecimiento por radiación de las aleaciones en estudio.

Si consideramos a la pendiente de la curva un parámetro de sensibilidad al daño por radiación, se observa que la susceptibilidad crece con el contenido de niobio, i.e. con la fracción de fase β . Así mismo, el Zircaloy 4 tiene una menor susceptibilidad que la familia Zr-Nb, similar al Zr 1 %p Nb, pero en todo caso superior al Zr puro. Esto podría indicar que la susceptibilidad no es tanto dependiente del niobio en particular como aleante, sino de la presencia de segundas fases o precipitados en general.

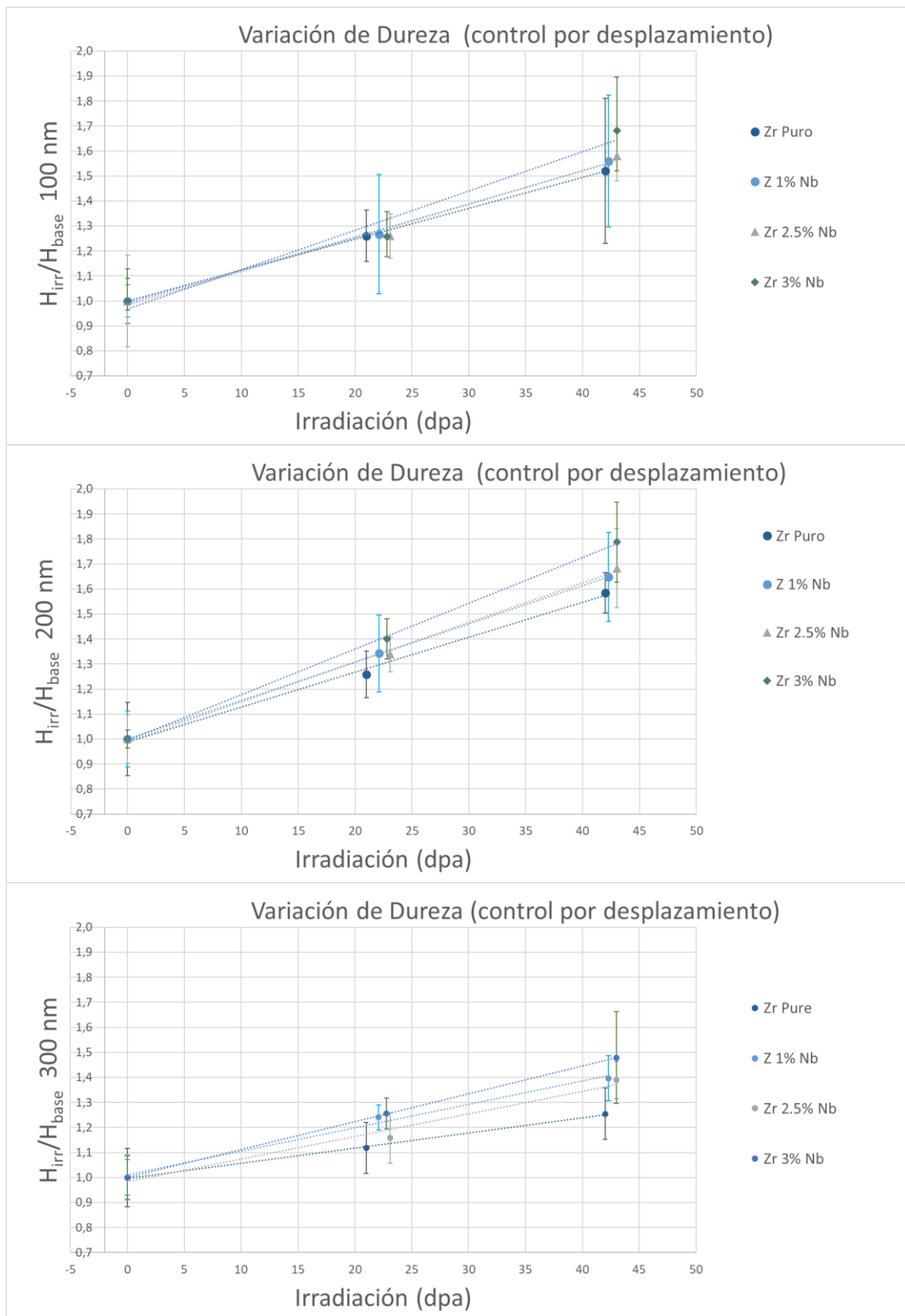


Figura 72: Variación de dureza con la irradiación en las tres aleaciones Zr-Nb en estudio a distintas profundidades

Respecto de la influencia de la hidruración en el endurecimiento, como se mostró en la Figura 70 y en Figura 71 para el caso del Zr 1%p Nb, la hidruración genera un endurecimiento en las muestras de material virgen. En el caso de las muestras hidruradas e irradiadas, la dureza es algo mayor que la de las probetas únicamente irradiadas, sin

embargo, las contribuciones no parecen ser aditivas. Esto se discutirá con mayor detalle en la sección 4.3.8.

Respecto del módulo, en la Figura 73 se muestra la evolución del módulo medido a 300 nm de profundidad para Zr 1%p Nb y para Zr 2,5 %p Nb. Como se había observado en la sección 4.3.4, el módulo resulta prácticamente insensible a la irradiación, pero se incrementó sensiblemente con la hidruración.

En otros trabajos de literatura se han medido valores de módulo utilizando nanoindentación acoplada a microscopía para medir de manera diferenciada el valor de módulo de la matriz de zirconio y de los hidruros ϵ y δ ; se midieron valores de módulo mucho mayores en el hidruro que en la matriz. Por ejemplo, Cinbiz et al. [92] han reportado valores de módulo de hidruros de hasta 170 Gpa en indentaciones a 300 nm de profundidad. Cabe destacar que tanto Cinbiz como otros autores que miden las propiedades mecánicas del hidruro, trabajan con contenidos de hidrógeno de 1700 ppm y mayores, esto es, un orden de magnitud más que lo estudiado en este trabajo.

El incremento de módulo que observamos en este trabajo puede deberse, o bien la presencia de hidrógeno en la red lo cual genera tensiones en la red cristalina, o bien a que se ha superado el límite de solubilidad en alguna región del material, por lo que estamos midiendo un módulo promediado entre la matriz y el hidruro. De todos modos, como se discutió en la sección 4.3.3, los valores de módulo obtenidos son altos incluso para la matriz de zirconio niobio en condición virgen, por lo que probablemente el equipo y el método de preparación de las probetas utilizado en esta tesis no sea comparable con los datos de bibliografía.

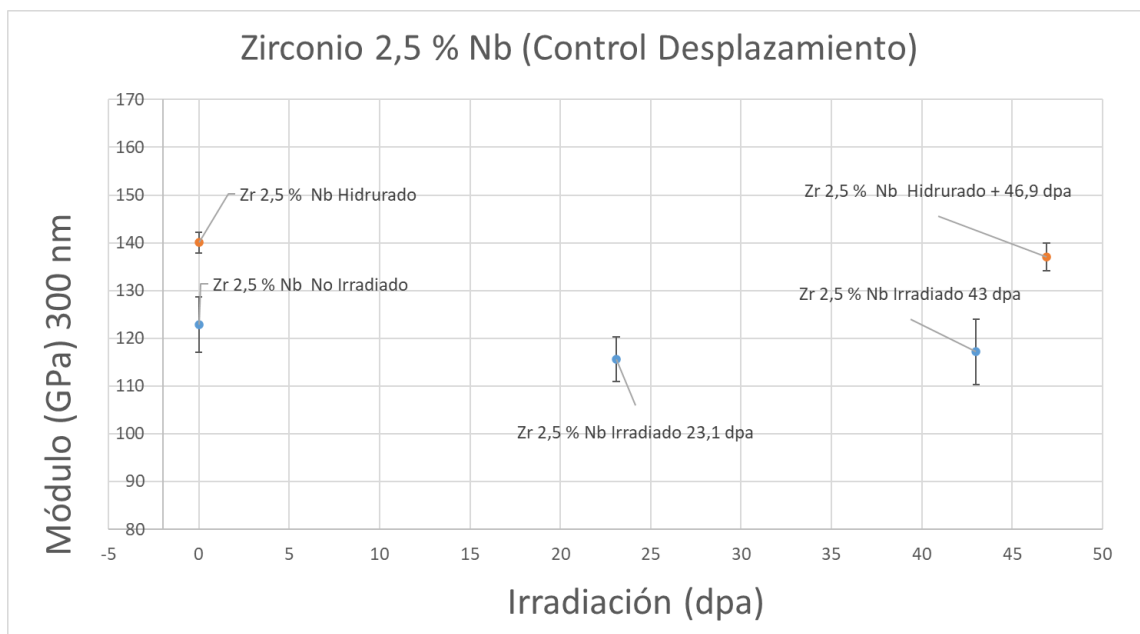
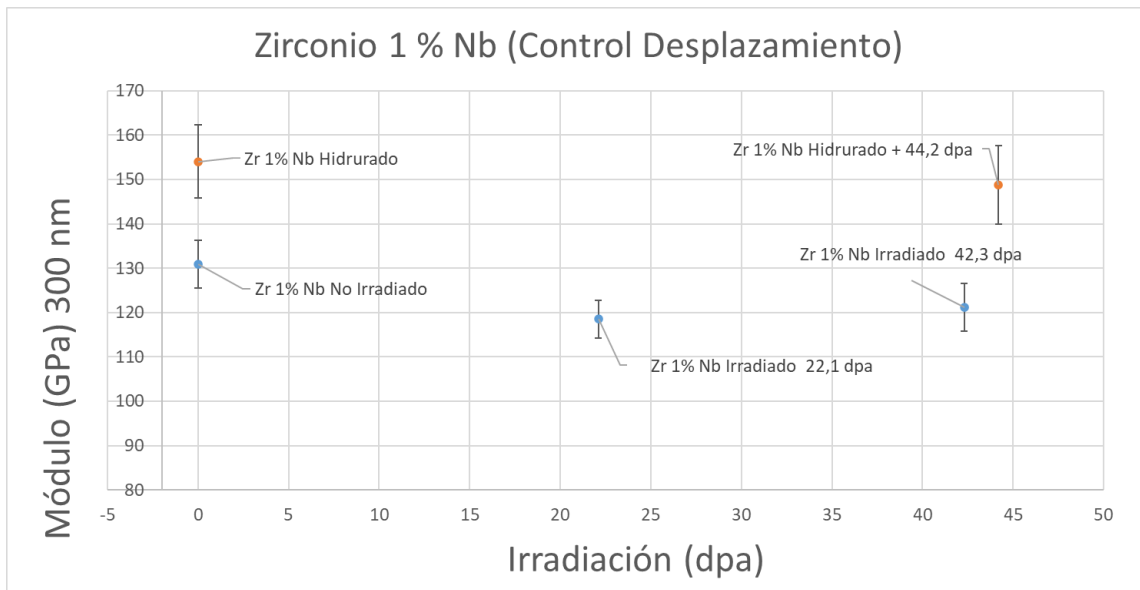


Figura 73: Variación del módulo de nanoindentación con la irradiación y la hidruración

4.3.7 Evolución de otros parámetros mecánicos: W_t , W_e y W_p

Los ensayos realizados con control por carga permiten evaluar el trabajo de deformación realizado durante la indentación.

El trabajo de deformación puede analizarse como la suma de una componente plástica más una componente elástica. Dado que el proceso de indentación es en última instancia asimilable a un proceso de creación y propagación de una fisura en el material, la proporción de trabajo plástico puede utilizarse como una medida de la ductilidad del

material. En esta tesis, el trabajo plástico se determinó a partir de curvas de carga y descarga en experimentos de nanoindentación siguiendo la metodología de Milman [93] en la que la característica plástica de los materiales se calcula como la relación entre el trabajo gastado en deformación plástica durante la penetración del indentador en el material (A_p) y el trabajo total de deformación (A_t), de conformidad con la norma ISO 14577-1 [67]. Las conclusiones obtenidas a partir de este tipo de datos deben ser cuidadosamente analizadas. Por ejemplo, se debe descartar la posibilidad de transiciones de fase inducidas por deformación. En particular, se ha reportado nano cristalización inducida por deformación, pero en aleaciones de Zr a temperatura ambiente la misma no se consideran factibles [94]. Además, en la hipótesis de cálculo del trabajo de indentación, se asume que la deformación plástica de la punta durante los experimentos de indentación es insignificante y se supuso que la deformación elástica de la punta de diamante es igual en todos los casos.

A continuación, en la Figura 74 se muestran los resultados de trabajo de deformación vs dpa para las muestras irradiadas, (puntos grises). Los componentes elásticos y plásticos del trabajo de deformación se representan en naranja y azul y en puntos amarillos se muestran los mismos parámetros para las muestras cargadas con hidrógeno. En esta figura se muestra únicamente el Zr 1%p Nb por simplicidad, pero los resultados son muy parecidos para las 3 aleaciones. Se observa un aumento neto del trabajo de deformación (medido para indentaciones a 300 nm con control por carga), el aumento entre 0 y 20 dpa es mayor que para el intervalo de 20 a 40 dpa. El aumento parece saturar luego de la primera irradiación y la hidruración también da un aumento leve que no es acumulativo para las muestras irradiadas e hidruradas.

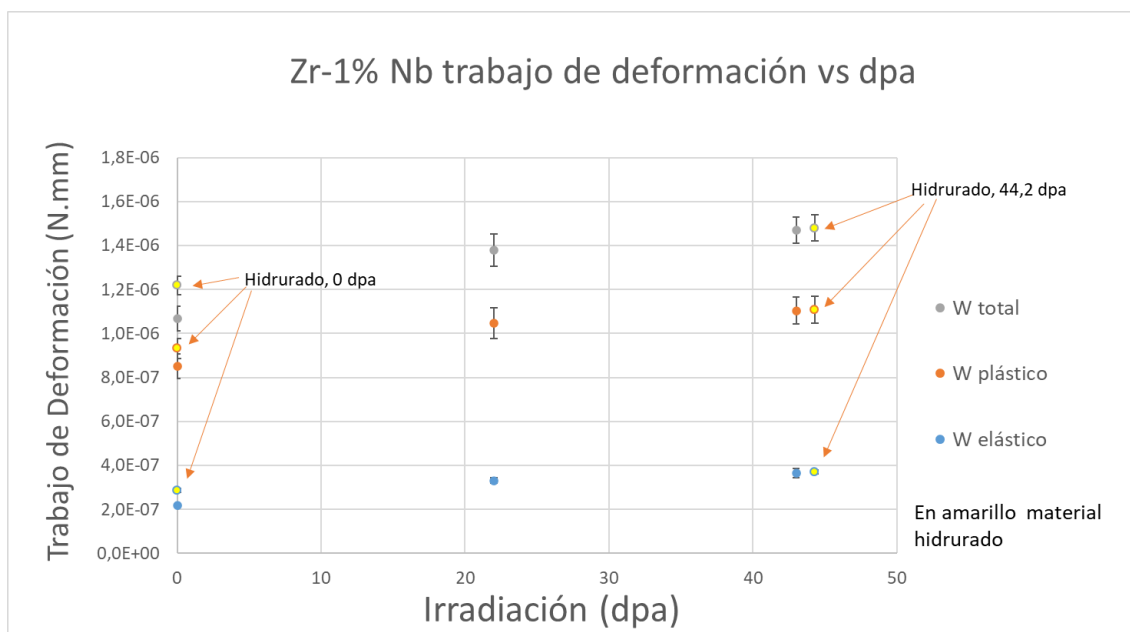


Figura 74: Trabajo de deformación para Zr 1%p Nb.

La Figura 75 muestra las relaciones de trabajo elástico/trabajo total y trabajo plástico/trabajo total. A medida que aumenta la dosis de irradiación, la componente de trabajo elástico aumenta y en consecuencia la componente de trabajo plástico disminuye, lo que indicaría una pérdida de ductilidad. Nuevamente las aleaciones con mayor contenido bifásico (mayor contenido de Nb) muestran una mayor sensibilidad a este proceso.

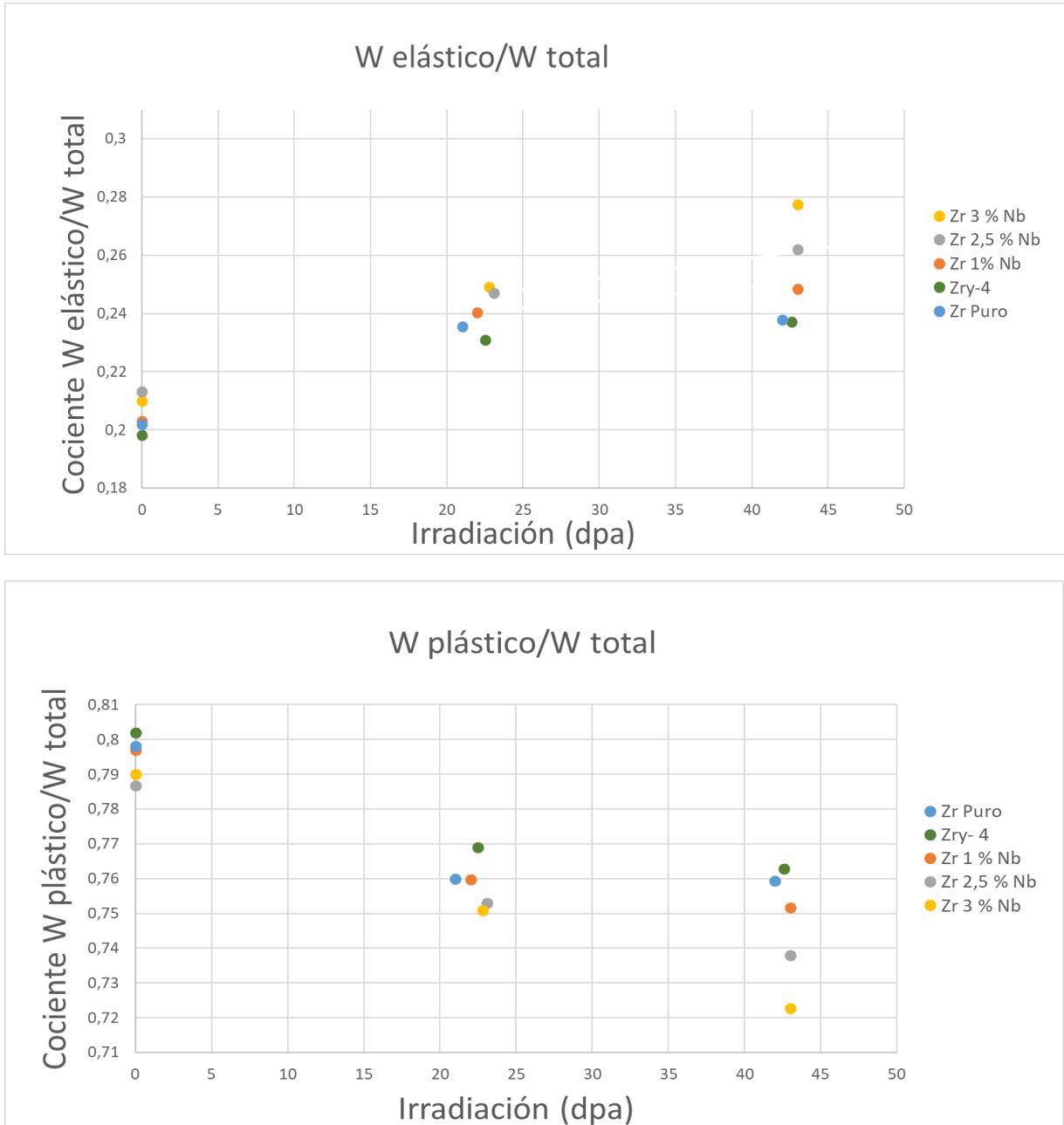


Figura 75: Componentes de trabajo plástico y elástico durante la indentación para las aleaciones analizadas.

4.3.8 Contribución de la irradiación, la hidruración y efectos combinados:

Los tres gráficos a continuación muestran la contribución al endurecimiento de la irradiación, la hidruración y el efecto combinado de ambos procesos. La primera columna corresponde a la irradiación a aproximadamente 40 dpa, la segunda columna corresponde a la hidruración, a aproximadamente 120 ppm de hidrógeno; la tercera columna es la suma aritmética de A+B y no corresponde a una muestra real, y la cuarta columna es la muestra real, irradiada e hidrurada.

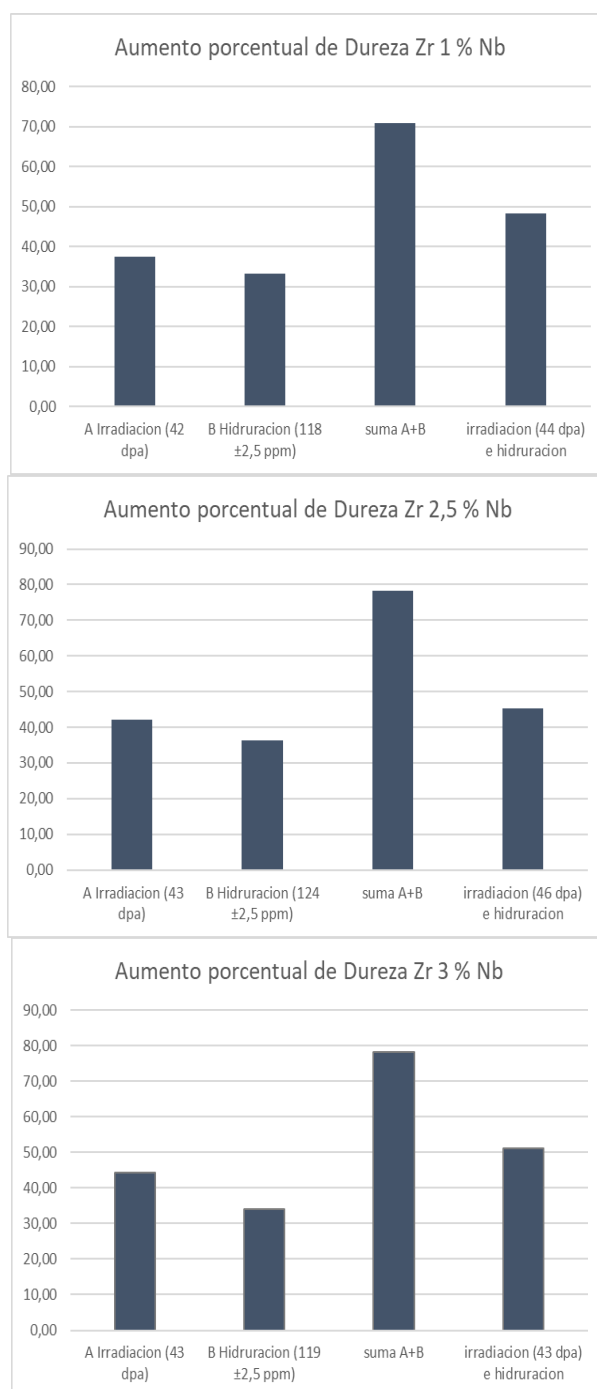


Figura 76: Contribuciones al endurecimiento de los procesos de irradiación e hidruración.

En función de los resultados obtenidos, si bien tanto la irradiación como la hidruración contribuyen independientemente al endurecimiento, cuando los dos procesos se superponen, el resultado del aumento de dureza porcentual es bastante menor que la suma de los procesos por separado, por lo que las contribuciones no son aditivas. El endurecimiento se ha saturado alrededor del 45 % de aumento de dureza en todas las muestras.

4.3.9 Ensayos de Nano rayado

El protocolo para el ensayo de nano-rayado aplicado en esta tesis consta de 3 etapas o ciclos de carga que son representados en la Figura 77:

- I. Medición de la topografía de la muestra: la punta del indentador recorre la zona a rayar con una carga mínima para asegurar el contacto con la superficie, y obtener un perfil de la rugosidad de la muestra (curva azul Figura 77 a y c). Una vez relevada la topografía, la punta se retrae y vuelve al punto de inicio para pasar a la siguiente etapa (II).
- II. Rayado: la punta del indentador penetra la muestra provocando una raya cuya profundidad se incrementa gradualmente (curva verde en Figura 77 a y c). En el caso de esta tesis la penetración de la punta se realiza controlando la carga y el desplazamiento en el eje de la raya: el desplazamiento es de 1 micrón/segundo durante 100 segundos y la carga se aplica incrementándose de manera lineal, 0.15 mN/micrón, hasta llegar a un máximo de 15 mN (Figura 77 b). Se obtiene una indentación lineal de 100 micrones de longitud; la profundidad de la misma se incrementa a lo largo de su longitud, describiendo un perfil aproximadamente triangular. Como el equipo trabaja en control por carga, el valor alcanzado de profundidad es un parámetro libre que dependerá de la resistencia del material. Una vez realizada la raya, la punta se retrae y vuelve al punto de inicio para pasar a la siguiente etapa (III).
- III. Medición de la deformación remanente: La muestra mide la profundidad de la raya que queda como consecuencia de la deformación plástica de la muestra (curva roja en Figura 77 a y c) ².

Restando la curva de topografía de la muestra, se obtiene la penetración efectiva de la punta, esto es el desplazamiento en profundidad corregido con el punto de contacto real con la superficie. Este cálculo se realiza tanto para la penetración durante el rayado como para la deformación remanente, obteniéndose los perfiles de la Figura 77 d. La curva verde

² Adicionalmente es posible medir el ancho y el perfil de la raya por medio de un rayado transversal a la muestra; en esta tesis la medición se hizo siempre a 33 micrones del inicio de la raya y en un eje de 90 grados, sin embargo, los resultados no se utilizaron en los análisis posteriores porque no aportaban información adicional.

representa la geometría de la raya durante la indentación, la curva roja representa la geometría de la raya luego de la recuperación elástica de la muestra, y la zona rayada en azul, representa la proporción de deformación elástica que se ha recuperado.

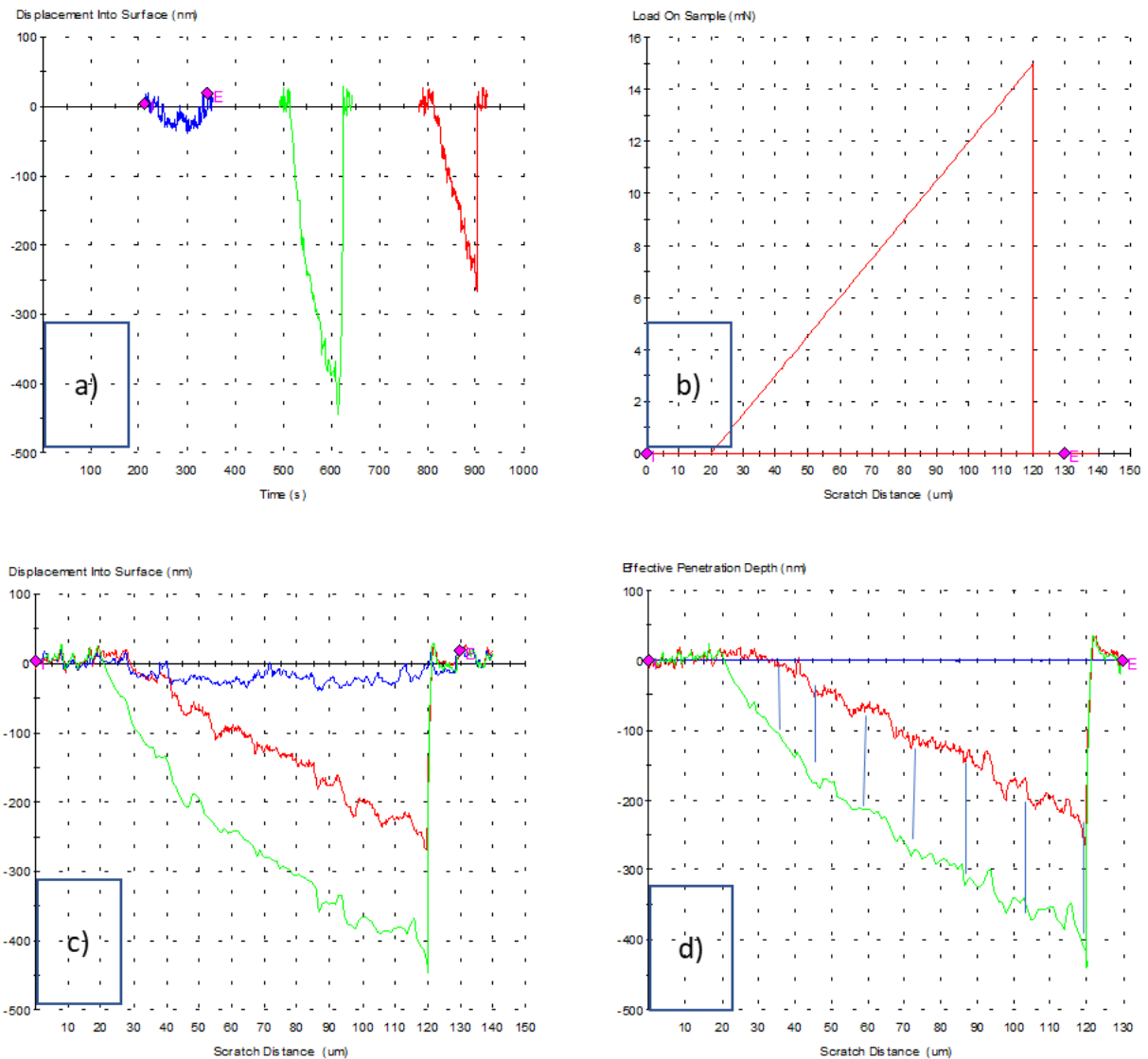


Figura 77: Ciclos de carga en un ensayo de nano-rayado: a) penetración vs tiempo para los 3 ciclos de carga. b) carga vs. desplazamiento en el eje de la raya. c) penetración de la punta en los 3 ciclos de carga vs. desplazamiento en el eje de la raya. d) penetración efectiva (curva verde) y deformación residual (curva roja)

A través del análisis de las curvas de nano rayado, es posible determinar si existen discontinuidades en las curvas de carga que puedan asociarse a fracturas de fases frágiles en el material, o delaminación o desprendimiento de capas superficiales, óxidos o recubrimientos. Para confirmar la presencia de fracturas frágiles, se debe complementar el

análisis de las curvas con estudios de microscopía. Si bien no es una técnica común para la caracterización de materiales estructurales de uso nuclear, se ha utilizado recientemente para la caracterización de vidrios metálicos de base zirconio [95, 96] y para aleaciones de base zirconio de uso médico [97]. En los materiales ensayados en esta tesis, las curvas de penetración efectiva no presentan grandes discontinuidades, y las imágenes tomadas por medio del microscopio óptico asociado al nanoindentador no muestran la formación de fisuras laterales, por lo que cualitativamente puede considerarse que todas las muestras ensayadas tuvieron un comportamiento dúctil. En la Figura 78 se muestra la impronta remanente en una muestra de Zircaloy-4 irradiada. En cada muestra ensayada se realizaron 3 rayas, y se reportan los valores promedio.

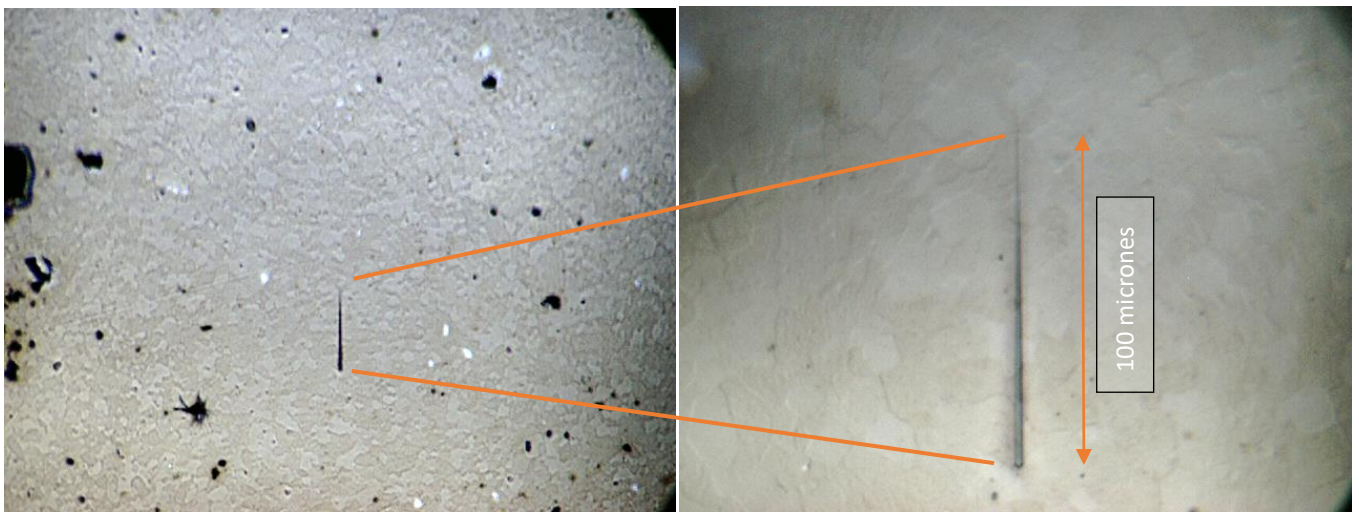


Figura 78: Impronta de nano rayado en muestra de Zircaloy-4

Dado que todas las muestras ensayadas tuvieron un comportamiento dúctil, no fue posible obtener información comparativa sobre el comportamiento a la fractura, por lo que a partir de las curvas de nano rayado obtenidas, el análisis se limitó a los siguientes parámetros:

Rugosidad:

La curva de topografía permite estimar la rugosidad de la muestra, conocer la rugosidad resulta de utilidad para validar los datos obtenidos en los perfiles de profundidad. La rugosidad promedio se muestra en la Figura 79. Se midieron valores de entre 8 y 21 nm, con la mayoría de las muestras alrededor de 15 nm. Como se explicó en la sección 4.3.2, para los perfiles de dureza en profundidad se descartaron las medidas tomadas a 50 nm y solo se consideraron los datos tomados a partir de 100 nm, lo cual es razonable con los datos de rugosidad medidos.

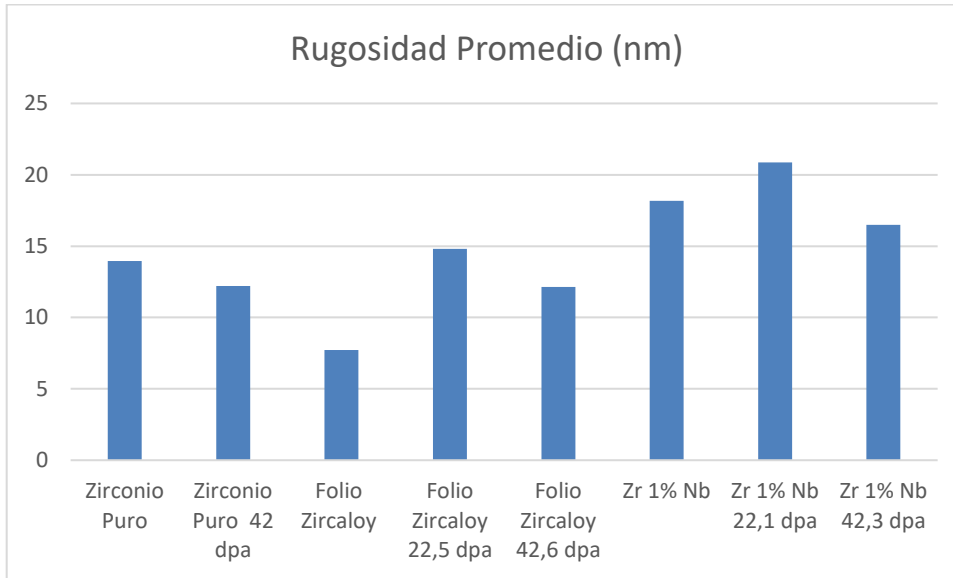


Figura 79: Rugosidad promedio obtenida por nano rayado.

Profundidad máxima y recuperación elástica:

A través de la medición de la profundidad máxima alcanzada se puede determinar si la técnica detecta o no un efecto de endurecimiento debido a la irradiación, de manera análoga a la nano indentación. Realizando la resta entre la curva de penetración efectiva durante el rayado, menos el perfil residual de la raya remanente se calcula un porcentaje de recuperación elástica. Ambos resultados se muestran en la Figura 80. La profundidad máxima alcanzada con una carga fija de 15 mN es menor en las muestras irradiadas que en la muestra sin irradiar, mostrando el efecto de endurecimiento. Asimismo, el porcentaje de deformación elástica es mayor en las muestras irradiadas, lo que confirma los resultados obtenidos por nanoindentación.

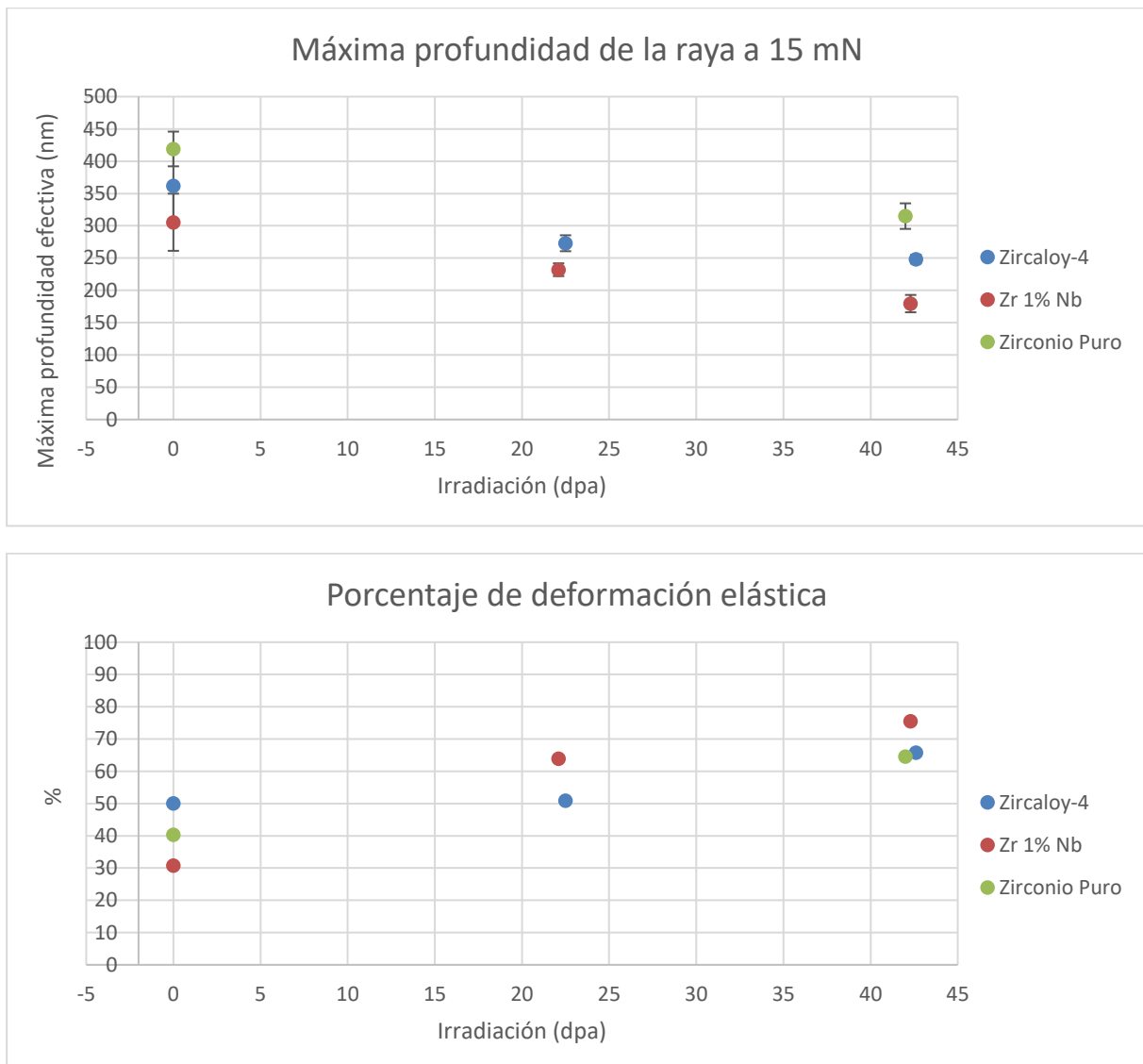


Figura 80: Parámetros obtenidos durante el ensayo de nano rayado.

4.3.10 Recuperación del daño por radiación

En ciertos componentes de centrales nucleares, como por ejemplo en el caso de los recipientes de presión, se han realizado recocidos con el objetivo de recuperar el endurecimiento provocado por el daño por radiación. Este proceso se realiza típicamente entre 430 y 450 °C por periodos entre 100 y 168 horas [98], sin embargo, no hay experiencias exitosas en la aplicación de este tipo de tratamientos en internos de Zircaloy, Zr-Nb o acero inoxidable. Como parte de esta tesis se realizó un tratamiento de recuperación en las probetas irradiadas, sometiéndolas a 450°C durante 5 horas en un horno de vacío. Si bien se obtuvo una leve recuperación del endurecimiento en las probetas de Zr-2.5%p Nb y Zr-3%p Nb, los resultados se encuentran dentro de la banda de dispersión de los datos y en los otros materiales no se observó una recuperación apreciable, por lo que no se pudieron obtener datos concluyentes.

4.4 Caracterización por difracción de rayos X

4.4.1 Caracterización de muestras sin irradiar, con geometría enfocada

En primer lugar, se realizó la caracterización estructural de los materiales sin irradiar, para determinar la estructura cristalina de las fases presentes en cada aleación. Se midieron los difractogramas de Zr puro, Zircaloy 4, y tres aleaciones de base Zr con 1; 2,5 y 3%p de Nb, con y sin hidruración. Los difractogramas medidos se muestran en la Figura 81, de arriba a la izquierda en sentido horario: zirconio puro, Zircaloy-4, Zr 1%p Nb y Zr 3%p Nb. El difractograma del Zr 2,5 Nb no se muestra por simplicidad, pero es muy similar al del Zr 3%p Nb. La asignación de picos se realizó según lo medido para Zr puro (**Apéndice 4**) y trabajos publicados en aleaciones Zr-Nb [99, 100].

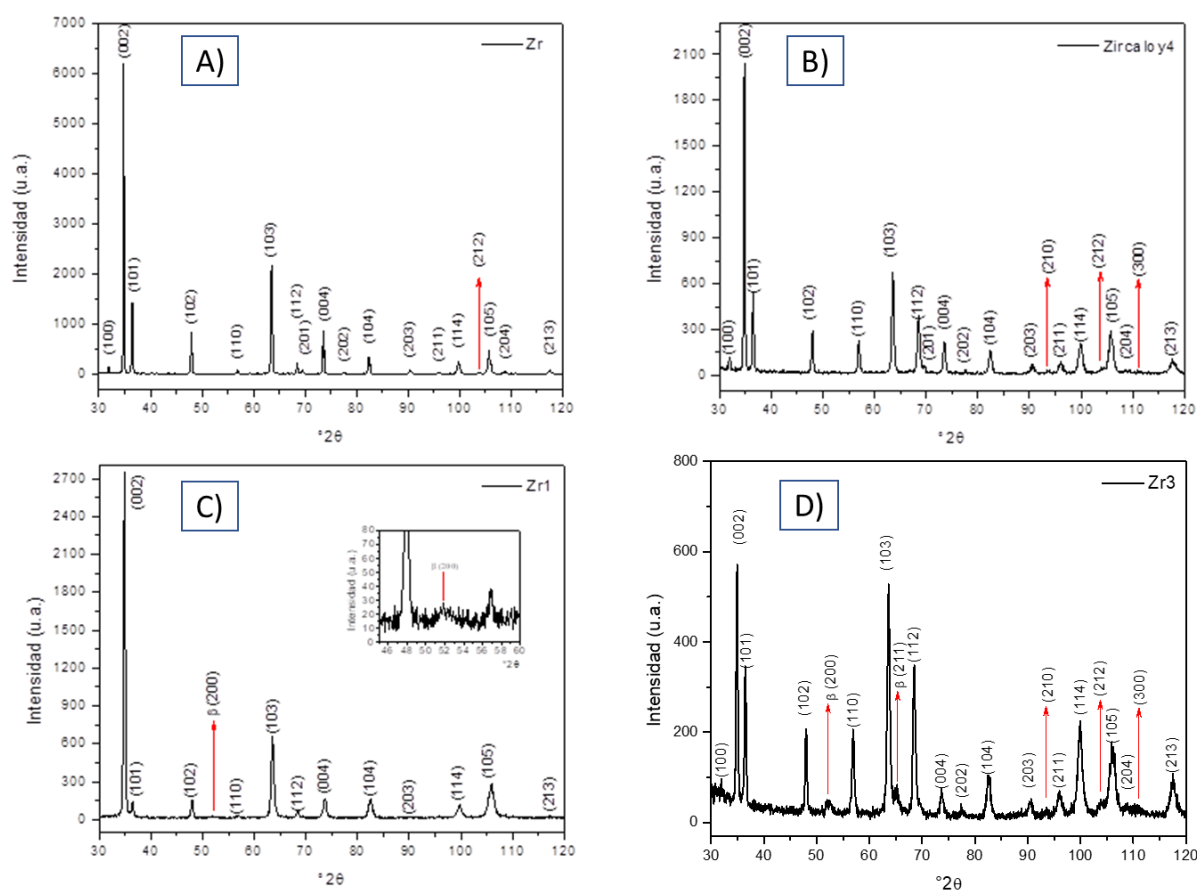


Figura 81: Difractograma de los materiales vírgenes: A) zirconio puro, B) Zircaloy-4, C) Zr 1%p Nb y D) Zr 3%p Nb.

Se determinó la presencia de **fase α** (hcp), tanto en Zr puro como en Zircaloy, y se identificó **fase β** (bcc) en una matriz de fase α en las muestras con Nb. Los difractogramas resultan consistentes con los reportados en bibliografía [99, 100] Dentro de éstas, se

presentan picos de difracción correspondientes a la fase β (indicadas en la Figura 81 c y Figura 81 d), de mayor intensidad al aumentar el contenido de Nb.

Se encontró además que la hidruración no genera cambios estructurales significativos en las diferentes aleaciones estudiadas. En caso de que haya hidruros precipitados, lo cual es esperable por el contenido de hidrógeno cargado, los mismos no fueron detectados en esta configuración experimental.

4.4.2 Caracterización con geometría de haz plano paralelo

Las muestras irradiadas se estudiaron de manera superficial con geometría de haz paralelo e incidencia fija y rasante. Como se explicó previamente, con esta técnica se obtiene información de los primeros 400 nm de profundidad del material, esto es, la zona dañada. Los difractogramas, se midieron en la región entre 33 y $38^\circ 2\theta$ para determinar cambios en los picos (002) y (101), se eligen estos dos picos debido a que tienen buena intensidad y existen datos de mediciones en material irradiado en la bibliografía. Los resultados se presentan en la Figura 82 y en la Figura 83. La presencia de un hombro entre los picos de la fase alfa podría deberse a una estabilización de la fase beta, o a la presencia de fases metaestables inducidas por la irradiación.

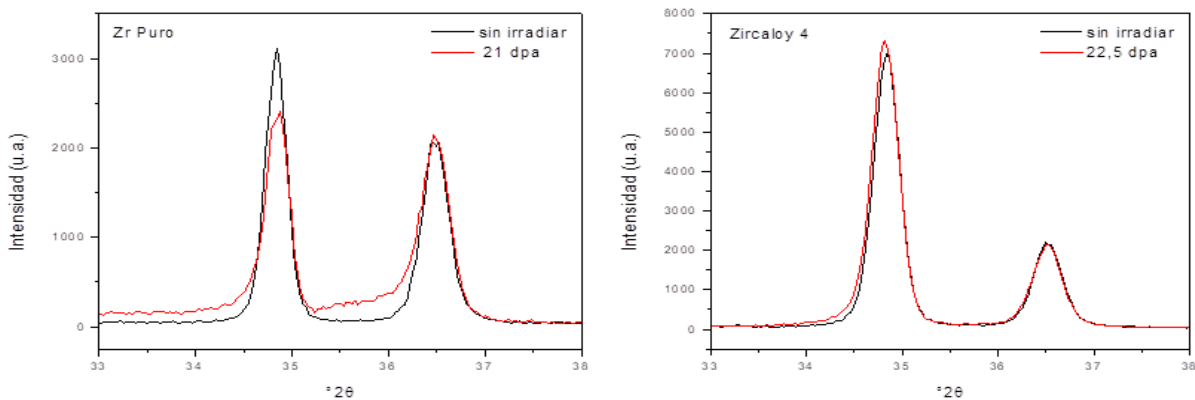


Figura 82: Difractogramas de zirconio puro y Zircaloy 4 irradiado y sin irradiar.

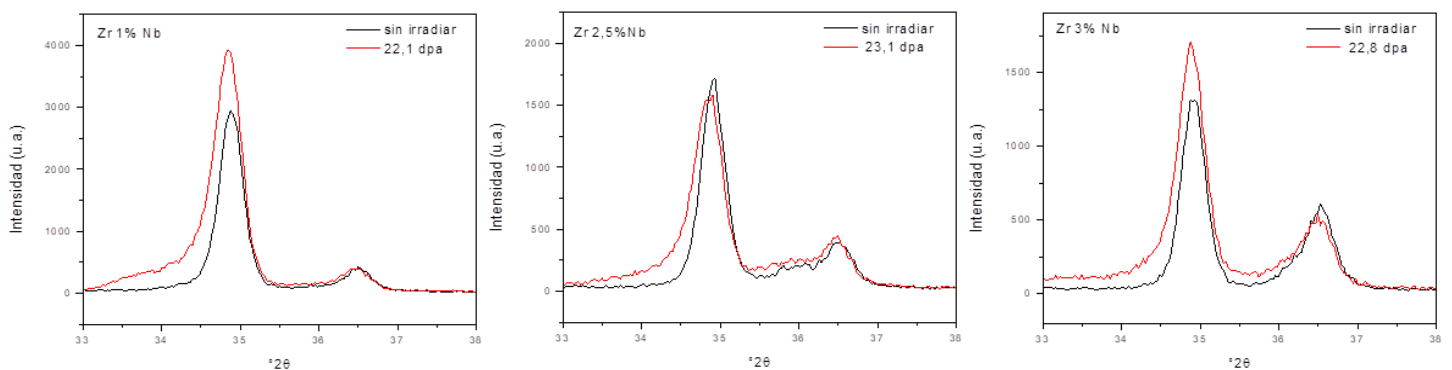


Figura 83: Difractogramas de aleaciones de zirconio-niobio irradiado y sin irradiar.

En general, en las muestras irradiadas se observó un ensanchamiento asimétrico del pico (002) de la fase α , más pronunciado en la zona de menores ángulos. Este fenómeno puede deberse a la distorsión generada por el ingreso de iones carbono en la red cristalina de la aleación. Chowdhury et. al [101] observaron por DRX un ensanchamiento similar en aleaciones de Zr - 1%p Nb que atribuyen a cambios microestructurales provocados por la irradiación con iones O^{5+} , principalmente en el tamaño de cristalita y generación de microdeformación. El corrimiento a menores ángulos podría asociarse además a un incremento de la distancia interplanar debido a los iones carbono implantados en la red.

Las intensidades relativas de los picos de DRX no se modifican de manera muy significativa luego de la irradiación con las diferentes dosis estudiadas, lo cual es un indicio de que la estructura cristalográfica inicial de las muestras estudiadas no se ve notablemente alterada debido a la irradiación.

En particular, se observa un aumento de la intensidad de la línea de base en la muestra de Zr puro irradiada, lo cual podría asociarse con algún grado de amorfización superficial debido al ingreso de los iones. Esta muestra parecería ser algo más susceptible a la distorsión generada por los iones que todas las demás, aunque también se observa este aumento de la línea de base en las aleaciones Zr-Nb.

Como se mencionó en las secciones anteriores, las muestras fueron irradiadas con dos condiciones: baja dosis y alta dosis. Desde el punto de vista de los análisis de difracción, en ambos casos se observó el mismo efecto en los difractogramas. No se realizaron análisis más detallados que permitieran sacar conclusiones cuantitativas. La Figura 84 muestra los difractogramas del Zr 2,5%p N para 23.1 y 43.3 dpa.

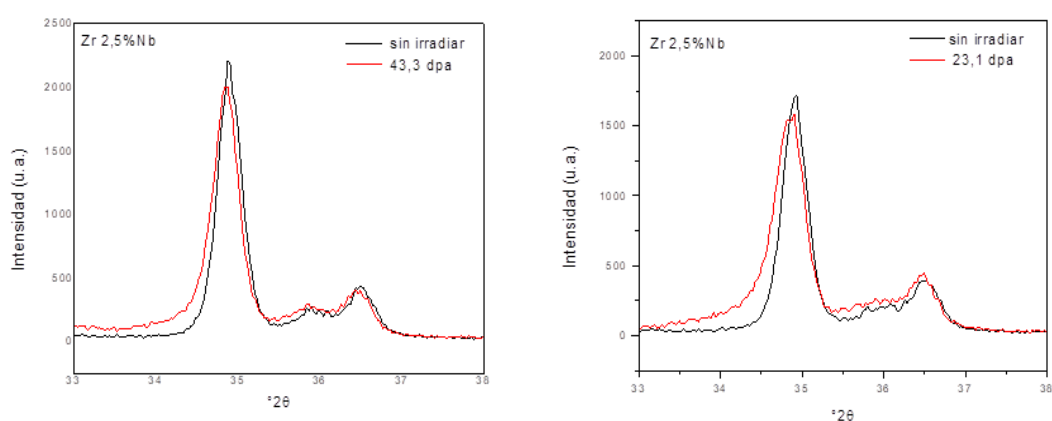


Figura 84: Difractogramas de aleaciones de Zr-2,5 %p Nb. Irradiadas con 22.1 y 43,3 dpa.

Como conclusión general, considerando el ensanchamiento de los picos de difracción y el cambio de la línea de base del difractograma en la región estudiada, se puede inferir que la estructura cristalina se conservó y, si hay algún grado de amorfización, este no es

significativo. Podría inferirse una mayor sensibilidad a la irradiación en las muestras de Zr puro y aleadas con Nb, mientras que el Zircaloy 4 presentó, en comparación, una menor sensibilidad a la irradiación con iones carbono.

5 Conclusiones

De los cálculos neutrónicos

- Se simuló por medio de cálculos neutrónicos, el comportamiento del reactor ante un eventual cambio de la aleación de los canales; se verificó que no habría una variación apreciable en el comportamiento del reactor.
- Se calculó la exposición al daño neutrónico para un amplio rango de aleaciones candidatas; se verificó que no hubo variación apreciable en el parámetro dpa.
- Se obtuvo un valor de aproximadamente 2,5 dpa por año de servicio a plena potencia para el caso más desfavorable, que es el de un canal ubicado en el centro del núcleo del reactor, a la altura media del canal. Este es un dato con el que no se contaba hasta el momento y permitirá realizar simulaciones y comparaciones con irradiaciones en otro reactor.

De los ensayos SPT y ensayos de tracción.

- Se desarrolló exitosamente un equipo de SPT fácilmente adaptable a una máquina convencional de tracción; se estudió la variación de resultados en función del diámetro de probeta, para evaluar la posibilidad de miniaturizar las muestras. Para los grados de miniaturización usados en este trabajo, la diferencia entre los resultados obtenidos con el tamaño de probeta más grande y el más pequeño no superó el 10%. Es posible miniaturizar la probeta hasta al menos 3 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor, lo que hace a la técnica muy atractiva para trabajar con material irradiado.
- Se establecieron correlaciones empíricas entre los parámetros obtenidos por small punch y los obtenidos en ensayos de tracción. Se concluyó que el parámetro $P_y (CT)/t^2$ es sensible al endurecimiento por hidruración, y sigue una correlación aproximadamente lineal con la tensión de fluencia obtenida en un ensayo de tracción. Por lo tanto, se lo considera el más apropiado a utilizar en los de ensayos de SPT para programas de vigilancia.

De los ensayos de nanoindentación y DRX en material irradiado

- Se simularon las condiciones de irradiación neutrónica propias de componentes internos de reactores PHWR por medio de irradiación con iones C, logrando un efecto de endurecimiento mensurable por medio de la técnica de nanoindentación. La técnica demostró ser sensible para medir el efecto de la irradiación en las propiedades mecánicas, pero teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:
 - La preparación superficial de la muestra influye notablemente en los resultados obtenidos. Con un protocolo adecuado para la preparación de las

muestras, es posible medir propiedades mecánicas a partir de 100 nm de profundidad de manera reproducible y con una dispersión aceptable.

- La curva de dureza vs profundidad muestra que hay un efecto de superficie, donde, incluso en el material no irradiado, la dureza es mayor cerca de la superficie. Para estudiar el verdadero efecto de endurecimiento por irradiación, se debe utilizar el ΔH , como variación de dureza medida a la misma profundidad.
- La curva de ΔH correlaciona muy bien con la curva de dpa vs. profundidad. El efecto de endurecimiento medido, al restar el efecto de superficie, es directamente el efecto de la irradiación y correlaciona muy bien con el perfil de daño por radiación calculado por medio del software de simulación.
- En líneas generales, en las mediciones realizadas por nano indentación se obtuvieron valores absolutos de dureza en el mismo orden de magnitud que valores de bibliografía. Respecto de las mediciones de módulo por indentación, los valores medidos en esta tesis son algo mayores a los reportados en bibliografía, lo cual puede deberse a cuestiones de calibración del equipo de nano-indentación.
- El análisis de las mediciones de dureza y módulo a profundidades fijas de 100, 200 y 300 nm muestra que la irradiación tiene un efecto incremental en la dureza. Este incremento es aproximadamente lineal con la dosis de irradiación medida en dpa. La dureza medida a 100 nm se incrementa del orden de 1,2 a 1,6% por dpa aplicado, mientras que la dureza a 300 nm se incrementa de 0,7 a 1% por dpa aplicado.
- El módulo resulta insensible al endurecimiento por irradiación, pero se incrementa significativamente con la hidruración. Este incremento no se produce de manera homogénea en el material. Este efecto es mucho más notable en las aleaciones bifásicas, lo que sugiere que se estaría midiendo el módulo compuesto entre la matriz y los hidruros que no necesariamente precipitan de manera uniforme en el material. La técnica podría ser útil para caracterizar la proporción y distribución de hidruros.
- El análisis de las mediciones de dureza a 100, 200 y 300 nm dio como resultado que las contribuciones al endurecimiento, tanto del daño por radiación como de la hidruración no muestran un efecto sinérgico. Para las muestras estudiadas el endurecimiento a 300 nm satura alrededor del 45 % de incremento de dureza.
- El trabajo total de deformación aumenta de manera aproximadamente lineal con la irradiación. Se produce principalmente por un aumento de la componente elástica.
- La técnica de nanoindentación resulta sumamente promisoría para el estudio de aleaciones irradiadas y permite cuantificar el endurecimiento con muestras muy

pequeñas con alto grado de precisión. La relación lineal entre endurecimiento y exposición en términos de dpa podría, con una adecuada calibración, permitir su uso incluso como técnica cuasi-dosimétrica para materiales provenientes de internos de reactor en ensayos “post mortem” del componente.

- Considerando el ensanchamiento de los picos de difracción y el cambio de la línea de base del difractograma en la región estudiada, se puede inferir que la estructura cristalina se conservó y que, si hay algún grado de amorfización, éste no fue significativo.

Del comportamiento general de las aleaciones

- Las tres aleaciones Zirconio-Nb en estudio tuvieron un endurecimiento por radiación similar y también fue similar la variación de sus propiedades mecánicas por hidruración a las concentraciones de hidrógeno aplicadas en esta tesis.
- Desde el punto de vista del endurecimiento por irradiación, las aleaciones zirconio-niobio no presentan mejor comportamiento frente al daño por radiación, que el actual Zircaloy-4 utilizado. Sin embargo, presentan ventajas en otros aspectos, como la susceptibilidad a la corrosión y, en consecuencia, un menor uptake de hidrógeno en las mismas condiciones operativas, siendo la aleación con menor contenido de Nb, Zr-1%p Nb, una candidata válida para el futuro reemplazo de los canales.
- Una evaluación más detallada para elegir una aleación sustituta debe incluir los costos, dificultades de fabricación, aspectos de propiedad intelectual, disponibilidad de materia prima, etc. Estos aspectos exceden el alcance de esta tesis.

Trabajos futuros

Como se mencionó previamente, la elección de una aleación de reemplazo para los canales combustibles de las centrales tipo Atucha, requiere un análisis más completo que incluya aspectos tales como el comportamiento a la corrosión en condiciones de servicio, la oxidación a alta temperatura en un escenario de accidente, la ruta de fabricación, etc.

Si se avanza con un proceso de fabricación de un prototipo para el reemplazo de estos componentes, sería de interés someter a irradiación y ensayos mecánicos a muestras reales, producto de las posibles rutas de fabricación. También sería de interés realizar ensayos en cupones soldados, y analizar el comportamiento de las microestructuras resultantes de la soldadura.

Los ensayos realizados en esta tesis se basan en la idea de utilizar la irradiación con iones para simular el proceso de daño por radiación. Dada sus ventajas comparativas frente a irradiaciones en reactores MTR, sería de interés comparar los resultados obtenidos en esta tesis, en particular las mediciones realizadas en Zircaloy -4 PCAS, con ensayos realizados en

el material extraído de los canales cuando hayan sido reemplazados. Para esto se debería acondicionar un equipo de nanoindentación para ensayar muestras radiológicamente activas, y realizar los ensayos con las medidas de protección radiológica que la autoridad regulatoria considere adecuadas.

6 Referencias

- 1] PRIS-IAEA. Power Reactor System. Operational data of Atucha 1 NPP. <https://pris.iaea.org/>
- 2] E. Asta A. Molinari, E. Guillaume, D. Ciriani, D. Jinchuk. Evaluación de las propiedades mecánicas correspondientes al material de los canales de Atucha 1. SUAT 05/90. Subprograma de Grandes componentes. CNEA. 7/11/1990.
- 3] Spohrer , Garzarolli, Maussner y otros. KWUB11/314. Konstruktion und Auslegung as baubarer Sondenfuhrunsrorhe fur N, MN, SX, SH. KWUB11/314, Siemens, Erlangen. 1981.
- 4] Spohrer, Seibold, Maussner, y otros . KWU E111/91/e60g, Material properties of Zry 4 and Zry 4 PCA-S for core internals. , Semens- Erlangen, 1991.
- 5] Spohrer y otros . KWU NDM 1/94/e001. Changes of dimension of coolant Channels, RPV Closure Head, Moderator Tank due to changes in pressure and temperature during startup and stationary operation., Siemens, Erlangen, 1994.
- 6] NA-S.A., Manual de operaciones – CNAI, capítulo 3.4 “Canales de refrigeración (incluidos orificios de restricción”, Rev. 4, 2006.
- 7] P. Rudling, A. Strasser, F. Garzarolli. Welding of zirconium alloys. ANT international. Skultuna. Sweden. 2007.
- 8] Manual de operaciones. Central Nuclear Atucha II
- 9] Informe de Consolidacion Conceptual del reactor CAREM. Capitulo 5. Documento interno de CNEA.
- 10] IAEA- TECDOC 1037. Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU pressure tubes. IAEA, Vienna, 1998
- 11] Shiskov V., The evolution of microstructure and Deformation Stability in Zr-Nb-(Sn,Fe) Alloys under Neutron Irradiation, ASTM, STP 1529, 37-66, 2012.
- 12] Shebaldov P., Peregud M., Nikulina A., Bibilashvili Yu., Lositski A., Kuz'menko N., Belov V., Novoselov A. “E110 Alloy Cladding Tube Properties and their Interreccion with Alloy Structure Phase Conditions and Impurity Content”, Proc. of Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354 (p. 545), 2000
- 13] F. Iorio, D. Banchik, G. Ruggirello, M. Marchena R. Versaci. IN-EN/GV-10 “Determinación del estado de degradación de las columnas térmicas de los canales de refrigeración de Atucha I y su evolución en el tiempo”, 2013.
- 14] M. Marchena, G. Ruggirello, F. Iorio, P. Vizcaino. IN-CPCN/GE-185 Informe integrador de los ensayos post irradiación del canal G-12, 2015.
- 15] Proceedings of IAEA Technical Meeting “Behaviour of high corrosion resistance Zr-based alloys” Discussion session. Seccion 3.4. Materials for Atucha NPP Buenos Aires, Argentina, 2005. .
- 16] A.M. Garde, G.P. Smith, R.C. Pirek, « Effects of Hydride precipitate localization and neutron fluence on the Ductility of irradiated Zry-4, ASTM, STP 1295, 407-430, 1996.

-
- 17] M. Griffiths, J. F. Mecke, E. Winegar, Evolution of Microstructure in Zirconium Alloys During Irradiation, , Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium, ASTM STP 1295, E. Ross Bradley and G. P. Sabol Eds., American Society for testing and Materials 580-602, 1996.
- 18] P. Vizcaíno, Determinación de la temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno y la entalpía de disolución de la fase hidruro en Zry-4 irradiado con neutrones. Tesis de la carrera de doctor en ciencia y Tecnología del Instituto Sabato, 2003.
- 19] G. Ducros, NEA Nuclear Fuel Behaviour under Reactivity-initiated Accident (RIA) Conditions, OECD Publishing, Paris, 2010.
- 20] M. Boidron, SFEN Seminar, 'Forts Taux de Combustion', 16 January 2002.
- 21] International Atomic Energy Agency, Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, TECDOC-684, IAEA, Vienna, 1993.
- 22] L. Lanzani, R. Mizrahi, J. Almagro, Accelerated oxidation and hydriding tests of Zircaloy-4 components of CAN-I reactor, in LiOH solutions, Jornadas SAM 98 – IBEROMET V. CA: SAM, Rosario de Santa Fe 1998.
- 23] A. Mc Minn, E.C. Darby, J.S.Schonfield, 'The terminal solubility of hydrogen Zr alloys', Zirconium in the Nucl. Ind., XII International Symposium ASTM, STP 1354, PA , 173-175, 2000.
- 24] P. Bossis, B. Verhaeghe, S. Doriot, D. Gillbon, V. Chabretou, A. Dalmais, J. P. Mardon, M. Blat y A. Miquet. In PWR Comprehensive study of high burn –up corrosion and growth behavior of M5 an recrystallized low tin Zircaloy-4- Zirconium in the nuclear Industry. 15th int. Symposium ASTM STP 1505, 430-456, 2009.
- 25] T.J. Carter, L.A.Cornish, "Hydrogen in Metals" Engineering Failure Analysis, Volume 8, Issue 2, , Pages 113-121, 2001.
- 26] G.R. Fanjoy, Pressure tube Failure-Pickering NGS Unit 2, Report CNS-75, , ONTARIO HYDRO, July 1984.
- 27] P. Cirimello, G. Domizzi, R. Haddad, Influence of metallurgical variables on delayed hydride cracking in Zr-Nb pressure tubes, J. Nucl. Mater. 350, 135–146, 2006.
- 28] W. Schilling y H. Ullmaier, Physics of Radiation Damage in Metals, Vol 10B, Parte II, Nuclear Materials, Serie Materials Science and Technology, Ed. B.R. Frost, 179, 2002.
- 29] R.S. Averback y T. Díaz de la Rubia, "Displacement Damage in irradiated Metals and semiconductors", Solid State Physics, 51, 281-402, 1998.
- 30] Nuclide Information – www.ndc.iaea.org
- 31] M.W. Thompson, "Defects and Radiation Damage in Metals", Cambridge University Press, 264, 1969.
- 32] A.M. Fortis, "Daño por Radiación", IS/A-84/12 – CNEA, 2012.
- 33] J.A. Brinkman, Am. J. Phys., 24, nº 1-9, 246, 1956.
- 34] A. Seeger, Proc. Second. International Conf. on Peaceful uses of Atomic Energy, New York, 250, 1958.
- 35] IAEA TECDOC 1557, Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety:PWR Vessel Internals, 2007, Viena

-
- 36] AFCEN RCC-M, Règles de Conception et de Construction des Matériels des Ilôts Nucléaires PWR, 1988
- 37] G.H. Kinchin y R.S. Pease, Report on the Progress in Physics, 18, 1, 1955.
- 38] M.J. Norgett, M.T. Robinson, e I.M. Torrens, Nucl. Eng. Des., 33, 50, 1975.
- 39] Standard Practice for Characterizing Neutron Exposures in Iron and Low Alloy Steels in Terms of Displacements Per Atom (dpa). Standard ANSI/ASTM E 693-79. 1979
- 40] T. Diaz de la Rubia y M.W. Guinan, Mat. Sci. Forum 97-99, 23, 1992.
- 41] R. E. Stoller, G.R. Odette, B. D. Whirt, Primary Damage Formation in bcc Iron, J. of Nucl. Mat., 251, 49, 1997.
- 42] Manzur LK y Kiritani M, J. of Nucl. Mat. 216, 1994
- 43] W. Schilling and Hans Ullmaier, Physics of Radiation Damage in Metals, Materials Science and Technology A Comprehensive Treatment, Ed. R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer, Vol. 10 B, Nuclear Materials, Vol. Ed. B.R.T. Frost, VCH, 205, 1994.
- 44] A.J.E. Foreman, W.J. Phythian y C.A. English, Philos. Mag. A, 66, 671, 1992.
- 45] M.J. Makin, Simposium on the Nature of Small Defect Clusters, Unclassified UKAEA report AERE-R-5269, 1966.
- 46] R.W. Gilbert, K. Farrell y C.E. Coleman, J. of Nucl. Mat., 84, 1979.
- 47] G.S. Was, J. T. Busby, T. Allen, E. A. Kenik, A. Jenssen, S. M. Bruemmer, J. Gan, A. D. Edwards, P. Scott and P. L. Andresen, J. Nucl. Mater. 300, 198-216, 2002.
- 48] L. Tournadre, F. Onimus, J.-L. Béchade, D. Gilbon, J.-M. Cloué, J.-P. Mardon, X. Feaugas, O. Toader, C. Bachelet, J. Nucl. Mater. 425, 76, 2012.
- 49] R. Schaublin, M., Victoria, J. Nucl. Mater. 283-287, 339, 2000.
- 50] M.J. Fluss, P. Hosemann, J. Marian, Charged-particle Irradiation for Neutron Radiation Damage Studies, Nucl Eng Technol 47, 2015.
- 51] G. Was, "Fundamentals of Radiation Materials Science". Springer Ed, ISBN 978-3-540-49471-3, 2007.
- 52] Fortis A., Vazquez C. Efecto combinado del daño por radiación y los hidruros sobre el comportamiento mecánico de Zr y Zry-4, Anales SAM-CONAMET, 2006.
- 53] TM-Argentina-2005 Technical Meeting on "Behaviour of High Corrosion Resistance Zr-based Alloys", Buenos Aires, 23-28 October 2005: "Influence of Hydrides in the irradiation hardening in Zr alloys", C. Vázquez y A.M. Fortis, 2005.
- 54] Vizcaíno P., Banchik A D., Abriata J P, Journal of Nucl. Mater. 304, 96-106, 2002.
- 55] Farrell K. et al., ORNL/TM-2002/66, 2002.
- 56] Marchena M. Fortis A. Determinación del desplazamiento por átomo (dpa) para las columnas térmicas de la CNAII, CNEA, IT-GMAT 35/15, 2015.
- 57] M.J. Norgett, M.T. Robinson, e I.M. Torrens, Nucl. Eng. Des., 33, 50, 1975.
- 58] G Fernandez F. Khatchikian. Determinación de flujo de neutrones de energías mayores a 0,1 MeV en los tubos de canal y de aislación de la CNA-UII. NT-FA/12/14. 2014

-
- 59] ASTM E 521-16, Standard Practice for Investigating the Effects of Neutron Radiation Damage Using Charged-Particle Irradiation, 2016.
- 60] M. Griffiths, J.E. Winegar, A. Buyers, The transformation behavior of the β -phase in Zr–2.5Nb pressure tubes. *Journal of Nuclear Materials* Volume 383, Issues 1–2, 15 December 2008.
- 61] IAEA-TECDOC-1609, Intercomparison of Techniques for Inspection and Diagnostics of Heavy Water Reactor Pressure Tubes Determination of Hydrogen Concentration and Blister Characterization, IAEA, VIENNA, 2009.
- 62] Vazquez C., Fortis, A.M., Ensayos mecánicos en Zr-2.5%Nb hidrurado sometido a irradiación neutrónica a varias fluencias, *Anales SAM- CONAMET*. 2009.
- 63] G.S. Was: Challenges to the use of ion irradiation for emulating reactor irradiation. *Mater. Res.*, Vol. 30, No. 9, May 14, 2015
- 64] F. Gao, W. J. Weber, Atomic-level study of ion-induced nanoscale disordered domains in silicon carbide. *Applied Physics Letters* 82 [6]: 913-915, 2003..
- 65] T. R. Allen, J. Gan, J. I. Cole, M. K. Miller, J. T. Busby, S. Shutthanandan, S. Thevuthasan, Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthen steel to heavy ion irradiation. *J. Nuclear Materials* 375 : 26-37, 2008.
- 66] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 ,2004.
- 67] ISO 14577-1:2015. Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method. 2015.
- 68] ISO 14577-4:2016 Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings- 2016
- 69] G. Lucas, The development of small specimen mechanical test techniques, *J. Nucl. Mater.* 117, 327–339, 1983.
- 70] Bruchhausen, M. Altstadt, E., Austin, T. Dymacek, P., Holmström, S., Jeffs, S., Lacalle, R., Lancaster, R., Matocha, K., Petzova, J. 6th International Small Sample Test Techniques Conference. Swansea University European standard on small punch testing of metallic materials. *Ubiquity Proceedings*, 1(S1), 2018.
- 71] CEN Workshop Agreement (CWA) 15627 Small Punch Test Method for Metallic Materials. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. 2007
- 72] EN 10371:2021 Metallic materials - Small punch test method. European Committee for Standardization, 2021.
- 73] Standards Press of China (SPC), Small punch test methods of metallic materials for in-service pressure equipments – part 1: General requirements, GB/T 29459.1– 012, 2012.
- 74] Standards Press of China (SPC), Small punch test methods of metallic materials for in-service pressure equipments – part 2: Method of test for tensile properties at room temperature, GB/T 29459.2–2012, 2012.
- 75] The Society of Materials Science, Standard for small punch creep test – estimation of residual life for high temperature component. Japan, , ISBN 978-4-9013818-3, 2012.

76] http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

77] Francis E, Babu RP, Harte A, Martin TL, Frankel P, Jadernas D, Romero J, Hallstadius L, Bagot PAJ, Moody MP, Preuss M, Effect of Nb and Fe on damage evolution in a Zr-alloy during proton and neutron irradiation, *Acta Materialia*, 165: 603-614, 2019,.

78] E. Lucon, M, Caro, A. Iorio, R, Jones, R. Nanstad, M. Scibetta, M. Valo, E van Walle. Integrated Analysis of the CNAI reactor pressure vessel material data base in view o plant life management. SCK-CEN-4306 Rev. 1. Belgica, 2006.

79] E.N. Campitelli, P. Spätig, R. Bonadé, W. Hoffelner, M. Victoria, Assessment of the constitutive properties from small ball punch test: experiment and modeling, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 335, Issue 3, 366-378, 2004,.

80] E.N. Campitelli, P. Spätig, J. Bertsch, C. Hellwig, Assessment of irradiation-hardening on Eurofer 97' and Zircaloy 2 with punch tests and finite-element modeling, *Materials Science and Engineering: A*, Volumes 400–401, 386-392, 2005,

81] Ruomei Hu, Xiang Ling, Three-dimensional numerical simulation on plastic damage in small punch specimen of Zirconium, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Volume 86, Issue 12, 813-817, 2009.

82] R.V. Kulkarni, K.V. Mani Krishna, S. Neogy, D. Srivastava, E. Ramadasan, G.K. Dey, N. Saibaba, S.K. Jha, R.S. Shriwastaw, S. Anantharaman, Determination of correlation parameters for evaluation of mechanical properties by Small Punch Test and Automated Ball Indentation Test for Zr–2.5% Nb pressure tube material, *Nuclear Engineering and Design*, Volume 265, 1101-1112, 2013.

83] F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM–The stopping and range of ions in matter (2010), *Nucl. Instrum. Methods Phys., Res. Sect. B* 268, 1818–1823, 2010.

84] R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner, On the use of SRIM for computing radiation damage exposure, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 310, 75–80, 2013.

85] O. Libera, P. Halodová, P. Gávelová, J. Krejčí Nanoindentation of hydrogen enriched Zr-1Nb zirconium alloy nuclear fuel claddings.. *Acta Polytechnica* 27(0):155–159, 2020.

86] K.A. Terrani, M. Balooch, J.R. Burns, Q.B. Smith, Young's modulus evaluation of high burnup structure in UO₂ with nanometer resolution, *J. Nucl. Mater.* 508, 33–39, 2018.

87] Kurpaska L, Gapinska M, Jasinski J, Lesniak M, Sitarz M, Nowakowska-Langier K, et al. Influence of Ar-irradiation on structural and nanomechanical properties of pure zirconium measured by means of GIXRD and nanoindentation techniques. *Journal of Molecular Structure*, 1126:226-31, 2016.

88] M. Kuroda, D. Setoyama, M. Uno, S. Yamanaka, Nanoindentation studies of zirconium hydride, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 368, Issues 1–2, Pages 211-214, 2004.

89] K. Kese, P.A.T. Olsson, A.M. Alvarez Holston, E. Broitman, High temperature nanoindentation hardness and Young's modulus measurement in a neutron- irradiated fuel cladding material, *J. Nucl. Mater.* 487 113–120, 2017.

90] C. Schneider, L. Fayette, I. Zacharie-Aubrun, T. Blay, J. Sercombe, J. Favergeon, S. Chevalier, Study of the hardness and Young's modulus at the fuel-cladding interface of a

high-burnup PWR fuel rod by nanoindentation measurements. *Journal of Nuclear Materials*, Volume 560, 2022.

91] Rico A, Martin-Rengel MA, Ruiz-Hervias J, Rodriguez J, Gomez-Sanchez FJ. Nanoindentation measurements of the mechanical properties of zirconium matrix and hydrides in unirradiated pre-hydrated nuclear fuel cladding. *Journal of Nuclear Materials* 452, 69-76, 2014.

92] M. Cinbiz, M Balooch, X Hu, A Amroussia, K. Terrani Nanoindentation study of bulk zirconium hydrides at elevated temperatures.- *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 41-48, 2017.

93] Yu V Milman Plasticity characteristic obtained by indentation *Journal Physics D: Applied Physics*. 41, 7, 2008.

94] J. Fornell, S. Suriñach, M.D. Baró, J. Sort, Indentation plastic work and large compression plasticity in in situ nanocrystallized bulk metallic glass, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 509, Supplement 1, Pages S87-S91, 2011.

95] Pan Gong, Fangwei Li, Lei Deng, Xinyun Wang, Junsong Jin, Research on nano-scratching behavior of TiZrHfBeCu(Ni) high entropy bulk metallic glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 817, 2020.

96] Wanfu Dong, Jianping Lai, Jiaxin Yu, Udo D. Schwarz, Yifan Zhang, Kun Zhu, Amit Datye, Correlating nano-tribological behavior with the free volume of Zr-based bulk metallic glasses via their fictive temperature, *Wear*, Volumes 494–495, 2022.

97] Vardaki M, Pantazi A, Demetrescu I, Enachescu M. Assessing the Functional Properties of TiZr Nanotubular Structures for Biomedical Applications, through Nano-Scratch Tests and Adhesion Force Maps. *Molecules*. Feb 9;26(4):900, 2021.

98] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: PWR Pressure Vessels, IAEA-TECDOC-1556, IAEA, Vienna, 2007.

99] R. Kondo, N. Nomura, Suyalatu, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Hanawa, Microstructure and mechanical properties of as-cast Zr–Nb alloys, *Acta Biomaterialia* 7, 4278-4284, 2011.

100] N. Nomura, Y. Tanaka, Suyalatu, R. Kondo, H. Doi, Y. Tsutsumi, T. Hanawa, Effects of Phase Constitution of Zr-Nb Alloys on Their Magnetic Susceptibilities, *Materials Transactions* 50,10, 2466-2472, 2009.

101] P. S. Chowdhury, P. Mukherjee, N. Gayathri, M. Bhattacharya, A. Chatterjee, P. Barat, P. M. G. Nambissan. Post irradiated microstructural characterization of Zr–1Nb alloy by X-ray diffraction technique and positron annihilation spectroscopy, *Bull. Mater. Sci.* 34, 3, 507-513, 2011.

7 Apéndices

7.1 Apéndice 1: Detalles técnicos de los Canales de refrigeración

Los canales de refrigeración cumplen la función de alojar los elementos combustibles, contener el flujo de D_2O que evacua el calor generado por los combustibles y permite una distribución uniforme del refrigerante primario. El refrigerante fluye en sentido vertical y dirección ascendente. La carga y descarga de los elementos combustibles queda asegurada por medio de una máquina de recambio con un cierre estanco.

En el diseño mecánico se han tenido en cuenta los momentos flectores debidos a la posición de los puntos de fijación y los esfuerzos de tracción y compresión causados por la fricción en dichos puntos de fijación. El canal tiene dos puntos de guía, en el fondo del tanque del moderador y en el plenum superior, y su punto fijo por medio de un juego de anillos partidos que vincula el cabezal del canal con el manguito o boquilla en la tapa del reactor, conservando la libertad de movimiento axial para absorber las dilataciones debidas a las diferencias de temperatura y al crecimiento del material por efecto de la radiación.

El canal de refrigerante consta de los siguientes elementos (de abajo hacia arriba):

- Boquilla de canal, provista de una grilla (rejilla)

Pieza de encaje del canal de refrigeración en el agujero guía del fondo del tanque del moderador. Aloja el orificio de restricción (drossel) y la grilla (rejilla) que retiene impurezas de tamaño grande que podrían ingresar al canal y dañar al combustible. Tanto la boquilla como la grilla son de acero 1.4550. La boquilla está cubierta por un depósito electrolítico duro de LC-1C.

- Orificio de restricción o drossel

Roscado en canal de refrigeración, el orificio de restricción distribuye uniformemente y ajusta el caudal de refrigerante. Está construido de acero inoxidable 1.4550 y la superficie roscada está protegida por un depósito electrolítico duro (LC-1C).

- Columna térmica con folio espesor de 0,4 mm

El tubo de la columna térmica consta de un tubo en sí mismo, con manguitos superior e inferior de acero rolado y un tubo de aislación térmica (folio). Las columnas térmicas (CT) de los Canales de Refrigeración (CR) de la Central Nuclear Atucha I fueron diseñados con un tubo central soldado, originalmente de Zircaloy-4, con un tubo aislante externo y una folio entre los dos tubos. Posteriormente este tubo central (TC), de 1,7 mm de espesor, fue

reemplazado por uno de Zircaloy-4 con especificaciones adicionales, llamado PCA-S y el tubo aislante y el folio fueron reemplazados por un único tubo aislante (TA) de 0,4 mm de espesor. En el caso de la Atucha II se adoptó desde el inicio el folio de 0,4 mm de espesor y el TC fue construido en Zircaloy-4 PCA-S. Los manguitos de los extremos son de acero inoxidable 1.4550.

- Tubo ranurado o lumbreras

El medio refrigerante abandona el canal de refrigeración a través de un tubo ranurado, o lumbreras, y fluye al colector en la tapa del tanque del moderador. La zona de las lumbreras está protegida por un depósito de metal duro.

- Tubo de inoxidable con manguito

El tubo de inoxidable (1.4550) con el manguito y la cabeza del canal, constituyen la prolongación superior de la columna térmica, llegando hasta el cierre del canal de refrigeración, sobre la tapa del reactor.

A partir del año 1988 surgieron algunos inconvenientes con el diseño original de los canales por lo que en año 1993 se inició un recambio de los canales, con algunas modificaciones, como el reemplazo del material de las boquillas y lumbreras (originalmente con stellite), por uno sin cobalto (recubrimientos electrolíticos duros denominados LC-1C).

7.2 Apéndice 2: Ensayos de indentación

Ensayos realizados								
Muestra	Material	Condición	Preparación superficial	dpa equivalente a 150 nm	Indentación con control de desplazamiento.	Indentación con control por carga	Perfil en profundidad	Rayado
Primera campaña								
ZrP	Zirconio puro 99,9%	laminado	Pulido mecánico + pulido químico	23,4	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Z1	Zr 1%p Nb	TT	Pulido mecánico + pulido químico	22,1	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Z2	Zr 2,5%p Nb	TT	Pulido mecánico + pulido químico	21,2	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Z3	Zr 3%p Nb	TT	Pulido mecánico + pulido	21,8	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm	No	No	No

			químico		de profundidad			
Z1H	Zr 1%p Nb	Hidrurado	Pulido mecánico + pulido químico	21,5	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Z2H	Zr 2,5%p Nb	Hidrurado	Pulido mecánico + pulido químico	23,5	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Z3H	Zr 3%p Nb	Hidrurado	Pulido mecánico + pulido químico	22,1	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Segunda campaña								
Z1 1 H	Zr 1%p Nb	Hidrurado	Pulido mecánico + pulido químico	40,3	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Z2 1 H	Zr 2,5%p Nb	Hidrurado	Pulido mecánico + pulido químico	40,7	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Z3 1 H	Zr 3%p Nb	Hidrurado	Pulido mecánico +	40,3	La muestra sufrió daños superficiales y no pudo	No	No	No

			pulido químico		ser medida.			
Z1 1	Zr 1%p Nb	TT	Pulido mecánico + pulido químico	40,3	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Z2 1	Zr 2,5%p Nb	TT	Pulido mecánico + pulido químico	40,7	Patrón de puntos con separación de 30 micrones hasta 300 nm de profundidad	No	No	No
Z3 1	Zr 3%p Nb	TT	Pulido mecánico + pulido químico	40,3	La muestra sufrió daños superficiales y no pudo ser medida.	No	No	No
Tercera campaña								
ZrP	Zirconio puro 99,9%	laminado	Pulido mecánico extendido	21,0	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	5 puntos con control por desplazamiento a profundidades de 50, ¹⁰ 0, 150, 200, 250, y 300 nm.	No
ZrP	Zirconio puro 99,9%	laminado	Pulido mecánico	42,0	18 a 25 puntos, seleccionando	18-25 puntos seleccionando	5 puntos con control por	Rayado en dirección de

			extendido		localización manualmente. Hasta 300 nm.	localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	laminación, 1 punto por micrón, 100 micrones longitud, incremento de carga lineal hasta 15 mN
F1	Foil Zr-4 PCAS (muestra canal combustible)	laminado	Pulido mecánico extendido	22,5	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	No	Rayado en dirección de laminación, 1 punto por micrón, 100 micrones longitud, incremento de carga lineal hasta 15 mN
F2	Foil Zr-4 PCAS (muestra canal combustible)	laminado	Pulido mecánico extendido	42,6	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	No	Rayado en dirección de laminación, 1 punto por micrón, 100 micrones longitud, incremento de carga lineal

								hasta 15 mN
Z1A	Zr 1%p Nb	TT	Pulido mecánico extendido	22,1	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	5 puntos con control por desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	Rayado en dirección de laminación, 1 punto por micrón, 100 micrones longitud, incremento de carga lineal hasta 15 mN
Z2A	Zr 2,5%p Nb	TT	Pulido mecánico extendido	23,1	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	5 puntos con control por desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	No
Z3A	Zr 3%p Nb	TT	Pulido mecánico extendido	22,8	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	5 puntos con control por desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	No

Z1B	Zr 1%p Nb	TT	Pulido mecánico extendido	42,3	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	5 puntos con control por desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	Rayado en dirección de laminación, 1 punto por micrón, 100 micrones longitud, incremento de carga lineal hasta 15 mN
Z2B	Zr 2,5%p Nb	TT	Pulido mecánico extendido	43,3	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	5 puntos con control por desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	No
Z3B	Zr 3%p Nb	TT	Pulido mecánico extendido	43,0	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	5 puntos con control por desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	No
Z1H	Zr 1%p Nb	Hidrurado	Pulido mecánico	44,2	18 a 25 puntos, seleccionando	18-25 puntos seleccionando	5 puntos con control por	No

			extendido		localización manualmente. Hasta 300 nm.	localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	
Z2H	Zr 2,5%p Nb	Hidrurado	Pulido mecánico extendido	43,6	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	5 puntos con control por desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	No
Z3H	Zr 3%p Nb	Hidrurado	Pulido mecánico extendido	43,0	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	18-25 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	5 puntos con control por desplazamiento a profundidades de 50, 100, 150, 200, 250, y 300 nm.	No
ZrP RP	Zirconio puro 99,9%	TT y tratamiento de recuperación	Pulido mecánico extendido	42,0	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	15-20 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	No	No

Z1B RP	Zr 1%p Nb	TT y tratamien to de recuperaci ón	Pulido mecánico extendido	42,3	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	15-20 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	No	No
Z2B RP	Zr 2,5%p Nb	TT y tratamien to de recuperaci ón	Pulido mecánico extendido	43,6	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	15-20 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	No	No
Z3B RP	Zr 3%p Nb	TT y tratamien to de recuperaci ón	Pulido mecánico extendido	43,0	18 a 25 puntos, seleccionando localización manualmente. Hasta 300 nm.	15-20 puntos seleccionando localización manualmente hasta la máxima carga medida a 300 nm	No	No

7.3 Apéndice 3: Resultados de Dureza y Módulo en la 1ra y 2da irradiación.

Todos los valores reportados se encuentran en GPa.

Material	Zrp	Zrp irradiado	Zr1	Zr1 irradiado	Zr1 irradiado	Zr1 H	Zr1 H irradiado
dpa	0	~20	0	~20	40	0	~40
Dureza promedio	3,5	4,1	3,2	3,6	3,9	3,4	5,1
STDEV	1,0	1,2	1,3	1,5	1,2	1,4	2,2

Material	Zr2	Zr2 irradiado	Zr2 irradiado	Zr 2 H	Zr2H irradiado	Zr2H irradiado
dpa	0	~20	~40	0	~20	~40
Dureza promedio	2,0	2,6	3,0	2,5	2,5	2,9
STDEV	1,4	2,1	2,0	1,7	1,5	1,7

Material	Zr3	Zr3 irradiado	Zr3 H	Zr3H irradiado
dpa	0	~20	0	~20
Dureza promedio	1,3	3,0	1,1	2,2
STDEV	1,6	1,9	0,9	1,2

Tabla 1: Valores de dureza obtenidos por nanoindentación en las muestras de primera y segunda campaña

Material	Zrp	Zrp irradiado	Z1	Zr1 irradiado	Zr1 H	Zr1 irradiado	Zr1 H irradiado
dpa	0	~20	0	~20	0	40	~40
Módulo promedio	126,0	105,0	102,0	112,0	112,8	105.5	125,0
STDEV	21,0	26,0	26,0	38,0	34,0	23.3	41,0

Material	Zr2	Zr2 irradiado	Zr2 irradiado	Zr 2 H	Zr2H irradiado	Zr2H irradiado
dpa	0	~20	~40	0	~20	~40
Módulo promedio	84,3	85,2	84,6	93,3	95,5	107,4
STDEV	37,6	44,2	37,6	46,1	38,1	33.3

Material	Zr3	Zr3 irradiado	Zr3 H	Zr3H irradiado
dpa	0	~20	0	~20
Módulo promedio	58,3	80,9	64,9	84,1
STDEV	52,1	43,7	34,0	30,5

Tabla 2: Valores de módulo obtenidos por nanoindentación en las muestras de primera y segunda campaña

Tendencias para los resultados de Dureza

- La relación DESVEST/PROMEDIO aparentemente es mayor a mayor contenido de niobio (esto podría deberse a que la superficie es más irregular debido a la mayor presencia de fase beta)
- La dureza disminuye con el contenido de Nb. Estos resultados no son consistentes con los valores de dureza macro. Una potencial explicación para esta tendencia es que, en la aleación con un mayor porcentaje bifásico, la topografía hace que en algunas indentaciones, la punta no apoye sobre toda la superficie, ya que el indentador se aplica sobre una superficie en ángulo, y en consecuencia el volumen de material desplazado es menor y el esfuerzo realizado y censado por

la celda de carga también es menor, lo cual lleva a reportar valores de durezas inferiores a los reales. Desde este punto de vista, las mediciones de valores de dureza más bajos serían mediciones espurias y deberían ser descartadas. Esto se analizará con más detalle en la discusión de los resultados de la tercera campaña.

- En TODAS las muestras la zona irradiada presenta un mayor valor de dureza.
- Excepto en la aleación Zr 3%p Nb, siempre la muestra hidrurada da un mayor valor de dureza que la muestra no hidrurada. En la muestra 3%p Nb el valor de dureza de la muestra hidrurada es similar al de la muestra no hidrurada, pero la dispersión es tan grande que no es posible considerar que los resultados son significativos.

Tendencias para los resultados de Módulo:

- El proceso de hidruración aumenta el valor de módulo de Indentación. Esta tendencia se verificó en todas las muestras.
- La relación de DESVEST/PROMEDIO nuevamente es mayor a mayor contenido de niobio (esto podría deberse a que la superficie es más irregular debido a la mayor presencia de fase beta)
- El módulo de Indentación disminuye a medida que se aumenta el contenido de Nb, si bien en este trabajo no se realizaron mediciones de módulo elástico por medio de ensayos de tracción en estas muestras, esto no es consistente con la tendencia esperada según bibliografía. Al igual que en caso de la dureza, la explicación de esta tendencia podría deberse a que, a mayor irregularidad de la superficie, la punta no apoya por completo y se sobreestima la superficie de contacto. En consecuencia, los valores más bajos de módulo serían valores espurios.

7.4 Apéndice 4: Líneas de difracción del zirconio.

Extraído de: 1^{er} Informe Proyecto Tecnología de Fabricación de Componentes Estructurales del Núcleo Base Circonio para Reactores Nucleares de Potencia.

$h k \cdot \ell$	α [grados]	ϕ [grados] ($c/a=1.593$)	d [Å] ($a=3.230\text{Å}$)	2θ [grados] ($\lambda=1.54056\text{Å}$, $n=1$)
10 . 0	0	90	2,7973	31,968
00 . 2	0	0	2,5727	34,844
10 . 1	0	61,470	2,4576	36,532
10 . 2	0	42,605	1,8936	48,006
11 . 0	30	90	1,6150	56,973
10 . 3	0	31,514	1,4622	63,580
20 . 0	0	90	1,3986	66,835
11 . 2	30	57,882	1,3678	68,547
20 . 1	0	74,793	1,3497	69,601
00 . 4	0	0	1,2863	73,570
20 . 2	0	61,470	1,2288	77,638
10 . 4	0	24,696	1,1687	82,461
20 . 3	0	50,804	1,0839	90,574
21 . 0	19,107	90	1,0573	93,531
21 . 1	19,107	78,389	1,0356	96,109
11 . 4	30	38,537	1,0062	99,911
21 . 2	19,107	67,659	0,97791	103,94
10 . 5	0	20,198	0,96580	105,80
20 . 4	0	42,605	0,94680	108,89
30 . 0	0	90	0,93242	111,40
21 . 3	19,107	58,349	0,90001	117,71
30 . 2	0	70,078	0,87662	122,97
00 . 6	0	0	0,85757	127,85
20 . 5	0	36,345	0,82889	136,65
10 . 6	0	17,044	0,81990	139,93