ASOCIACIÓN ARGENTINA PARA EL PROGRESO DE LAS CIENCIAS

Ciencia e Investigación

Primera revista argentina de información científica / Fundada en enero de 1945





LA NATURALEZA, UNA BRILLANTE INGENIERA EN DESARROLLOS TECNOLÓGICOS INNOVATIVOS

Eduardo Alfredo Favret

EL LABORATORIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS DE ÓXIDOS MULTIFUNCIONALES (LPEMOM)

Mariano Quintero

ALEACIÓN Zr 1% (Nb, Ta): UN DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA AUTONOMÍA NACIONAL

Pedro Antonio Ferreirós, Dante Patricio Quirós, Pablo Hugo Gargano, Mariano Daniel Forti, Gerardo Héctor Rubiolo y Paula Regina Alonso

OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ALUMINIO ANÓDICO PARA SU APLICACIÓN EN NANOBIOTECNOLOGÍA

Florencia A. Bruera, Gustavo R. Kramer, Pedro D. Zapata y Alicia E. Ares

BREVE HISTORIA DE LA METALURGIA EN LA ARGENTINA

Lucio Iurman

TOMO 72 Nº 4 - 2022



Desarrollo y gestión

de proyectos científicos

y tecnológicos innovadores

FUNINTEC es una organización sin fines de lucro creada por la Universidad de San Martín cuyo objetivo es promover y alentar la investigación, el desarrollo tecnológico y la transferencia de conocimientos a los sectores público y privado, sus empresas y en particular a las PyMES.

Dentro de los alcances previstos por la Ley de Innovación Tecnológica, funciona como vínculo entre el sistema científico tecnológico y el sector productivo.

CONTACTO: www.funintec.org.ar



TOMO 72 Nº4 2022

EDITOR RESPONSABLE Asociación Argentina para el

Progreso de las Ciencias (AAPC)

COMITÉ EDITORIAL

Editor: Luis A. Quesada Allué Editora Adjunta: Paula Regina Alonso Editores asociados

Dr. Gerardo Castro Dra. Lidia Herrera Dr. Roberto Mercader Dra. Alicia Sarce Dr. Juan R. de Xammar Oro Dr. Norberto Zwirner

CIENCIA E INVESTIGACIÓN

Primera Revista Argentina de información científica. Fundada en Enero de 1945. Es el órgano oficial de difusión de La Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias. A partir de 2012 se publica en dos series, Ciencia e Investigación y Ciencia e Investigación Reseñas.

Av. Alvear 1711, 4º piso, (C1014AAE) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. Teléfono: (+54) (11) 4811-2998 Registro Nacional de la Propiedad Intelectual Nº 82.657. ISSN-0009-6733.

Lo expresado por los autores o anunciantes, en los artículos o en los avisos publicados es de exclusiva responsabilidad de los mismos.

Ciencia e Investigación se edita on line en la página web de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias (AAPC) www.aargentinapciencias.org Figura superior: Cutícula de la hembra del Diloboderus abderus, observada con microscopía electrónica de barrido. Imagen: Adriana Domínguez (CNEA). En el recuadro interior se muestran las púas escarificadoras biomiméticas. Imagen: Eduardo Favret.

Debajo se muestra la inagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de un nanotubo de manganita.



SUMARIO

EDITORIAL

Materiales avanzados. Un recorrido histórico en metalurgia y desafíos del desarrollo Paula Regina Alonso
ARTÍCULOS
La naturaleza, una brillante ingeniera En desarrollos tecnológicos innovativos Eduardo Alfredo Favret4
El laboratorio de propiedades eléctricas y magnéticas de óxidos multifuncionales (LPEMOM) Mariano Quintero19
Aleación Zr 1% (Nb, Ta): un desarrollo tecnológico para la autonomía nacional

Breve Historia de la Metalurgia en la Argentina	
Lucio Iurman	72

INSTRUCCIONES PARA AUTORE	5 93
----------------------------------	-------------

... La revista aspira a ser un vínculo de unión entre los trabajadores científicos que cultivan disciplinas diversas y órgano de expresión de todos aquellos que sientan la inquietud del progreso científico y de su aplicación para el bien.

Bernardo A. Houssay

ALEACIÓN Zr 1% (Nb, Ta): UN DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA AUTONOMÍA NACIONAL

Palabras clave: Zr1Nb, combustible nuclear, patente argentina. *Key words:* Zr1Nb, nuclear fuel, argentine patent.

Hace unos años tomó impulso en el Centro Atómico Constituyentes el proyecto de desarrollo de una aleación que pudiera utilizarse como reemplazo de las aleaciones de circonio comerciales en los tubos que contienen el combustible nuclear en los reactores nucleares de potencia. El diseño de la nueva aleación, basado en investigación y ensayos iniciales, fue patentado en Argentina. Los experimentos en escala de laboratorio muestran que la nueva aleación responde a los requerimientos de las aleaciones en uso. La etapa actual es la fabricación a escala intermedia para poder pasar a continuación a escala de planta. Este proyecto se inserta en la necesidad de fortalecer la matriz energética nacional con energía limpia, con miras al compromiso de emisión cero de carbono para 2050, y fundamentalmente, responde al objetivo de independencia tecnológica, indispensable para el crecimiento económico y social del país.

 $Zr\ 1\%$ (Nb, Ta) alloy: a technological development for national autonomy.

Pedro Antonio Ferreirós^{1,2}, Dante Patricio Quirós^{1,2}, Pablo Hugo Gargano^{1,2}, Mariano Daniel Forti^{1,2}, Gerardo Héctor Rubiolo^{1,2}, Paula Regina Alonso^{1,2*}

¹ Gerencia Materiales, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. ² Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín – Comisión Nacional de Energía Atómica.

*E-mail: pralonso@unsam.edu.ar

Some years ago, a project took off within the Constituyentes Atomic Centre related to the development of an alloy that could be used as a substitution of zirconium commercial alloys in nuclear power reactors fuel cladding. The alloy design, based on data research and preliminary tests, was patented in Argentina. Laboratory scale experiments show that the novel alloy fulfills the requirements for alloys already in use. The actual stage of the development is the fabrication at intermediate scale in order to be ready for plant scale fabrication. This project is conceived in the frame of the need to strengthen the national energy matrix with clean energy, keeping in mind the zero-carbon emission for 2050 agreement. Essentially, this project seeks the objective of technological independence since it is unavoidable for the economical and social growth of our country.

■ 1. MARCO DEL PROYECTO

Este artículo trata sobre un proyecto que sólo pudo darse en el ámbito en el que surgió, en un sector de la Comisión Nacional de Energía Atómica con larga tradición de desarrollo, larga historia de mujeres y hombres dedicados a la producción de conocimiento. Y no sólo. También debe situarse este proyecto en la continuidad de una convicción sostenida desde el inicio del sector, desde la fundación de lo que se llamó en un primer momento el Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica, la convicción de que la independencia tecnológica es imprescindible para el desarrollo. Así, trata este artículo, entonces, de un emergente esperable, deseado y necesario.

1.1. EL DEPARTAMENTO DE META-LURGIA ES AHORA LA GERENCIA MATERIALES. CONTINUIDAD DE LA HISTORIA.

Desde sus inicios en 1955, el Departamento de Metalurgia tuvo por objetivo el desarrollo con miras a la autonomía tecnológica. Jorge Sabato fue el artífice de su creación. Gracias a su insistencia la Argentina construyó no sólo el primer reactor experimental de América Latina, inaugurado el 20 de enero de 1958, sino que construyó la base indispensable para los desarrollos de la ciencia y la industria nuclear en Argentina. Consciente de que el problema del desarrollo nuclear era dependiente del conocimiento de los materiales y de su comportamiento, formó un grupo de personas capaces de diseñar, desarrollar, ensayar y fabricar los elementos y partes necesarias. La prolongación en el tiempo de la política de completitud del análisis de los problemas nucleares como problemas que se inician en la selección y desarrollo de los materiales, de integración de los diversos aspectos de su comportamiento, frente a la corrosión, a la conducción eléctrica y térmica, a los requerimientos mecánicos, en un marco de colaboración del grupo humano que estudia, crea, y forma a la siguiente generación de investigadores, constituye la idea que posibilitó los logros de entonces y los que siguieron. Sabato se movió con la certeza del rol indispensable de la industria en el desarrollo nacional, y de su fundamental vínculo con el conocimiento.

En el Departamento de Metalurgia se instaló entonces, tempranamente, el trabajo en pos del conocimiento de las aleaciones de circonio, documentado en publicaciones internacionales como la que dedicó el Journal of Nuclear Materials en 1996 [Arias JNM 1996] a trabajos del departamento. En el prefacio, Eduardo Savino resalta el papel de liderazgo que tuvo CNEA desde 1950 en el desarrollo regional combinando investigación básica y aplicada con procesamiento industrial, y la actuación de Jorge Sabato para instalar la actividad académica en metalurgia en América latina. En el trabajo presentado por Delia Arias y José Abriata en la revista de la Asociación Química Argentina [Arias AQA 1996], y en la presentación que ambos hicieran en la Conferencia Invitada en el Primer Simposio Bilateral Argentino-Norteamericano sobre Ciencia e Ingeniería de Materiales (FAUSASMAT'95), realizado entre el 12 y el 16 de noviembre 1995 en Buenos Aires, reseñan los trabajos realizados en el área de diagramas de fases de equilibrio de aleaciones binarias base circonio. El obietivo de estos estudios iniciados en la década de 1970 era entender y manejar el problema para el desarrollo de la tecnología de fabricación de los tubos de Zircaloy (que contienen el combustible base uranio) a usarse en los reactores nucleares argentinos de potencia. En las conclusiones del trabajo afirman que los trabajos futuros contemplarán el efecto de la incorporación de H, O y Fe en las aleaciones de interés nuclear, al tiempo que las aleaciones de circonio seguirán siendo materia relevante para el desarrollo. Y citan a J. Kittl: "El grado de desarrollo de un país puede medirse por el manejo y conocimiento que tiene de los materiales que usa o produce".

■ 2. SURGE EL PROYECTO. AÑO 2015.

Este grupo de trabajo se encontraba dedicado a estudios de otras aleaciones que continuamos en paralelo. Llevábamos adelante proyectos sobre superaleaciones de hierro con aluminio y otros aleantes, estudios de aleaciones de uranio, desarrollos en fundición de aleaciones de uranio. Pero también contábamos con experiencia anterior en estudios de aleaciones de circonio, y el deseo latente de retornar a estas aleaciones que son uno de los ejes de los temas nucleares. Pero queríamos dar un paso más allá, con una propuesta que nos moviera de la periferia al centro del desarrollo.

Las aleaciones circonio han sido reconocidas como uno de los más

importantes materiales nucleares [Robertson 1981]. Se utilizan en los componentes de los elementos combustibles, conformando las vainas dentro de las cuales se ubica el combustible nuclear base uranio, o en componentes estructurales, en los núcleos de reactores refrigerados y moderados con agua pesada. La razón de la elección de este material para dicho uso se basa, por un lado, en su baja capacidad de captura de neutrones (baja sección eficaz de captura neutrónica), no interfiriendo de este modo en el buscado proceso de fisión de átomos de uranio por su colisión con neutrones y la consiguiente liberación de energía [Azevedo 2011], y por otro lado, en su alta resistencia a la corrosión, deseable debido a que los reactores usan agua como refrigerante y moderador de neutrones, y el material que rodea al combustible (en este caso aleación de circonio) está en contacto con el agua y es necesario asegurar su integridad. Una rotura en la capa de óxido que se forma sobre el metal base circonio facilita el ingreso al metal de átomos de hidrógeno, que fragilizan el metal y pueden llevar a su rotura.

El material de las vainas de los elementos combustibles de las centrales nucleares Atucha I (CNA-I) y Atucha II (CNA-II) es Zircaloy-4 (Zry-4). La aleación Zry-4 contiene circonio en forma mayoritaria, estaño según un 1,37 % de su peso, hierro en un 0,2 %, cromo en un 0,1 % y cantidades menores de otros aleantes (aluminio, carbono, silicio, níquel, oxígeno, cobalto y hafnio. Estas aleaciones son eficaces en las condiciones de operación de estos reactores, pero si se piensa en reactores que operen en otras condiciones, por ejemplo temperaturas más altas, es necesario adaptar o al menos evaluar si aún son eficaces, todos los componentes del reactor. Entre los límites de diseño se encuentra la temperatura máxima del elemento combustible, ya que el proceso de corrosión es fuertemente dependiente de la temperatura. Una decisión en cuanto al tipo de material para las vainas requiere del conocimiento de los mecanismos que favorecen (o previenen) la corrosión. El Zry-4 es un material que probó ser aceptable para los reactores actuales e incluso para el diseño del reactor actualmente en desarrollo en la Comisión Nacional de Energía Atómica, el reactor modular CAREM25, que operará con un nivel mayor de quemado (agotamiento del combustible por fisión) y temperaturas algo más elevadas que los reactores de potencia existentes en la Argentina. Sin embargo, entre los objetivos de CNEA se encuentra el de acceder a reactores que operan a temperaturas más elevadas. En efecto, en el Plan Estratégico de CNEA [CNEA 2015], en su capítulo referido al futuro, se explicita: "Dentro del área de los combustibles nucleares, se continuará con el desarrollo de los elementos combustibles para CNA-II. Además, se están desarrollando nuevos materiales y procesos para la elaboración de elementos combustibles de mayor grado de quemado para Reactores de Generación III y IV." En este marco, CNEA ha llevado a cabo el proyecto ULE [Higa 2011] por el cual el diseño original del combustible de la central CNA-I, uranio natural, fue reemplazado por uranio levemente enriquecido (0.85 % del isótopo U-235). El quemado se incrementó de 6500 a 11500 MWd/ton U (MWd/ton U es potencia liberada por día por masa de uranio) produciendo un 40% de aumento en el consumo de combustible y una reducción de alrededor de 30% en costos. El material de las vainas que contienen el combustible fue Zircaloy-4 (Zry-4). Al mismo tiempo serán necesarias aleaciones base circonio adecuadas a ellas. Una oportunidad en la Argentina de

desarrollo y de prueba de aleaciones novedosas es su ensayo en el reactor CAREM25. ¿Las razones para este desarrollo? La actualización de la tecnología nos va a llevar a incorporar al sistema energético argentino reactores de generación intermedia o última que operarán a mayores temperaturas y requerirán de materiales avanzados, entre ellos aleaciones base circonio para los elementos combustibles como algunas que ya están siendo comercializadas por otros países (con nombres comerciales como M5 y E110). La Argentina entonces dependería de la compra de elementos combustibles a otros países si no lograra un desarrollo propio y el autoabastecimiento. Con este objetivo de independencia tecnológica en el horizonte, nos propusimos desarrollar una aleación que cumpliera con el requerimiento de buena resistencia a la corrosión a temperaturas más elevadas que la conocida Zry-4. El proyecto fue presentado en el año 2013 en una reunión técnica de la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA) sobre combustibles para alto quemado, con el título "Work Plan to Achieve the Technology for the Introduction of Oxygen Micro-Addition and Beta-Niobium Second Phase Particles With Optimum Size and Distribution in the Zirconium Matrix of Zr-1%Nb Alloy" (Plan de trabajo para lograr la tecnología para la introducción de micro adiciones de oxígeno y partículas de segunda fase Beta-Niobio con tamaño y distribución óptimas en la matriz circonio de la aleación Zr-1%Nb) [Ferreirós 2013].

■ 3. EL PROYECTO SE CONCRETA

La primera etapa fue la definición de los parámetros que aseguran la resistencia a la corrosión de las aleaciones avanzadas que comercializan otros países. Así, buscamos y estudiamos la bibliografía sobre las aleaciones del tipo de la aleación francesa M5 (Zr - Nb-1wt% - 0.135wt% O) o del tipo de la aleación rusa E110 (Zr - 1wt% Nb - 0. 04 a 0.06 wt% O). Son aleaciones libres de Sn y con contenido (bajo) de Nb. Estas aleaciones son actualmente usadas en reactores de potencia PWR (reactores de agua a presión, según la sigla del nombre en inglés Pressure Water Reactor) de EEUU, Europa y Rusia, y han mostrado una disminución significativa en el espesor de la capa de óxido y en la absorción de hidrógeno comparadas con Zry-4 para quemados mayores a 20000 MWd/ton U manteniendo una resistencia al creep similar a la del Zry-4 [Mardon 2010]. El creep es una propiedad mecánica del material, medida según su deformación bajo una tensión constante. Es deseable que sea resistente a la deformación cuando está tensionado para que de esa forma mantenga sus dimensiones similares a las originales. Al comparar la corrosión producida en las aleaciones Zircaloy 4 y E110 hay una marcada diferencia. Tanto el espesor de óxido como la absorción de hidrógeno en Zircaloy-4 son cinco veces mayores que en la aleación E-110. Por otro lado, el comportamiento en oxidación y absorción de hidrógeno es similar entre las aleaciones E-110 y M5 [Garner 2011]. Estos estudios muestran la superioridad que poseen las aleaciones del tipo Zr-1%Nb frente a los Zircaloys. El mecanismo de oxidación completo no está claro hasta el momento [Proof 2013], algunos autores sugieren que la mejora en la resistencia a la corrosión en agua y vapor de aleaciones de circonio con precipitados es debida a la protección anódica de los precipitados [Isobe 1996] [Beje 1993]. Sin embargo, trabajos recientes sugieren que la cantidad de precipitados no es la responsable de la buena resistencia a la corrosión, sino que se debe al reducido contenido de Nb en la matriz α-Zr. Esta hipótesis fue sugerida en los artículos [Kim 2008] [Kim 2004] [Jeong 2003] [Liu 2008] y sus resultados hasta el momento son los que mejor justifican la elevada resistencia a la corrosión de las aleaciones tipo Zr-1%Nb. Ahora bien, la causa de las propiedades macroscópicas de los materiales debe buscarse en su microestructura, esto es porque la forma en que se enlazan los átomos, las geometrías y fuerzas con que lo hacen, la cantidad y distribución de los electrones que comparten, son los elementos que deciden sus posibilidades de conducción, de deformación, y todas las propiedades que medimos. En las aleaciones que nos ocupan, la microestructura consiste en una dispersión fina de pequeños precipitados en una matriz de composición mayoritaria de circonio. La matriz por un lado, y los precipitados por otro, constituyen dos fases diferenciadas y la microestructura se denomina bifásica. Los pequeños precipitados contienen Nb como elemento mayoritario, y su estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo (bcc), en la que los átomos se ubican en forma periódica en las posiciones de los vértices de cubos y uno más en el centro de cada cubo. Esta fase con morfología de pequeños precipitados se denomina β -Nb. La estructura cristalina de la matriz es hexagonal, y la fase se denomina α -Zr. En la Figura 1 mostramos un esquema de ambas estructuras cristalinas y la morfología de la estructura bifásica matriz y precipitados. La ausencia de Sn como elemento aleante resulta en bajas tasas de corrosión y toma de hidrógeno a altos valores de quemado y condiciones de operación del reactor [Toffolon-Masclet 2008]. La concentración de oxígeno está en el rango de 0.02-0.05 %at. Sin embargo, se admiten concentraciones de oxígeno de hasta 0.1 %at, ya que el oxígeno puede pasar a ocupar sitios de la estructura de la matriz (se menciona este



Figura 1: Estructura cristalina de las fases a) β -Nb, estructura cúbica y b) α -Zr, estructura hexagonal. En la imagen c) se muestra una micrografía de la aleación bifásica compuesta matriz α -Zr y precipitados β -Nb [Yegorova 2003].

efecto como de formar una solución sólida, con un concepto similar al de las soluciones líquidas) con el efecto de endurecerla, debido a la deformación local que produce su diferencia de tamaño y de estructura electrónica.

Reforzando la afirmación de la mejora del comportamiento frente a la corrosión en las aleaciones de tipo Zr1%Nb en las que los precipitados son ricos en Nb, y la matriz se empobrece en este elemento, mostramos en la Fig. 2 un gráfico de ensayos de corrosión en vapor de agua en aleaciones con diferentes contenidos de Nb [Proof 2013]. Las muestras fueron tratadas a temperaturas de 570 °C y 640 °C. El tratamiento a 640 °C produce una microestructura $\alpha_{z_r} + \beta_{z_r}$ (en la cual los precipitados dispersos en la matriz son ricos en Zr), y el tratamiento a 570 °C una microestructura $\alpha_{zr} + \beta_{Nb'}$ (en la que los precipitados tienen una composición rica en Nb) conteniendo esta última una menor fracción en volumen de partículas β y menor contenido de Nb en la matriz. Los autores sugieren que en aleaciones entre Zr-0,3Nb y Zr-0,8Nb, la matriz α-Zr está sobresaturada en Nb y esto genera la perdida de resistencia a la corrosión. A su vez, sustentan esta idea con las aleaciones ubicadas entre Zr-1Nb y Zr-5Nb de $(\alpha_{zr}+\beta_{Nb})$, las cuales tienen una matriz de igual contenido en Nb (solubilidad máxima de equilibrio) y su resistencia a la corrosión es prácticamente constante. Las cuales a pesar de incrementar la fracción en volumen de precipitados al aumentar el contenido de Nb no mejoran la resistencia a la corrosión.

A continuación, la pregunta acerca del proceso por el cual se obtiene una microestructura como la descripta es fundamental. Además, es necesario que la microestructura tenga un alto grado de estabilidad, es decir, que se mantenga con las mismas características a pesar de estar sometida a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, a radiación, a tensiones. Un procedimiento clásico para obtener una microestructura estable es el de someterla a tratamientos térmicos, mediante los cuales la aleación se mantiene en un horno a temperatura constante durante un determinado tiempo y luego se enfría con diferentes velocidades según el efecto que se busque. La información que encontramos en la literatura relacionada menciona dos mecanismos posibles por los cuales las partículas β-Nb pueden formarse durante el tratamiento térmico [Robson 2008]. El primero ocurre por enfriamiento rápido de la aleación desde una temperatura elevada a la cual la única fase presente es una estructura cúbica, β-Zr, de composición mayoritaria de Zr, la formación a temperaturas bajas de una estructura llamada martensita-α, que consiste en una estructura muy fina dado que los átomos no pudieron migrar, intercambiar posiciones, debido a la alta velocidad de enfriamiento y sólo pudieron lograr una

deformación de la estructura, por lo que la resultante martensita-α es una estructura que no es de equilibrio, y puede evolucionar a otra microestructura más estable. En este caso, la estructura estable a temperatura ambiente no es una única fase sino la coexistencia de dos fases, la α-Zr rica en Zr y la fase β -Nb rica en Nb. La martensita se encuentra sobresaturada en Nb. Posteriormente, por lo tanto, y a temperaturas bajas, se da la nucleación (formación de pequeños cúmulos de átomos con la estructura cristalina β -Nb de los precipitados) y el crecimiento de nuevas partículas β -Nb directamente desde la fase α sobresaturada. El segundo mecanismo posible ocurre en las aleaciones cuando son enfriadas a velocidades bajas o intermedias desde el campo de única fase cúbica β-Zr a alta temperatura. En este caso, luego del enfriamiento se transforma la fase cúbica β -Zr a hexagonal α -Zr pero queda algo de fase β-Zr retenida a lo largo de los bordes de grano de α -Zr¹. Esta fase β -Zr no es estable, y por lo tanto la aleación evolucionar mediante un tratamiento térmico hacia un estado en el que se obtiene



33

como fases estables α -Zr y β -Nb. Sin embargo, como esta transformación puede ser muy lenta, demandando alrededor de 1000 h a 500°C, el proceso de alcanzar las fases estables puede modificarse involucrando pasos intermedios.

Estos pasos intermedios consisten en una combinación de tratamientos térmicos y tratamientos de deformación mecánica, destinados a entregar la energía suficiente al material para que se desestabilice la microestructura y se acelere el crecimiento de una nueva microestructura. Este proceso en las aleaciones base Zr-Nb se realiza a temperaturas por debajo de 600 °C, que es la temperatura máxima a la que es posible estabilizar la microestructura bifásica. Si bien el procedimiento general puede ser descripto como acabamos de hacerlo, los parámetros particulares de cada uno de los procesos involucrados, como tiempos, temperaturas, grado de deformación, deben ser ensayadas y definidas con precisión. Un procedimiento hallado en la literatura [Lee 2011] describe las siguientes etapas:

- a) templado desde fase β (mantenido a 1020°C por 0.5 h y templado en agua a temperatura ambiente)
- b) Laminado con una reducción de 12% a 580°C
- c) Tratamiento isotérmico a 580°C por 3 h.

 d) Laminado con una reducción de 45% a temperatura ambiente con tres tratamientos isotérmicos intermedios a 570°C por 2 h.

Las temperaturas de 570 y 580°C fueron elegidas de modo de que sean inferiores a la temperatura máxima de estabilidad de la estructura bifásica. Esta temperatura puede resultar baja para un reactor avanzado, por lo tanto nuestro objetivo se centró en la búsqueda de un posible aleante para una aleación base Zr 1%Nb que mostrara estabilidad del campo bifásico a temperaturas más elevadas.

3.1 LA ALEACIÓN ZR 1%(Nb,Ta).

El tercer aleante por el que se inclinó la decisión es el tantalio, y la elección estuvo guiada por los criterios que vamos a listar a continuación:

- a. la solubilidad total de Ta con Nb debida a su similitud atómica, de configuración electrónica y microestructural (estructura cúbica centrada en el cuerpo).
- b. la baja (aunque superior a la del Zr y Nb) sección eficaz para la captura neutrónica del Ta. Este fue un factor preponderante en la selección dado que el material que rodea al combustible dentro del reactor debe garantizar la maximización del número de neutrones térmicos disponibles para la fisión, por lo tanto, debe presentar un bajo valor de sección eficaz de absorción neutrónica σ_{abs} y un alto



Figura 3: Sección eficaz de scattering vs. sección eficaz de absorción para los elementos puros, adaptado de [Azevedo 2011]. Se agregaron en rojo los valores calculados para las aleaciones Zr-Nb-Ta, ubicadas dentro de la zona de materiales para uso como moderadores.

Tabla I. Valores de secciones eficaces para la absorción (σ _{abs}) y scattering (σ _{scatt}) de neutrones para los elementos puros [NIST 1992] y valores calculados para aleaciones ternarias Zr-Nb-Ta.									
	Aleaciones (wt %)								
	Zr	Nb	Та	Zr-1Nb	Zr-0.5Nb1Ta	Zr-0.5Nb2Ta			
σ_{abs} (barn)	0.185	1.15	20.6	0.1972	0.3241	0.4581			
σ_{scatt} (barn)	6.46	6.26	5.71	6.457	6.454	6.449			

valor de sección eficaz de scattering σ_{scatt} de neutrones (neutrones dispersados) [Azevedo 2011]. En la Tabla I resumimos los valores conocidos de estas cantidades para los elementos puros y los estimados por nosotros para aleaciones Zr1%Nb conteniendo Ta según definiciones de la literatura [DOE 1993]. En la Figura 3 mostramos que los valores obtenidos para las aleaciones ternarias se ubican en la zona aceptable para su uso como moderadores en el reactor.

c. la analogía del diagrama de fases de equilibrio binario Zr-Ta con el Zr-Nb. El diagrama de fases de equilibrio es un mapa que representa las microestructuras que se pueden encontrar en equilibrio en una aleación de acuerdo a la composición de la aleación y a la temperatura. Se representan con líneas que delimitan las zonas en que existen las distintas estructuras, obedeciendo reglas que responden a la termodinámica. La analogía mencionada se evidencia en los diagramas mostrados en la Figura 4. En efecto, en la revisión del conocimiento sobre el sistema binario Zr-Ta persentado por Williams y Larsen [Williams 1962] se informa un gap de miscibilidad dentro dela fase bcc para temperaturas superiores a la monotectoide (la que indica la transformación de una fase a la coexistencia de dos fases al disminuir la temperatura) alrededor de los 1073K (1073 grados Kelvin, o equivalentemente 800 grados centígrados). La similitud de ambos diagramas binarios se traduce en la solubilidad total de Nb en Ta [ASM 1992].

3.2 DESARROLLO DE LA ALEA-CIÓN.

Diseñada la aleación, nuestro deseo era producirla y caracterizarla. Por



ese motivo nos propusimos objetivos de investigación y desarrollo y buscamos los recursos económicos para concretarlos. Así, en dos oportunidades sucesivas obtuvimos fondos de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica^{2,3}, lo cual nos permite una continuidad en el tema desde 2015. La estrategia en ambos fue la caracterización desde el cálculo computacional y desde la experimentación de las aleaciones Zr1Nb. Al mismo tiempo, fue una decisión fundamental proteger el desarrollo con la propuesta de una patente de invención, para que CNEA y la Argentina tuvieran prioridad y derecho a la producción de la aleación como recurso estratégico. La patente fue concedida en el año 2021.

■ BREVEMENTE QUEREMOS RE-SEÑAR AQUÍ NUESTROS AVAN-CES.

La propuesta de mejora en las temperaturas de uso y en las propiedades frente a la corrosión de la aleación con la adición de Ta debía ser ensayada y probada. Para ello, en primer lugar debimos diseñar un método apropiado para obtener la aleación fundida, en un volumen suficiente para la cantidad de ensavos que debíamos hacer. Se acondicionó un horno de arco, con electrodo no consumible y crisol refrigerado por agua existente en los laboratorios del grupo en el Centro Atómico Constituyentes. El horno presentaba problemas de refrigeración, y los volúmenes de muestra que nos permitía el crisol existente eran escasos. Se modificó el sistema de refrigeración, cambiando el crisol con serpentina que lo rodeaba por otro en el que el crisol donde se funde el material queda inmerso en una pileta refrigerante por donde fluye el agua. En la Figura 5 puede verse el nuevo dispositivo.

¡Primer logro! Patente de Invención Nº AR110991B1

El INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL (INPI) ha concedido la Patente de Invención N° AR110991B1, titulada "Aleación de circonio con resistencia a la corrosión y temperatura de servicio mejorada para usar en el revestimiento del combustible y las partes estructurales del núcleo de un reactor nuclear", mediante la Disposición N° DI-2021-270-APN-ANP#INPI del día 31 de agosto de 2021. <u>Resumen</u>: La presente invención se refiere a aleaciones de circonio (Zr) con pequeños porcentajes de niobio (Nb) y tantalio (Ta), con resistencia a la corrosión y temperatura de servicio, para la utilización en zonas de elevado flujo neutrónico de los reactores nucleares tales como el revestimiento del combustible y partes estructurales del núcleo.



Figura 5: Crisol de cobre refrigerado por inmersión en agua circulante. Arriba se muestra el crisol sin carga y abajo con la carga de materiales de Zr, Nb y Ta para la fusión.



Figura 6: Micrografía de la estructura bifásica en las muestras de equilibrio termodinámico de composición: a) Zr-1,05Nb, b) Zr-0,85Nb-0,20Ta, c) Zr-0,85Nb-0,40Ta. A la derecha se ubican las imágenes tomadas con campo oscuro en las que se visualizan mejor los precipitados como puntos brillantes.

Obtuvimos de este modo dos muestras de aleación Zr1%Nb con agregado de Ta y una muestra sin agregado de Ta como referencia: Zr-1,05Nb, Zr-0,85Nb-0,20Ta y Zr-0,85Nb-0,40Ta (las cantidades de cada aleante están referidas como % en peso). La primera observación de la microestructura fue hecha sobre las muestras llevadas a una situación de equilibrio termodinámico. Para lograrlo, se llevaron a una temperatura elevada a la cual la estructura es de fase β , se templaron hasta temperatura ambiente, y se mantuvieron durante 3840 horas a 570°C. La duración de este tratamiento se decidió de acuerdo a publicaciones de la investigadora francesa [Toffolon-Masclet 2001]. La microestructura que resultó se observó por microscopía óptica, y electrónica de barrido (SEM) y electrónica de transmisión (TEM). Se pudo comprobar la formación de la estructura bifásica estable $\alpha+\beta$ [Ferreirós, 2020]. Este fue un primer buen resultado, obtuvimos la microestructura que buscábamos. En la Figura 6 se pueden ver imágenes obtenidas en microscopio óptico.

Con las mismas herramientas de microscopía electrónica, pudimos avanzar en la caracterización y tener mediciones de contenido de Nb y Ta en ambas fases. El análisis se pudo hacer en el TEM utilizando el recurso de analizador por dispersión en energía (EDS) sobre la matriz α en películas delgadas obtenidas a partir de las muestras y sobre réplicas de extracción de carbono para la medición de composición de los precipitados β . Pudimos verificar el aumento de la solubilidad conjunta de Nb y Ta en la fase de la matriz α -Zr con el agregado de Ta, y al mismo tiempo un aumento de la solubilidad de (Zr + Ta) en la fase β -Nb de los precipitados. Además, el aumento de Ta en la composición nominal de la aleación Zr1%(Nb, Ta) provoca la disminución de la fracción en masa de la fase β-Nb [Ferreirós, 2020]. La conclusión de estos ensayos es que la microestructura que obtuvimos es la que necesitábamos.

Pero, en este momento del relato, debemos recordar que las características que nos aseguran la viabilidad de estas aleaciones son la factibilidad de obtener la estructura en tiempos razonables, la posibilidad de su utilización a temperaturas más elevadas que la comercial M5, y su comportamiento frente a la corrosión. Los tres aspectos fueron ensa-



Figura 7: Aquí puede verse la laminadora, con detalle del rodillo y el dispositivo para impulsar las muestras hacia los rodillos (arriba), y el horno y el aspecto de las muestras luego del proceso termomecánico, en la parte de abajo.

yados y analizados [Ferreirós 2021] y los comentamos a continuación.

Proceso de fabricación. Los tiempos del tratamiento para el equilibrio termodinámico resultan excesivos para un proyecto de producción sostenido en el tiempo, con necesidades de proveer a una central nuclear en forma periódica. Por lo tanto, ensayamos el método alternativo que combina procesamiento mecánico y tratamientos térmicos. El proceso termomecánico consistió en: a) recocido a 570 °C por 3840 h y, b) una combinación de pasos de laminado en frío y recocidos intermedios a 570 °C por 3 h. En la Figura 7 se muestra el equipamiento y las muestras luego del proceso.

Microestructura. Los resultados fueron muy satisfactorios, las muestras tratadas de esta manera presentaron la morfología buscada, que puede verse para las tres composiciones en la Figura 8. La identificación de la fase β -Nb se hizo mediante el análisis de ensayos calorimétricos, basándonos en la medición del calor asociado a la disolución de los precipitados. Partiendo de la muestra con la estructura bifásica α-Zr + β-Nb a temperatura ambiente, al elevar la temperatura en forma controlada puede observarse que el flujo de calor experimenta una variación repentina al disolverse los precipitados, y variaciones suaves cuando no ocurre ninguna transformación. En estas composiciones, esperamos dos transformaciones: la disolución de los precipitados alrededor de 600°C y la transformación de la fase α-Zr en β-Zr a temperaturas más altas. Ambas transformaciones fueron claramente obtenidas. La técnica (cuyos fundamentos fueron presentados en las Referencias [Toffolon-Masclet 2001] [Toffolon-Masclet 2008]) nos permitió además estimar el calor asociado a la transformación y las masas involucradas.

Temperaturas de estabilidad de la microestructura bifásica. Era imprescindible comprobar, en las muestras que experimentaron el método de fabricación alternativo, que la temperatura máxima de es-

tabilidad de la estructura bifásica fuera la misma que en las muestras que experimentaron el tratamiento térmico hasta el equilibrio. Las temperaturas medidas fueron 658 °C para las muestras Zr-1,05Nb (sin Ta) fabricadas por ambos procesos. Para las aleaciones Zr-0,85Nb-0,20Ta las temperaturas fueron 696°C y 690°C por tratamiento de 3840 horas y proceso termomecánico respectivamente. Para las aleaciones con mayor contenido de Ta se obtuvieron las temperaturas de 731°C y 725°C para ambos procesos referidos en el mismo orden. Se comprobó entonces que la estabilidad de la zona bifásica se obtiene hasta temperaturas más altas a medida que se agrega Ta a la aleación.

Respuesta a la degradación. Los ensayos de corrosión se hicieron en las muestras resultantes de ambos procesos y para las tres composiciones de acuerdo a la norma ASTM G2/ G2M-06 [ASTM 2011]. Para ambos conjuntos de muestras los valores de ganancia en peso, que es el indicador de la formación de óxido, se



Figura 8: Micrografías ópticas de las muestras que experimentaron el proceso de fabricación por tratamientos termomecánicos: a) Zr-1,05Nb, b) Zr-0,85Nb-0,20Ta, c) Zr-0,85Nb-0,40Ta. A la derecha se ubican las imágenes tomadas con campo oscuro en las que se visualizan mejor los precipitados como puntos brillantes.

encontraron dentro del rango de los valores requeridos para las aleaciones Zircaloy-4.

Por otro lado, siendo la penetración de hidrógeno a través de la superficie de las muestras el gran riesgo que puede llevar a la rotura del material, consideramos que el estudio no estaba completo sin una medición de su solubilidad. Para este análisis utilizamos un conjunto de muestras con tratamiento térmico hasta el equilibrio (recocido a 570 °C por 3840 h). Se desbastó la superficie de las muestras con papel esmeril de carburo de silicio y se sometieron a un tratamiento a 550°C en atmósfera de hidrógeno a baja presión. La temperatura fue elegida para mantener la microestructura intacta y optimizar la penetración de hidrógeno a través de la superficie de las muestras. El resultado buscado fue la estimación de la solubilidad de hidrógeno en los precipitados de segunda fase, asumiendo que la matriz mantiene la solubilidad del Zr sin alear. Nuestros resultados indican que la aleación ternaria de Ta tiene escasa influencia en la solubilidad de hidrógeno. Se observa, de todos modos, que para pequeñas cantidades agregadas de Ta decrece la solubilidad de hidrógeno en los precipitados β -Nb, pero este efecto se revierte con agregados mayores.

■ 4. CONCLUSIONES Y ESTADO ACTUAL DEL DESARROLLO.

La etapa actual es la de fabricación a escala intermedia con un proceso escalable a volúmenes mayores. El método aceptado es el de fundición en horno de arco con electrodo consumible [Greenfield 1972]. El electrodo se fabrica por prensado y soldadura de los materiales puros (Zr, Nb, Ta) o aleaciones de ellos, se funde dentro de un crisol refrigerado, y se repite el proceso fabricando el nuevo electrodo a partir del fundido. La refundición asegura la homogeneidad composicional del producto final. Estamos trabajando actualmente en la adaptación del horno.

Los resultados son sumamente alentadores: la perspectiva de reemplazo de aleaciones comerciales extranjeras con una aleación de desarrollo nacional nos impulsa a continuar con el desarrollo. Paralelamente a la etapa de escala del producto continuamos con la necesaria investigación de otras composiciones de la aleación ternaria y otras rutas de procesamiento termomecánico.

En las circunstancias actuales en las que es internacionalmente reconocida la necesidad de reemplazo de recursos energéticos con miras al objetivo de emisión cero de carbono para el año 2050 [Fernández 2020] [Antúnez 2022], es fundamental ocuparse del fortalecimiento de la diversificación de la matriz energética. La energía nuclear, con su enraizamiento en el desarrollo científico y tecnológico argentino desde hace 72 años, y su prominencia como energía limpia, es el área clave para el desarrollo de las capacidades nacionales y para garantizar nuestra autonomía. Así lo expresó el Director General de la OIEA, Rafael Mariano Grossi, y fue tomado por las autoridades de CNEA: "La energía nuclear no es parte del problema, es parte de la solución" [OIEA 2021] [Programa anual de Conferencias 2022].

■ REFERENCIAS.

[Antúnez 2022] https://www.lapoliticaonline.com/energia/laenergia-nuclear-tiene-un-rol-clave-en-la-transicion-energetica/ (página visitada el 7 de junio de 2022).

- [Arias JNM 1996] D. Arias y coautores, Journal of Nuclear Materials, Section 1 Zirconium Alloys, 229 (1996) páginas 1 – 92.
- [Arias AQA 1996] D.Arias y J. Abriata, Resumen de las actividades de la Comisión Nacional de Energía Atómica en el área de diagramas de fases de aleaciones basadas en circonio, Anales AQA 1996 v84 n4 p317-322
- [ASM 1992] ASM Metals Handbook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams 1992
- [ASTM 2011] ASTM G2/G2M-06Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in Water at 680 °F or in Steam at 750 °F, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
- [Azevedo 2011] C.R.F. Azevedo, Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors, Engineering Failure Analysis 18 (2011) 1943–1962
- [Beje 1993] H. Beie, A. Mitwalski, F. Garzarolli, H. Ruhmann, ASTM STP 1245 (1993) 615-643
- [CNEA 2015] Plan estratégico CNEA 2015-2025 (2015), Capítulo "Futuro", páginas 28 y 29.
- [DOE 1993] DOE-HDBK-1019/1-93, JANUARY 1993, DOE FUNDA-MENTALS HANDBOOK. NU-CLEAR PHYSICS AND REACTOR THEORY. (pg. 7 y subsiguientes)
- [Fernández 2020] https://www. argentina.gob.ar/noticias/ argentina-anuncio-su-nuevocompromiso-en-la-lucha-contrael-cambio-climatico (visitada el 6 de junio de 2022)

- [Ferreirós 2013] P. Ferreirós, P. Alonso, G. Rubiolo, Work Plan to Achieve the Technology for the Introduction of Oxygen Micro-Addition and Beta-Niobium Second Phase Particles With Optimum Size and Distribution in the Zirconium Matrix of Zr-1%Nb Alloy, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Technical Meeting on High Burnup Economics and Operational Experience, 26 - 29 November 2013, Buenos Aires, Argentina
- [Ferreirós 2020] P.A. Ferreirós, P.R. Alonso, D.P. Quirós, E. Zelaya, G.H. Rubiolo. Accurate quantitative EDS-TEM analysis of precipitates and matrix in equilibrium $(\alpha+\beta)$ Zr-1Nb alloys with Ta addition. Journal of Alloys and Compounds, Volume 847, 20 julio 2020, 156372
- [Ferreirós 2021] Pedro Antonio Ferreirós, Estefanía Celeste Savoy Polack, Liliana Alicia Lanzani, Paula Regina Alonso, Patricio Dante Quirós, Juan Ignacio Mieza, Gerardo Héctor Rubiolo, Effects of thermo-mechanical process on phase transitions, hydrogen solubility and corrosion of Ta-modified Zr-1Nb alloys, Journal of Nuclear Materials, 553 (2021) 153039
- [Garner 2011] G.L. Garner, J.P. Mardon, Alloy M5 cladding performance update, Nuclear Engineering International, 2011
- [Greenfield 1972] Greenfield, P. Zirconium in Nuclear Technology IN M&B Monograph ME/12 Mills & Boon Limited. London, England (1972).
- [Higa 2011] Higa M., Villar J., Perez R., Piñeyro J., Serra O., Blanco A., "Power transients simulations in Atucha 1 nuclear power plant

for mixed natural and slightly enriched uranium core", IAEA-TECDOC-1418 (2004) pp 19-25

- [Impacto local 2021] https://impactolocal.com.ar/2021/12/02/ jose-luis-antunez-el-plan-es-reactivar-los-proyectos-nuclearesque-se-paralizaron-en-la-gestion-anterior/ página visitada en junio de 2022.
- [Isobe 1996] T. Isobe, T. Murai, Y. Mae, ASTM STP 1295 (1996) 203-217
- [Jeong 2003] Y.H. Jeong, H.G. Kim, T.H. Kim, Effect of b phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr–xNb alloys, J. Nucl. Mater. 317 (2003) 1–12
- [Kim 2008] H.G. Kim, S.Y. Park, M.H. Lee, Y.H. Jeong, S.D. Kim, Corrosion and microstructural characteristics of Zr–Nb alloys with different Nb contents, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 429-432.
- [Kim 2004] H.G. Kim, Y.H. Jeong, T.H. Kim, Effect of isothermal annealing on the corrosion behavior of Zr–xNb alloys, Journal of Nuclear Materials 326 (2004) 125–131.
- [Lee 2011] Lee J.M., Hong S.I., "Design and mechanical characterization of a Zr–Nb–O–P alloy", Materials and design 32 (2011) 4270-4277
- [Liu 2008] W. Liu, X. Geng, Q. Liu, Q. LI, B. Zhou, M. Yao, Effect of heat treatment on the Nb distribution and corrosion resistance of Zr-Sn-Nb-Fe zirconium alloy, Rare Metals, 27 (2008) 192-196
- [Mardon 2010] Mardon J.P., Garner G.L., Hoffmann P.B., "M5®, a

Breakthrough in Zr Alloy", Proc. LWR Fuel Performance Meeting / Top Fuel (2010) pp 577-586

- [NIST 1992] https://www.ncnr.nist. gov/resources/n-lengths/ accedido en 2021 (los datos de sección eficaz son tomados de Neutron News, Vol. 3, No. 3, 1992, pp. 29-37)
- [OIEA 2021] https://www.iaea. org/es/newscenter/news/ el-director-general-del-oieasr-grossi-apuesta-por-laenergia-nucleoelectrica-para-alcanzar-unas-emisiones-netas-cero-porque-el-reloj-del-cambioclimatico-no-se-detiene (página visitada el 7 de junio de 2022).
- [Programa anual de Conferencias 2022] https://www.argentina. gob.ar/noticias/desafios-para-latransicion-energetica-en-argentina (visitada el 6 de junio de 2022)
- [Proof 2013] C. Proff, S. Abolhassani, C. Lemaignan, Oxidation behaviour of zirconium alloys and their precipitates – A mechanistic study, J. Nucl. Mater 432 (2013) 222-238
- [Robertson 1981] J.A.L.Robertson, Journal of Nuclear Materials 100 (1981) 108-118
- [Robson 2008] Robson J.D., "Modelling precipitation in zirconium niobium alloys", J. Nucl. Mat. 377 (2008) 415–422
- [Toffolon-Masclet 2008] Toffolon-Masclet C., Guilbert T., Brachet J.C. "Study of secondary intermetallic phase precipitation/ dissolution in Zr alloys by high temperature-high sensitivity calorimetry", J. Nucl. Mat. 372 (2008) 367–378

- [Toffolon-Masclet 2001] C. Toffolon, J.C. Brachet, T. Guilbert, D. Hamon, S. Urvoy, C. Servant, D. Charquet, L. Legras, J.P. Mardon, Vieillissement thermique des alliages de zirconium-niobium en phase $\alpha(570 \ ^{\circ}c)$, J. De Physique. IV : JP. (2001), doi: 10. 1051/jp4:2001110
- [Williams 1962] D.E.Williams, R.J.Jackson y W.L.Larsen, "The Tantalum-Zirconium alloy system", Transactions of the Metallurgical Society of AIME, vol. 224, 751-756 (1962).
- [Yegorova 2003] L. Yegorova, K. Lioutov, V. Smirnov, A. Goryachev, V. Chesanov, LOCA behaviour of E110 alloy, Nuclear Safety research Conference, Washington, USA (2003)

NOTAS

¹ se denomina grano a las zonas que crecieron a partir de un único núcleo y en las que se encuentra por lo tanto una única fase, la microestructura queda formada por granos y sus bordes constituyen los límites en los que se encuentran con granos vecinos. ² Buscando una nueva aleación para el elemento combustible CAREM-25. ANPCyT (PICT-2267/2015). Titular: Gerardo H. Rubiolo.

³ Simulación y ensayo de una aleación propuesta para reactores nucleares de alto quemado. ANPCyT (PICT-01671/2018). Titular: Paula Alonso.