

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sábato”

**Determinación de la temperatura de solubilidad terminal del
hidrógeno y la entalpía de disolución de la fase hidruro en
Zircaloy-4 irradiado con neutrones (*)**

Por Mag. Pablo Vizcaíno

Directores

Dr. Abraham David Banchik
Dr. José Pablo Abriata

(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología,
Mención Materiales

República Argentina

2003

AGRADECIMIENTOS

A Mónica

a mis Padres

a mis directores

a mis compañeros de trabajo

*Gracias por el afecto,
el apoyo
y sobre todo,*

gracias por el aguante

A Mónica

RESUMEN

Un tema de gran actualidad para la industria nuclear es la extensión de vida de las centrales nucleares de potencia que se hallan en operación. En este marco, uno de los temas en que se concentran mayores esfuerzos es el estudio de las causas del envejecimiento de los componentes que operan dentro de un reactor nuclear de potencia. Gran parte de estos componentes se fabrican en base a aleaciones de circonio, siendo el Zircaloy-4 una de las de mayor aplicación.

Una de las causas del envejecimiento de estos componentes es la incorporación de hidrógeno que ocurre durante la operación del reactor. La solubilidad del hidrógeno en circonio es baja y cuando se supera el límite de solubilidad comienza la precipitación de hidruros de circonio. Esta fase es muy frágil y su presencia resta ductilidad al metal. La presencia y acumulación de hidruros puede llevar a la falla mecánica del componente, hecho que puede ocurrir cuando el reactor se encuentra en operación.

Las fases del sistema Zr-H y sus propiedades han sido estudiadas profusamente en los últimos 50 años. Sin embargo, la abundante información acumulada proviene de aleaciones de circonio que no soportaron las severas condiciones de un reactor, es decir, son datos obtenidos de materiales no irradiados. Es evidente que si la irradiación neutrónica tuviera efectos significativos sobre la solubilidad del hidrógeno en el metal, los criterios de vida útil de los componentes de base circonio podrían ser revisados e incluso modificados. *De manera que el conocimiento de la solubilidad del hidrógeno en aleaciones de circonio irradiadas es un tema que reviste gran importancia.*

Existen muy pocos datos publicados en este tema. La escasa información accesible se restringe al rango de bajas concentraciones de hidrógeno (<75 ppm) y bajas fluencias neutrónicas ($\leq 10^{20}$ n/cm²). Se desconocen por completo los efectos de las altas fluencias neutrónicas sobre la solubilidad del hidrógeno. *El aporte de datos en el rango de concentraciones intermedias y especialmente si provienen de un material sometido a altas fluencias sería original y de segura aplicación tecnológica.* En este marco, con la intención de realizar un aporte al conocimiento de este tema se fijó como **objetivo de la presente tesis la Determinación de la temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno y la entalpía de disolución de la fase hidruro en Zircaloy-4 irradiado con neutrones en un reactor nuclear de potencia.**

Para estas determinaciones se utilizó la técnica calorimétrica conocida como calorimetría diferencial de barrido.

Como paso previo a esta tarea, se midieron la temperatura de solubilidad terminal en disolución, TSSd, y la entalpía de disolución, $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$, en Zircaloy-4 no irradiado. Estos datos fueron utilizados como referencia para las mediciones en material irradiado. Las determinaciones se realizaron en el rango de composiciones de 80 a 640 ppm, que cubre gran parte del intervalo de solubilidad del hidrógeno en fase α Zr.

El material irradiado estudiado es Zircaloy-4 proveniente de canales de enfriamiento retirados de la Central Nuclear de Atucha 1 luego de 10.3 años de operación a plena potencia. Las muestras irradiadas se tomaron a lo largo de dos canales de enfriamiento. Sus flujos neutrónicos acumulados varían entre 0.4 y 1.0×10^{22} n/cm², este rango es considerado de altas fluencias neutrónicas. Su rango de composiciones se encuentra entre 150 y 380 ppm.

Los resultados obtenidos en material irradiado en muestras de alta fluencia se sintetizan en los siguientes párrafos:

Los valores de temperatura de solubilidad terminal determinados en la primera corrida en el calorímetro *son de 50 a 150°C inferiores a los correspondientes a material no irradiado con iguales concentraciones de hidrógeno*. Este resultado es completamente original.

Casi todos los valores de temperatura de solubilidad terminal medidos a las muestras irradiadas se encuentran dentro del rango de temperaturas de operación del reactor (260–300°C). Este resultado es novedoso e inesperado, ya que estas muestras difieren en sus concentraciones de hidrógeno.

Después de varias corridas *la temperatura de solubilidad alcanza un valor estable y luego de tratamientos térmicos prolongados a altas temperaturas (600°C) tiende asintóticamente al valor no irradiado*. Este comportamiento tampoco se ha observado en muestras de baja fluencia.

En las determinaciones de la entalpía de disolución en material irradiado se ha observado un comportamiento idéntico al anteriormente descrito para la temperatura de solubilidad. Este constituye en si mismo otro aporte original, ya que no existen determinaciones de entalpía en materiales irradiados en la literatura.

Los resultados obtenidos pueden explicarse en términos de una hipótesis de *trampas para el hidrógeno*. En esta hipótesis se asume que a la temperatura de operación del reactor, la fracción del total de átomos de hidrógeno que supere el límite de solubilidad del material no irradiado, es atrapada en defectos generados

por la irradiación en lugar de precipitar como hidruros. Los tratamientos térmicos recuperan lentamente el daño por radiación eliminando gradualmente las trampas para el hidrógeno. De este modo cada recocido libera átomos de hidrógeno que al enfriarse el material precipitan como hidruros. Luego de cada recocido la masa de hidruros en la muestra aumenta y consecuentemente el valor de TSSd medido en una corrida posterior será mayor.

Debido a la mayor estabilidad de los loops de dislocaciones de tipo <c> a las altas temperaturas, reportada en años recientes, es muy probable que este tipo de defectos se transformen en sitios estables para el hidrógeno. Esto explicaría la lenta cinética de recuperación de la solubilidad observada en el material no irradiado.

ABSTRACT

A great deal of attention is currently, being paid in the nuclear industry to the useful working life of the nuclear power plants. One of the issues, in which more effort is being concentrated, is the study of the aging process of Zirconium alloy structural components. This is because a large fraction of the components for nuclear reactors are fabricated with zirconium based alloys, mainly Zircaloy-4.

One of the causes for the aging of these materials is the hydrogen *pick up* during the reactor operation. Hydrogen solubility in zirconium is low and when the hydrogen concentration is higher than the solubility limit, Zr-hydrides precipitate. These hydrides are fragile and eventually could lead to the mechanical failure of the components as hydride accumulation progresses.

In the past five decades the Zr-H system has been extensively studied mostly in unirradiated materials. Any difference between irradiated and unirradiated behavior would probably imply a design revision, including the solvus line that controls the hydride precipitation.

Few data are published on the effect of neutron irradiation on the solubility limit. This limited information is restricted to the low concentration (<75 ppm) and low neutron fluency (10^{20} n/cm²) ranges. *The effect of high neutron fluency on the solubility is completely unknown. Any contribution made in the middle range of compositions and in the high neutron fluence region will be original and technologically relevant.*

To contribute to the knowledge in these areas, the **determination of the temperature of terminal solid solubility of hydrogen and the hydride dissolution enthalpy in neutron irradiated Zircaloy-4** was chosen as the subject of study for the present thesis.

The solubility limit was studied by a calorimetric technique based on a Differential Scanning Calorimeter (DSC).

For reference purposes, the temperature of terminal solid solubility on dissolution (TSSd) and the dissolution enthalpy were measured, first in unirradiated Zircaloy-4 from a range of 80 to 640 ppm. This range covers a large portion of the hydrogen solubility.

The irradiated Zircaloy-4 samples were taken from two cooling channels that were removed from the Atucha 1 Nuclear Power Plant after completing 10.3 years of full time operation specimen samples taken along the length of the cooling channels, with

neutron fluencies ranging from 0.4 to 1.0×10^{22} n/cm² and hydrogen isotope concentrations between 150 and 380 ppm were prepared and analyzed by DSC after different post irradiation thermal cycles.

The results for the irradiated material are summarized in the following paragraphs:

The temperature of terminal solid solubility on dissolution determined from the first thermal cycle at the calorimeter *is 50 to 150°C lower than the unirradiated expected values for these hydrogen concentrations*. This result is absolutely original and was only observed in the samples with high neutron fluencies.

Also, after the first cycle all tested samples had a TSSd value that is within the reactor operating temperature range (260–300°C). This result was unexpected since the hydrogen content of the tested samples differed widely.

After a few thermal cycles, *the TSSd values increase and reach stable values. However only after long thermal treatment at higher temperatures (600°C) and periods of time, the TSSd values tend to the unirradiated values.* This behavior has not been observed in the low fluence samples.

The enthalpy of the hydride dissolution was also measured with the same calorimetric procedure. It followed the same tendency with the thermal cycles following the TSS values for irradiated material. This being another original result, since determinations for the dissolution enthalpy of Zr-hydrides in irradiated material do not exist in the literature.

The obtained results can be explained in terms of a hydrogen trapping hypothesis:

The hypothesis assumes that at the reactor operating temperature, the fraction of the total hydrogen atoms which exceed the solubility limit in unirradiated material are trapped by the neutron irradiation defects instead of precipitating. The successive thermal cycles and long thermal annealings at higher temperatures recover the radiation damage, releasing the hydrogen atoms from the traps. These atoms will precipitate when the sample is cooled. In this way, the hydride mass increases after each cooling stage and the temperature of terminal solubility in the next thermal cycle will be higher.

Owing to the fact that the $\langle c \rangle$ dislocations loops are stable at high temperatures, as has been reported in recent years, it is possible that the hydrogen atoms find stable sites in these defects.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	4
CAPÍTULO 1	8
Envejecimiento de los componentes de aleaciones base Zr en un reactor	
1.1 Mecanismos de degradación y envejecimiento de las aleaciones de Zr	8
1.1.1 Incorporación de deuterio	8
1.1.2 Contenido de hidrógeno de fabricación	9
1.1.3 Fisuración retardada por hidrógeno	10
1.2 Crecimiento y deformación por irradiación	10
1.3 Cambios en las propiedades mecánicas y la microestructura	13
1.3.1 Efectos del tamaño de grano	13
1.3.2 Influencia de los aleantes	14
1.4 Interacción entre los defectos generados por irradiación y los isótopos del hidrógeno	14
CAPÍTULO 2	18
Sistema Zr-H	
2.1 Diagrama de equilibrio del sistema Zr-H	18
2.2 Fases metaestables	22
2.3 Hidruros	26
2.3.1 Hidruros en el sistema Zr-H: estructura cristalina y parámetros de red	27
2.3.2 Fase α Zr	28
2.3.3 Fase β Zr	29
2.3.4 Fase δ	30
2.3.5 Fase ϵ	31
2.3.6 Fase γ	31
2.4 Propiedades termodinámicas de las fases del sistema Zr-H	31
CAPÍTULO 3	39
Técnicas de análisis térmico	
3.1 Análisis térmico diferencial	39
3.2 Aspectos teóricos	42
3.3 Factores que afectan a la curva diferencial	46
3.3.1 Factores instrumentales	48

3.3.2 Características de la muestra	51
3.4 Diferencias entre análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial	51
3.5 Aspectos Cuantitativos	52
3.5.1 Ventajas y desventajas de la calorimetría diferencial	52
3.5.2 El calorímetro diferencial DSC-60	53
CAPÍTULO 4	56
Aplicaciones de la calorimetría diferencial al estudio del sistema Zr-H	
4.1 Estudio de la línea de base	57
4.2 Corrección de la línea de base	61
4.3 Determinación de la temperatura de solubilidad terminal en disolución	62
4.4. Corridas usando referencias de Zircaloy-4	64
4.5 Medición del calor de la transformación $\delta + \alpha\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr}$	67
4.5.1 Condiciones experimentales	67
4.5.2 El calor y la entalpía de la transformación $\delta + \alpha\text{Zr} \rightarrow \text{Zr}\alpha$	69
CAPÍTULO 5	72
Caracterización de los materiales	
5.1 Material no irradiado	72
5.1.1 Microestructura y composición química	72
5.1.2 Hidruración	72
5.1.3 Programación de las experiencias calorimétricas	74
5.2 Material irradiado	75
5.2.1 Origen y características del material	75
5.2.2 Preparación de las muestras para las experiencias calorimétricas	76
5.2.3 Programación de las experiencias calorimétricas	78
CAPÍTULO 6	81
Resultados	
6.1 Material no irradiado	81
6.1.1 Determinación de la temperatura de solubilidad terminal en disolución	81
6.1.2 Determinación indirecta de la entalpía de la transformación $\alpha\text{Zr} + \delta \rightarrow \alpha\text{Zr}$	84
6.1.3 Mediciones del calor de la transformación $\alpha\text{Zr} + \delta \rightarrow \alpha\text{Zr}$ y cálculo de la entalpía	87
6.1.4 Estimación del error del calor y la entalpía de la transformación $\alpha\text{Zr} + \delta \rightarrow \alpha\text{Zr}$	89
6.2 Material irradiado	95

6.2.1 Determinación de la temperatura de solubilidad terminal en disolución	95
6.2.2 Determinación del calor y cálculo de la entalpía de la transformación $\alpha\text{Zr}+\delta\rightarrow\alpha\text{Zr}$	103
CAPÍTULO 7	113
Discusión	
7.1 Material no irradiado	113
7.1.1 Línea de solvus $\alpha\text{Zr}/[\alpha\text{Zr}+\delta]$	113
7.1.2. Entalpía de la transformación $\alpha\text{Zr}+\delta\rightarrow\alpha\text{Zr}$ en material no irradiado	118
7.1.3 Presencia de fase γ	121
7.1.4 Métodos combinados	122
7.2 Material irradiado	124
7.2.1 Temperatura de solubilidad terminal en material irradiado	124
7.2.2 Entalpía de disolución en material irradiado	135
CONCLUSIONES	142
PRESENTACIONES Y PUBLICACIONES	144
APÉNDICE 1	146
APÉNDICE 2	153
APÉNDICE 3	156
APÉNDICE 4	160
APÉNDICE 5	167
REFERENCIAS	177

INTRODUCCIÓN

Uno de los temas de mayor actualidad para la industria nuclear es la extensión de vida de las centrales nucleares de potencia que se hallan en operación. Con este objetivo se han realizado y se realizan estudios post-irradiación sobre los componentes metálicos más críticos de un reactor para conocer el grado de envejecimiento de los materiales que los componen. Un reactor de potencia es esencialmente un gran recipiente de presión. Un reactor como el de la Central Nuclear de Atucha I consta de 276 canales de enfriamiento. Estos tubos de seis metros de longitud se ubican verticalmente dentro del reactor. Dentro de los mismos se colocan los elementos combustibles, componentes metálicos que contienen el combustible nuclear. Todos estos componentes están contruidos con Zircaloy-4, sin duda la aleación de base circonio más utilizada en la industria nuclear. En el marco de un programa de extensión de vida, cualquier posibilidad de extender el tiempo de vida útil de estos componentes es visto con gran interés.

Uno de los límites al tiempo que una aleación base circonio puede permanecer en un reactor está dado por la velocidad de absorción de isótopos de hidrógeno (deuterio) producidos durante la reacción de corrosión entre el metal y el agua refrigerante. La absorción continua de hidrógeno lleva a la precipitación de hidruros de circonio y a la posibilidad de la falla mecánica del material. La falla de estos componentes se puede producir durante la operación del reactor mediante la acción conjunta de varios mecanismos.

De manera que, en el marco de un programa de extensión de vida, es de gran importancia conocer el *efecto de la irradiación neutrónica sobre la solubilidad del hidrógeno en las aleaciones de circonio*. La temperatura de solubilidad terminal determina en definitiva el inicio de la precipitación de hidruros en el material. La determinación de esta temperatura en aleaciones de circonio irradiadas permitiría conocer la solubilidad del hidrógeno del material 'real', es decir, en el material en las condiciones en que se encuentra en el reactor. Por estos motivos, el objetivo planteado, la **determinación de la temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno y la entalpía de disolución de la fase hidruro en Zircaloy-4 irradiado con neutrones**, es un tema de importancia por su originalidad y aplicación tecnológica.

La información que existe en la literatura sobre este tema es escasa. La única determinación experimental de la temperatura de solubilidad terminal en material

irradiado corresponde a los rangos de bajas concentraciones de hidrógeno (<75 ppm) y de bajas fluencias neutrónicas ($<10^{20}$ n/cm²), [98Mcm]. Las mediciones de [98Mcm] demuestran que esta temperatura es inferior que para material no irradiado para la misma concentración de hidrógeno. *En el rango de concentraciones intermedias y en muestras sometidas a altas fluencias neutrónicas, los únicos datos publicados fueron obtenidos durante el desarrollo de la presente tesis.*

El notable incremento en la solubilidad observado en el presente trabajo en las muestras de alta fluencia tiene una consecuencia directa: *las aleaciones de circonio irradiadas podrían absorber una mayor cantidad de hidrógeno de lo que se presume extrapolando los resultados correspondientes a material no irradiado antes de que comience la precipitación de hidruros.* Este fenómeno puede tener importantes consecuencias tecnológicas ya que una solubilidad efectiva mayor permitiría la acumulación de una mayor cantidad de hidrógeno en el componente antes que se inicie la precipitación. Esto podría llevar a reconsiderar su tiempo de vida útil.

La determinación de la temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno en Zircaloy-4 irradiado, tema de la presente tesis, se enmarca entonces dentro de lo que se denomina en la actualidad programas de extensión de vida de las centrales nucleares de potencia.

El programa experimental implementado en nuestro laboratorio contempló el estudio de material irradiado obtenido de canales de enfriamiento de Zircaloy-4 provenientes de la central nuclear de Atucha I HPWR (CNA1) instalada en nuestro país. Estos tubos estuvieron en servicio por 10.3 años a plena potencia, acumulando un flujo neutrónico de hasta 1.0×10^{22} n/cm². El material irradiado fue estudiado a través de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Usando esta técnica, la temperatura de solubilidad terminal en disolución, TSSd, puede determinarse a partir del cambio de pendiente (mínimo) que se produce en la curva calorimétrica cuanto termina de disolverse la masa de hidruros presente en la muestra. De un modo similar, el pico agudo (máximo) que se produce en la curva en un proceso de enfriamiento define la temperatura de solubilidad terminal en precipitación, TSSp.

Estas temperaturas difieren entre si debido a un fenómeno de histéresis, pero es bien sabido que TSSd es la temperatura más cercana a la verdadera temperatura de equilibrio.

De acuerdo a lo señalado en los párrafos precedentes, desde un punto de vista tecnológico la temperatura de precipitación reviste mayor importancia que la de

disolución, de manera que la temperatura a determinar sería TSSp. Sin embargo, siendo este el primer trabajo que se realiza sobre material irradiado, el estudio de la precipitación se presentaba como un tema realmente difícil de manejar. La precipitación es un fenómeno apartado del equilibrio termodinámico aun en material no irradiado. TSSp es muy dependiente de las condiciones de enfriamiento, lo que la hace poco predecible en su comportamiento. En otras palabras, la precipitación es un fenómeno complejo aun en materiales que se encuentran en condiciones cercanas al equilibrio. Dada la situación así planteada y al comportamiento irregular de las muestras durante el enfriamiento en la primera corrida, optamos finalmente por centrar nuestra atención en la temperatura más cercana al equilibrio, esto es, TSSd.

Utilizando la misma técnica se determinó además la entalpía de disolución de la fase hidruro en material irradiado a través de la medición del calor de disolución sobre la curva calorimétrica.

Como etapa inicial del trabajo y con el propósito de realizar comparaciones se realizaron determinaciones de TSSd y la entalpía de disolución del hidruro δ en Zircaloy-4 no irradiado. Este trabajo cubre gran parte del rango de composiciones del hidrógeno en fase αZr (80–640 ppm).

El rango de concentraciones de hidrógeno más deuterio de las muestras irradiadas analizadas va de 150 a 380 ppm y su flujo neutrónico acumulado se encuentra entre 0.4 y 1×10^{22} n/cm². Se trata de un material sometido a altas fluencias neutrónicas.

Los resultados obtenidos en material irradiado confirman que la irradiación aumenta la solubilidad del hidrógeno en las aleaciones de circonio. Pero además, este incremento observado en la solubilidad es mucho mayor al reportado por [98Mcm] para muestras de baja fluencia. *Los valores de TSSd obtenidos en la primera corrida calorimétrica son de 50 a 150°C inferiores a los correspondientes a material no irradiado de las mismas concentraciones de hidrógeno.* Estos valores de temperatura obtenidos en la primera corrida calorimétrica son los más representativos del estado del material en el reactor.

Un resultado que se puede calificar de inesperado es la observación de una importante independencia entre el valor de TSSd obtenido en la primera corrida con la concentración de hidrógeno de la muestra. Se ha observado que casi todos los valores de TSSd medidos en la primera corrida se encuentran en el rango de temperaturas de 260 a 300°C, es decir, el rango de temperaturas de operación del

reactor. Estos valores son además muy inferiores a los esperados para material no irradiado en el rango de concentraciones de trabajo. Esta observación permite suponer que la fracción de hidrógeno que supere el límite de solubilidad a la temperatura de operación del reactor (40 a 70 ppm en material no irradiado) no precipitaría como hidruros. Se ha demostrado aquí que este comportamiento es compatible con una hipótesis de *trampas para el hidrógeno* en defectos creados por la irradiación.

Se ha observado además que la cinética de recuperación de TSSd del material no irradiado, luego de un incremento rápido con las primeras corridas en el calorímetro, se vuelve muy lenta. Se han requerido largos recocidos a 600°C para recuperar la solubilidad del material no irradiado. Esta observación hace suponer de la existencia de sitios muy estables para el hidrógeno que desaparecen gradualmente con estos recocidos.

Los valores de la entalpía de disolución de hidruros obtenidos en la primera corrida también son muy bajos, de 3 a 4 veces inferiores a los de material no irradiado. Los valores de entalpía muestran además una evolución hacia el valor de material no irradiado con las sucesivas corridas y los recocidos a 600°C. Esta evolución resulta ser idéntica a la observada en TSSd.

Finalmente la combinación de los resultados de las determinaciones de TSSd y entalpía de disolución proporcionaron información que permitió especular con certeza acerca de la condición en la que se encuentra una fracción significativa de los isótopos de hidrógeno que se van incorporando al material durante la operación del reactor. *La hipótesis de trampas de hidrógeno ha mostrado ser la explicación más plausible para el conjunto de resultados obtenidos.*

CAPÍTULO 1

Envejecimiento de los componentes de aleaciones base Zr en un reactor

En el presente capítulo se describirán en forma muy general los mecanismos que causan el envejecimiento de las aleaciones base circonio bajo las severas condiciones de operación en un reactor nuclear de potencia. Se desarrollará en particular cierta información de la literatura, específica en relación a nuestro tema de trabajo, según la cual la interacción de varios de estos mecanismos generan efectos nuevos, no reproducibles con material no irradiado. Esta información resultará de gran interés en el desarrollo de la presente tesis.

1.1 Mecanismos de degradación y envejecimiento de las aleaciones de Zr

Tanto los canales de enfriamiento (CNA1) como los tubos de presión de los reactores CANDU (CNE) están expuestos a temperaturas de alrededor de 300°C, presiones internas (en el caso de los tubos de presión) de 110 atmósferas, flujos neutrónicos de hasta 3.7×10^{13} n/cm²seg ($E > 1$ Mev) y fluencias de hasta 3×10^{22} n/cm² (en 30 años de operación al 80% de capacidad). Estas condiciones provocan cambios en las dimensiones y propiedades a través del daño por radiación y de la evolución microestructural. Además, los tubos están expuestos a la corrosión acuosa a través del agua refrigerante que circula en su interior. Como resultado de la reacción de oxidación entre el agua y el metal se libera deuterio. Una parte del deuterio resultante de ese proceso de corrosión es absorbido por la aleación de circonio.

Los mecanismos de degradación de estos componentes se pueden agrupar en:

1. Incorporación de deuterio
2. Fisuración retardada por hidrógeno (en inglés, *delay hydrogen cracking*, DHC)
3. Crecimiento y deformación por irradiación
4. Cambios en las propiedades mecánicas y en la microestructura

1.1.1 Incorporación de deuterio

Durante la operación del reactor, el agua pesada que fluye a través de los tubos reacciona lentamente con su superficie metálica formando una capa de óxido de varios micrones de espesor. Los productos de esta reacción química son ZrO₂ y deuterio. La pérdida de espesor del tubo en esta reacción es muy pequeña y no supone ningún límite para su vida útil. Sin embargo, una cierta fracción del deuterio producido es absorbido

por el metal. En el caso del Zircaloy-2 esa fracción es importante y la velocidad de absorción aumenta con el crecimiento de la capa de óxido. Esto limitó la vida útil de los tubos de presión fabricados con esta aleación. [89Che]. El Zircaloy-4, material con el que se fabrican vainas y canales de enfriamiento, tiene una performance mucho mejor frente a la absorción de los isótopos de hidrógeno y el $Zr_{2.5\%Nb}$ absorbe en promedio solo el 5 % del deuterio producido en la reacción de oxidación. El incremento de la concentración de deuterio se torna crítica cuando se supera el límite de concentraciones en solución sólida a la temperatura de operación ya que cuando esto ocurre tendremos hidruros durante la operación. Por esta razón se han desarrollado y se siguen desarrollando nuevas aleaciones resistentes a corrosión [92Gad, 94Gar].

1.1.2 Contenido de hidrógeno de fabricación

En el caso de los componentes de Zircaloy-4, canales de enfriamiento y vainas de elementos combustibles, el contenido de hidrógeno de fabricación es de 20 ± 5 ppm. Se estima que los canales de enfriamiento de Zircaloy-4 de la CNA 1 incorporan alrededor de 10 ppm-Heq por año, lo que implica que la concentración de hidrógeno equivalente, $[H+D]$, (ppm-Heq, suma de las ppm de hidrógeno y $\frac{1}{2}$ de las del deuterio absorbido durante operación) superaría los 100 ppm-Heq en menos de 10 años de permanencia en el reactor. Debido a la incertidumbre del efecto real de la distribución volumétrica de los hidruros en los canales se realizó un estudio sobre la pérdida de ductilidad del material a temperatura ambiente (ver Apéndice 4).

En el caso de los tubos de presión CANDU la concentración de fabricación es crítica. Estos componentes tienen una sollicitación mucho mayor a cualquier otro componente estructural base Zr y como consecuencia de ello el máximo contenido de hidrógeno en operación se ha fijado conservativamente en 40 ppm. Los tubos fabricados antes de 1990 contenían típicamente de 5 a 15 ppm (se permitía hasta 25 ppm). En el caso de la CNE se midieron concentraciones de 8 a 12 ppm en *off cuts* de los tubos de presión instalados en el reactor. [92Que]. Mejoras en el proceso de fabricación han reducido la concentración a menos de 5 ppm. Para una absorción de deuterio típica, de 1 ppm-Heq por año, el tiempo necesario para que se formen hidruros en operación es mayor a 20 años.

1.1.3 Fisuración retardada por hidrógeno

La presencia de hidruros siempre ha sido asociada con la propagación de fisuras en tubos de presión de aleaciones base Zr y la mayoría de los procesos de iniciación de fisuras, de manera que el contenido de hidrógeno de fabricación así como la absorción de deuterio en operación deben minimizarse, [85Col, 87Che]. Como la solubilidad del hidrógeno/deuterio en Zr es baja (< 1 ppm), los hidruros están siempre presentes a temperatura ambiente, [67Kea]. En el reactor a la temperatura de operación los hidruros pueden formarse solamente cuando $[H+D]$ es mayor que la que corresponde a la concentración en solución sólida a esa temperatura. Si $[H+D]$ es suficientemente grande como para alcanzar la concentración crítica y si existen tensiones suficientemente grandes, entonces puede ocurrir el fenómeno de fisuración retardada por hidrógeno (DHC, del inglés *delay hydrogen cracking*) durante la operación del reactor.

La consecuencia del DHC en el caso de un tubo de presión es la fisuración con la consecuente pérdida del agua que fluye en su interior. Esto obliga a detener el reactor para recambiar el tubo. Usualmente se espera que ocurra la pérdida antes de la rotura del componente (en inglés, *leak before break*), [88Pri, 90Moa]. Sin embargo, la rotura del tubo puede ocurrir sin que la pérdida se detecte antes de que la fisura alcance la longitud de crecimiento inestable.

De manera que en lo que a los componentes estructurales base Zr se refiere, la determinación de la solubilidad del hidrógeno de estas aleaciones irradiadas, el tema encarado en la presente tesis, constituye unos de los problemas centrales cuya resolución es necesaria como paso previo a encarar un *programa de extensión de vida* de las centrales nucleares.

1.2 Crecimiento y deformación por irradiación

Los procesos de fabricación de los componentes de Zr mantienen la anisotropía característica de este material. En el caso de la irradiación neutrónica en ausencia de fuerzas aplicadas esta anisotropía causa crecimiento por irradiación. Se considera que este mecanismo es el responsable de la deformación macroscópica de los canales de enfriamiento de la CNA1, sobre los que no existen fuerzas aplicadas. Por estar ubicados verticalmente dentro del reactor, el crecimiento axial en estos componentes es crítico. Para los canales que se ubican en el centro del reactor se estimó un crecimiento de 27.6 mm (de 5.3 mts de longitud) luego de 17.2 años a plena potencia, [89Ban].

Los factores que influyen en el crecimiento de una aleación son varios: la temperatura de irradiación, el flujo integrado, la textura cristalina, el estado metalúrgico del material y en particular el grado de recrystalización o en su defecto el valor de la tensión de fluencia además de otros factores como la presencia de tensiones residuales.

El efecto de la fluencia neutrónica (neutrones rápidos, $E > 1 \text{ MeV}$) se representa mediante una curva dividida en cuatro zonas. En la primera la deformación por crecimiento aumenta con la fluencia, en la segunda el crecimiento es prácticamente nulo. La tercera es una zona de transición hacia la cuarta, donde el crecimiento es muy rápido (en inglés, *breakaway*), [84Wil]. Estudios realizados a bajas fluencias (hasta 10^{21} n/cm^2) indican que en la primera zona el crecimiento aumenta con la fluencia según una curva con pendiente positiva pero decreciente, [84Wil]. En el caso de los materiales recrystalizados la extensión de la segunda zona es la máxima observada, [84Wil]. Sin embargo, en un trabajo posterior, [88Gar] observa que en materiales recrystalizados la segunda zona es corta dando paso a la tercera zona para fluencias superiores a 10^{22} n/cm^2 . Según este trabajo, para fluencias mayores a $2 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ y temperaturas de 400°C la velocidad de crecimiento se multiplica por tres con respecto al mismo material irradiado a 280°C . A esta última temperatura comienza a observarse una aceleración del crecimiento a fluencias mayores que $4 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$. La Figura 1.1 muestra los resultados obtenidos por [88Gar].

La aceleración del crecimiento a altas fluencias esta acompañada por la aparición de dislocaciones con componente $\langle c \rangle$, [88Hol, 87Fid]. A mayores temperaturas la aceleración esta relacionada con la evolución de lazos en planos prismáticos que tienden a formar una red de dislocaciones similar a la del material trabajado en frío.

La textura tiene un efecto fundamental en el crecimiento. Materiales no texturados no presentan el fenómeno de deformación por crecimiento, por ejemplo, materiales templados desde la fase beta con estructura Widmastaten, que no desarrolla textura, prácticamente no crecen con la irradiación. Esto se debe a que esta estructura no genera direcciones preferenciales marcadas a nivel macroscópico.

Los tubos, que son fabricados en varios ciclos de deformación plástica y tratamientos térmicos de recrystalización o relevado de tensiones, tienen texturas del tipo radial o tangencial. Estas texturas poseen una fracción muy baja de material con la orientación del eje $\langle c \rangle$ paralelo al eje axial del tubo. Por esta razón el factor de textura es del orden de 0.05 a 0.1. El efecto de la textura en el crecimiento resulta evidente en el trabajo de [88Gar], como se observa en la Figura 1.1.

La presencia de tensiones residuales puede distorsionar los resultados produciendo contribuciones de signo contrario al esperado (Figura 1.1, material templado desde la fase β).

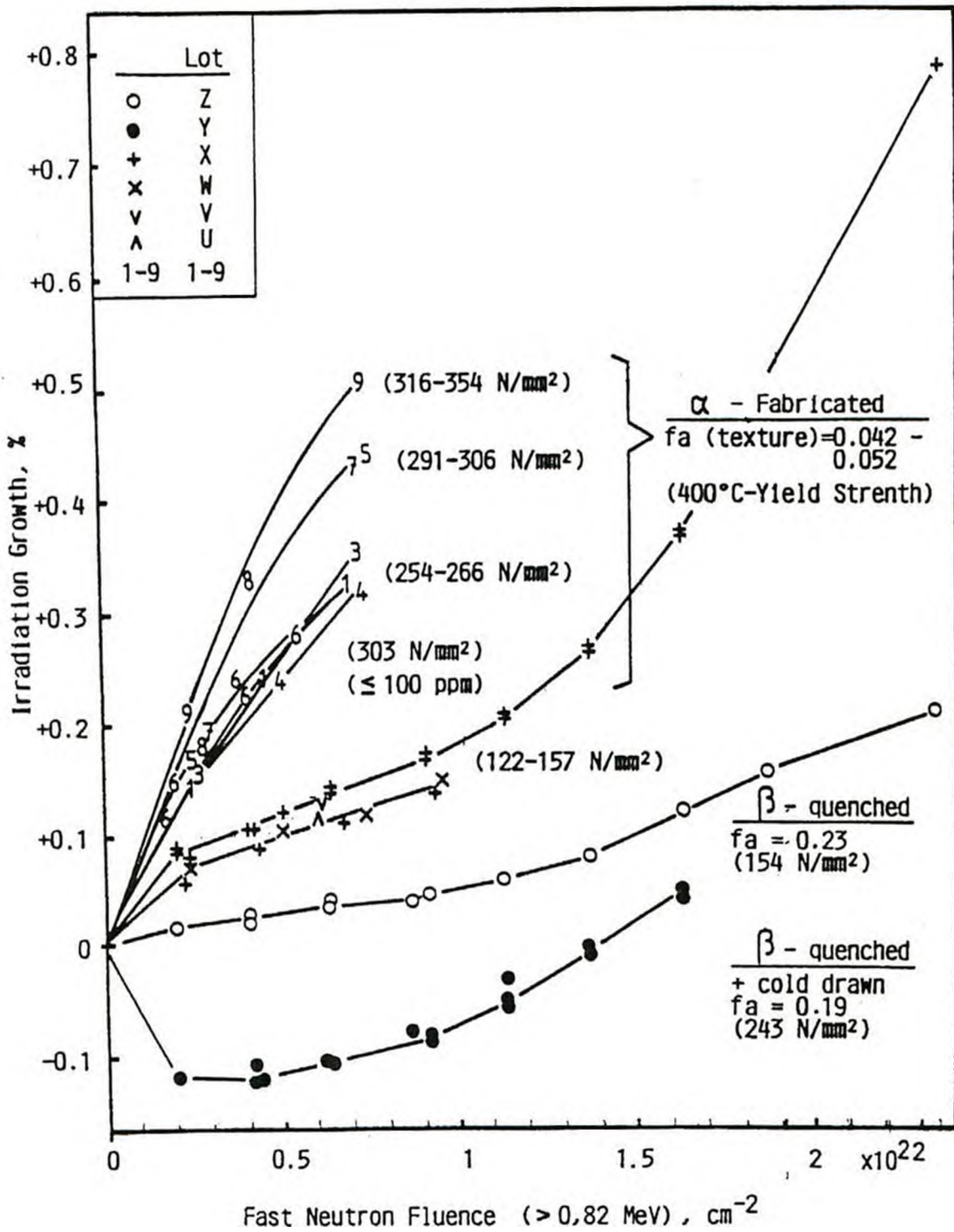


Figura 1.1. Crecimiento por irradiación de Zircaloy-4 a 570 K. [88Gar].

La velocidad de deformación por crecimiento es máxima para materiales deformados en frío o relevados de tensiones y mínima para materiales recristalizados

sometidos a fluencias inferiores a 1.5×10^{22} n/cm². Para valores superiores el comportamiento del material recristalizado es similar al del resto, [88Gar].

En el caso de los tubos de presión la situación se vuelve todavía más compleja ya que existen tensiones circunferenciales (los tubos de presión de las centrales CANDU son el equivalente al recipiente de presión de la CNA1) y de *bending* (momento debido al propio peso), debido a su ubicación horizontal dentro del reactor. Los mecanismos que operan en este caso además del crecimiento por irradiación son el creep térmico y el creep por irradiación. La velocidad de deformación de cada uno de ellos es función de la temperatura, flujo, densidad de dislocaciones, tensión, etc, [88Cau]. Estas tensiones de *bending* generan el *combado* de los de los tubos de presión (*SAG* en inglés).

Durante la operación los tubos sufren de este tipo de deformación de dos maneras: entre los resortes espaciadores que los separan del tubo de calandria (en inglés, *garter springs*) y además a lo largo de todo el tubo, entre sus dos extremos. De acuerdo con los criterios de diseño, el uso de cuatro separadores asegura que el tubo de presión no entre en contacto con el tubo de calandria durante los 30 años de operación. Para monitorear el combado de todo el tubo entre sus extremos empotrados, la mayoría de los reactores CANDU cuenta con mecanismos de control para evitar un exceso de curvatura en los tubos.

La velocidad de elongación de los tubos (crecimiento axial) es de 5 mm/año, mucho mayor que la esperada en el diseño. Sin embargo existe una gran variación entre las velocidades de elongación entre distintos tubos, que es monitoreada durante la operación del reactor.

1.3 Cambios en las propiedades mecánicas y la microestructura

1.3.1 Efecto del tamaño de grano

Se ha observado un efecto del tamaño de grano en el crecimiento por radiación de vainas en el rango de temperaturas de 593 a 633 K y fluencias de 6×10^{21} n/cm². Por debajo de 2µm el crecimiento en la dirección longitudinal disminuye linealmente con el tamaño de grano en vainas relevadas de tensiones o parcialmente recristalizadas. El crecimiento se estabiliza para tamaños de grano superiores a 3µm. En materiales recristalizados existe una disminución más leve del crecimiento a partir de los 3µm.

1.3.2 Influencia de los aleantes

Trabajos de [86Yan] y [87Gri] indican que el crecimiento por irradiación en la familia de los Zircalloys depende en gran medida de la evolución de los precipitados intermetálicos de Zr(Fe,Cr) y Zr(Fe,Ni) . [89Hol] ha mostrado que el crecimiento acelerado está relacionado con la formación de loops de dislocaciones con componente $\langle c \rangle$ del vector de Burgers. Estos anillos se originan por el colapso de vacancias en el plano basal cuando aumenta la concentración de solutos intersticiales de Fe, Cr y Ni en la matriz provenientes de la amorfización o disolución de los precipitados intermetálicos Zr(Fe,Cr)_2 y Zr(Fe,Ni)_2 , [87Gri], [90Lem].

Por otra parte, los aleantes tienen también efectos en la recuperación del daño por radiación. [84Ana] estudiando Zr puro y aleaciones de ZrM ($M = \text{Fe, Cr, Sn, Ce}$) observó que el Sn actúa como una buena trampa para las vacancias generadas por la irradiación en la etapa III de la recuperación (hasta 553 K). Este fenómeno retrasa el proceso de recuperación del daño.

Como *síntesis de la información desarrollada* hasta aquí, cabe decir que las cuatro líneas de trabajo planteadas al inicio de este capítulo, en las que hemos agrupado los temas relacionados con el envejecimiento de los componentes base Zr, constituyen solo una forma didáctica de presentar este problema tan complejo. Por supuesto, no se debería pensar a la variedad de fenómenos incluidos en ellas como aislados entre sí. Como es de esperar estos se influyen mutuamente produciendo nuevos efectos que no son reproducibles con material no irradiado. En lo que sigue presentaremos sintéticamente cierta información que resultará central en lo que al desarrollo de esta tesis se refiere.

1.4 Interacción entre los defectos generados por irradiación y los isótopos del hidrógeno

En un trabajo debido a [84Lew] se ha planteado una interacción entre los defectos creados por irradiación y el hidrógeno en Zr. [84Lew] irradió discos de Zr puro bajo un flujo de 5×10^{11} iones/ cm^2seg de Zr^+ de 4 MeV, con el objeto de crear un perfil de alta densidad de defectos. Posteriormente a la irradiación les implantó deuterio a una energía de 100 keV a 253 K y a temperatura ambiente. Después de que los discos fueron recocidos $\frac{1}{3}$ h a distintas temperaturas (ver Figura 1.2) se les midió el perfil de concentraciones de deuterio. Los resultados de [84Lew] se observan en la Figura 1.2.

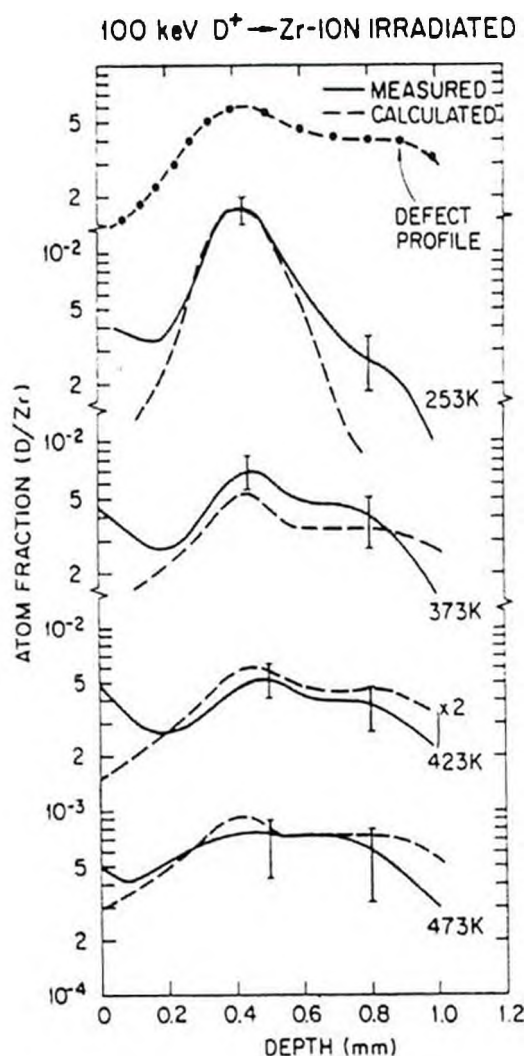


Figura 1.2. Efectos de los recocidos sobre el perfil de concentraciones de deuterio en Zr puro. [84Lew].

[98Mcm] indican que un recocido de 1 h a 500°C es suficiente para lograr la recuperación de la solubilidad del material no irradiado para todas las muestras irradiadas a fluencias bajas ($< 10^{20}$ n/cm²) mientras que un par de muestras irradiadas a altas fluencias (10^{22} n/cm²) no la recuperan completamente (ver Figura 1.3, dos muestras de ≈ 75 ppm). El autor asume la hipótesis de *trampas de hidrógeno* para explicar este fenómeno, atribuyendo el incremento de la solubilidad a la acción de los loops de dislocaciones de tipo $\langle a \rangle$ y $\langle c \rangle$ como trampas para el hidrógeno. Los loops de tipo $\langle a \rangle$ se forman a bajos flujos y el material alcanza la saturación de los mismos para flujos mayores a 2×10^{20} n/cm². [75Car].

Los loops de tipo $\langle c \rangle$ aparecen a altas fluencias, luego de la saturación de los $\langle a \rangle$. Estos loops serían responsables de la recuperación incompleta de la solubilidad del

Como se ve en la Figura 1.2, el perfil de concentraciones evoluciona con los recocidos a las distintas temperaturas indicadas y se va ajustando muy bien al perfil de defectos calculado para las condiciones de irradiación apuntadas anteriormente. Según el autor las soluciones de las ecuaciones de difusión que gobiernan el fenómeno que ajustan mejor los datos experimentales corresponden a una energía de interacción de 0.28 eV/átomo. Como veremos este último valor será muy significativo en relación a los resultados obtenidos en el presente trabajo.

En un estudio reciente de la solubilidad del hidrógeno en Zircaloy-2/4 irradiado con neutrones, [98Mcm] ha observado un aumento importante en la solubilidad respecto al mismo material no irradiado. Los resultados de

material no irradiado en muestras de alto flujo debido a su mayor resistencia al recocido, [95Gri]. Los resultados obtenidos por [98Mcm] se observan en la Figura 1.3.

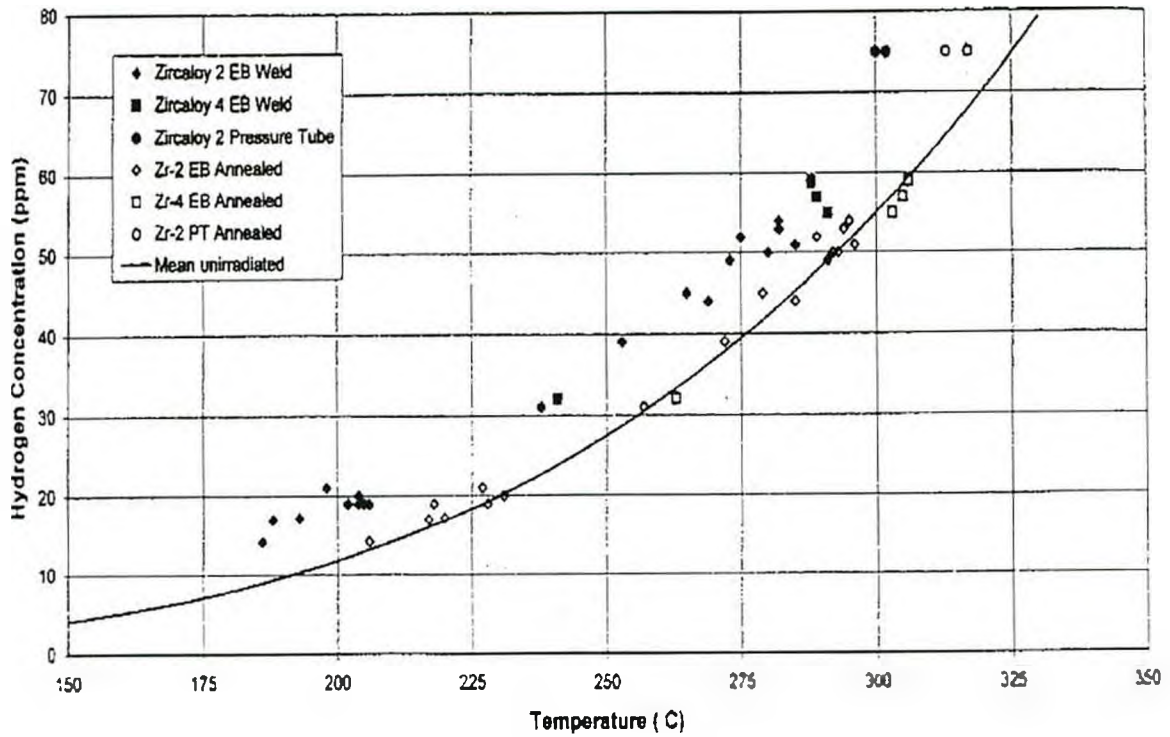


Figura 1.3. Curvas de solubilidad de hidrógeno en fase αZr . Resultados de [98Mcm] para Zircaloy irradiado y no irradiado. La línea continua es una curva promedio correspondiente a Zircaloy-2/4 no irradiado, los puntos llenos son los valores de $\text{TSSd}_{\text{irrad}}$ y los vacíos, el valor de TSSd después de recocidos.

Se ha señalado anteriormente que una de las consecuencias de la irradiación es la transformación cristal-amorfo y la disolución de los precipitados intermetálicos $\text{Zr}(\text{Fe.Cr})_2$. El proceso de amorfización por irradiación implica la disolución del Fe en la matriz αZr con la consecuente disminución de su presencia en estos precipitados. [87Gri, 90Lem]. Como se sabe, aleaciones de $\text{Zr}(\text{Fe.Cr})_2$ proporcionalmente ricas en Fe tienen una mayor capacidad para acumular hidrógeno, [77Sha], lo cual daría soporte a otro posible mecanismo de captura de hidrógeno en el material irradiado con sus precipitados amorfizados.

Figuras del Capítulo 1

Figura 1.1	12
Figura 1.2	15
Figura 1.3	16

CAPÍTULO 2

Sistema Zr-H

En este capítulo daremos el marco termodinámico que corresponde a nuestro trabajo, desarrollando la información existente sobre el sistema Zr-H. Presentaremos aquí el diagrama de equilibrio del sistema Zr-H y las fases que lo componen describiendo sus estructuras cristalinas y propiedades termodinámicas.

Los primeros estudios de las propiedades de este sistema datan de los tempranos años '50, de manera que la información disponible al día de hoy es abundante y son varias las revisiones que se han hecho en este tema. La descripción que haremos aquí se funda en una revisión realizada por E. Zuzek y J. P. Abriata, publicada en 1990. [90Zuz]. En ella se resumen más de cuarenta años de trabajos y se realiza un minucioso estudio y selección de la variedad de datos existentes en la literatura en los diferentes aspectos que abarca este tema. Dentro de nuestra descripción, ciertas características del sistema que podrían tener injerencia directa en el análisis de nuestros resultados, como por ejemplo la formación de fases metaestables, son desarrolladas con mayor detalle ya que serán tema de discusión en capítulos posteriores. Lo mismo cabe decir de las propiedades termodinámicas, específicamente los calores de formación, solución y de la transformación $\delta + \alpha\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr}$. En este caso la revisión se ha enriquecido con información extra publicada en la última década.

2.1 Diagrama de equilibrio del sistema Zr-H

El diagrama de equilibrio de este sistema es del tipo eutectoide, como se observa en la Figura 2.1. Lo componen las siguientes fases:

1. αZr , de estructura hcp. En ella el hidrógeno se encuentra en solución sólida y se localiza en sitios intersticiales en forma aleatoria. La máxima solubilidad en esta fase es de 5.9% atómico ($X = 0.063$) a 550°C ($X = \text{H}/\text{Zr}$, fracción atómica).
2. La fase βZr , de estructura bcc. El hidrógeno también se encuentra en solución sólida y se localiza en sitios intersticiales en forma aleatoria. Sufrir una descomposición eutectoide a 550°C a una concentración de 37.5% atómico ($X = 0.60$).
3. La fase δ fcc.
4. La fase ϵ fct con $c/a < 1$ y la fase γ , metaestable, también fct con $c/a > 1$, que no se incluye en la Figura 2.1.

El diagrama que se muestra en la Figura 2.1 se construyó en base a datos aportados por muchos autores, seleccionando aquellos de los límites entre las fases del sistema, [90Zuz]. La Tabla 2.1 resume los valores reportados de la temperatura de la reacción eutectoide $\beta\text{Zr} \leftrightarrow \alpha\text{Zr} + \delta$. Los datos de varios autores concuerdan y el valor aceptado es $550 \pm 3^\circ\text{C}$.

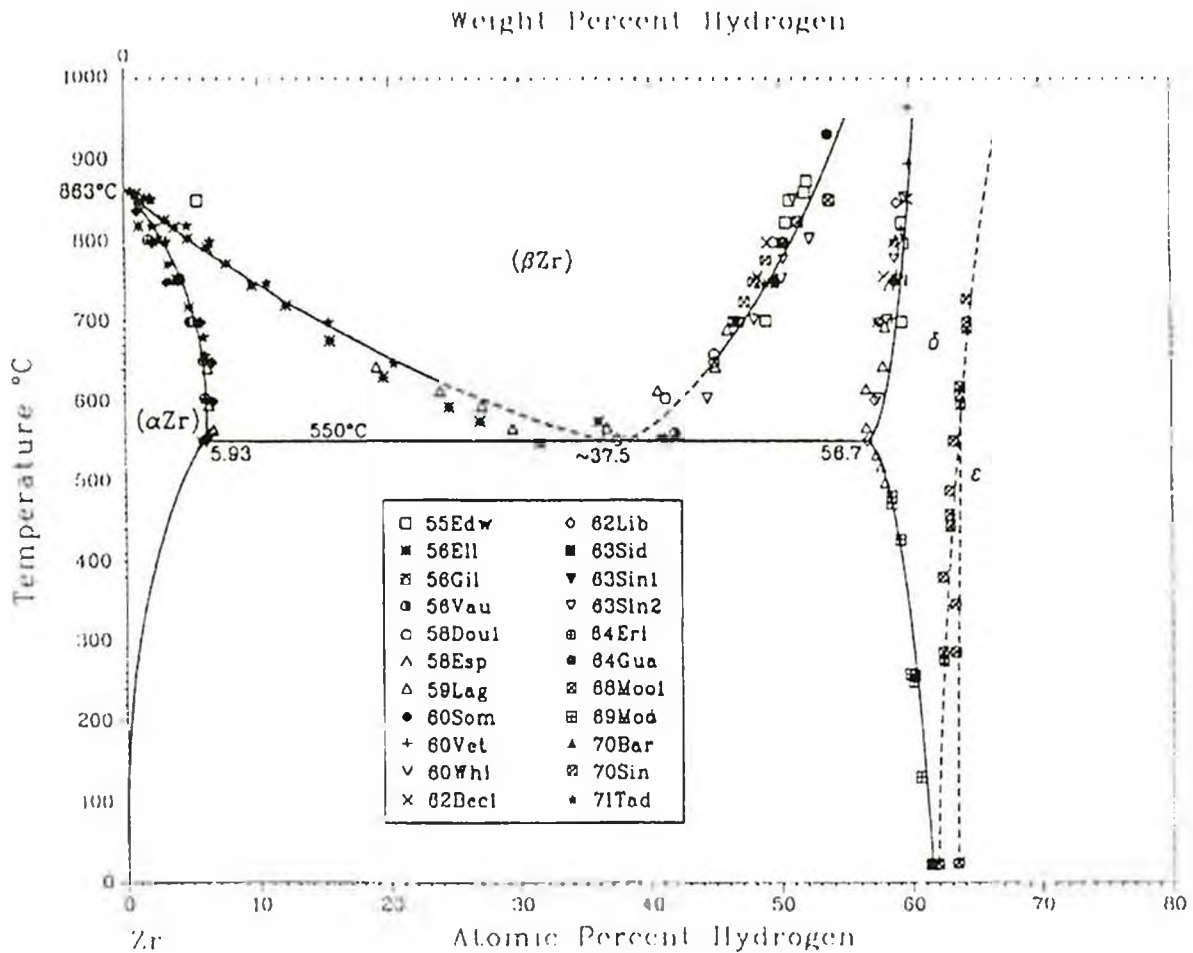


Figura 2.1. Diagrama de fases construido con datos seleccionados de la literatura en la revisión de [90Zuz].

Tabla 2.1. Valores experimentales de la temperatura de la reacción eutectoide $\beta\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr} + \delta$

Referencia	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Método
[56Eil]	547 ± 2	PCT
[56Vau]	560 ± 10	DRX
[58Esp]	550 ± 5	Dilatometría
[58Dou1]	550	Calorimetría
[59Esp1]	550 ± 5	Dilatometría, RDX y microscopía óptica
[60Whi]	< 560	Microscopía óptica y DRX
[59Lag]	550	PCT
[64Eri]	553	Dilatometría y PCT
[71Tad]	547	PCT

La Figura 2.2 es una versión simplificada de las isotermas usadas para delimitar los rangos de estabilidad de las fases α Zr, β Zr y δ por encima de la temperatura eutéctica.

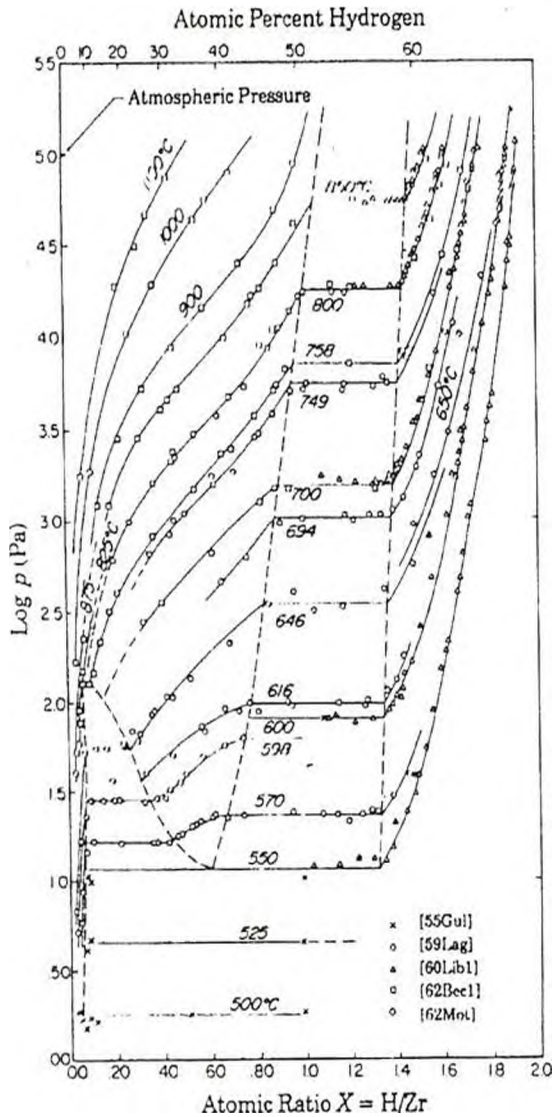


Figura 2.2. Isotermas que delimitan los rangos de estabilidad de las fases α Zr, β Zr y δ por encima de la temperatura eutéctica.

La unión de los límites de fase β Zr/ $[\alpha$ Zr+ β Zr] y β Zr/ $[\beta$ Zr+ δ] debería obtenerse en principio de la composición de la fase β Zr a la temperatura eutéctica, sin embargo, muy probablemente debido a los largos tiempos involucrados para alcanzar el equilibrio estable en la vecindad de la temperatura eutéctica, esa porción del diagrama es muy incierta y se requerirá más trabajo experimental para mejorarla. En consecuencia

La Figura 2.3 muestra la línea de solvus α Zr/ $[\alpha$ Zr+ δ]. Siguiendo el procedimiento usado por [86Zuz], el solvus obtenido ajustando una curva exponencial a los datos seleccionados corresponde a la expresión:

$$X\{\alpha\text{Zr}/[\alpha\text{Zr}+\delta]\} = 16.075 \times \exp(-4562/T); \quad [2.1]$$

donde $156^\circ\text{C} \leq T \leq 550^\circ\text{C}$. El valor más aceptado para la composición de hidrógeno en α Zr a la temperatura eutéctica es 5.9 ± 0.3 % atómico y se halla en concordancia dentro de los límites de error con los datos experimentales existentes para la composición del límite de fases α Zr/ $[\alpha$ Zr+ β Zr] a esa temperatura. Los límites de fase α Zr/ $[\alpha$ Zr+ β Zr] y β Zr/ $[\alpha$ Zr + β Zr] corresponden a la ecuación de Van't Hoff, usando el valor 3893J/mol para el calor de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ en Zr puro. La temperatura aceptada en la revisión de [90Zuz] para el equilibrio $\alpha \leftrightarrow \beta$ es 863°C , [76Alc].

[90Zuz] asume el valor aproximado de 37.5 ± 6.0 % atómico para la composición de la fase βZr a la temperatura eutectoide.

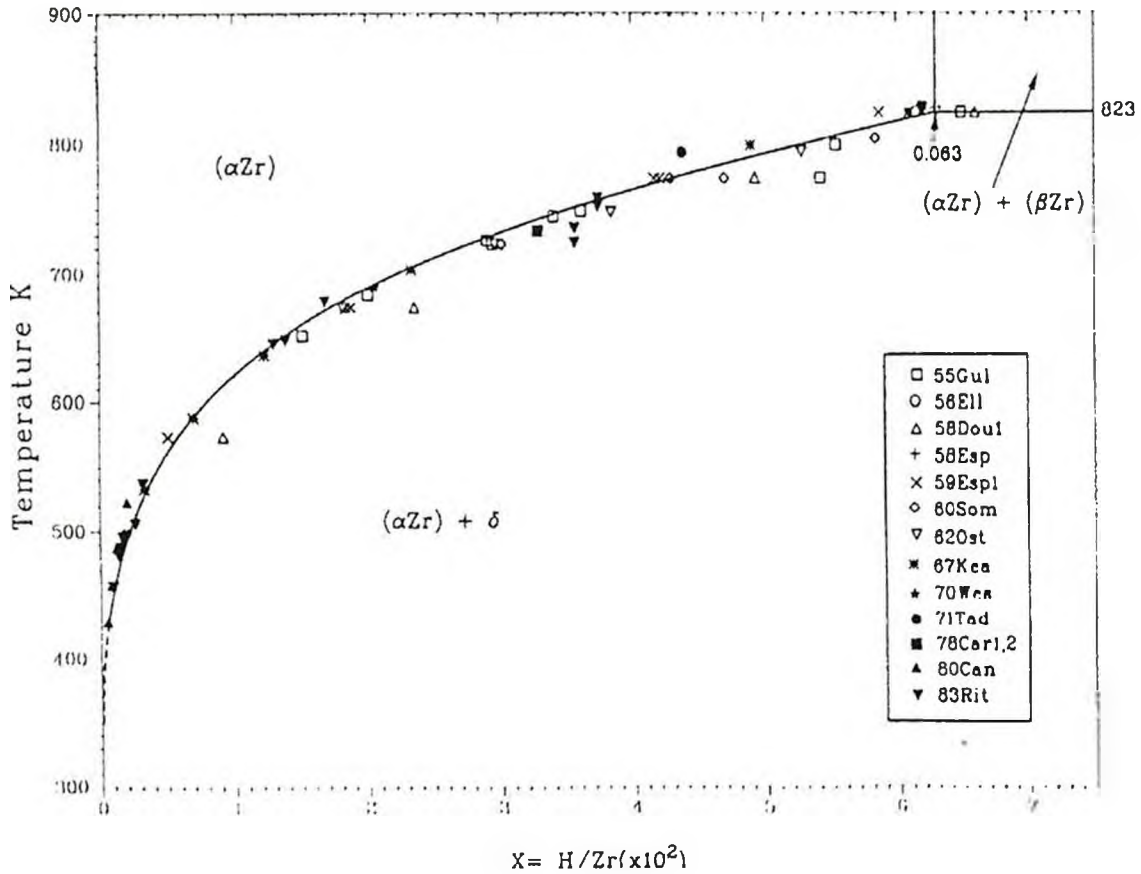


Figura 2.3. Datos experimentales para el límite $\alpha\text{Zr}/[\alpha\text{Zr}+\delta]$ seleccionados por [90Zuz].

Existe una gran dispersión en los datos reportados para el límite $\delta/[\alpha\text{Zr}+\delta]$. En [90Zuz], de acuerdo con trabajos previos ([86Zuz]) se adoptaron provisoriamente como valores más confiables los de [59Lag, 68Moo2 y 69Moo]. [90Zuz] tiene en cuenta también los datos de [62Lib] a 550°C y los de [62Bec1], [63Sid] y [70Bar] a 25°C. De la unión de los límites de fase $\delta/[\beta\text{Zr}+\delta]$ y $\delta/[\alpha\text{Zr}+\delta]$, la composición de la fase δ a la temperatura eutectoide es 56.7 ± 0.6 % atómico.

Existen algunas discrepancias respecto del equilibrio δ/ϵ y la transformación $\delta \leftrightarrow \epsilon$ (si esta es de primer orden o mayor), existen dificultades experimentales para lograr el verdadero equilibrio dado que el efecto del oxígeno como impureza tiende a estabilizar el campo de dos fases $\delta+\epsilon$ [62Lib, 63Sin1]. Sin embargo [90Zuz] acepta la existencia de este campo de dos fases basándose en los estudios de [62Lib], que empleó la técnica de presiones parciales de H_2 vs composición (PCT) y [68Moo1] que usó difracción de rayos X (DRX), resistividad, dilatometría y un microscopio óptico a temperatura (en

inglés, *hot stage microscope*), debido a la naturaleza minuciosa de su trabajo. Los autores aceptan la existencia de ese campo de dos fases para bajas temperaturas y agregan que [68Moo1] realizando varias experiencias independientes concluye que el campo de dos fases existe hasta los 455°C, donde se angosta hasta ser prácticamente una sola línea para altas temperaturas con características similares a aquellas de una transición de segundo orden, [58Yak]. Los límites de fase concuerdan con los resultados de [62Lib] por encima de los 455°C.

Para las fases δ y ϵ a temperaturas por debajo de -73°C, se observan anomalías en la dependencia del calor específico con la temperatura, [73Top], el módulo elástico, [74Nas, 80Byd] y el tiempo de relajación protón spin-red, [77Nas], que ha sido atribuido a la existencia de una transición orden-desorden y la formación de superestructuras. Sin embargo no hay evidencia experimental firme de cambios estructurales en esas anomalías.

2.2 Fases metaestables

En el marco del estudio del sistema Zr-H la formación de la fase γ fue un tema de discusión y de cierto interés teórico en los años '60 y '70 debido a sus particulares condiciones de formación.

R. Beck utilizando DRX, microscopía óptica y PCT identificó positivamente una fase hidruro metaestable, γ , de composición $X \cong 1$, que aparecía durante el enfriamiento en el rango de bajas temperaturas del campo $\alpha\text{Zr}+\delta$, [62Bec1].

Posteriormente [72Mis] sostiene que la fase γ es estable a bajas temperaturas. Los estudios dilatométricos y de DRX realizados por el autor indican una tendencia al incremento del volumen de fase γ que alcanza un pico para muestras con concentraciones hipereutécticas (40 a 50 H% atómico) y plantea la existencia de una transformación $\delta \rightarrow \gamma$.

Muestras con altas concentraciones de hidrógeno (>10 H % atómico) fueron templadas en agua, sometidas a largos recocidos a temperatura ambiente (6.5 meses) por [72Mis] y finalmente recocidas sucesivamente algunas horas a temperaturas moderadas (220, 330 y 100°C). Los resultados de los análisis térmicos realizados a muestras hipereutécticas indican un pico alrededor de los 255°C, que según el autor, corresponde a la temperatura de transición para la transformación peritéctica $\gamma \leftrightarrow \alpha+\delta$. El autor considera a estos resultados pruebas contundentes de la estabilidad de la fase γ a bajas

Los resultados de microscopía óptica y DRX establecen diferencias en la morfología y estructura de los hidruros γ (agujas) y los hidruros δ (placas). A altas velocidades de enfriamiento, templando en agua o aceite, observan una distribución uniforme y muy fina de hidruros intragranulares además de precipitados en bordes de grano con forma de aguja (γ), encontrando que las relaciones de orientación para dichos precipitados son:

$$(111)_{\gamma} // (0001)_{\alpha}, [1\bar{1}0]_{\gamma} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$$

En condiciones de enfriamiento menos violentas, templando en aire, esa distribución uniforme deja lugar a hidruros mas grandes inter e intragranulares formando cadenas. Observan además la aparición de la fase δ vinculada a la fase γ .

En condiciones de enfriamiento lentas, la fase γ es completamente reemplazada por la fase δ que precipita mayoritariamente en forma de largas cadenas de placas intergranulares aunque con presencia intragranular también. Las relaciones de orientación para los precipitados δ en bordes de grano son:

$$(111)_{\delta} // (0001)_{\alpha}, [1\bar{1}0]_{\delta} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$$

$$(111)_{\delta} // (10\bar{1}0)_{\alpha}, [1\bar{1}0]_{\delta} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$$

para precipitados intragranulares se ha observado también la relación:

$$(111)_{\delta} // (11\bar{2}2)_{\alpha}, [1\bar{1}0]_{\delta} // [\bar{1}100]_{\alpha}$$

Por otra parte los autores observan que la concentración de hidrógeno también tiene influencia en la aparición de la fase γ . Para valores de concentración cercanos al límite en el campo α Zr, digamos 5.9 H %at. (640 ppm) resulta imposible obtener fase γ a cualquier velocidad de enfriamiento, mientras que a concentraciones de 0.46 H% at. (50 ppm) solo se obtiene fase δ a velocidades de enfriamiento en horno, [75Nat].

Según los autores la precipitación de la fase γ esta asociada a un fenómeno de sobresaturación debido a la competencia entre la velocidad de difusión del hidrógeno y la velocidad de enfriamiento. Este fenómeno se ha estudiado realizando tratamientos de solubilización a alta temperatura y templando hasta temperaturas intermedias para producir una sobresaturación específica, y luego enfriando a distintas velocidades. Las experiencias indican que se obtiene fase γ para velocidades de templado y fase δ para velocidades de enfriamiento en horno. Proponiendo una línea de *solvus metaestable* para la fase γ como la de la Figura 2.5, con enfriamientos rápidos la sobresaturación llevaría a cruzar ambas curvas, la de la fase estable δ y la de la γ también, precipitando finalmente como fase γ , [72Bra,74Nat].

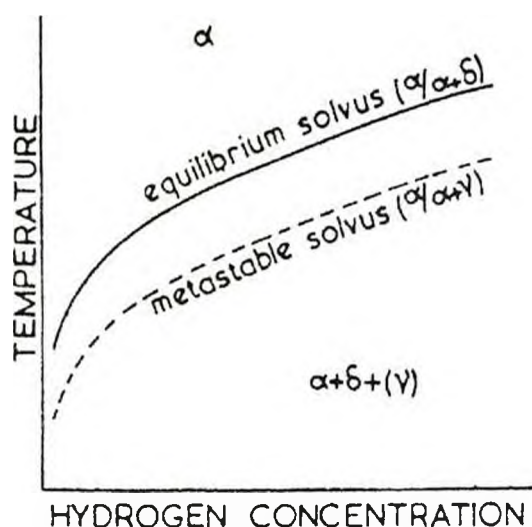


Figura 2.5. Esquema de un diagrama de fases metaestable para el sistema Zr-H. [74Nat].

La pendiente de la línea de solvus se incrementa significativamente para las bajas concentraciones, con lo cual la sobresaturación a bajas concentraciones configura una condición mucho más alejada del equilibrio que a altas. Esto permite explicar también la tendencia a la formación de fase γ para bajas concentraciones. Según los autores, la precipitación de este hidruro estaría ligada a una transformación in-situ de tipo martensítico.

[78Car2] propone un mecanismo para la precipitación del hidruro γ que no requiere de la difusión del Zr. El precipitado se formaría mediante una transformación de corte provocada por el deslizamiento de una dislocación parcial de Shockley $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ en planos basales alternados del Zr, ya sea por nucleación homogénea o bien en imperfecciones de la red cristalina. El mecanismo propuesto se basa en la observación del campo de deformaciones alrededor de los hidruros con microscopía electrónica de transmisión.

[85Ive] ha utilizado el modelo de Miedema para calcular el calor de formación de las fases para los sistemas Ti-H y Zr-H y establecer desde el marco termodinámico las fases estables del sistema. Los resultados que obtiene concuerdan muy bien con los valores experimentales, sobre todo en la zona de composiciones intermedias, como se observa en la Figura 2.6.

La curva correspondiente al sistema Zr-H tiene un mínimo para concentraciones de H de 60% atómico, esto es, la concentración para la fase δ . Según estos resultados, la fase γ es aún menos estable que la ϵ , y la fase δ es la más estable.

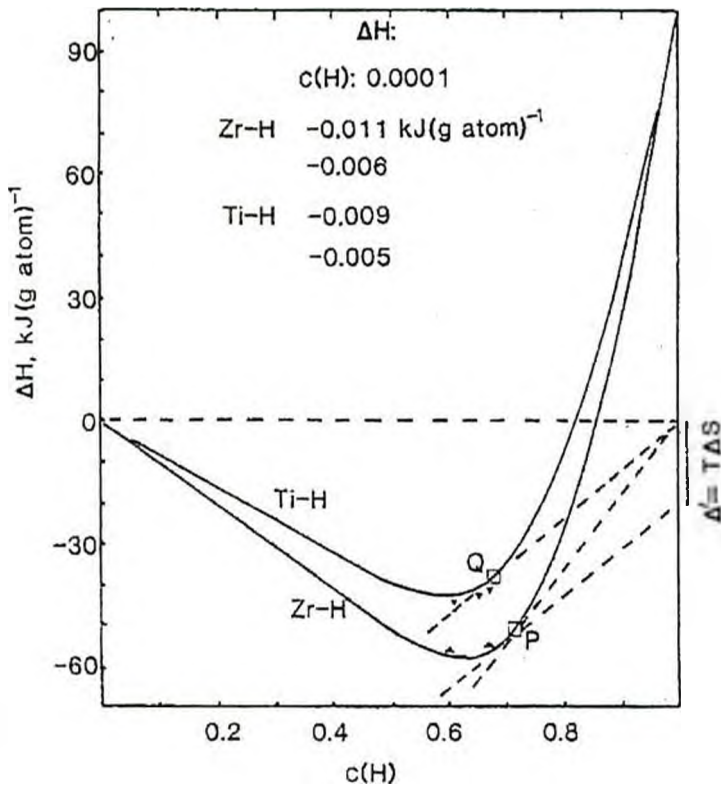


Figura 2.6. Gráficos de los calores de formación para los sistemas Zr-H y Ti-H, [85Ive].

2.3 Hidruros

El término hidruro se utiliza para designar todas las fases de sistemas metal-hidrógeno en los cuales, cuando la temperatura desciende, la distribución aleatoria de átomos de la solución sólida se convierte en una estructura ordenada que cambia la estructura cristalina del metal.

Debido a la naturaleza metálica del hidruro, estas estructuras son estables en cierto rango alrededor de las composiciones estequiométricas. Este rango es mayor a altas temperaturas. Esto significa que siempre existe un cierto grado de desorden en estas fases. Para ilustrar algunas estructuras típicas de los hidruros, en la Figura 2.7 se muestran los sitios intersticiales de las tres estructuras cristalinas principales (fcc, hcp y bcc). Los átomos de hidrógeno solamente ocupan sitios tetraédricos (T) u octaédricos (O).

El número de sitios intersticiales por átomo metálico (M) está dado en la Tabla 2.2. En la red fcc los sitios T y O están rodeados por un tetraedro y/o octaedro regular de átomos metálicos. En la red hcp el poliedro formado por los átomos M más cercanos se distorsiona dado que el cociente c/a se aparta del valor ideal (1.633). En la red bcc un

sitio O esta rodeado por un octaedro fuertemente distorsionado, teniendo dos átomos M a una distancia menor que los cuatro átomos restantes.

Tabla 2.2. Número y tamaño de los sitios intersticiales.

Estructura	Fcc	hcp	bcc	
Sitio (a)	O	T	O	T
Número (b)	1	2	3	6
Tamaño (c)	0.414	0.225	0.155	0.291

(a) O: sitios octaédricos, T: tetraédricos.
(b) Número por átomo metálico (M).
(c) Esfera de radio máximo que puede ocupar el espacio intersticial entre átomos esféricos M en la red. En unidades de radio de átomo M.

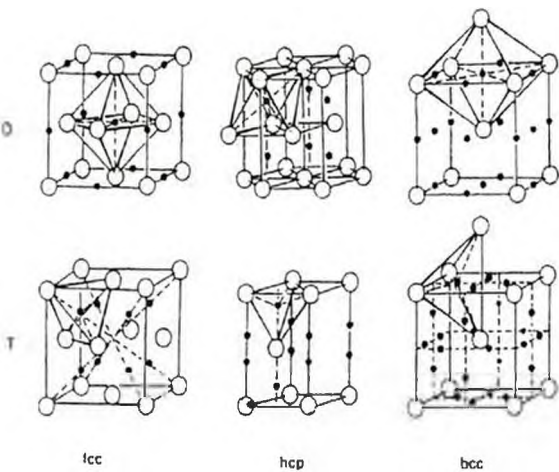


Figura 2.7. Sitios intersticiales octaédricos (O) y tetraédricos (T) en las estructuras fcc, hcp y bcc. [93Fuk].

En la determinación de la estructura de los hidruros, los estudios de DRX han sido complementados con difracción de neutrones y scattering inelástico para localizar la posición de los átomos de hidrógeno. La estructura más común de los di-hidruros (MH_2) es la de tipo CaF_2 (fluorita), en las cuales los sitios T en la red fcc son los ocupados por los átomos de hidrógeno.

Todos los di-hidruros del tipo CaF_2 se forman a partir de estructuras del metal base bcc o hcp, en ningún caso esa

estructura se logra llenando sitios T en una red fcc.

En Ti, Zr y Hf, ocurre una distorsión tetragonal de la estructura CaF_2 que se acorta en uno de sus ejes cristalográficos, esta aparece a concentraciones de hidrógeno mayores que los valores críticos de $x = 1.96, 1.66, 1.86$ respectivamente, dependiendo levemente de la temperatura. El cociente c/a decrece con el incremento de la concentración de hidrógeno tomando los valores 0.945, 0.984 y 0.887 respectivamente para $x = 2.0$ [65Lib,66Mac, 93Fuk].

2.3.1 Hidruros en el sistema Zr–H: estructura cristalina y parámetros de red

En el sistema Zr–H las transformaciones metálicas de subred dependen de la concentración de hidrógeno, temperatura y velocidad de enfriamiento. La red cambia de

una estructura hcp (α Zr) o bcc (β Zr) a una estructura fcc para la fase δ o fct con $c/a < 1$ para la fase ϵ . En todas estas fases los sitios ocupados en forma aleatoria por los átomos de hidrógeno son los T, [63Sid, 81Pet], en lugar de los sitios O, [70Kho].

También se han reportado estructuras ordenadas para la fase metaestable fct con $c/a > 1$ (fase γ), [63Sid], y para las fases δ y ϵ enfriadas por debajo de la temperatura ambiente, [73Top, 74Nas, 80Byd, 81Man]. Las estructuras cristalinas y los parámetros de red pueden observarse en las Tablas 2.3 y 2.4 y en las Figuras 2.8 y 2.9.

Tabla 2.3. Estructura cristalina de las fases presentes en el sistema Zr–H

Fase	Composición H %atómico	Símbolo de Pearsons	Grupo espacial	Designación estructura	Prototipo	Referencias
α Zr (a)	0 – 5.93	hP2	$P6_3/mmc$	A3	Mg	[91Pea]
β Zr (b)	0 – 54.55	cI2	$Im\bar{3}m$	A2	W	[91Pea]
δ	56.71 – 66.67	cF12	$Fm\bar{3}m$	C1	CaF_2	[70Bar]
ϵ	62.96 – ...	tI6	$I4/mmm$	$L'2_b$	ThH_2	[60Kem]
Meta estables						
γ	50.0	tP6	$P4_2/n$	...	$ZrH_{0.5}$	[62Bec1]
(a) hasta 863°C; (b) desde 863 hasta 1855°C						

Tabla 2.4 Parámetros de red para el sistema Zr–H

Fase	Composición en la medición. H %atómico	Parámetro de red, nm		Comentario	Referencia
		a	c		
α Zr	0	0.32317	0.51476	a 25°C	[91Pea]
β Zr	0	0.36095	...	a 865°C	[91Pea]
β Zr	45.0	0.368	...	a 600°C	[56Vau]
δ	62.55	0.47803	...	a 24°C (a)	[70Bar]
ϵ	66.22	0.497565	0.445095	a 24°C (a)	[60Kem]
Meta estables					
γ	50.0	0.45957	0.49686	...	[62Bec1]
(a) Ver en las Figuras 2.8 y 2.9 la dependencia del parámetro de red con la composición y temperatura.					

2.3.2 Fase α Zr

A partir de experiencias de scattering inelástico de neutrones a 600°C y $X = 0.05$ (522 ppm), [82Kho] concluye que los átomos de hidrógeno están ubicados en los sitios T en lugar de los O. Esta observación es consistente con resultados anteriores de difracción de neutrones, [77Nar]. Se ha comprobado que la absorción de átomos de deuterio incrementa linealmente con X ($X = D/Zr$) los parámetros de la red hcp en el rango $0 < X < 0.03$ de acuerdo a la relación $a = a_0 + 0.110X$ y $c = c_0 + 0.292 X$ respectivamente, con valores de a_0 y c_0 , 0.32416 y 0.51731 a 504°C, [85Bow].

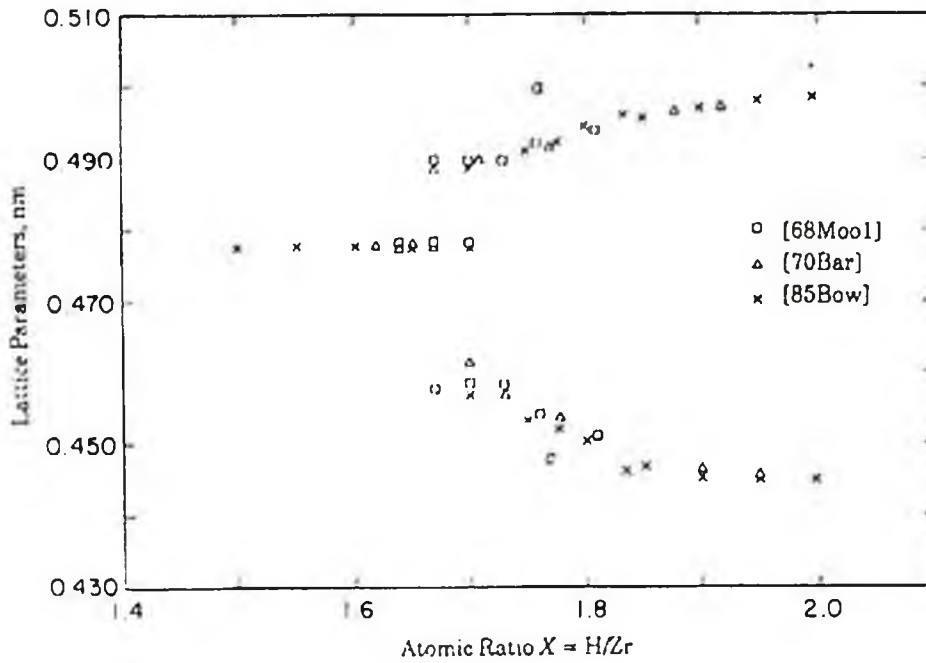


Figura 2.8. Dependencia de los parámetros de red del sistema Zr-H con la concentración para las fases δ , $\delta+\epsilon$ y ϵ a temperatura ambiente.

2.3.3 Fase β Zr

En esta fase la ubicación de los átomos de hidrógeno no es conocida con certeza. Con dos átomos de Zr por celda unitaria, hay 12 sitios T y 6 sitios O disponibles para los átomos de hidrógeno. Haciendo consideraciones basadas en la energía de deformación algunos autores han propuesto que los átomos de hidrógeno se ubican en los sitios O, con un radio efectivo de 0.024 nm en lugar de los sitios T que son algo mayores (0.045 nm), [80She]. Sin embargo los análisis basados en energías de deformación no son indicadores muy confiables de las posiciones intersticiales. La expansión de la red arroja un parámetro $a_0 = 0.368$ nm a 600°C para $X = 0.82$, [56Vau], lo que representa un incremento del 2% comparado con el valor de β Zr puro, extrapolado desde 865°C.

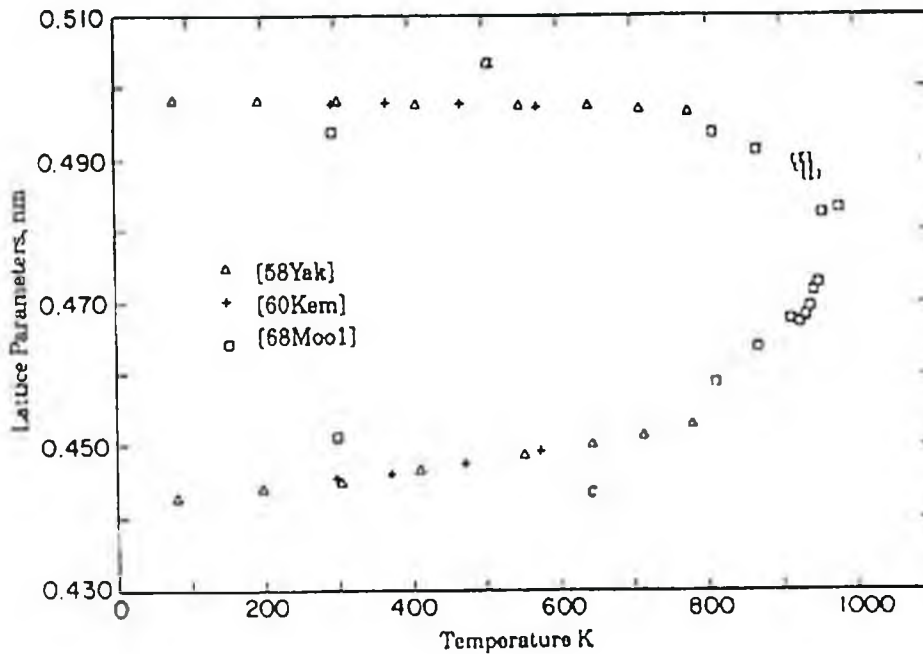


Figura 2.9. Variación del parámetro de red de las aleaciones Zr-H con la temperatura para varias concentraciones.

2.3.4 Fase δ

Experiencias con DRX y difracción de neutrones a temperatura ambiente revelan una estructura CaF_2 , donde los átomos de deuterio se localizan en los sitios T, [63Sid], hasta temperaturas de 650°C , [78Pet]. Con cuatro átomos de Zr por celda hay 8 sitios en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y posiciones equivalentes para los átomos de hidrógeno.

Algunos autores han discutido la posibilidad de tener una secuencia de tres tipos diferentes de distribuciones ordenadas de vacancias en la subred (fase hidruro) para $X = 1.5$ cuando la fase δ se enfría por debajo de la temperatura ambiente, [76Nas], mientras que otros, por consideraciones teóricas, concluyen que cualquier superestructura que se forme no debería encontrarse por encima de -213°C , [83Rat].

Mediciones con difracción de neutrones en una muestra de $X = 1.66$ mostraron que los átomos de hidrógeno se ordenan completamente a -268.8°C y la superred resultante está caracterizada por una celda unitaria de parámetros $a' \approx b' \approx 4a$ y $c' \approx 2a$ pertenece a la fase δ , [81Man]. [81Man] también ha observado a -193°C reflexiones de superred adicionales que se atribuyen a cambios en la distribución de vacancias. Sin embargo, mediciones con difracción de neutrones previas en una muestra con $X = 1.82$ conteniendo un 28% de fase δ , enfriada hasta -196°C no revelaron la formación de superestructura alguna, de manera que los cambios en las propiedades físicas reportados

por [73Top, 74Nas y 77Nas] se han atribuido a la presencia y transformación de la fase metaestable γ en las muestras usadas por esos autores, [78Pet].

2.3.5 Fase ϵ

Esta fase tiene una estructura tipo Ca_2F distorsionada (fct) con los átomos de hidrógeno en los sitios T, [52Run, 63Sid, 78Pet, 81Pet]. La tetragonalidad de la celda aumenta con el incremento de la concentración de hidrógeno, [59Esp2], como se ve en la Figura 2.8. El cociente c/a disminuye en las cercanías de la composición estequiométrica a un valor de 0.893, [68Bec, 85Bow]. La variación en los parámetros de red (a y c) con la temperatura se observa en la Figura 2.9 basada en resultados de [58Yak, 60Kem y 68Mool].

Para la fase ϵ con $X < 2$ (66.7% at.), algunos autores predicen una transición orden-desorden y describen la superestructura correspondiente para $X = 1.75$, [76Nas]. Sin embargo, hace falta más evidencia experimental que soporte esta hipótesis, ya que los datos experimentales que avalan un ordenamiento de átomos a -123°C , [73Top, 77Nas, 80Byd], son de alguna manera contrapesados por resultados experimentales que indican lo contrario respecto de la formación de dichas superestructuras en muestras enfriadas hasta temperaturas de -184°C , [82Bow], o -196°C , [78Pet].

2.3.6 Fase γ

A partir de los diagramas de DRX y difracción de neutrones se ha identificado una estructura cristalina como fct, con una relación $c/a = 1.081$ y los átomos de deuterio ubicados en los sitios T en planos (110) alternados. Esta forma de ocupación ordenada de la mitad de los sitios T disponibles lleva a una composición de $X \cong 1$.

2.4 Propiedades termodinámicas de las fases del sistema Zr-H

Las propiedades termodinámicas fueron revisadas por [60Lib2], [62Wes], [63Dou], [65Lib] y [68Bec]. La mayor parte de los datos proviene de mediciones PXT de equilibrio, [26Sie, 45Hal, 54Gul, 55Edw, 55Gil, 55Gul, 56Ell, 57Mal, 59Lag, 60Atk, 60Mor, 60Sof, 62Bec1, 62Lib, 62Ost] y de mediciones calorimétricas, [30Sie, 58Dou1, 58Dou2, 62Bec2, 63Fre, 64Tur].

En la Tabla 2.5 se muestran algunos valores de entalpía molar parcial de solución ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$) del hidrógeno en Zr. Para αZr los resultados varían entre -32.9 y -64 kJ/0.5 moles de H_2 reportados por [57Mal] y [76Nag] respectivamente, mientras que de los resultados reportados por [55Gul], [60Mor], [60Sof], [60Som], y [62Ost] se obtuvo un

valor promedio de -59.0 kJ/0.5 moles de H₂. El valor estimado de -48.9 kJ/0.5 moles de H₂ de la Tabla 2.5 fue obtenido a partir de experiencias microcalorimétricas de alta temperatura (700 a 890 K) por [79Vin] para hidrógeno y deuterio. Las mediciones directas de $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$ usando métodos microcalorimétricos tienen más crédito que las mediciones indirectas basadas en las variaciones temperatura de la presión de H₂ de equilibrio [56Ell, 67Ric1].

En αZr , $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$, es independiente de la concentración y la temperatura, [56Ell, 67Ric1, 67Ric2, 79Vin]. La dependencia de la entropía molar parcial relativa con la concentración fue determinada por [67Ric1] y [67Ric2] para soluciones muy diluidas (10^{-4} para H y 10^{-3} para D) en αZr . [79Vin] estimó las entropías parciales en exceso (S^{ex}) por 0.5 moles de H₂ en Zr a dilución infinita por medio de la relación:

$$S^{\text{ex}} = \Delta H_{\text{H}}/T - \frac{1}{2} R \ln P_{\text{H}_2} + R \ln(n_{\text{H}}/n_{\text{Zr}}) + \frac{1}{2} S^0_{\text{H}}, [2.2]$$

donde S^0_{H} es la entropía standard del hidrógeno (o sea, la entropía molar de gas H₂ puro a 1.013 bar) n_{H} y n_{Zr} el número de átomos de H y Zr en αZr y P_{H_2} es la presión de H₂ de equilibrio. Los valores de S^{ex} calculados por [79Vin] de los datos de [67Ric1] y [56Ell] para P_{H_2} a 785 K son 32.8 y 33.3 J/K 0.5 moles de H₂, respectivamente. Analizando los datos reportados por [56Ell] para la absorción de H por βZr , [62Wes] concluye que $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$ en βZr es una función de la concentración. La Tabla 2.5 muestra que las entalpías de solución parciales molares relativas decrecen con el incremento de la concentración de hidrógeno (y eso es cierto implícitamente para D) y llegando a un valor casi constante de -75 kJ/0.5 moles de H₂ [56Ell, 59Lag, 63Dou, 76Sin].

Las entropías relativas molares parciales de solución ($\Delta_{\text{sol}}S_{\text{H}}$) también decrecen con el aumento de la concentración de hidrógeno en βZr (Tabla 2.6). [76Sin] calculó $\Delta_{\text{sol}}S_{\text{H}}$ para $0.11 < X < 0.85$ (9.9 a 45.9 H% at.) usando las energías libres relativas molares parciales de Gibbs ($\Delta_{\text{sol}}G_{\text{H}}$) obtenidas de sus propios datos PXT, [70Sin, 72Sin]. Algunos valores de esas cantidades están incluidos junto con los valores de $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$ en la Tabla 2.6. Esos son los únicos de tales datos disponibles para βZr . [69Mcq] observó un mínimo agudo en la dependencia de $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$ y $\Delta_{\text{sol}}S_{\text{H}}$ con la concentración a concentraciones muy bajas de H y D ($X \cong 0.01$). [74Kle] encontró para concentraciones muy bajas de H en metales bcc algunos indicios de que $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$ y $\Delta_{\text{sol}}S_{\text{H}}$ se desvían significativamente de los valores obtenidos por extrapolación lineal de valores válidos a

altas concentraciones. Sin embargo nadie ha encontrado anomalías del tipo de las descritas por [69Mcq].

Tabla 2.5. Valores seleccionados de entalpías relativas molares parciales de solución de hidrógeno gaseoso en las fases del sistema Zr-H.

Fase	Composición; H % atómico	Entalpía molar parcial de solución de H, kJ/0.5 moles de H ₂	Referencia
α Zr	...	-50.9 (a)	[56Ell]
	0.01 a 0.1	-51.9	[67Ric1]
	5.84	-49.0	[79Vin]
β Zr	0.05	-7.6	[57Mal]
	9.9	-44.8	[76Sin]
	20.0	-63.2	[76Sin]
	31.5	-73.2 (a)	[56Ell]
	33.3	-79.3 (a)	[59Lag]
	45.9	-74.5	[76Sin]

(a) Estimados por [62Wes] de curvas P-X-T publicadas.

Tabla 2.6. Valores relativos molares parciales de las Energías libres de Gibbs, entalpías y entropías de solución de H gas en β Zr.

Composición, H % atómico	Energía libre de Gibbs de solución de H parcial relativa a 1073 K, kJ/0.5 moles de H ₂	Entalpía parcial relativa de solución de H, kJ/0.5 moles de H ₂	Entropía parcial relativa de solución de H, J/K 0.5 moles de H ₂
9.9	-25.7	-44.8	-18.1
16.0	-22.8	-58.6	-33.6
24.2	-19.8	-67.0	-44.4
32.0	-18.3	-71.6	-51.1
37.9	-15.4	-75.3	-56.9
44.1	-12.8	-74.5	-57.8

Los estados standard del hidrógeno es el del gas ideal puro a 1.013 bar. De [76Sin].

La Tabla 2.7 da algunos valores para las entalpías y entropías relativas molares parciales en la fase δ calculadas por [65Lib]. [65Lib] obtiene también para la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía de formación de δ ($X = 1.5$ o 60% at.) a 25°C los siguientes valores:

$$\Delta_f H = -141 \text{ kJ/mol de } \delta$$

$$\Delta_f G = -96.2 \text{ kJ/mol de } \delta$$

$$\Delta_f S = -151 \text{ J/K mol de } \delta$$

Por otro lado, como se indicó en el punto 2.2, [85Ive] ha reportado que $\Delta_f H_\delta$ alcanza un mínimo (-60 kJ/0.5 moles de H₂ a $X = 1.63$ o 62% at.) utilizando un modelo

basado en el de Miedema, [80Bou], del calor de formación de aleaciones binarias, [73Mie].

Tabla 2.7. Entalpías y entropías molares parciales de H en fase δ

Composición, X	Entalpía parcial relativa, kJ/0.5 moles de H ₂	Entropía parcial relativa, J/K 0.5 moles de H ₂
1.40	-99.2	-85.5
1.50	-93.3	-83.7
1.60	-89.1	-81.2
1.70	-81.6	-79.5

Datos obtenidos por PXT en el rango de temperaturas 500 a 850°C. [65Lib].

En lo que sigue en esta sección, todas las composiciones estequiométricas son nominales y representan concentraciones relativas en la aleación metal-hidrógeno (no son compuestos que involucran uniones moleculares). Los valores de $\Delta_f H_e$ para el compuesto nominal estequiométrico ZrH_2 fueron medidos por combustión de oxígeno [63Fre] y por solución de la aleación en ácido fluorhídrico [64Tur]. No hay diferencias significativas entre los valores de $\Delta_f H_e$ obtenidos, Tabla 2.8.

Las funciones termodinámicas S^0 , $H^0 - H^0_0$ y $G^0 - G^0_0/T$ fueron calculadas por [61Flo] con mediciones de capacidad calorífica entre 5 y 350 K para la fase ϵ en compuestos de composición estequiométrica nominal ZrH_2 y ZrD_2 . Los resultados fueron presentados

Tabla 2.8. Propiedades termodinámicas de la formación de ZrH_2 (a) a 298.15 K

Referencias	Energía libre de Gibbs de formación, kJ/0.5 moles de H ₂	Entalpía de formación, kJ/0.5 moles de H ₂	Entropía de formación, J/K 0.5 moles de H ₂
[64Tur] (b)	...	-166.1	...
[61Flo]	-129.3 ± 8.4	-169.5 (c)	...
[63Fre] (d)	-122.7 ± 1.3	-162.8 ± 1.3	-134.4 ± 0.2
[63Fre] (e)	-124.9 ± 1.1	-168.3 ± 1.1	-145.4 ± 0.2

(a) Las composiciones estequiométricas representan concentraciones relativas en la aleación metal-hidrógeno, no compuestos que involucran uniones moleculares. (b) La entalpía de formación fue obtenida por [64Tur] como diferencia entre los calores de solución medidos del Zr y los hidruros en HF. (c) Reportada por [30Sie] y usada [61Flo] para cálculos. (d) [63Fre] midió las energías de reacción representadas por la ecuación $Zr + H_2 + 3/2 O_2 \rightarrow ZrO_2(s) + H_2O(g)$. (e) Valores para el compuesto ZrD_2 .

en tablas por [61Flo] y los valores asignados a las entropías (S^0), entalpías (H^0) y energías libres de Gibbs (G^0) están referidas a condiciones standard, mientras que H^0_0 esta referido a 0 K. A 298.15 K los valores de esas funciones son:

$$S^0 = 35.04 \pm 0.08 \text{ J/K mol de } ZrH_2$$

$$H^0 - H^0_0 = 5373 \pm 8 \text{ J/mol de } ZrH_2$$

$$(G^0 - G^0_0)/T = -17.02 \pm 0.04 \text{ J/mol de } ZrH_2$$

Para el compuesto estequiométrico formado por D y Zr, los valores respectivos de esas funciones son 38.36 ± 0.08 , 6169 ± 8 , -17.67 ± 0.04 .

A 298.15 K los calores específicos (C_p) reportados por [61Flo] para ZrH_2 y ZrD_2 son 30.95 ± 0.06 J/K mol de ZrH_2 y 40.30 ± 0.08 J/K mol de ZrD_2 respectivamente. [61Flo] encontró que la diferencia en las capacidades caloríficas es observable a temperaturas mayores que 100 K, mientras que debajo de esa temperatura son casi iguales. Otros estudios de C_p a alta temperatura fueron reportados por [58Dou1], [58Dou2] y [62Bec2]. A bajas temperaturas (debajo de los 11 K), [61Flo] encuentra la siguiente expresión para sus resultados.

$$C_p = 4.1 \times 10^{-3} T + 1944 (T/\theta)^3 \text{ J/K mol de } ZrH_2, [2.3]$$

donde la temperatura de Debye (θ) fue establecida por ellos en 311.4 K (38.4°C).

En una revisión posterior a la de [90Zuz], [93Dan] determinó la entalpía de la reacción de H_2 (g) con Zr con calorimetría a temperaturas moderadas (323 K) y altas (928 K) en un extenso rango de concentraciones de hidrógeno. A altas temperaturas determinó las entalpías de solución en fase αZr , ($\alpha Zr + \beta Zr$), βZr , $\beta Zr + \delta$ y δ . Por otra parte, midiendo en forma simultánea las presiones de equilibrio y combinando los valores que surgen de $\Delta G_H = \frac{1}{2} RT \ln (P_{H_2})$ y las entalpías obtuvo los valores de entropía correspondientes. A temperaturas moderadas, 323 K no logró medir las presiones de equilibrio. El valor de entalpía medido para la reacción $\frac{1}{2} H_2$ (g) + $\frac{2}{3} Zr \rightarrow \frac{2}{3} ZrH_{1.5}$ fue de -87 ± 1.5 kJ/mol de H.

En su análisis del solvus, $\alpha Zr/[\alpha Zr + \delta]$, el autor destaca la sorprendente linealidad en los gráficos de Van't Hoff, $(-\log[H/Zr])$ vs T^{-1} hasta altos contenidos de hidrógeno, en contraste con otros sistemas como V-H o Pd-H en los cuales estos gráficos no son lineales para $[H/M] > 0.005$ (Pd-H). Según el autor este hecho implica que el valor de la entalpía de disolución, $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$, derivado de esta manera es un parámetro termodinámico significativo ya que corresponde a la entalpía de transferencia de un mol de hidrógeno de la fase hidruro a la fase disuelta en αZr , [83Fla]. Según el autor, esta linealidad se debe al rol relativamente pequeño que juega la no-idealidad a las altas temperaturas en que se alcanza la solubilidad terminal del hidrógeno. Según [83Fla] la interacción H-H puede ser representada por $h_1 \times [H/Zr]$ y su importancia relativa puede representarse por $h_1 \times [H/Zr]/RT$, donde h_1 es la entalpía para la interacción H-H. En el sistema Zr-H este cociente es relativamente pequeño dado que la temperatura es alta y

la energía de interacción no es tan grande como en otros sistemas metal-hidrógeno. De este modo, la linealidad permite concluir que $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ debe verificar la siguiente ecuación desarrollada por [83Fla]:

$$\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha} = -\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta} + \Delta H^0_{\text{H}}, [2.4]$$

[93Dan] midió $\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$ para chequear la auto-consistencia de sus datos termodinámicos vía la ecuación [2.4], donde ΔH^0_{H} es la entalpía de solución a dilución infinita. El valor de -87 kJ/mol H es el obtenido por el autor en sus experiencias calorimétricas a 323 K para $\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$ y -49.3 kJ/mol H para ΔH^0_{H} . Al reemplazarlos en la ecuación [2.4] obtiene un valor de 37.7 kJ/mol H , similar al valor $\Delta H_{\text{solv}} = 37.9 \text{ kJ/mol H}$ obtenido por [86Zuz].

[93Dan] observa además que los valores seleccionados por [86Zuz] de trabajos previos en la determinación de $\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$ no son compatibles con la ecuación [2.4] debido a que el autor no tuvo en cuenta la histéresis en los procesos de formación ($\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$) y descomposición ($\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$) de la fase δ en dicha selección, como ha sido observado previamente por [64Eri, 81Pul, 84Pul]. La Tabla 2.9 presenta algunos valores de entalpías para la reacción $\alpha \rightarrow \delta$ como también entalpías molares parciales de solución a dilución infinita en fase αZr , [93Dan].

En la Tabla 2.9 se observan dos grupos de valores, unos rondan los -85 kJ/mol H y los otros los 95 kJ/mol H . [93Dan] argumenta que debido a la diferencia de capacidades caloríficas entre productos y reactivos, hay una pequeña diferencia entre los valores medidos a 773 K (temperatura promedio para la mayoría de los datos de PCT) y 300 K, temperatura a la que se obtuvo el valor calorimétrico de solución.

Tabla 2.9. Entalpías obtenida de la reacción del H con Zr para formar $\text{ZrH}_{1.5}$ y entalpías de solución de $\frac{1}{2} \text{H}_2$ en αZr .

Método para el Plateau	ΔH_{Plat} , kJ/mol H	Referencia	ΔH^0_{H} , kJ/mol H	Referencia
Calorimetría de reacción	-87 ± 1	[93Dan]	-49.3 ± 1	[93Dan]
PCT	-95	[55Gul1]	-58.0	[55Som]
Calorimetría de flujo térmico	-86	[64Tur]	-59.2	[55Gul2]
PCT	-95	[46Fro]	-52.1	[67Ric]
PCT	-83.4	[62Sea]	-54.6	[85Wat]
	—	—	-53.5	[89Yam]

La ecuación [2.4] de [83Fla] tiene un particular interés para nuestro trabajo, ya que nos permite comparar los valores de entalpía de disolución obtenidos con el DSC con los

valores de la literatura que hemos presentado en este capítulo. Esta será una forma de validar la metodología para determinar el calor de la transformación $\delta+\alpha\text{Zr}\rightarrow\alpha\text{Zr}$ que se desarrollará en el Capítulo 4.

Tablas del Capítulo 2

Tabla 2.1	19
Tabla 2.2	27
Tablas 2.3 y 2.4	28
Tablas 2.5 y 2.6	33
Tablas 2.7 y 2.8	34
Tablas 2.9	36

Figuras del Capítulo 2

Figura 2.1	19
Figura 2.2	20
Figura 2.3	21
Figura 2.4	23
Figura 2.5	25
Figura 2.6	26
Figura 2.7	27
Figura 2.8	29
Figura 2.9	30

CAPÍTULO 3

Técnicas de análisis térmico

En el presente trabajo, la determinación del solvus y la entalpía de la transformación $\delta + \alpha\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr}$ se ha realizado mediante la técnica de análisis térmico conocida como calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés, *differential scanning calorimetry*). Esta es una de las técnicas que se agrupan bajo el título general de 'Análisis Térmico Diferencial' (DTA, del inglés, *differential thermal analysis*).

La intención de este capítulo es, en principio, describir de una manera muy general los variados usos de las técnicas DTA, su sistema de detección diferencial y hacer una breve evolución de las teorías que permiten interpretar las curvas que se obtienen con estos equipos. Se desarrollarán además algunos temas operativos que serán de interés en el análisis de los resultados, como por ejemplo los varios parámetros de control y su influencia en las mediciones. Al final del capítulo se incluye una clasificación de los DTA/DSC con su principio de funcionamiento, ya que existe en el mercado una variedad de instrumentos que, bajo esta denominación, difieren bastante entre sí. Finalmente se describen las características del DSC utilizado en este trabajo.

Esta información fue recabada fundamentalmente del texto 'Thermal Analysis' de [86Wes].

3.1 Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial es una técnica en la cual la temperatura de una muestra se compara con la temperatura de otra muestra térmicamente inerte o bien la temperatura del horno, mientras se la calienta o enfría a velocidad constante. Los apartamientos de la temperatura en la muestra de la del sistema se deben a transformaciones endotérmicas o exotérmicas, transformaciones de fase tipo fusión, ebullición, sublimación, vaporización y cambios en la estructura cristalina. También reacciones de oxidación y reducción, disociación o descomposición, destrucción de la estructura cristalina y otras reacciones químicas. Generalmente las transiciones de fase, de deshidratación y reacciones de reducción producen efectos endotérmicos, mientras que procesos de cristalización, oxidación y algunas reacciones de descomposición producen efectos exotérmicos.

Los cambios de temperatura que ocurren durante estas transformaciones físicas o químicas son detectadas mediante un método diferencial como el que se indica en la

Figura 3.1. La diferencia entre las temperaturas de la muestra, T_S , y la referencia, T_R , $T_S - T_R$, es la función registrada, generalmente como función del tiempo.

En el *análisis térmico* la temperatura T_S se registra como función del tiempo, sea calentando o enfriando. En este caso cualquier fluctuación en la temperatura del sistema puede enmascarar o distorsionar las variaciones de T_S provocadas por las transformaciones que ocurren en la muestra. De manera que los cambios pequeños en T_S debidos a transformaciones que ocurren en la muestra pueden no ser detectados. En el caso de la técnica *diferencial*, en cambio, dado que las termocuplas están conectadas en oposición, los efectos del sistema se eliminan y aún pequeñas diferencias entre T_S y T_R pueden detectarse usando la amplificación adecuada. De este modo el *análisis térmico diferencial* permite el uso de muestras muy pequeñas, de unos pocos miligramos, hecho que para ciertos estudios es muy conveniente.

En la Figura 3.2 se muestra una comparación entre las dos técnicas. En las partes (a) y (b) de la figura se registra T_S en función del tiempo mientras la temperatura del sistema (T) aumenta en forma lineal. En (a) no existe ninguna transición de fase en la muestra, mientras que en (b) ocurren transformaciones endotérmicas y exotérmicas respectivamente. Si no ocurren transformaciones en la muestra, no se detectan apartamientos de la rampa lineal, pero si estas ocurren como en el caso de (b), se producirán desviaciones en cuanto ocurra una variación de temperatura detectable por la termocupla de la muestra (temperatura de inicio, T_i) debido a los cambios de temperatura provocados por los procesos, sean estos endotérmicos o exotérmicos.

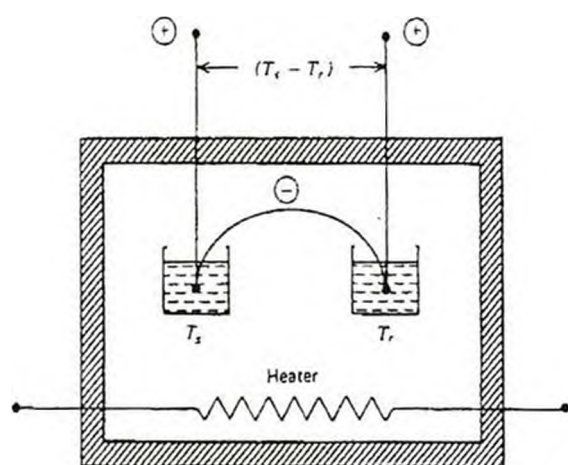


Figura 3.1. Esquema de un DTA, su sistema de detección diferencial, crisoles y termocuplas.

Estas transformaciones finalizan cuando la temperatura de la muestra alcanza el valor T_f (finalización), retornando a los valores de temperatura del sistema. En las curvas (c) se grafica la diferencia $T_S - T_R$ como función de la temperatura del sistema T .

Como se ve, en T_i la temperatura se desvía de la horizontal para formar un pico (un máximo o un mínimo dependiendo del tipo de reacción). La finalización de la transformación

ocurre a una temperatura algo mayor a T_f . Consideraremos por el momento a T_f como la temperatura de finalización de la transformación, pero este tema requerirá una discusión posterior.

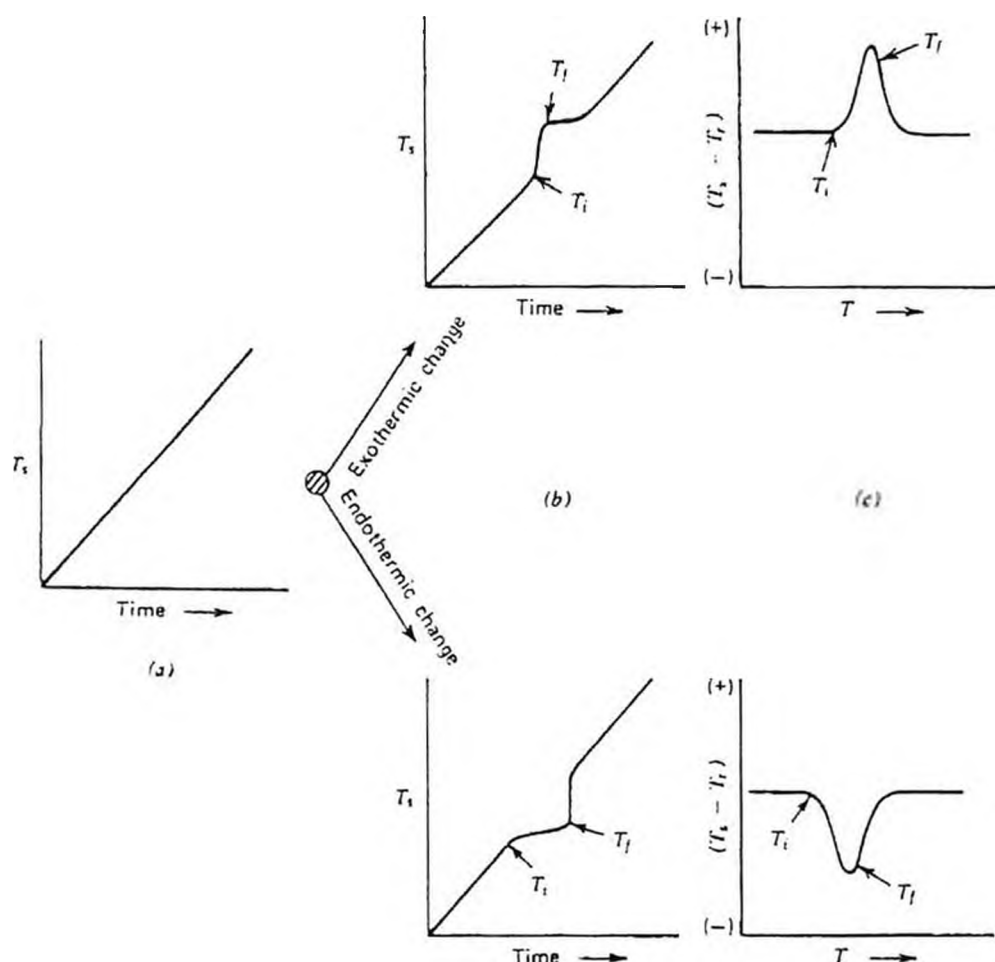


Figura 3.2. Comparación entre el análisis térmico y el análisis térmico diferencial

De manera que con el método diferencial pueden detectarse pequeños cambios en la temperatura de la muestra aun utilizando muestras muy pequeñas y el área bajo la curva es proporcional al cambio de entalpía, $\pm\Delta H$, y a la masa de la muestra.

Una curva típica de DTA se muestra en la Figura 3.3. Se indican en ella cuatro tipos de transiciones. (I) transición de 2^{do} orden, que se observan como un cambio abrupto o discontinuidad en la línea horizontal, que desde ahora llamaremos línea de base; (II) un pico endotérmico generado por una fusión; (III) un pico endotérmico debido a una reacción de descomposición o disociación y (IV) un pico exotérmico debido a un cambio en la estructura cristalina de la muestra. El número, forma y posición de los variados picos endotérmicos y exotérmicos pueden utilizarse para la identificación de una sustancia en forma cualitativa. Además, como el área bajo el pico es proporcional a

la variación de entalpía de la transformación, la técnica es muy útil tanto para la determinación semi-cuantitativa como cuantitativa de dicha entalpía de reacción. La técnica también puede usarse para evaluar en forma cuantitativa la cantidad de sustancia presente si el calor de reacción es conocido.

Por lo dicho hasta aquí, técnica tiene muchas aplicaciones en la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, metales, minerales, aceites y polímeros. Es usada además, para determinar el daño por radiación en polímeros y calores de absorción.

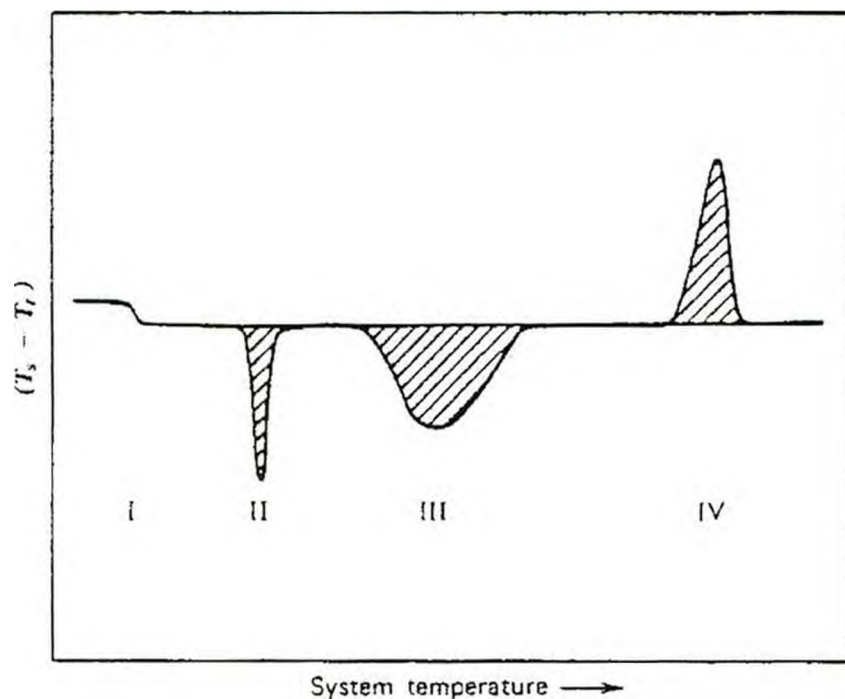


Figura 3.3. Curva típica de un DTA.

3.2 Aspectos teóricos

Existen varias teorías para la interpretación de la curva DTA. Todas las teorías relacionan, de un modo u otro, el área del pico a varios parámetros de la muestra y el instrumento. La ecuación que representa esos parámetros fue desarrollada usando las relaciones convencionales de transferencia de calor, la geometría de la muestra y de su contenedor. Presentaremos aquí solo las expresiones matemáticas finales de las mismas.

En la teoría desarrollada por [45Spe] y modificada por [48Ker], el área encerrada por la curva diferencial es:

$$m (\Delta H)/gk = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt ; \quad [3.1]$$

donde m es la masa de la muestra, ΔH es el calor de reacción, g es un factor geométrico constante para el instrumento, k es la conductividad térmica de la muestra. ΔT es la

temperatura diferencial y t_1 y t_2 son los límites de integración de la curva diferencial. Esta es quizás una de las expresiones más simples y relaciona el calor de reacción de la muestra con el área del pico a través de constantes de proporcionalidad, g y k . En esta expresión se desprecian los términos diferenciales y los gradientes térmicos en la muestra, como también se considera el área del pico independiente del calor específico de la muestra. Evidentemente es solo una relación aproximada.

Boersma construyó un bloque de alta conductividad térmica para la muestra, usando níquel, en el cual el contenedor de la muestra tiene geometría cilíndrica. Encontró que el área del pico es, [55Boe]:

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = qa^2/4\lambda ; \quad [3.2]$$

donde t_1 y t_2 son los tiempos al inicio y al final del pico, q es el calor de transformación por unidad de volumen, ΔT es la temperatura diferencial, a es el radio de la cavidad ocupada por la muestra y λ es la conductividad térmica del material de la muestra.

En estas ecuaciones, como ocurre en los DTA convencionales, la muestra se utiliza con dos propósitos completamente distintos (1) como un generador de calor y (2) como una resistencia de medición en donde el flujo de calor produce la diferencia de temperaturas a medir. Para separar esas dos funciones, [55Boe] recomendó el uso de crisoles metálicos para la muestra y la referencia en los cuales la diferencia de temperaturas se midiera desde afuera de estas. En este caso el área del pico dependerá del calor de reacción de la siguiente manera:

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = m q/G ; \quad [3.3]$$

donde m es la masa de la muestra y G es el coeficiente de transferencia de calor entre el contenedor de níquel y el resto del bloque que lo contiene, del mismo metal. [55Boe] no presentó evidencia experimental que confirmara la ecuación [3.3].

[68Gra] desarrolló una teoría general para describir las curvas DTA, DSC y TGA (balanza termogravimétrica), empleando las mismas ecuaciones iniciales de [49Vol] y [55Boe]. Los componentes esenciales de una celda para análisis térmico se muestran en la Figura 3.4. Consisten en una muestra y su contenedor a temperatura T_s , una fuente de calor a temperatura T_p , y un camino que ofrece una cierta resistencia térmica, R , a través del cual fluye el calor desde o hacia la muestra a una velocidad dq/dt . Se asume que: (1) La temperatura T_s es uniforme en la muestra e igual a la de su contenedor, (2) la capacidad calorífica total de la muestra y su contenedor, C_s , y la resistencia

controlante del proceso. R , son constantes en el rango de temperaturas de interés, y (3) el calor generado por la muestra por unidad de tiempo, dH/dt , es positivo, mientras que el calor absorbido es negativo. A cualquier instante de tiempo la muestra está generando calor a una velocidad dH/dt . El calor generado por la muestra puede aumentar su temperatura o perderse en el medio. Ya que el calor debe conservarse, la suma de esos dos efectos debe ser igual a dH/dt . Entonces,

$$dH/dt = C_S (dT_S/dt) - dq/dt ; \quad [3.4]$$

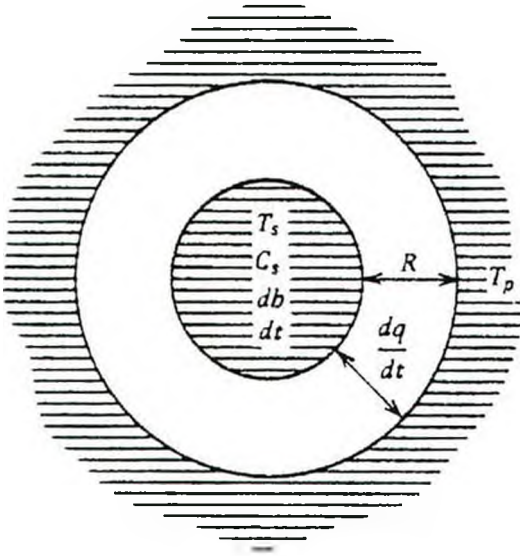


Figura 3.4. Celda típica de análisis térmico.

La velocidad de pérdida de calor en el medio esta controlada por la resistencia térmica y la diferencia de temperaturas entre la muestra y el medio. De acuerdo con la ley de Newton

$$dq/dt = (T_P - T_S)/R ; \quad [3.5]$$

y sustituyendo en la ecuación [3.4] queda:

$$dH/dt = C_S (dT_S/dt) + (T_S - T_P)/R ; \quad [3.6]$$

Escribiendo una ecuación similar a

la [3.6] para el crisol de la referencia ($dH/dt \cong 0$) podemos expresar la velocidad instantánea de generación de calor por la muestra como:

$$R (dH/dt) = (T_S - T_R) + R (C_S - C_R) (dT_R/dt) + R C_S d(T_S - T_R)/dt ; \quad [3.7]$$

Se asume que R para el crisol de la referencia es el mismo que para el de la muestra. La capacidad calorífica de la referencia, C_R , no será igual a la de la muestra. La velocidad de calentamiento para la referencia, dT_R/dt , es la misma que para la muestra, que es constante.

De la ecuación [3.7], para todo tiempo $R (dH/dt)$ puede considerarse como la suma de tres términos en unidades de temperatura (ver Figura 3.5):

- Parte (I): $T_S - T_R$, que es la temperatura diferencial de la curva registrada.
- Parte (II): $R (C_S - C_R) (dT_R/dt)$, que es el desplazamiento de la línea de base respecto del nivel cero.

- Parte (III): $RC_S d(T_S - T_R)/dt$, que es la pendiente de la curva en cualquier punto, multiplicada por la constante RC_S . Este término es llamado constante de tiempo del sistema y tiene unidades de tiempo.

En cualquier punto sobre la curva.

$$R(dH/dt) = I + II + III ; \quad [3.8]$$

O si tiene pendiente negativa.

$$R(dH/dt) = I + II - III ; \quad [3.9]$$

De este modo, conociendo RC_S , se puede construir una curva que refleje el comportamiento térmico instantáneo de la muestra.

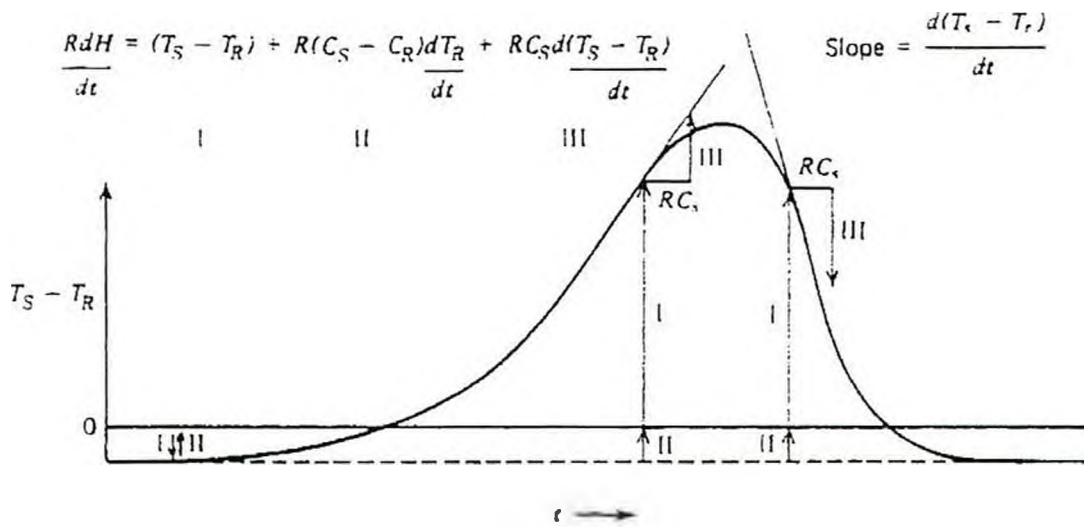


Figura 3.5. Determinación de RdH/dt a partir de una curva DTA.

La teoría del calorímetro Perkin-Elmer fue presentada por [64O'Ne], [68Gra] y [70Fly]. Usando la curva de la Figura 3.6, [68Gra] desarrolló la relación básica para dH/dt , como en el caso del DTA.

$$dH/dt = -dq/dt + (C_S - C_R) dT_p/dt - RC_S d^2q/dt^2 ; \quad [3.10]$$

La expresión para dH/dt nuevamente involucra la suma de tres términos, como se describió en la teoría del DTA, pero se notan dos diferencias entre el DSC y el DTA: (1) la resistencia térmica, R , aparece solamente en el tercer término de la ecuación [3.10] y (2) el área bajo el pico es $\Delta q = -\Delta H$. Es decir, si bien se requiere un coeficiente de calibración, este se utiliza para convertir área en calorías y es un factor de conversión eléctrica en lugar de la constante térmica usada en el DTA.

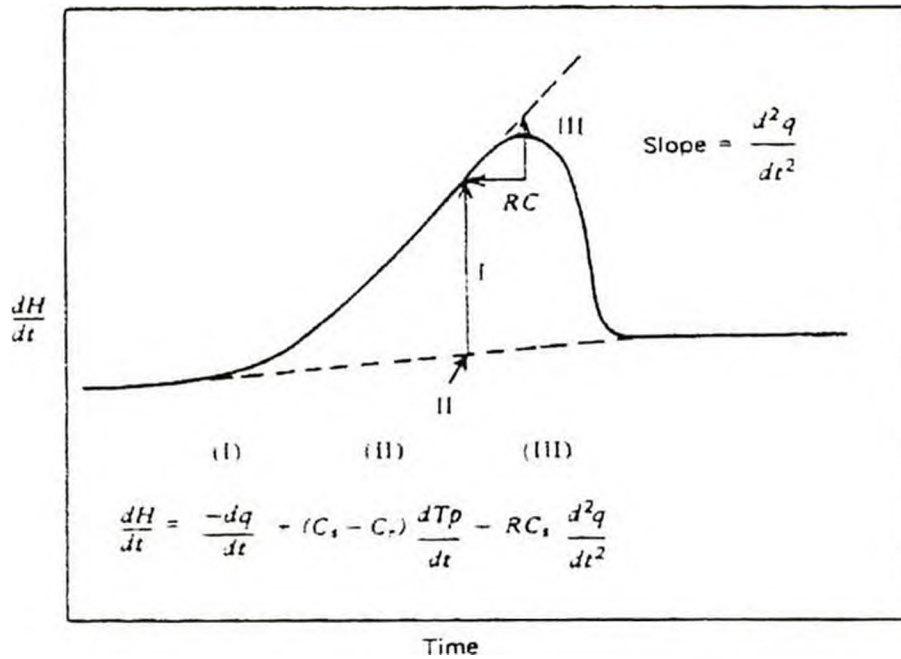


Figura 3.6. Aplicación de la ecuación [3.10] a la curva DTA.

3.3 Factores que afectan a la curva diferencial

En el análisis térmico diferencial, por ser una técnica dinámica hay un gran número de factores que pueden afectar las curvas experimentales. Si el DTA se utiliza para determinaciones cuantitativas, la forma y posición de los picos es importante. Un pequeño cambio en las condiciones, digamos, en la velocidad de calentamiento o la atmósfera en el crisol, puede cambiar sus posiciones y también la cantidad de picos que se observen. Por ejemplo, cambiando la atmósfera de nitrógeno a oxígeno pueden aparecer picos exotérmicos adicionales. Para estudios cuantitativos el área encerrada bajo el pico es de gran interés, así que los efectos de los parámetros experimentales deben ser conocidos. Una curva típica de DTA se observa en la Figura 3.7. En ella se ilustra un pico endotérmico en el cual A es la línea de base previa a la transición, B es la línea de base posterior a la transición, T_i es la temperatura a la cual se detecta el inicio de la transformación, $\Delta T_{\min}$ es la temperatura del mínimo y T_f es la temperatura final o de finalización de la transformación. Para el eje horizontal T_n es la temperatura de la referencia (T_R), de la muestra (T_S) o bien de la fuente de calor. El eje vertical es el de la diferencia de temperaturas $T_S - T_R$.

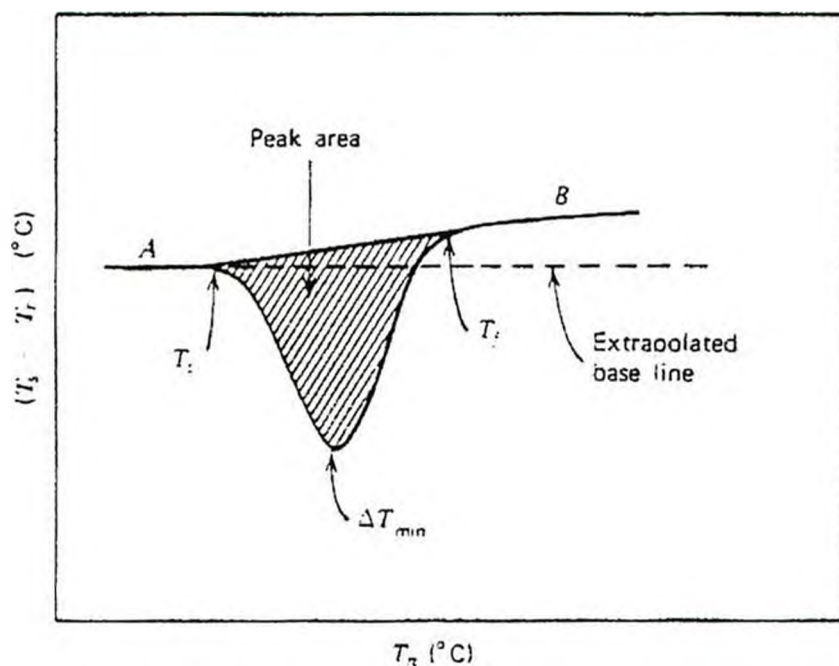


Figura 3.7. Esquema típico de un pico en una curva DTA.

La curva DTA depende de variables que se pueden agrupar en dos categorías: Factores instrumentales y Características de la muestra.

Entre los factores instrumentales podemos enumerar:

- Velocidad de calentamiento
- Atmósfera del horno
- Material y geometría del contenedor de la muestra

Y entre las características de la muestra

- Masa de la muestra
- Tamaño de partícula de la muestra y celda que la contiene

Además de las variables mencionadas existen algunas otras dentro de estas categorías que o bien no son parámetros controlables por un operador (por ejemplo tamaño y forma del horno, localización de las termocuplas, etc.) o bien no responden a las características de la muestra utilizadas en este trabajo (por ejemplo, tamaño de partícula, diluyente, grado de cristalinidad, etc.), de manera que los problemas que presentan no necesitan ser desarrollados aquí.

3.3.1 Factores instrumentales

3.3.1.a Velocidad de calentamiento

Aunque los efectos de la velocidad de calentamiento sobre $\Delta T_{\min}$ y las áreas son conocidos desde hace años, solo se han examinado en detalle en época relativamente reciente. En términos generales, un incremento en la velocidad de calentamiento, digamos, de 2 a 20°C/min, incrementará T_i , T_f y $\Delta T_{\min}$. En el caso del área bajo el pico, el efecto de la velocidad depende de la temperatura T_n usada. Si $T_S - T_R$ se registra vs T_S , el área del pico será proporcional a la velocidad de calentamiento si esta última permanece constante durante la transformación. [69Mel]. Si el área del pico se mide como $T_S - T_R$ vs tiempo, entonces el área es independiente de la velocidad de calentamiento.

A velocidades de calentamiento muy bajas las áreas bajo el pico se vuelven muy pequeñas o inexistentes para algunos instrumentos, dependiendo esto también del tipo de contenedor de la muestra.

[45Spe] señaló que la temperatura del mínimo es el punto en el cual la entrada de calor diferencial se iguala con la velocidad de absorción de calor y entonces,

$$\Delta T_{\min} = (dH/dt)_{\max} m/gk ; \quad [3.11]$$

Una velocidad de calentamiento alta producirá un incremento en dH/dt porque una mayor porción de la reacción ocurre en el mismo intervalo de tiempo y porque entonces la altura o profundidad del pico $\Delta T_{\min}$ será mayor. Como la recuperación de la línea de base es una función del tiempo, esta ocurrirá a una temperatura más alta con una velocidad de calentamiento mayor. La Figura 3.8 ilustra esta situación para kaolín. Se reportó que las áreas son iguales con un error del 3%, con una tendencia a valores menores para bajas velocidades de calentamiento.

3.3.1.b Atmósfera del horno

En los casos de reacciones que involucran la evolución o absorción de un componente gaseoso, la temperatura del mínimo y la forma del pico pueden verse afectadas por la presión del sistema. Si el medio gaseoso es idéntico al gas que la muestra absorbe o libera, los cambios serán más pronunciados, hecho que se puede demostrar termodinámicamente a través de la ecuación de Clausius–Clapeyron, que relaciona la variación de la presión de vapor con la temperatura.

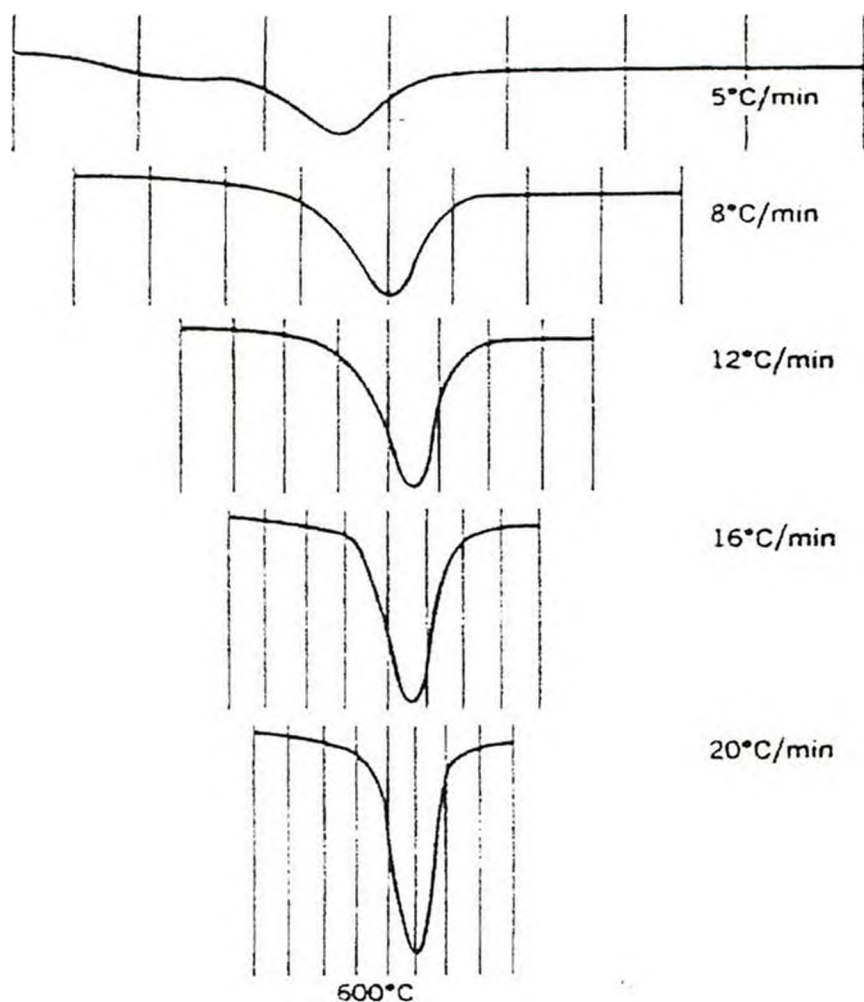


Figura 3.8. Variación de la temperatura del mínimo con la velocidad de calentamiento.

$$dP/dT = \Delta H/(T\Delta V) ; \quad [3.12]$$

donde P es la presión de vapor, ΔH es el calor de transición y ΔV es el cambio de volumen del sistema debido a la transición. Para procesos de vaporización reversibles se deben hacer varias hipótesis a esta ecuación, cuya forma integrada es,

$$\ln P = \Delta H_v/RT + C ; \quad [3.13]$$

donde P es la presión en atmósferas, ΔH_v es el calor de volatilización en cal/mol, R es la constante de los gases ideales, T la temperatura y C una constante relacionada con la entropía de la transición.

La ecuación de Clausius–Clapeyron debe considerarse como un caso particular de la ecuación de Van't Hoff, más general,

$$d\ln K_p/dT = \Delta H/RT^2 ; \quad [3.14]$$

donde K_p es la constante de equilibrio para procesos ideales de equilibrio. Para un proceso del tipo sólido $\Leftrightarrow$ gas de los que se estudian con frecuencia con DTA,



se puede usar una forma aproximada de la ecuación de Van't Hoff,

$$\ln(P_c)_2/(P_c)_1 = \Delta H (T_2 - T_1)/T_1 T_2 ; \quad [3.15]$$

donde $(P_c)_1$ y $(P_c)_2$ son las presiones parciales del gas C_{gas} en el sistema a las temperaturas T_2 y T_1 . Esta relación, además de proporcionar un método para determinar calores en procesos de volatilización, explica la respuesta de los picos de volatilización en las curvas DTA por cambios en la velocidad de flujo del gas usado como purga en los sistemas DTA dinámicos.

Generalmente se emplean dos tipos de atmósferas gaseosas, (1) estáticas, usualmente para sistemas cerrados y (2) dinámicas, en las cuales se mantiene un flujo de gas a través de la muestra y la referencia. Bajo condiciones controladas, la atmósfera dinámica es la más simple de mantener y reproducir.

El efecto de las variaciones de presión en las curvas DTA ha sido estudiado por numerosos autores. Aumentando la presión del sistema, aún con gas inerte aumentan las temperaturas de transición T_i , ΔT_{min} y T_f . Por otro lado, a presiones muy bajas, menores que 1 Torr, los gases producto se eliminan muy rápidamente y los valores de la temperatura de transición tienden a ser menores, disminuyendo también la definición del pico.

3.3.1.c Material y geometría del contenedor

Debido a que la curva DTA esta influenciada por la transferencia de calor entre la fuente de calor y la muestra, el contenedor juega un rol muy importante en las experiencias con DTA/ DSC. Como resultado de trabajos de [69Mel], se sabe que, si la constante de tiempo RC se incrementa, la forma de la curva se distorsiona. El comportamiento observado es como si la capacidad calorífica aumentara, lo que produce una curva marcadamente diferente. Un bloque con baja difusividad térmica hace que la línea de base supere el cero, produciendo lo que pareciera ser un pico exotérmico luego de que se produce un pico endotérmico.

La constante de tiempo del contenedor ha sido discutida previamente cuando se presentó la ecuación [3.7] desarrollada por [68Gra]. Cuanto más pequeño sea RC_s más pequeña será la distancia III en la Figura 3.6 respecto de I + II. Cuanto más pequeña sea RC_s , más rápida y precisa será la respuesta de instrumento al comportamiento instantáneo de la muestra, pero esto exige una solución de compromiso, ya que si la resistencia es nula, no se observará ningún pico.

3.3.2 Características de la muestra

3.3.2.a Masa de la muestra

De acuerdo con las teorías sobre el DTA, el área bajo el pico es proporcional al calor de la transición y por lo tanto a la masa de la muestra. En general el área del pico es inversamente proporcional a la conductividad térmica, k , directamente proporcional a la densidad, ϕ , y a la entalpía de transformación, ΔH , e independiente del calor específico, [69Mel]. Esta relación se puede expresar como:

$$A \propto \Delta H \phi r^2 l / k ; \quad [3.16]$$

donde A es el área del pico, r es el radio de la muestra y l su longitud. De este modo:

$$A \propto \phi V \Delta H / k ; \quad [3.17]$$

Donde V es el volumen de la muestra. Finalmente podemos expresar [3.17] en función de la masa de la muestra.

$$A = G m \Delta H / k ; \quad [3.18]$$

donde G es un factor de calibración.

3.3.2.b Tamaño de partícula y embalaje de la muestra

Existen muchos estudios cuyos resultados están en conflicto sobre el efecto del tamaño de partículas y la distribución de tamaños. Dado que las muestras utilizadas en nuestro trabajo son sólidos compactos de geometría perfectamente definida, desarrollar este tema no tendría mayor relevancia aquí.

3.4 Diferencias entre análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial

El nombre calorimetría diferencial de barrido aparece por primera vez con el desarrollo de Perkin–Elmer en 1964. En la actualidad esta denominación abarca varios tipos de instrumentos, algunos de los cuales son enteramente diferentes. Estos están basados en los diferentes diseños que se observan en la Figura 3.9. En el DTA se mide la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia (a, b y c). En los DSC de potencia compensada (f), la muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura mediante el uso de fuentes de calor individuales. En estos instrumentos el parámetro que se mide es la diferencia de potencia de entrada en las fuentes, $d(\Delta q)/dt$ o dH/dt . Si la muestra está rodeada por una termopila, el flujo de calor se mide directamente (e), como ocurre con los calorímetros del tipo Tian–Calvet. Un sistema simple, también de flujo térmico, consiste en medir el flujo de calor entre la muestra y la

referencia (d). En este caso se mide $d(\Delta q)/dt$ teniendo todas las juntas calientes en contacto con la muestra y las frías en contacto con la referencia. De manera que hay al menos tres tipos de sistemas DSC, (d), (e) y (f), y otros tres derivados del DTA (a), (b) y (c), de los cuales el (c), que usa el sistema de Boersma, también es considerado un DSC.

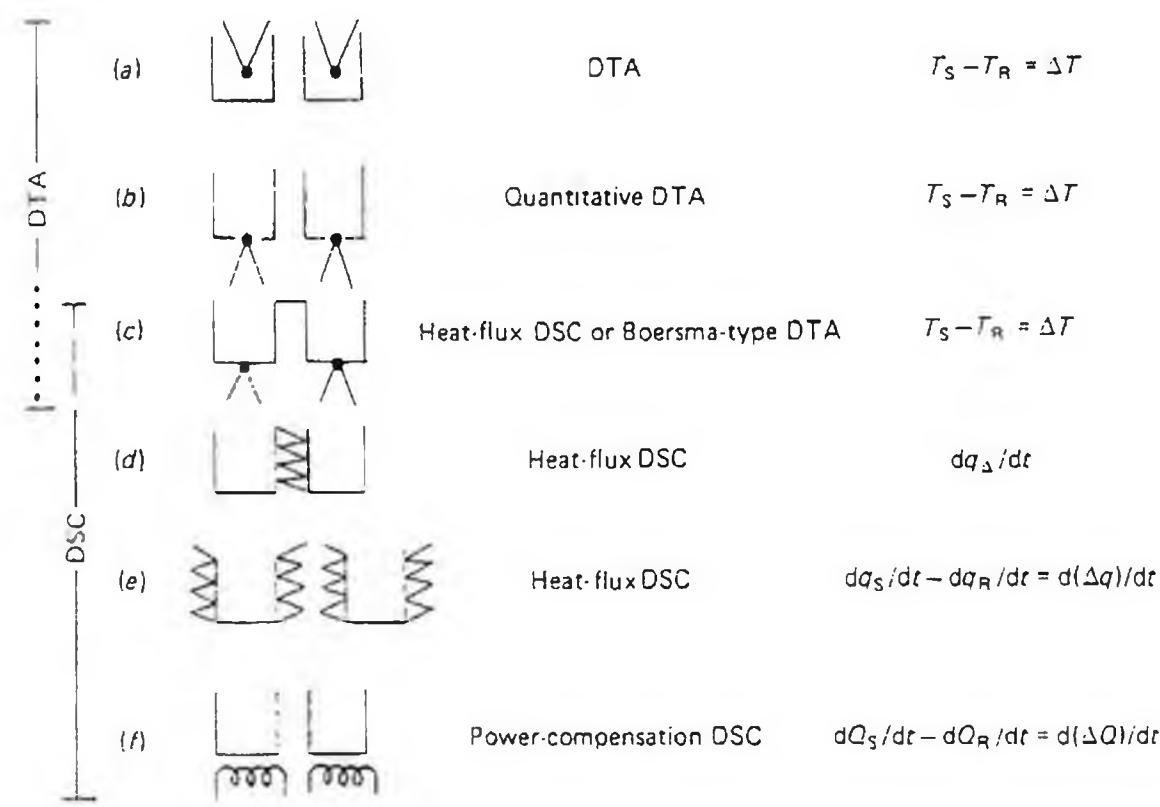


Figura 3.9. Esquema que indica el principio de funcionamiento de los DTA/DSC.

3.5 Aspectos Cuantitativos

3.5.1 Ventajas y desventajas de la calorimetría diferencial

La determinación del calor de transición o de la masa de la muestra a partir del área de pico es un uso común de estos equipos. La relación entre estos parámetros es simplemente,

$$\Delta H \cdot m = K A ; \quad [3.19]$$

donde ΔH es el calor de transición, m es la masa de la muestra, A es el área del pico y K es un coeficiente de calibración. La constante de calibración está relacionada con la geometría y la conductividad térmica del contenedor de la muestra y usualmente se obtiene calibrando el equipo con compuestos cuyo calor de fusión es bien conocido.

Las ventajas de esta técnica son:

- Rapidez en la determinación (de minutos a algunas horas).
- Masas pequeñas para las muestras (desde unos pocos miligramos hasta algunos centenares de miligramos).
- Versatilidad (muestras sólidas o líquidas).
- Simplicidad para el análisis de datos.
- Es aplicable a procesos de enfriamiento y bajo altas presiones.
- Permite estudiar reacciones químicas de muy distinto tipo.

Desventajas

- Su precisión es relativamente baja, 5 al 10% en la mayoría de los casos.
- Presenta problemas cuando existen superposición de reacciones.
- En el caso del DTA es necesario calibrar en todo el rango de interés, ya que K depende de la temperatura.
- Imprecisiones en la determinación del área del pico debido a cambios en la línea de base durante la transición.

3.5.2 El calorímetro diferencial DSC-60

El instrumento utilizado en el presente trabajo es el modelo DSC-60 de Shimadzu (Figura 3.10). Es un calorímetro diferencial flujo térmico cuyo diseño es similar a los del tipo (c) derivados de un DTA, como se describió en el punto 3.4.

El instrumento permite programar un gran número de ciclos térmicos a los que se desee someter a una muestra, a velocidades de calentamiento-enfriamiento en el rango 0.1 a 100°C/min

El rango de temperaturas de operación va desde la ambiente a 600°C, aunque también se puede trabajar en el rango 0 a -150°C usando nitrógeno líquido. Una vez alcanzada la temperatura máxima, la muestra se puede mantener isotérmicamente durante segundos, minutos u horas.

El equipo funciona bajo un flujo gaseoso (atmósfera dinámica) de 1 atm de presión, llegando a un flujo máximo de 100 ml/min. El gas circulante es inerte, en general se utilizan nitrógeno (nuestro caso) o argón.

El instrumento, como todo DSC de este tipo, necesita de dos puntos fijos para su calibración en temperaturas y entalpías. Para el rango de temperaturas de funcionamiento del instrumento los patrones más adecuados son los de Indio (In) cuyo

punto de fusión es 156.6°C y su calor de fusión $28.5 \pm 1.5 \text{ J/g}$ y Zinc (Zn) cuyo punto de fusión es 419.4°C y su calor de fusión 115.8 J/g , que son los que han sido utilizados en nuestro caso.

La información (curva calorimétrica) se almacena en una PC con un software diseñado para tal fin. Los archivos de datos pueden analizarse con este mismo software o bien con software de uso común como planillas Excel o programas de cálculo y gráficos como el Microcall Origin.

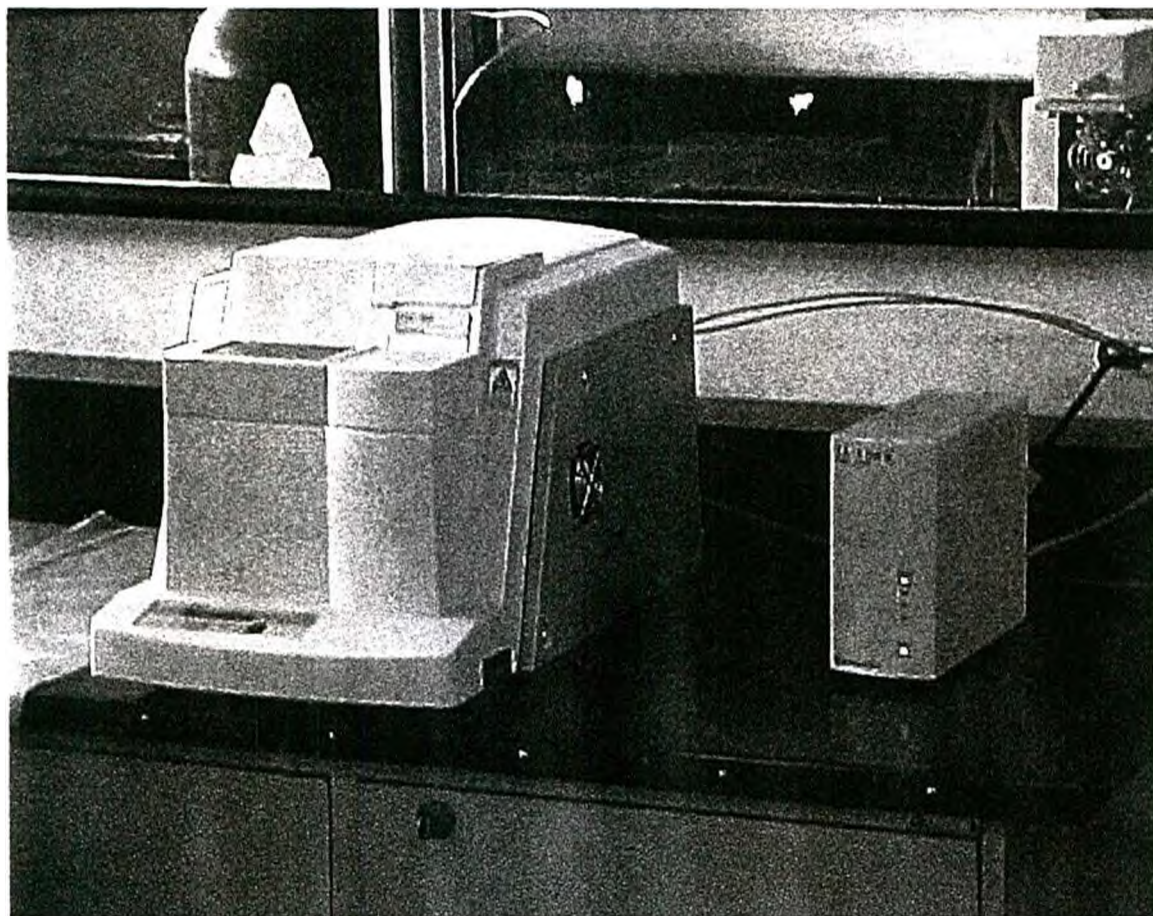


Figura 3.10. El calorímetro DSC-60.

Figuras del Capítulo 3

Figura 3.1	40
Figura 3.2	41
Figura 3.3	42
Figura 3.4	44
Figura 3.5	45
Figura 3.6	46
Figura 3.7	47
Figura 3.8	49
Figura 3.9	52
Figura 3.10	54

CAPÍTULO 4

Aplicaciones de la calorimetría diferencial al estudio del sistema Zr-H

En los últimos años la técnica DSC ha sido aplicada al estudio del sistema Zr-H. Las ventajas descriptas en el Capítulo 3 la hacen particularmente apta por su versatilidad, simplicidad para el análisis de resultados y rapidez para producirlos. Además, en el caso del trabajo con material irradiado hay que agregar que la posibilidad de usar muestras pequeñas resulta de suma importancia porque permite disminuir la tasa de dosis a la que se expone el operador del DSC.

A diferencia de lo que ocurre en las aplicaciones comunes del DSC, el proceso de disolución de hidruros, dependiendo de la concentración de hidrógeno de la muestra, puede extenderse en un amplio rango de temperaturas. Esta es quizás la diferencia más importante respecto de las aplicaciones descriptas genéricamente en el capítulo anterior. Debido a esto, la línea de base se ve afectada de dos maneras: no se presenta como una recta horizontal sino que tiene una pendiente apreciable, y además no necesariamente es una línea recta. En este capítulo se presentará un estudio exhaustivo sobre este tema, ya que resulta de gran importancia conocer el comportamiento de la línea de base tanto para medir las temperaturas de solubilidad terminal como los calores de disolución. Desarrollaremos aquí un método de interpolaciones que permite corregir estas desviaciones que sufre la línea de base respecto de la horizontal debido a este y otros factores experimentales.

Otro tema que discutiremos y que resulta importante en el contexto de esta tesis son los criterios para determinar TSSd sobre la curva calorimétrica. Se discutirá también acerca de las ventajas o desventajas de utilizar referencia.

En relación con la medición del calor de transformación, $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$, encontramos otra diferencia importante respecto de las aplicaciones habituales del DSC. Se trata de la fracción de muestra que transforma efectivamente. En una aplicación típica, una fusión por ejemplo, el 100% de la muestra sufrirá dicha transformación. En el caso de la disolución de la fase hidruro, en cambio, solo una pequeña fracción de la muestra transformará. Para dilucidar la influencia esta diferencia en la precisión con que se mide $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ se presentará aquí un estudio comparativo entre la medición de $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ para una muestra hidrurada y la medición del calor de fusión de sustancias puras, condiciones

que podemos considerar ‘normales’ para estos equipos. Finalmente se desarrollará el método de cálculo de la entalpía de transformación.

4.1 Estudio de la línea de base

Definiremos aquí *línea de base* como la curva calorimétrica que se obtiene de una corrida en la que la muestra no sufre *transformación alguna*. Lo que idealmente se obtiene en estos casos es una línea horizontal.

Una curva típica de la disolución de hidruros en una muestra de Zircaloy-4 se observa en la Figura 4.1. Esta curva corresponde a corrida de una muestra con una concentración de 480 ppm, sin referencia (crisol para la referencia vacío).

Si bien la curva tiene características bastante diferentes a las curvas ‘genéricas’ mostradas en el Capítulo 3 (Figuras 3.3, 3.7, 3.8), estas no difieren en lo esencial: se observa una deriva respecto de la línea de base a partir de cierta temperatura de detección T_d y la recuperación de la línea de base cuando la transformación ha concluido, en T_f . Dado que la transformación finaliza cuando los últimos hidruros de la muestra se disuelven, el rango de temperaturas en el que se completa la transformación depende de la concentración de hidrógeno.

En la curva de la Figura 4.1, el inicio del proceso de disolución se manifiesta como un apartamiento o deriva de la curva calorimétrica respecto de la línea de base. El instrumento lo detecta en el rango de temperaturas de 150–160°C (punto d, temperatura T_d , Figura 4.1), al que corresponde una concentración de hidrógeno de 4 a 5 ppm (Capítulo 2, ecuación [2.1]).

La deriva respecto de la línea de base continúa hasta que la disolución se ha completado. Cuando esto ocurre, a partir del punto m (mínimo) la curva comienza a retornar a la línea de base. La recuperación de la línea de base ocurre en el punto f (finalización, temperatura T_f). En esta región de la curva entre los puntos m y f se encuentra el punto que corresponde asociar con la temperatura de disolución del contenido de hidruros de esa muestra, la temperatura de solubilidad terminal en disolución, TSSd. Por el momento asignaremos dicha temperatura al punto m, pero volveremos a discutir este tema más adelante.

La característica más distintiva de la curva de disolución respecto de las que se obtienen en los usos típicos del DSC, sean transformaciones de fase tipo fusión, amorfo–cristal, descomposiciones, cambio de estructura cristalina, etcétera, es que en el caso de un proceso de disolución la temperatura de la muestra no permanece constante

sino que varía. De hecho, para una muestra de Zircaloy con la concentración cercana a la eutéctica (640 ppm) la línea de base derivará hasta la temperatura de solubilidad correspondiente, cercana también a la temperatura eutéctica, de 550°C. En la curva de disolución de dicha muestra los puntos d y f estarán separados por un intervalo de temperaturas de casi 400°C.

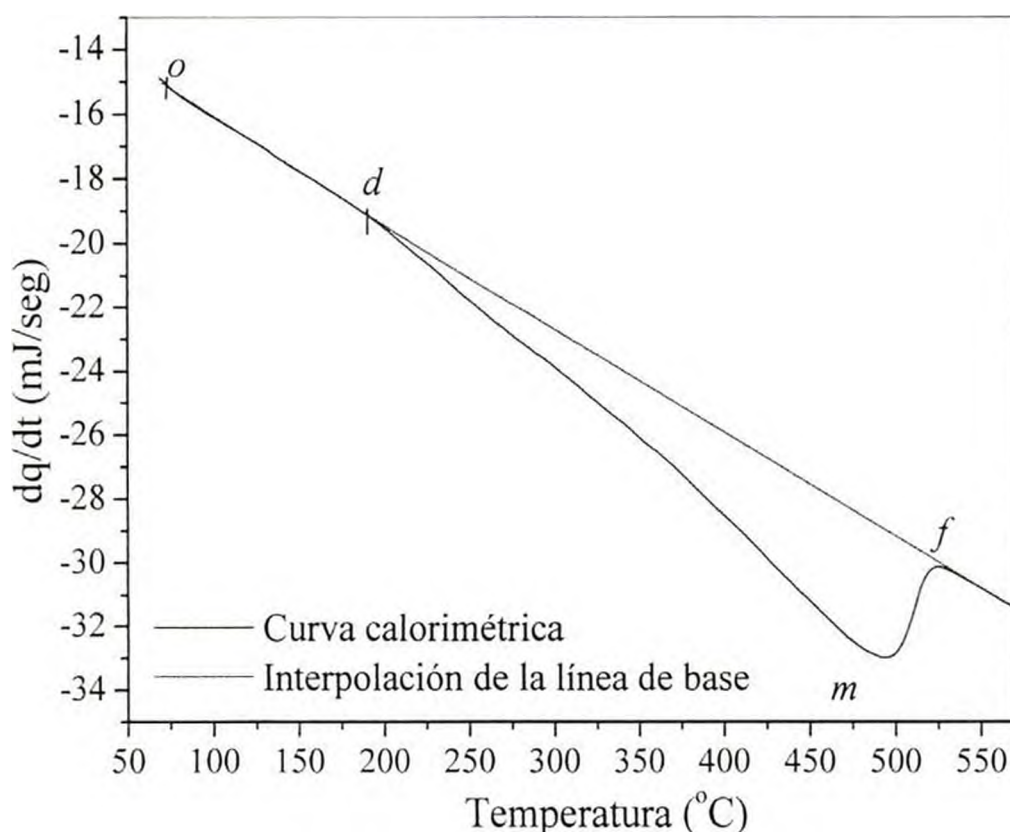


Figura 4.1. Curva calorimétrica de una muestra de Zircaloy-4 hidrurada sin usar referencia.

En un rango de temperaturas tan extenso la línea de base no es horizontal. Asimetrías dimensionales debidas al maquinado y ensamble de las piezas del horno o del detector del DSC provocan un apartamiento de la línea de base respecto del eje horizontal (eje de tiempos en el caso de la curva original). Para el DSC-60 el fabricante provee la siguiente expresión que permite realizar un ajuste para corregirlo:

$$dq/dt = dq/dt + K T/100 ; \quad [4.1]$$

para obtener el valor de K, en una corrida de ajuste (sin muestra) se lee el apartamiento sobre el eje de ordenadas (valor de dq/dt) de la línea de base a lo largo de 100°C respecto del valor inicial. Este valor se incorpora al software que controla el instrumento

y se obtiene un nuevo valor de K. El valor de K será positivo si el apartamiento es endotérmico y negativo si es exotérmico. Esta corrección se realiza de manera rutinaria y es completamente general, es decir, es la misma para cualquier aplicación.

El ajuste que permite la ecuación [4.1] se limita a un rango de unos 100°C. El operador debe corregir la línea de base de modo que sea aceptablemente horizontal en el rango de temperaturas de interés. Según lo dicho, en un proceso de disolución de hidruros, el rango de interés puede extenderse a unos 400°C. Como se puede ver en la curva de la Figura 4.1, el intervalo entre los puntos d y f es de 350°C y la variación de dq/dt es de -15 mW. Una desviación de esta magnitud no puede ser corregida mediante la ecuación [4.1].

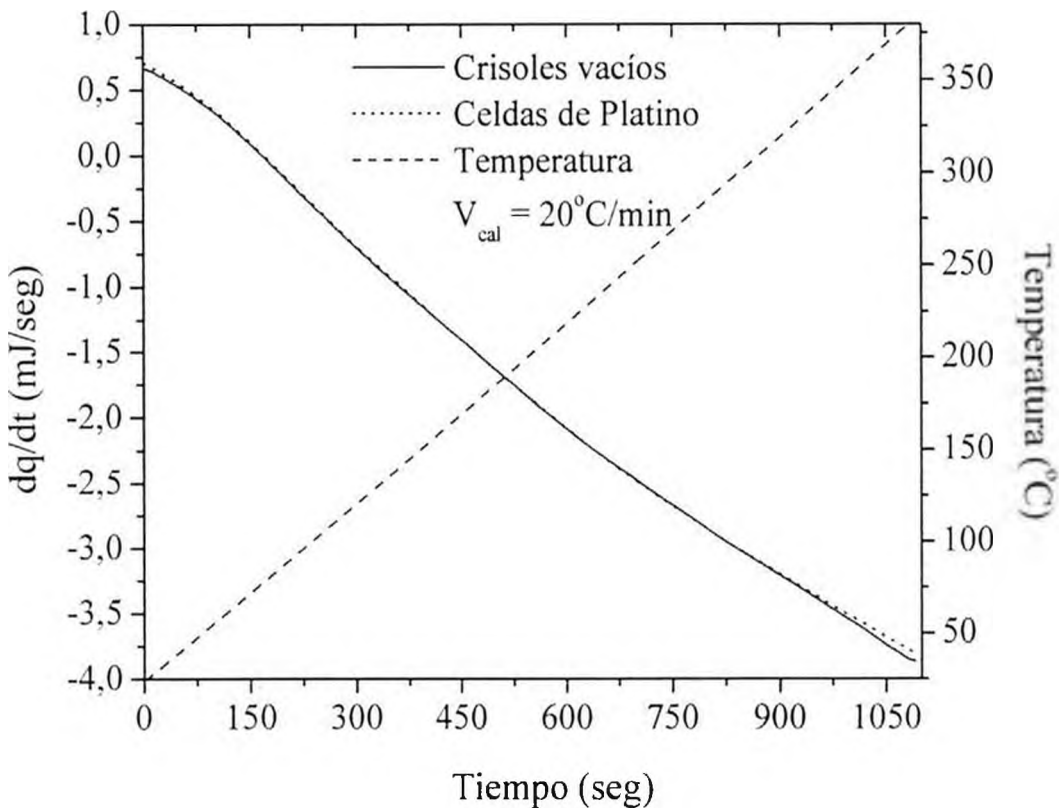


Figura 4.2. Corridas con crisoles vacíos y con celdas de Platino vacías en el DSC-60.

En las corridas realizadas sin muestras (crisoles vacíos) y con celdas vacías (láminas de platino sobre las que van las muestras) que se observan en la Figura 4.2, ambas líneas de base son prácticamente líneas rectas y de pendientes apreciables en el rango 25–400°C ($R = 0,998$ en ambos casos).

Cuando se colocan muestras en las celdas, la respuesta del DSC cambia, como se aprecia en la Figura 4.3, en donde se compara la línea de base obtenida con dos celdas

de Platino vacías con otra obtenida usando como muestra y como referencia dos especímenes de Zircaloy-4 sin hidrógeno idénticos en cuanto a su masa y geometría (en realidad contienen unos 20 ppm de fabricación). Como se ve, la deriva no es lineal en este caso. Una función cuadrática ajusta a esta curva mucho mejor ($R = 0.9996$). Una posible explicación de este fenómeno se puede hallar en el mayor peso que tiene el tercer término de la ecuación [3.10], que depende del calor específico de la muestra. Los efectos de las asimetrías entre crisoles a las que nos hemos referido anteriormente pueden verse amplificados por la presencia de la muestra (Capítulo 3).

Además del efecto de la muestra, otro parámetro que influye en la pendiente de la línea de base es la velocidad de calentamiento. La pendiente es una función decreciente de la velocidad y se observa un apartamiento de la linealidad para las velocidades más altas.

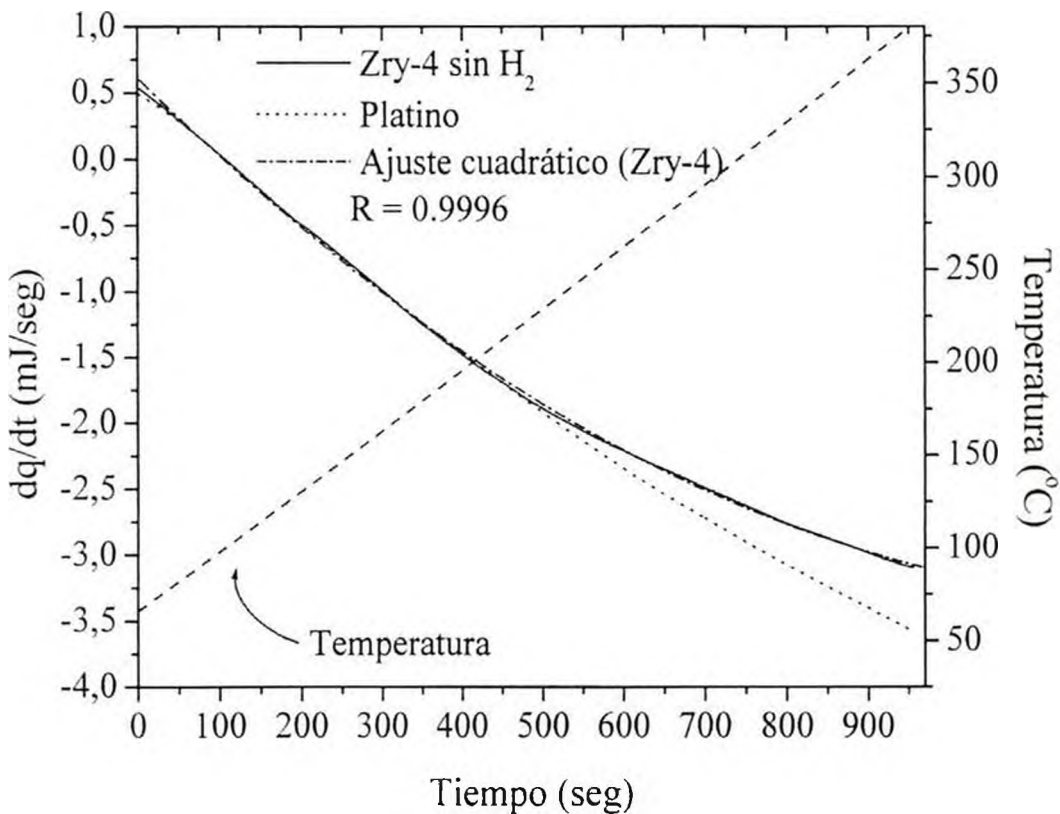


Figura 4.3. Comparación de corridas con celdas de Pt vacías y con muestras de Zircaloy-4 idénticas (ambas sin H).

Si nos limitamos a analizar estos efectos a partir de nuestras condiciones experimentales, es decir, muestras de masas entre 100 y 150 mg y un rango de velocidades de calentamiento entre 5 y 40°C/min, las experiencias indican que la línea

de base es altamente lineal para velocidades bajas, 5 y 10°C/min, obteniéndose coeficientes R de 0.9999 o más altos.

Para velocidades intermedias, 20°C/min. en todo el rango de composiciones la línea de base es aceptablemente lineal, con coeficientes R entre 0.99 y 0.999, mientras que para velocidades más altas en general el ajuste cuadrático funciona mejor. Se ha comprobado que este comportamiento es independiente de la concentración de hidrógeno de la muestra en todo el rango de composiciones.

4.2 Corrección de la línea de base

Estas experiencias sugieren que el desvío de la línea de base respecto de la horizontal puede corregirse sustrayendo a la curva calorimétrica de un proceso de disolución una recta o una curva interpolada entre los puntos d y f de la Figura 4.1.

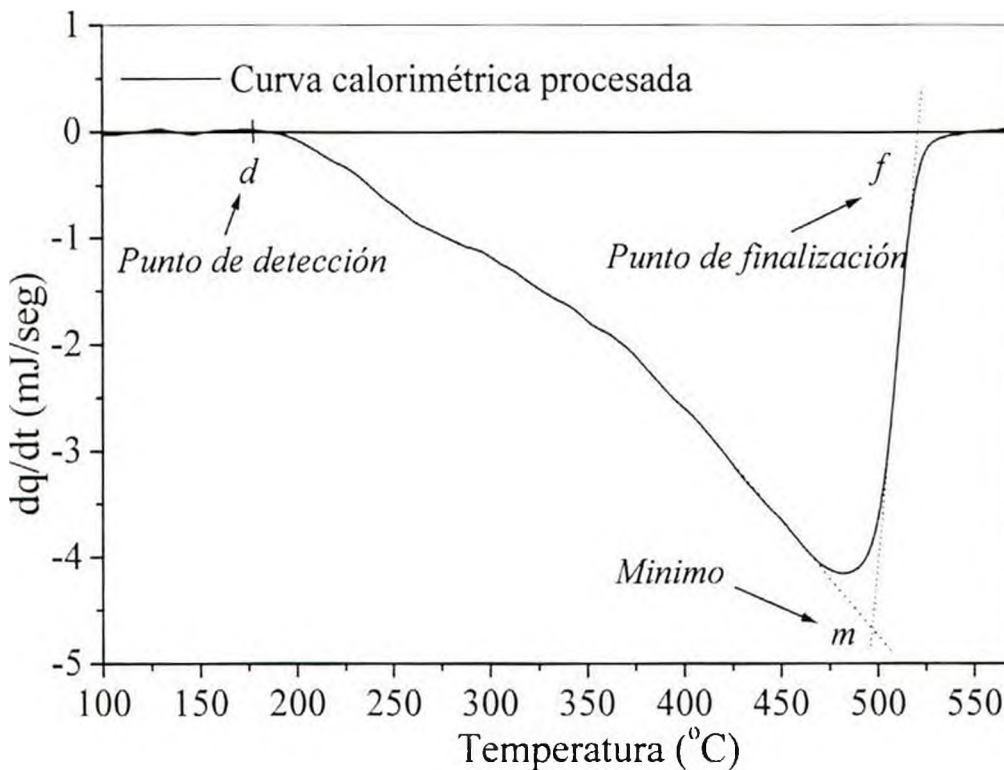


Figura 4.4. Curva calorimétrica procesada restando a la original (Figura 4.1) una recta interpolada entre los puntos d y f.

Procediendo de esta manera se obtiene la curva **procesada** matemáticamente de la Figura 4.4. En esta curva desaparecen los efectos de las asimetrías constructivas de las que hemos hablado, los debidos a la variación de calor específico de la muestra y los de

la velocidad de calentamiento. De este modo, en la curva de la Figura 4.4 el único efecto que se observa es la diferencia entre los calores absorbidos por unidad de tiempo entre la muestra y la celda de referencia, que es utilizado para disolver la masa de hidruros de la muestra.

4.3 Determinación de la temperatura de solubilidad terminal en disolución

Como señalamos en el punto 4.1, en el segmento m-f de la curva calorimétrica se encuentran los puntos a asociar con la temperatura de solubilidad terminal en disolución, TSSd. Las temperaturas asociadas a estos se obtienen por extrapolaciones lineales de las regiones de la curva anterior y posterior al mínimo, para el caso de T_m , y por extrapolación lineal de la región posterior al mínimo y de la línea de base recuperada para T_f , como se indica en la Figura 4.4. Este procedimiento evita las dudas que pueden surgir en la determinación de estas temperaturas debido al 'redondeo' de la curva calorimétrica que se observa en esas regiones. Las temperaturas T_m y T_f difieren en alrededor de 30°C en todo el rango de solubilidad en fase αZr , como se verá más adelante (Capítulo 6, Figura 6.6).

Según se ha dicho en el punto 3.1 del Capítulo 3, las transformaciones representadas por la curva calorimétrica se completan superada la temperatura T_m , en el intervalo T_m-T_f . En el caso que nos ocupa, la determinación del solvus del sistema Zr-H, existe en la literatura una discusión al respecto y los autores suelen plantear al menos una breve discusión sobre este tema para justificar el criterio según el cual medirán TSSd.

Algunos autores optan por la temperatura asociada a un punto de inflexión, T_i , contenido en el intervalo T_m-T_f , más próximo a la temperatura T_f , considerándolo como el punto que indica la finalización del proceso de disolución. [98Mcm] ha sugerido que el procedimiento para ubicar este punto es menos subjetiva matemáticamente que los procedimientos para ubicar m y f en la curva, debido a las extrapolaciones lineales que se realizan para obtenerlos (ver Figura 4.4). Si se calcula la derivada de la función dq/dt (calor absorbido por la muestra por unidad de tiempo) respecto del tiempo, se obtiene un pico agudo en la posición de este punto de inflexión que no genera duda alguna respecto de la temperatura asociada al mismo, la cual se obtiene con precisión (Figura 4.5).

Por otra parte, en determinaciones del solvus en Zr puro y en diversas aleaciones de ZrNb con un DSC, [97Kha], al comparar sus valores de T_m y T_i observa que las

temperaturas del mínimo generan una curva que se ajusta mejor a la de [67Kea] que la que se obtiene con las temperaturas del punto de inflexión. El autor utiliza el mejor ajuste con la curva de [67Kea] como criterio para justificar su elección también en trabajos posteriores, [99Kha].

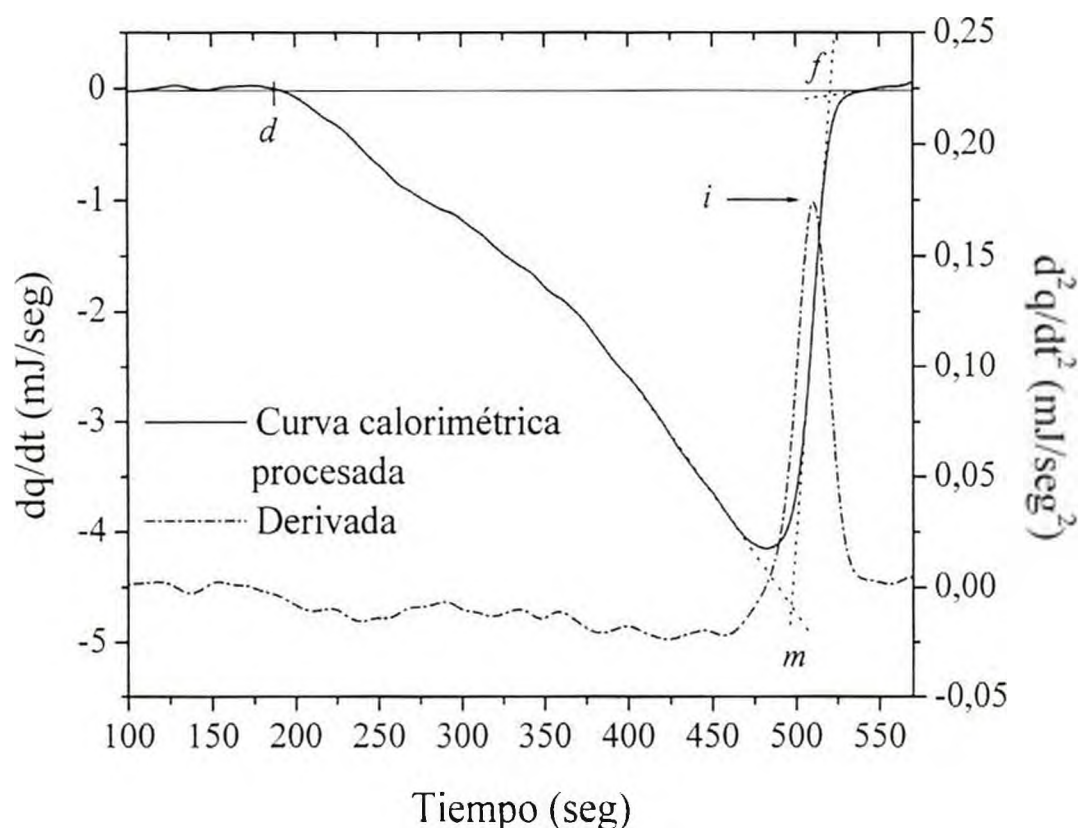


Figura 4.5. Gráficos de dq/dt y su derivada indicando la posición de los puntos m, i y f.

Es necesario apuntar aquí, como se señaló en forma general en el punto 3.3 del Capítulo 3 y se verá en detalle en el punto 6.1.1 del Capítulo 6, que TSSd depende de la velocidad de calentamiento. Dado que las diferencias entre T_m y T_i son relativamente pequeñas no sería difícil encontrar un rango de velocidades en el cual la curva de solubilidad construida a partir de T_m se acerque más a la de [67Kea] y otro en donde ocurra lo propio con la curva construida usando T_i .

Por otro lado es interesante notar que no se han encontrado en la literatura autores que elijan a la temperatura T_f como TSSd, pese a que desde un punto de vista termodinámico el punto f indica la finalización de la transformación. Dado que el error en la determinación de la temperatura es muy bajo, menor a 2°C, consideramos que lo más conveniente es construir dos curvas utilizando las temperaturas T_m y T_f para acotar

el margen de incertidumbre que genera la técnica. Este fue finalmente el criterio elegido por nosotros, como se verá en capítulos posteriores.

4.4 Corridas usando referencia de Zircaloy-4

La curva de la Figura 4.1 corresponde a una corrida de una muestra hidrurada de Zircaloy-4 con el crisol de referencia vacío. Una alternativa a este procedimiento es utilizar una muestra de referencia del mismo material sin hidrógeno. Utilizar una referencia de este tipo tiene la ventaja de que los efectos sobre la curva calorimétrica debidos al calor específico se cancelan durante la experiencia. Como consecuencia de ello la pendiente de la línea de base es menor, aunque no se anula totalmente como se observa en la Figura 4.6.

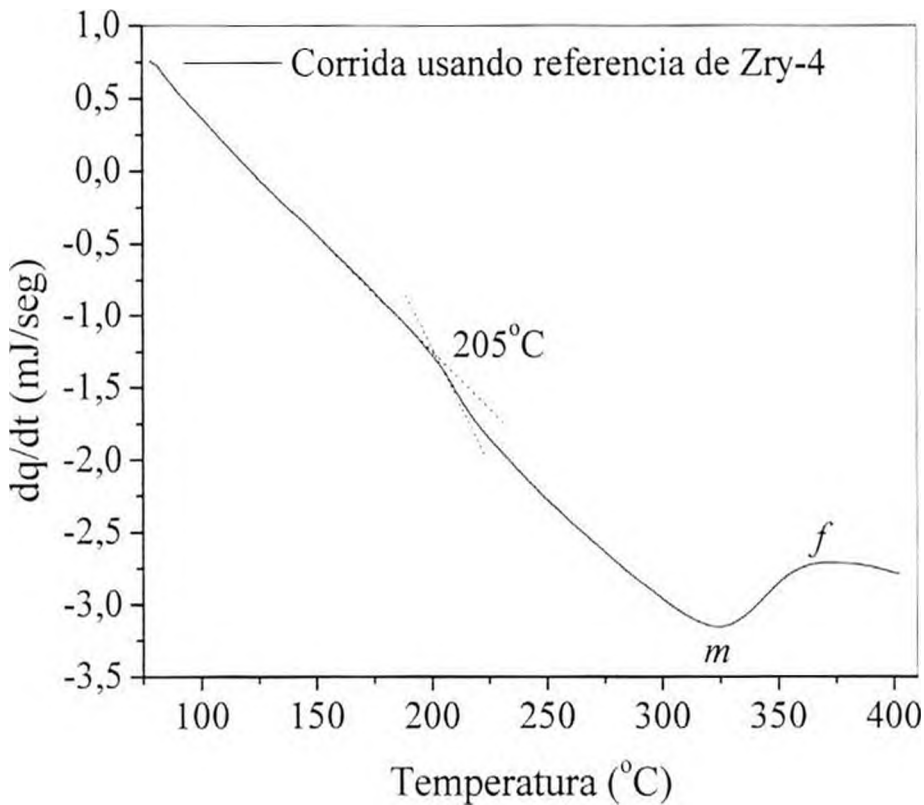


Figura 4.6. Curva calorimétrica de disolución de hidruros en una muestra de Zircaloy-4 usando como referencia una muestra de Zircaloy-4 sin hidrógeno.

Las muestras que pueden ser utilizadas como referencia no están completamente libres de hidrógeno, contienen alrededor de 20 ppm que el material incorpora durante el proceso de fabricación en la etapa de deformación en caliente. Si bien este contenido podría reducirse drásticamente con tratamientos térmicos en vacío a muy alta

temperatura ($T > 1000^\circ\text{C}$), tratamientos de este tipo producen transformaciones microestructurales indeseables en el material, como el inevitable aumento del tamaño de grano además de una posible contaminación del mismo con los gases residuales que quedan en el horno. De manera que el beneficio que implica eliminar el hidrógeno tiene un costo que no lo justifica, que es el utilizar una referencia con microestructura y probablemente contenidos de oxígeno y nitrógeno diferentes a los de la muestra.

Este contenido de hidrógeno a temperatura ambiente se encuentra precipitado como hidruros (la solubilidad a 25°C es ~ 0.1 ppm) y el DSC-60 tiene la sensibilidad suficiente como para detectar la disolución del mismo, como puede observarse en la Figura 4.7.

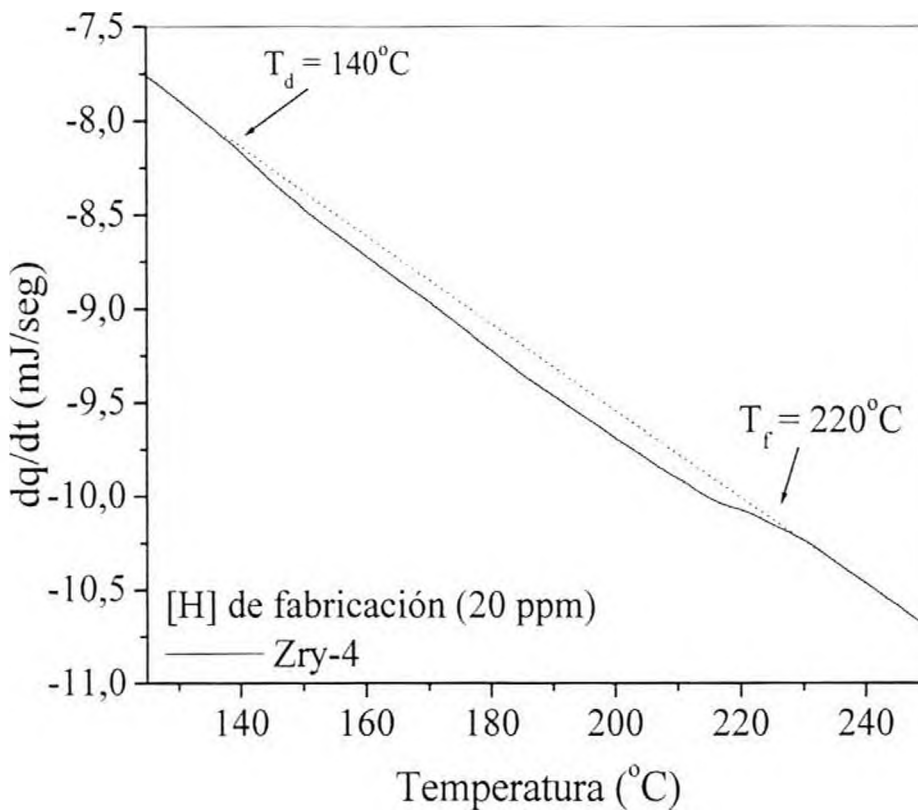


Figura 4.7. Curva calorimétrica de una muestra de Zircaloy-4 con el contenido de hidrógeno de fabricación (20 ppm). La temperatura T_d se observa alrededor de los 140°C y T_f alrededor de 220°C .

Cuando se utiliza una referencia de este tipo el DSC da cuenta del contenido de hidrógeno en la referencia y la detección del inicio de la transformación, que se observa alrededor de los 150°C en las corridas sin referencia, se produce en el rango $200\text{--}215^\circ\text{C}$, que es aproximadamente el rango de TSSd para concentraciones de 20 ± 5 ppm. Esto se

observa en las extrapolaciones de la Figura 4.6. En estos casos en lugar de la deriva suave a partir del punto d de la Figura 4.1, el cambio de pendiente es más notable y sencillo de ubicar.

Como consecuencia de este cambio de pendiente alrededor de los 200°C, la curva procesada adquiere una forma más ‘cuadrada’ y la detección del inicio de la transformación también ocurre alrededor de los 200°C (ver Figura 4.8).

Este fenómeno no implica ventajas ni dificultades a la hora de determinar TSSd, ya que en ambos casos el segmento m-f de la curva asociado a TSSd queda igualmente bien definido. Sin embargo en las determinaciones del calor de disolución esto debe tenerse en cuenta, ya que usando referencia de Zircaloy-4 el proceso de disolución se

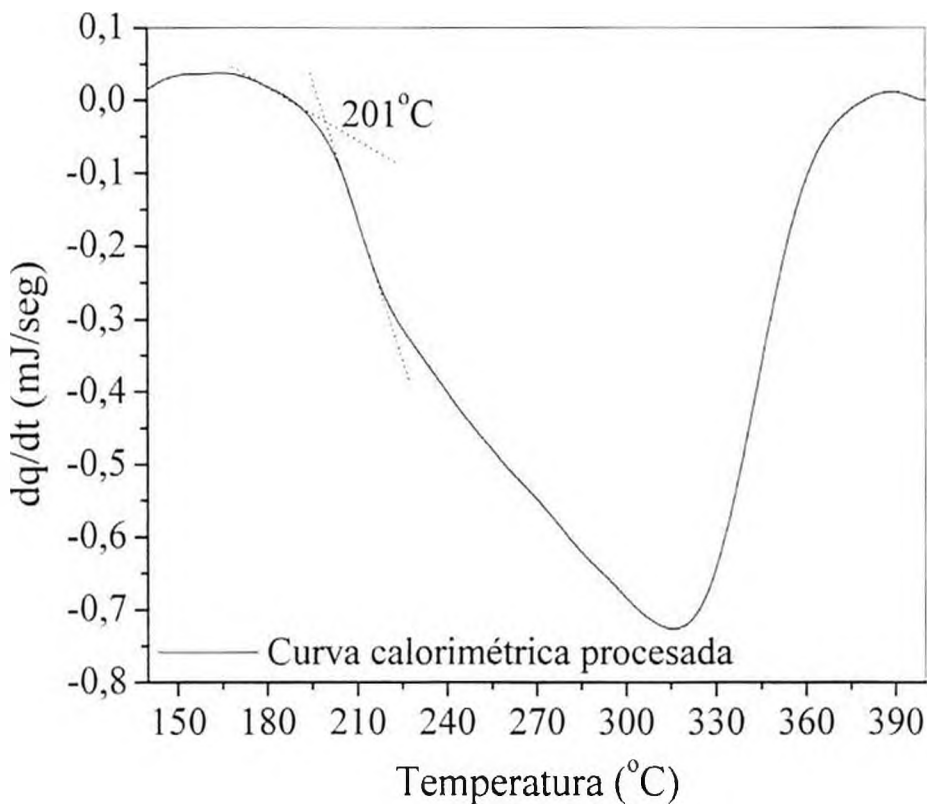


Figura 4.8. Curva calorimétrica procesada de una corrida usando muestra de referencia.

detecta alrededor de los 200–215°C, es decir, cuando ya se han disuelto 15 o 20 ppm. Esto implica que en el cálculo de la entalpía de disolución debe restarse al contenido de hidrógeno de la muestra el contenido de la referencia, dado que el calor utilizado para disolver ese contenido de hidrógeno no aparecerá en el área bajo la interpolación de la línea de base en estos casos. Esto puede incrementar levemente el error en los cálculos. Del análisis anterior no surgen razones contundentes que sugieran la conveniencia o no

de utilizar una muestra de referencia. Teniendo en cuenta las observaciones hechas en ambos casos las dos alternativas resultan viables.

Por supuesto se puede pensar que si bien la referencia de Zircaloy-4 tiene la misma microestructura, tratamientos termomecánicos e impurezas que el Zircaloy-4 proveniente del reactor (cumplen con las mismas exigencias de la norma ASTM B-352), estos materiales obviamente pertenecen a lotes de fabricación distintos. Podemos plantearnos entonces si diferencias pequeñas en estas variables pueden implicar consecuencias observables en las curvas calorimétricas. Nuestras experiencias tanto en material irradiado como no irradiado no muestran variaciones en los resultados que permitan concluir que una alternativa es mejor o peor que otra. Estos efectos, si existen, son por lo menos de segundo orden.

4.5. Medición del calor de la transformación $\delta + \alpha\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr}$

4.5.1 Condiciones experimentales

Estos equipos han sido utilizados con frecuencia con fines diversos, tanto en forma cualitativa, semi-cuantitativa como también cuantitativa. Sin embargo, no se han encontrado referencias en la literatura respecto de su uso para determinar entalpías en un proceso extendido en temperaturas como la disolución de una fase en otra. Se consideró conveniente como paso previo al uso del DSC para tal fin realizar un estudio comparativo entre el proceso de medición del calor de transformación, $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$, y la medición del calor de fusión de sustancias puras como los patrones que se utilizan para calibrar el equipo, lo que podríamos considerar como ‘condiciones de funcionamiento habituales’.

Para la calibración en temperatura y entalpía el fabricante de estos equipos provee patrones de indio (In) y Zinc (Zn), que pesan 6.5 mg y 2.6 mg y cuyos calores de fusión son 28.5 J/g y 107.46 J/g, respectivamente.

La fusión de un elemento puro, que idealmente ocurre a una temperatura de transición fija, en el DSC se detecta como un pico angosto y profundo, a lo largo de unos 10°C en torno de dicha temperatura (Figura 4.9). En el caso de una muestra de Zircaloy-4 hidrurada la situación es muy diferente. El proceso de disolución es función de la concentración de hidrógeno de la muestra, esto significa que puede extenderse fácilmente a lo largo de un rango de temperaturas de 100, 200, 300°C o más

dependiendo de su concentración. Esto implica que el rango de temperaturas en el proceso de disolución será entonces 10, 20 o 30 veces mayor que el de fusión para los

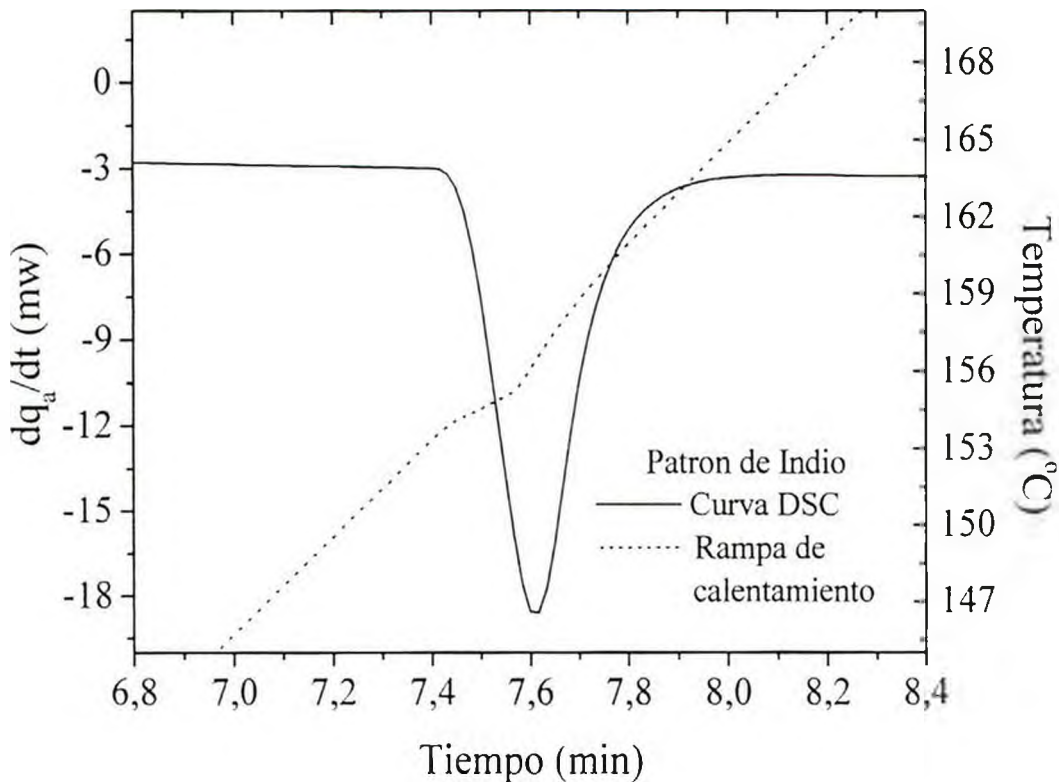


Figura 4.9. Curva DSC para un patrón de indio de 6.5 mg. La temperatura de fusión es de 156.5°C.

patrones. Por otra parte hay que considerar que en el proceso de disolución de hidruros en el rango de concentraciones de trabajo (80–640 ppm), solamente una pequeña parte de la masa de la muestra corresponde a la fase δ que es la fase que se transforma. Esto configura una situación muy diferente a la de la fusión de los patrones de indio o zinc, en donde se funde el 100% de la muestra.

Para comparar las condiciones de medición del calor de disolución con la fusión de los patrones se deben considerar entonces dos puntos: La masa de hidruro presente en una muestra y el calor medio absorbido por unidad de tiempo, $\langle dq/dt \rangle$, que es detectado por el DSC durante la disolución y en ambos casos comparar con la fusión de un patrón de calibración, es decir, con las 'condiciones normales'.

Consideremos, por ejemplo, una muestra de 155 mg de Zircaloy-4 hidrurado como las utilizadas en el presente trabajo. Consideremos además el límite inferior de nuestro rango de trabajo, una muestra con 100 ppm. En este caso la masa de hidruros será de aproximadamente 1 mg. Si nos extendemos al rango concentraciones de trabajo, de 100

a 640 ppm, la masa de hidruros a disolver variará entre 1 y 6.2 mg. Este rango es similar a las masas de los patrones. De manera que utilizando muestras de alrededor de 150 mg en el rango de concentraciones mencionado, el funcionamiento del DSC no sale de lo que podríamos calificar como condiciones de funcionamiento normales.

Por otra parte, el $\langle dq/dt \rangle$ que el DSC debe detectar en el proceso de disolución depende de la velocidad de calentamiento. Una velocidad de calentamiento baja reduce $\langle dq/dt \rangle$ puesto que el tiempo necesario para completar la disolución es inversamente proporcional a la velocidad de calentamiento. Por ejemplo, para la muestra de 100 ppm, el calor $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ medido entre 150°C (punto de detección d en la Figura 4.1) y la temperatura de finalización, 346°C (punto f, Figura 4.1), es de 370 mJ. En este caso, $\langle dq/dt \rangle$ para una velocidad de calentamiento baja como 5°C/min será $\langle dq/dt \rangle|_5 = 0.16$ mw y para una velocidad de calentamiento alta como 40°C/min. $\langle dq/dt \rangle|_{40} = 1.26$ mw. Si consideramos ahora el patrón de indio, el calor medido durante el proceso de fusión es $Q_f = 175$ mJ. En este caso para una velocidad de 5°C/min. $\langle dq/dt \rangle|_5 = 1.25$ mw, prácticamente igual al valor de $\langle dq/dt \rangle$ de la muestra de 100 ppm corrida a 40°C/min. Esto indica que $\langle dq/dt \rangle$ para corridas a velocidades intermedias o altas es el más cercano a las condiciones de medición de los patrones. La experiencia ha demostrado que para velocidades de 20°C/min o mayores la señal que se obtiene para muestras de 50 ppm se detecta sin dificultad.

Estas estimaciones indican que las corridas en el DSC realizadas a velocidades intermedias o altas con muestras de estas masas se encuentran dentro de lo que hemos llamado condiciones normales de funcionamiento del DSC-60.

4.5.2 El calor y la entalpía de la transformación $\delta + \alpha \text{Zr} \rightarrow \text{Zr}\alpha$

Luego del método desarrollado en el punto 4.2, la determinación de $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ en una curva como la de la Figura 4.4 implica medir el área encerrada entre el eje de las abscisas y la curva calorimétrica entre los puntos d y f por integración numérica. Cabe agregar aquí que no existe en la literatura una discusión equivalente a la dada para TSSd respecto de la determinación de $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$. Para las unidades de dq/dt (ordenadas) y t (abscisas), el área se obtiene en mJ. Este cálculo se realizó con la versión 6.0 del programa Microcall Origin. Luego, a través de la ecuación [3.19] queda,

$$\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha} = \text{Área (mJ)/}m_{\delta} ; \quad [4.2]$$

donde m_δ es la masa de hidruros en la muestra y $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ la entalpía de la transformación. A la concentración de hidrógeno de la muestra (medida con un cromatógrafo LECO RH-404) se resta la concentración disuelta durante la corrida que no es detectada por el DSC (disolución que ocurre hasta del punto d en la Figura 4.4) que es de 4 ppm si no se usa referencia y de 20 ppm si se utiliza referencia de Zircaloy-4. Conocida la masa de la muestra y la concentración de hidrógeno se puede calcular el contenido de hidrógeno absoluto de la muestra y finalmente aplicar la ecuación [4.2] para determinar $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$.

Figuras del Capítulo 4

Figura 4.1	58
Figura 4.2	59
Figura 4.3	60
Figura 4.4	61
Figura 4.5	63
Figura 4.6	64
Figura 4.7	65
Figura 4.8	66
Figura 4.9	68

CAPÍTULO 5

Caracterización de los materiales

En este capítulo se presentará la caracterización de los materiales, tanto del Zircaloy-4 no irradiado como del irradiado. En el caso del material no irradiado se describirán los tratamientos realizados para lograr una microestructura similar a la del material irradiado y el método utilizado para incorporar hidrógeno. Asimismo se describe la preparación de las muestras para las corridas en el DSC y el programa de mediciones llevado a cabo.

En el caso del material irradiado, además del estudio microestructural y el programa de mediciones se describe el origen del mismo y las condiciones que soportó durante su permanencia en el reactor.

5.1 Material no irradiado

5.1.1 Microestructura y composición química

El material no irradiado original proviene de una chapa laminada de Zircaloy-4 de fabricación nacional. Su composición química se midió sobre botones fundidos a partir de ese material con un cuantómetro. Como se puede ver en la Tabla 5.1, los valores obtenidos se ajustan a la norma ASTM B-352 para Zircaloy-4 de grado nuclear.

El material original tiene microestructura de laminación y presenta una reducción de área del 45-50%. Se cortaron muestras tipo fleje de dimensiones 10 cm x 1 cm y 1.8 mm de espesor que fueron sometidas a un tratamiento térmico de recrystalización de 2.5 h a 750°C bajo vacío. La microestructura resultante consiste en un grano equiaxiado de 15-20 µm de diámetro.

Tabla 5.1. Composición química del Zircaloy-4 no irradiado.

Aleantes (wt %)				Impurezas (ppm wt %)									
Sn	Fe	Cr	O	Ni	Hf	Al	Co	Cu	Mn	Mo	Ti	U	W
1.49	0.20	0.11	0.14	49	99	39	18	30	36	8	3	1.5	25

5.1.2 Hidruración

El material ya recrystalizado se cortó en trozos más pequeños, de 5.0 cm x 1.0 cm, que fueron pulidos mecánicamente con papel de carburo de silicio y luego decapados en una solución de agua destilada (50%), ácido nítrico (45%) y ácido fluorhídrico (5%). Finalmente fueron lavadas con agua y acetona y luego secadas con aire caliente.

Posteriormente fueron sometidos a un bombardeo iónico con argón y luego recubiertas con una capa de paladio. El bombardeo iónico elimina la delgada capa de óxido (de unas decenas de Angstroms de espesor) que se forma a temperatura ambiente en contacto con el aire y suele dificultar la incorporación de hidrógeno durante los tratamientos de hidruración. El paladio evita la formación del óxido y de este modo favorece el ingreso del gas.

Luego de esto, los trozos de material fueron sometidos a tratamientos térmicos a 400°C en una atmósfera de hidrógeno de alta pureza (99.999%) a 2.5 kg/mm² de presión durante periodos de diferente duración, de entre ¼ a 3 h para obtener muestras con diferentes concentraciones de hidrógeno. De este modo se lograron concentraciones que cubren prácticamente todo el rango de solubilidad en fase α Zr.

Luego de estos tratamientos las muestras fueron pulidas nuevamente para eliminar completamente el recubrimiento de paladio y parcialmente la capa de hidruros superficial que suele formarse sobre las mismas. En el Apéndice 5 se realiza una descripción detallada los tratamientos de hidruración y se presentan metalografías que revelan la distribución de los hidruros que dan cuenta de esta situación. Para homogeneizar la distribución de los hidruros, los trozos de material hidrurado fueron sometidos a un tratamiento térmico de 3 h a 450°C bajo una atmósfera de gas inerte (N₂).

Tanto en los tratamientos de hidruración como en los de homogeneización las muestras fueron enfriadas lentamente en el horno. Este tipo de enfriamiento favorece la formación de la fase de equilibrio δ . Varios de los trozos de material hidrurado fueron analizados con difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases hidruro presentes en las muestras. Como se esperaba, en los casos en los que la presencia de hidruros pudo ser detectada (el límite de detección de la técnica se encuentra alrededor de 70 ppm), se observa la fase de equilibrio δ con relaciones estequiométricas ZrH_{1.5} y ZrH_{1.66}. En pocos casos se encontró fase ϵ o la metaestable γ . Algunos de estos diagramas se encuentran en el Apéndice 1.

De estos trozos del material hidrurado se cortaron 24 muestras de dimensiones 4 x 4 x 1.5 mm para las experiencias en el DSC, con un peso de entre 150 y 155 mg. Este conjunto de muestras cubre prácticamente todo el rango de solubilidad del hidrógeno en fase α Zr (80 – 640 ppm).

La última etapa en la preparación de las muestras para DSC consistió en un pulido mecánico para eliminar las rebabas y aristas filosas producto del corte. Finalmente fueron lavadas con alcohol y secadas con aire caliente.

5.1.3 Programación de las experiencias calorimétricas

Como paso previo a las corridas en el DSC se realizó a cada muestra un tratamiento térmico de solubilización de $\frac{1}{2}$ h a 550°C (temperatura eutectoide, marca el punto final de la línea de solvus) para asegurar una distribución homogénea de hidruros. Nuevamente se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Las corridas se realizaron bajo una atmósfera dinámica de N_2 de alta pureza (99.998%) a un flujo de 25 ml/min.

El programa de experiencias contempla corridas para la siguiente secuencia de velocidades: 5, 10, 20, 30 y $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Esta secuencia de experiencias se realizó con el objeto de comparar la influencia de la velocidad de calentamiento sobre TSSd y el calor de transformación ($Q_{\delta \rightarrow \alpha}$). Las muestras corridas a la velocidad menor ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) lo fueron también a toda la secuencia de velocidades. Esto permitió realizar una comparación tanto en forma general (curvas de solubilidad) como puntual, muestra a muestra, de las magnitudes medidas.

La temperatura máxima (T_{max}) en cada corrida fue de 550°C , sin permanencia a esa temperatura. Luego se enfrió a la misma velocidad. Además, para cada velocidad de calentamiento se realizaron de dos a cuatro corridas a cada muestra en idénticas condiciones. Esto permitió verificar la reproducibilidad de la técnica, calcular promedios para TSSd y $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$, estimar la dispersión y el error estadístico de estas mediciones.

Las determinaciones de TSSd se realizaron usando el procedimiento explicitado en el punto 4.3 del Capítulo 4. El error en la determinación de TSSd es algo menor a 2°C . En el caso de las mediciones de $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ la estimación es un poco más compleja, ya que la precisión en las mediciones depende de la velocidad de calentamiento. Con todo, podemos decir aquí que el error es de alrededor del 6% para las velocidades intermedias a las altas dentro del rango elegido. Un análisis detallado se presentará en el punto 6.1.3 del Capítulo 6.

Entre las series de corridas a cada velocidad las muestras fueron nuevamente pulidas para evitar que el crecimiento de la capa de óxido afectara la transferencia de calor entre la muestra y el crisol. Luego de realizada toda la serie se midió la

concentración de hidrógeno de cada muestra con un equipo cromatográfico LECO RH-404.

5.2 Material irradiado

5.2.1 Origen y características del material

El material proviene de dos canales de enfriamiento que fueron removidos del reactor de la CNA1 después de 10.3 años de operación a plena potencia. Uno de los canales estaba ubicado en el centro del reactor y el otro en la periferia del mismo. El núcleo del reactor esta formado por 276 canales de enfriamiento en donde se colocan los elementos combustibles ubicados verticalmente. En la Figura 5.1 se muestra un esquema de los mismos con sus dimensiones. El espesor de la pared de los tubos es de 1.6 mm.

Los canales de enfriamiento son de Zircaloy-4 y cumplen la norma ASTM B-352 para materiales de uso nuclear. La microestructura es de recristalización completa, con un tamaño de grano de $19.6 \pm 6 \mu\text{m}$. Con un espectrofotómetro (PMQII Carl Zeiss) se determinaron las concentraciones de aleantes. Los resultados se observan en la Tabla 5.2. En el Apéndice 5 se presentan algunas micrografías en donde se observa la morfología y distribución de los hidruros en el material de estos tubos, trabajo realizado por [90Ban].

Tabla 5.2. Concentración de aleantes en el material irradiado.

Canales	Aleantes (wt %)			
	Sn	Fe	Cr	Ni
Central	1.6	0.22	0.065	0.0032
Periférico	1.6	0.21	0.07	0.0041

El perfil de temperaturas de estos canales es el mismo para ambos, 263°C en el fondo y 303°C en el tope del reactor. La distribución del flujo para neutrones rápidos ($E > 1 \text{ MeV}$) depende de las direcciones axial y radial en el reactor. Alcanza un valor máximo en el centro del núcleo y decrece a lo largo de la dirección radial. A.M. Lerner y J. Fink calcularon el perfil de flujo neutrónico usando el código PUMA, [99Gra]. La fluencia fue calculada para 10.3 años de operación a plena potencia. La Figura 5.2 muestra el perfil de flujo neutrónico para ambos canales y el gradiente de temperaturas dentro del reactor.

Se cortaron 18 muestras de las Regiones 1 a 4 del canal central (CC) y cinco de la Región 3 del canal periférico (CP), como se indica en la Figura 5.1. Las Regiones 2 ,3 y

4 se encuentran dentro de la zona activa mientras que la Región 1 esta fuera de la misma, por lo que recibió un flujo menor.

Mientras se encuentran en operación, los componentes de Zircaloy-4 del núcleo absorben deuterio del agua pesada refrigerante. De este modo la concentración de isótopos de hidrógeno total, [H+D], es la suma de la concentración de hidrógeno de fabricación más la fracción de deuterio incorporada durante operación.

La [H+D] de las muestras se midió con un cromatógrafo LECO RH-1. Como la sensibilidad del equipo depende de la conductividad térmica del gas analizado (usualmente hidrógeno), se realizó una calibración con deuterio para obtener un factor de corrección para ese gas. Los valores finales de [H+D] se calcularon asumiendo que el material de los dos canales contenía una concentración de hidrógeno de fabricación de 20 ± 5 ppm. Las mediciones de [H+D] se presentan como mediciones de hidrógeno equivalente en ppm en peso (ppm-Heq), que se definen como el contenido de hidrógeno original más la mitad del contenido de deuterio en peso, [98Ban]. El error total de esta determinación se estima que es algo menor a 10 ppm.

Podemos agregar además que los resultados de las muestras tomadas de la Región 3 CC, todas muy próximas entre si, prueban la buena reproducibilidad del proceso, con un error estadístico de 4 ppm-Heq.

5.2.2 Preparación de las muestras para las experiencias calorimétricas

Se cortaron muestras con forma de paralelepípedo de entre 50 y 130 mg con un disco de diamante, de los anillos cortados en las Regiones 1, 2, 3 y 4 del CC y de la Región 3 del CP.

Al igual que en el caso del material no irradiado, las muestras fueron pulidas mecánicamente eliminando bordes filosos y la capa de óxido, la cual se terminó de desprender con una solución decapante de agua destilada (50%), HNO_3 (40%) y HF (10%). Finalmente las muestras se lavaron con agua y acetona y se secaron con aire caliente.

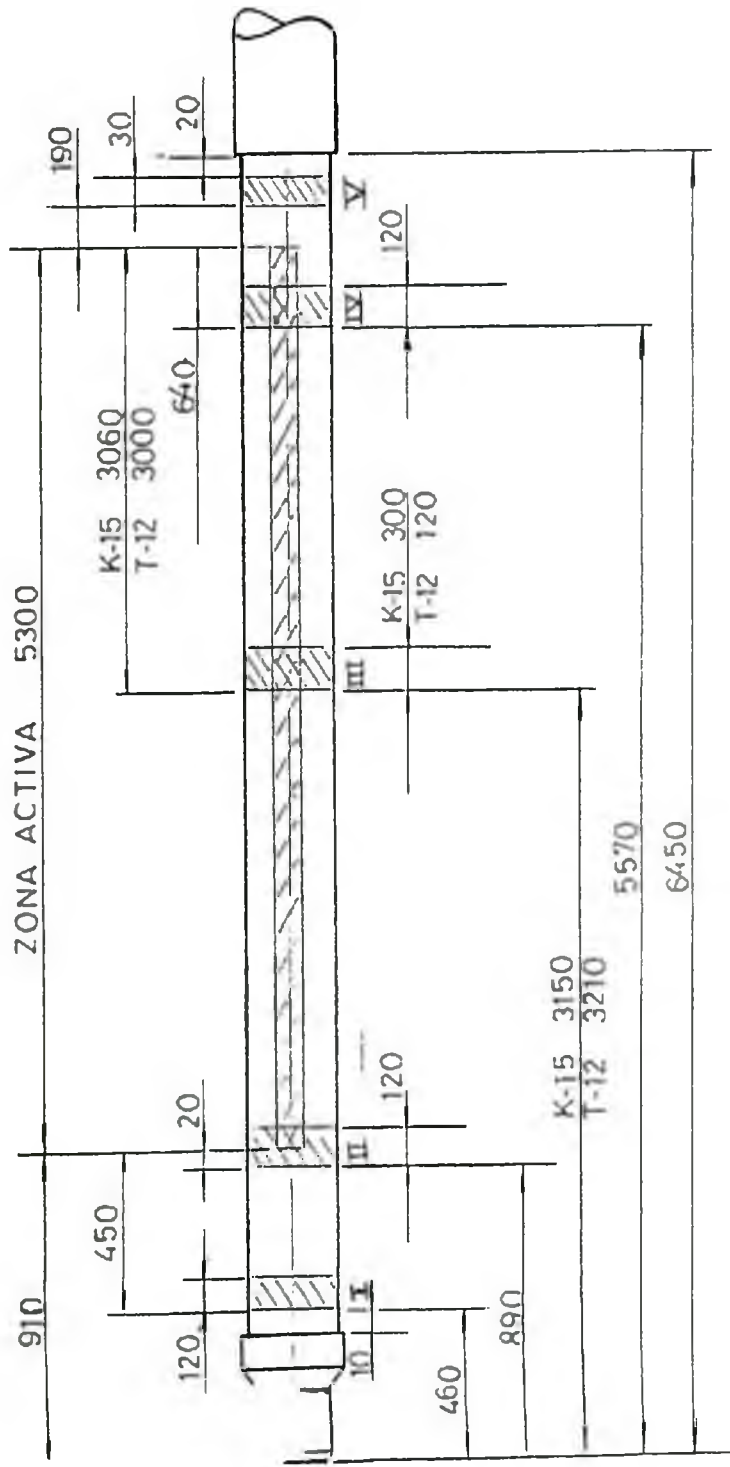


Figura 5.1. Esquema de un canal de enfriamiento de la CNAI con sus dimensiones (en mm). Las regiones a rayas indican los cortes en la zona activa de los canales K-15 (CC) y T-12 (CP).

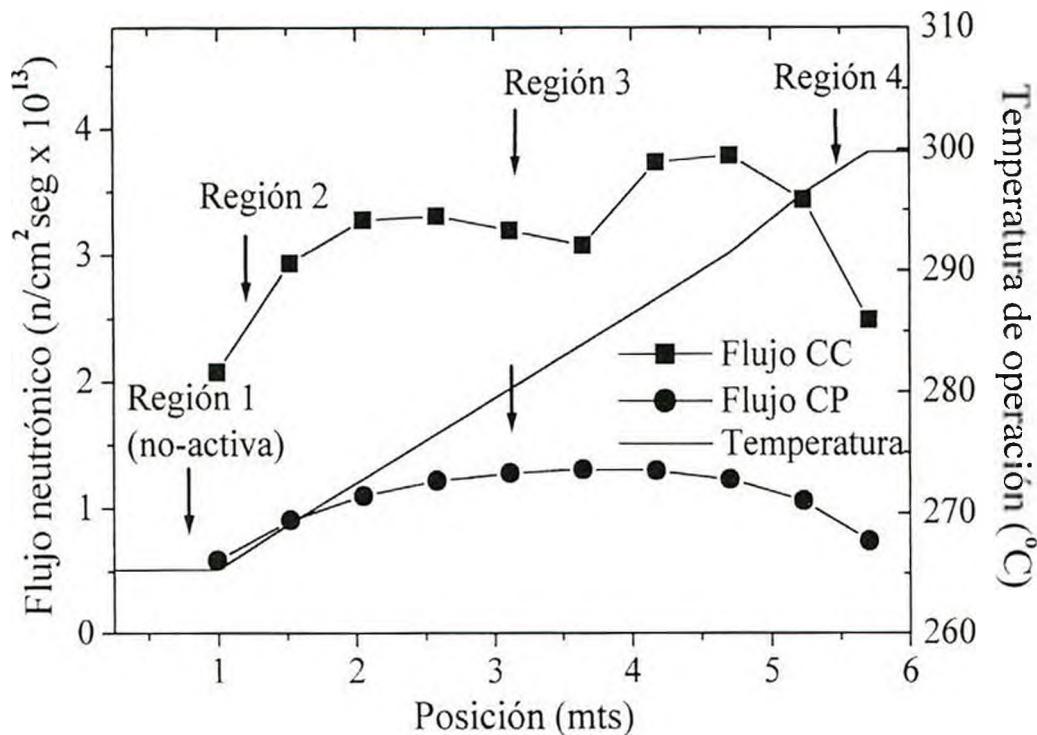


Figura 5.2. Perfil de flujo neutrónico y gradiente de temperaturas para los canales central y periférico.

5.2.3 Programación de las experiencias calorimétricas

Para las corridas en el DSC con muestra de referencia se utilizaron muestras de Zircaloy-4 con 20 ± 5 ppm de hidrógeno de fabricación. El peso de las mismas se ajustó a la de la muestra hasta que la diferencia fue menor que 1 mg.

Se realizaron corridas de exploración para conocer, en líneas generales, el comportamiento del material irradiado. Como se sabe, la definición del pico de disolución depende de la velocidad de calentamiento (Capítulo 3, punto 3.3.1). Este efecto resulta ser más crítico en el caso del material irradiado. Varias muestras se corrieron a diferentes velocidades en el rango de 5 a 50°C/min para elegir la velocidad más conveniente. El pico de disolución no se observó para velocidades de 5°C/min, y no resultó bien definido para 10°C/min. La definición mejora para 15°C/min y resulta buena para 20°C/min. Velocidades mayores también producen picos bien definidos pero, como se sabe, el gradiente térmico en las muestras es una función creciente con la velocidad de calentamiento, de modo que se eligió 20°C/min como el mejor balance entre definición de pico y homogeneidad térmica.

Con un lote de 19 muestras tomadas de las regiones indicadas en el punto 5.2.2 se realizaron series de mediciones, cada una con una secuencia específica de operación. Las series se componen de varias corridas hasta $T_{\max}$ a velocidad de calentamiento constante sin permanencia a $T_{\max}$. El valor elegido para $T_{\max}$ fue 380°C. Este valor se eligió teniendo en cuenta el rango de [H+D] de las muestras. Como resultado, parte del ciclo térmico transcurre a temperaturas superiores a las de operación del reactor (263-303°C), T_{op} . De esta forma, a una velocidad de calentamiento de 20°C/min las muestras fueron recocidas unos 10 minutos entre las temperaturas T_{op} y $T_{\max}$, en cada corrida. Después de las corridas a $T_{\max}$, las muestras fueron recocidas 2 h a temperaturas de 508 o 611°C. Finalmente se realizaron unas pocas corridas adicionales para determinar el valor de TSSd después del recocido y chequear su estabilidad.

Con un segundo lote de cuatro muestras se realizó un programa de mediciones diferente. Se realizaron recocidos isotérmicos por diferentes períodos de tiempo (2, 4, 8, 16 h) a alta temperatura (611°C) y entre periodos se midió TSSd.

El error de las mediciones de TSSd y $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ en material irradiado no difiere en general del estimado en el punto 5.1.3 para material no irradiado con la excepción de los valores de la primera corrida, puesto que en algunos casos se observan irregularidades en la recuperación de la línea de base. Para la primera corrida el error estimado para TSSd es de 5 a 6°C y del 15% para $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$.

Después de las corridas en e DSC se realizó la medición de [H+D] de cada una de las muestras irradiadas.

Tablas del Capítulo 5

Tabla 5.1	72
Tabla 5.2	75

Figuras del Capítulo 5

Figura 5.1	77
Figura 5.2	78

CAPÍTULO 6

Resultados

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo de tesis. En el caso del material no irradiado, se mostrarán en primer lugar los valores de TSSd y luego los de $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$. En los casos en que se consideró necesario demostrar las relaciones existentes entre estas magnitudes, se construyeron los gráficos que permiten establecerlas. Se presentan también los valores de $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ calculados a partir de los valores de $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ y los contenidos de hidrógeno.

En el caso del material irradiado, el orden seguido en la presentación de los resultados es similar a la del material no irradiado, aunque debido al particular comportamiento observado tanto en TSSd como en $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$, se han realizado varios gráficos que muestran su evolución con los tratamientos térmicos.

6.1 Material no irradiado

6.1.1 Determinación de la temperatura de solubilidad terminal en disolución

En base a los criterios de los puntos mínimo (m) y de finalización (f) expuestos en el Capítulo 4, se determinaron las temperaturas de solubilidad terminal en disolución mediante extrapolaciones lineales en la curva calorimétrica (Figura 4.4) para ubicar los puntos m y f. Estas temperaturas se midieron a cada muestra a diferentes velocidades de calentamiento. Como se señaló en el Capítulo 4, existen discrepancias en la literatura respecto al criterio a utilizar para determinar TSSd sobre la curva calorimétrica, de modo que en este trabajo se midió, para material no irradiado, las temperaturas correspondientes al los puntos m y f, que denominaremos TSSd₁ y TSSd₂ respectivamente. En la Tabla 6.1 se presentan los valores de TSSd₁ y TSSd₂ medidos para cada muestra a las diferentes velocidades de calentamiento. Como se ve en la Tabla 6.1, estas presentan una diferencia sistemática de 30°C en promedio a lo largo del rango de concentraciones.

Construyendo los gráficos de Arrhenius, $\ln X$ vs $1/\text{TSSd}$, se obtuvieron las ecuaciones que se presentan a continuación con su coeficiente de correlación (R) para cada velocidad de calentamiento:

A 5°C/min

$$\ln X = 2.42 - 4182/\text{TSSd}_1 ; \quad [6.1]$$

$$R = -0.9992$$

$$\ln X = 2.9 - 4671/TSSd_2 ; \quad [6.2]$$

$$R = -0.9990$$

A 10°C/min

$$\ln X = 2.8 - 4426/TSSd_1 ; \quad [6.3]$$

$$R = -0.998$$

$$\ln X = 3.2 - 4925/TSSd_2 ; \quad [6.4]$$

$$R = -0.997$$

A 20°C/min

$$\ln X = 2.59 - 4301/TSSd_1 ; \quad [6.5]$$

$$R = -0.9992$$

$$\ln X = 2.76 - 4582/TSSd_2 ; \quad [6.6]$$

$$R = -0.9993$$

A 30°C/min

$$\ln X = 2.80 - 4464/TSSd_1 ; \quad [6.7]$$

$$R = -0.9996$$

$$\ln X = 2.98 - 4764/TSSd_2 ; \quad [6.8]$$

$$R = -0.9994$$

A 40°C/min

$$\ln X = 2.81 - 4477/TSSd_1 ; \quad [6.9]$$

$$R = -0.9995$$

$$\ln X = 3.08 - 4856/TSSd_2 ; \quad [6.10]$$

$$R = -0.9997$$

Como se observa en los gráficos de las Figuras 6.1 a 6.5 y como indican los coeficientes de correlación, la relación es altamente lineal. Esto permite asegurar que la entalpía de disolución no varía con la temperatura en el rango de trabajo.

En la Tabla 6.1 también se observa una diferencia entre los valores de TSSd₁ y TSSd₂ de una misma muestra obtenidos a distintas velocidades de calentamiento.

Tabla 6.1. Concentraciones de hidrógeno y valores de TSSd_{1,2} para cada velocidad de calentamiento.

Muestra	[H], ppm	Velocidad de calentamiento, (°C/min)											
		5				10				20			
		TSSd ₁ (°C)	TSSd ₂ (°C)	TSSd ₁ (°C)	TSSd ₂ (°C)	TSSd ₁ (°C)	TSSd ₂ (°C)	TSSd ₁ (°C)	TSSd ₂ (°C)	TSSd ₁ (°C)	TSSd ₂ (°C)	TSSd ₁ (°C)	TSSd ₂ (°C)
1	15	-	-	-	-	-	-	194.6	216.7	-	-	-	-
2	15	-	-	-	-	-	-	193	213.6	-	-	-	-
3	79	-	-	-	-	-	-	299.4	323.5	302	327.8	303.3	334.9
4	83	-	-	-	-	-	-	303.5	320.6	-	-	-	-
5	87	-	-	-	-	-	-	309.6	328	311.5	335.7	314.8	338.5
6	107.5	-	-	-	-	-	-	310.8	349.5	-	-	-	-
7	104.5	-	-	-	-	-	-	324.4	345.7	-	-	-	-
8	110	-	-	-	-	-	-	329.2	352.8	331.1	355.2	330.7	360.9
9	186	-	-	-	-	-	-	378.3	402.1	380.2	405.3	380.5	406.6
10	189	373.5	400.75	377.4	399.6	377.3	402.9	377.3	402.9	377.9	405.4	382.5	408.5
11	190	-	-	-	-	376.4	407	376.4	407	380.7	407.4	379.5	407.1
12	198	377.6	403.1	379.1	403	380.1	403.9	380.1	403.9	-	-	-	-
13	198	378	401.5	376.8	406.1	379.8	406.7	379.8	406.7	383.2	407.4	382.4	412.1
14	242	396.3	420.75	-	-	400.1	426.4	400.1	426.4	401	429.5	403.6	430.4
15	250	402.75	429.7	406	435.6	402.3	438.3	402.3	438.3	407.4	436.3	409.3	437.6
16	292	422.5	444.7	424.4	449.3	425.7	449.3	425.7	449.3	421.3	455.8	423.7	456.6
17	397	457.5	479.6	458.5	481.7	458.7	482.3	458.7	482.3	459.9	486.9	462.6	489
18	485	-	-	-	-	478.5	505.4	478.5	505.4	482.1	508.8	484.2	510.3
19	490	483.35	504.5	474.4	497.6	482.9	506.3	482.9	506.3	485	510.5	487.1	514.2
20	527	-	-	490.8	510.9	494.6	517.2	494.6	517.2	-	-	-	-
21	547	-	-	-	-	496.9	520.4	496.9	520.4	497.4	524.9	499.2	526.2
22	570	-	-	502	521.8	503.4	526.3	503.4	526.3	500.3	527.2	502.2	533.5
23	620	-	-	-	-	512.4	536.7	512.4	536.7	514.2	540	515.7	542.4
24	644	-	-	-	-	518.8	540.9	518.8	540.9	517.3	544.3	516.7	548

Aunque estas diferencias son mucho menores que las ya señaladas entre los dos criterios, existe una tendencia al aumento de TSSd con la velocidad. Dicha tendencia se observa claramente en el gráfico de la Figura 6.6. Esto indica un cierto efecto cinético sobre los resultados (ver punto 3.3.1, Capítulo 3).

6.1.2 Determinación indirecta de la entalpía de la transformación $\alpha\text{Zr}+\delta\rightarrow\alpha\text{Zr}$

En las regresiones de las Figuras 6.1 a 6.5 las pendientes son las entalpías de la transformación $\alpha\text{Zr}+\delta\rightarrow\alpha\text{Zr}$. Estos valores se presentan en la Tabla 6.2. Existe una diferencia de 3.3 kJ/ mol de H en promedio entre los valores obtenidos según los dos criterios. También se observa una diferencia máxima de 2.4 kJ/mol de H y de 2.8 kJ/mol de H entre los valores calculados usando TSSd₁ (ΔH_{TSSd1}) y TSSd₂ (ΔH_{TSSd2}) a diferentes velocidades de calentamiento.

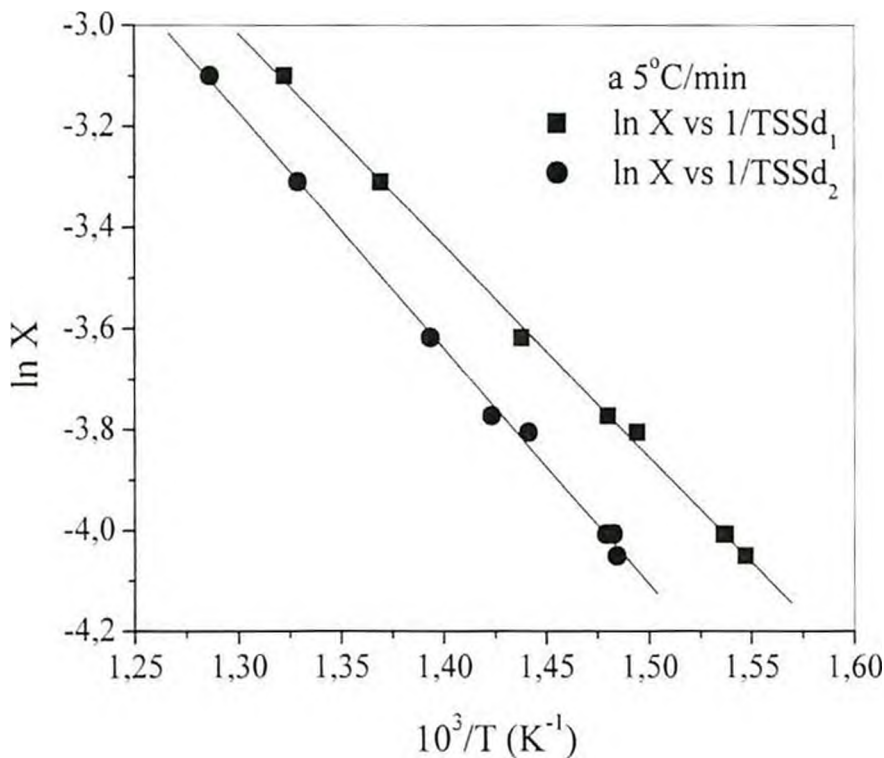


Figura 6.1. Los valores de TSSd_{1,2} se midieron a 5°C/min ($R = 0.999$).

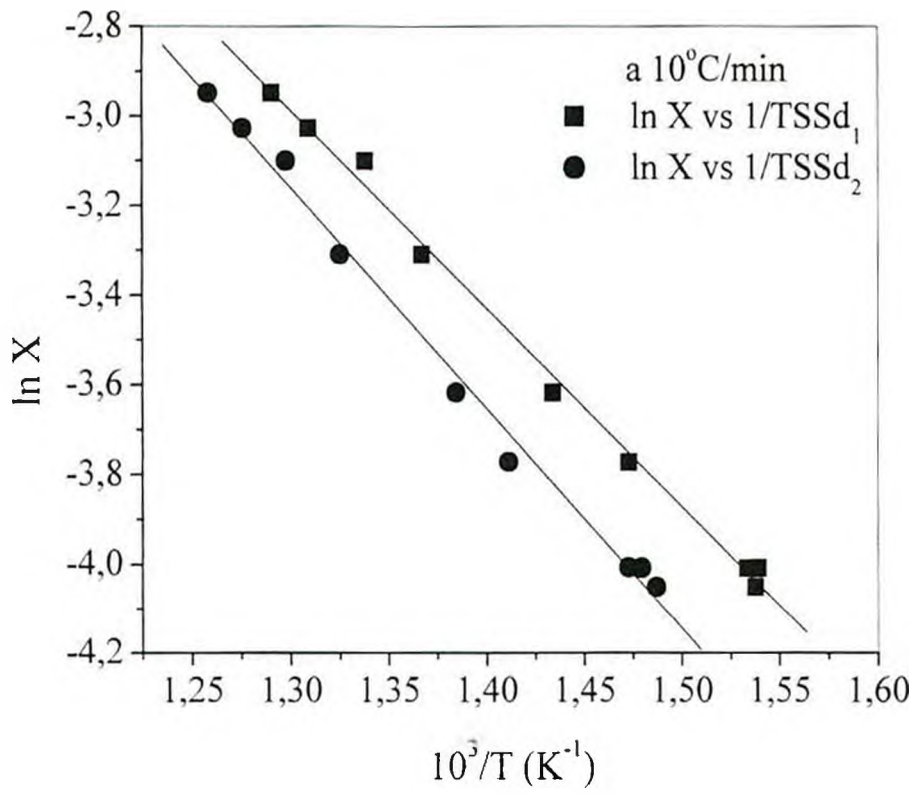


Figura 6.2. Los valores de TSSd_{1,2} se midieron a 10°C/min ($R = 0.997$).

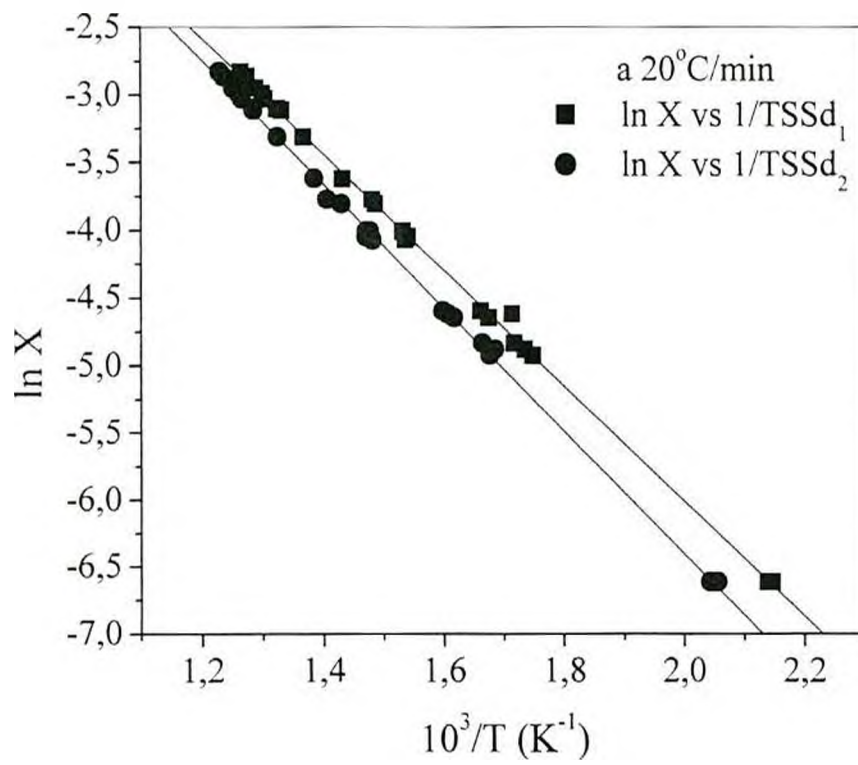


Figura 6.3. Los valores de TSSd_{1,2} se midieron a 20°C/min ($R = 0.999$).

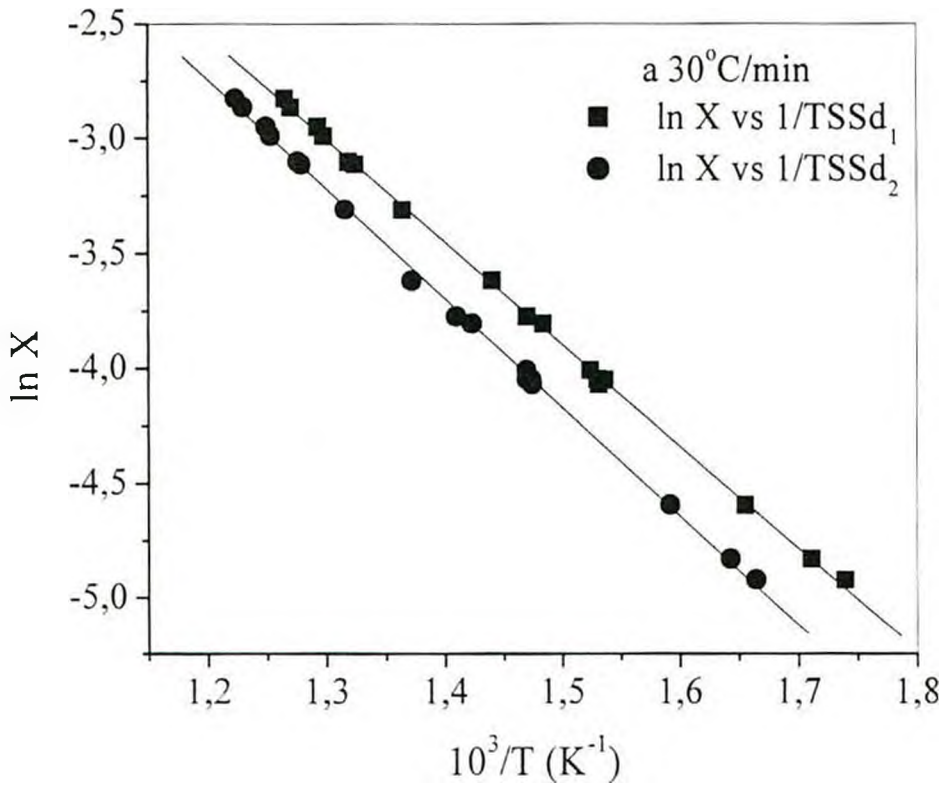


Figura 6.4. Los valores de TSSd_{1,2} se midieron a 30°C/min (R = 0.9996).

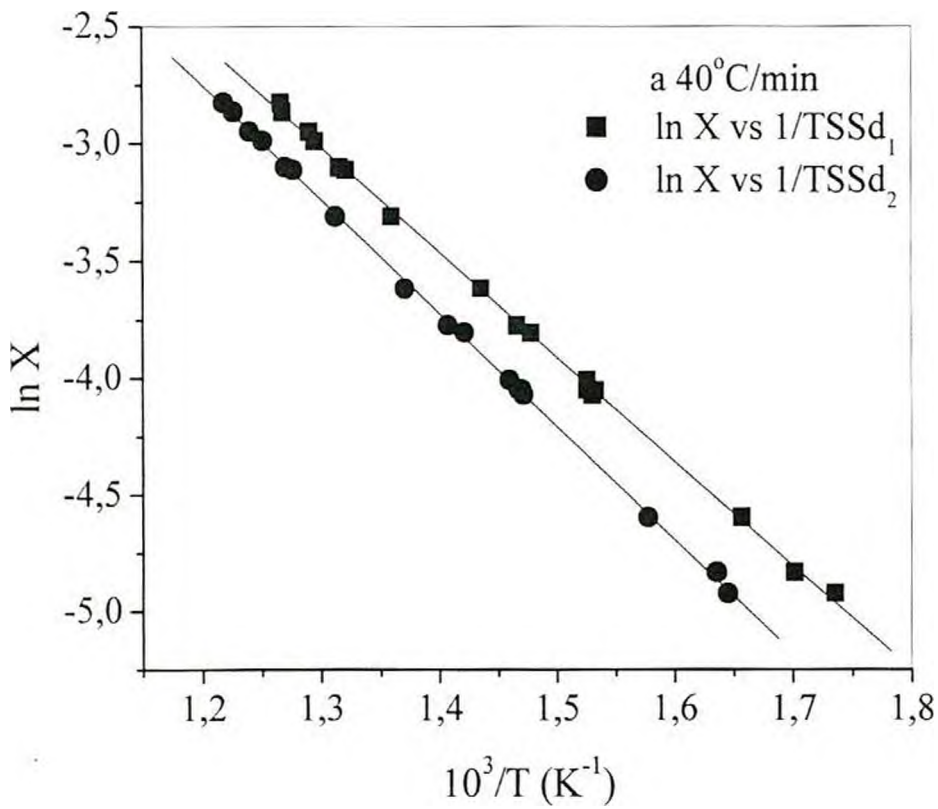


Figura 6.5. Los valores de TSSd_{1,2} se midieron a 40°C/min (0.9996).

Los valores ΔH_{TSSd1} muestran una leve tendencia a crecer con el aumento de la velocidad de calentamiento, mientras que para ΔH_{TSSd2} no se observa ninguna tendencia. En ambos casos la dispersión de estos valores es de 1.1 kJ/mol de H, valor comparable a las diferencias señaladas anteriormente, de modo que aquí no podemos confirmar una dependencia definida del calor de disolución con la velocidad de calentamiento.

Desde un punto de vista estadístico el valor mas representativo es el obtenido a 20°C/min, ya que para esta velocidad se midieron más muestras (24).

Tabla 6.2. Entalpías de disolución, pendientes de los gráficos de Arrhenius

Velocidad de calentamiento; °C/min	$\Delta H_{TSSd1};$ kJ/mol de H	$\Delta H_{TSSd2};$ kJ/mol de H
5	34.8 ± 0.6	38.8 ± 0.8
10	36.8 ± 0.9	40.9 ± 1.3
20	35.6 ± 0.3	38.1 ± 0.3
30	37.1 ± 0.3	39.6 ± 0.4
40	37.2 ± 0.3	40.4 ± 0.3

6.1.3 Mediciones del calor de la transformación $\alpha\text{Zr}+\delta\rightarrow\alpha\text{Zr}$ y cálculo de la entalpía

En la Tabla 6.3 se observan las concentraciones de hidrógeno las muestras analizadas y los valores de $Q_{\delta\rightarrow\alpha}$ medidos por integración directa con la metodología descrita en el Capítulo 4 para cada velocidad. En la Tabla 6.4 se observan las entalpías de disolución, $\Delta H_{\delta\rightarrow\alpha}$, calculadas a partir de los valores de $Q_{\delta\rightarrow\alpha}$ y el contenido de hidrógeno de cada muestra. Se observa una leve tendencia al aumento del valor de $\Delta H_{\delta\rightarrow\alpha}$ con la velocidad, que alcanza un valor estable para las velocidades más altas (Tabla 6.5). Para velocidades bajas (5°C/min) los valores son más dispersos mientras que para velocidades intermedias o altas la dispersión disminuye y se estabiliza. Esto se debe a que a velocidades de calentamiento bajas el tiempo involucrado en el proceso de disolución es mayor y por ende la energía a detectar por el DSC por unidad de tiempo es más pequeña y cercana al límite de su capacidad. En estas condiciones la dispersión en las mediciones de $Q_{\delta\rightarrow\alpha}$ es mayor (ver el punto 4.4.1 del Capítulo 4).

Cabe señalar que un fenómeno que se ve favorecido a bajas velocidades es la oxidación de la muestra. El proceso de oxidación es más importante que a velocidades altas porque la muestra permanece más tiempo a temperatura y porque las energías

involucradas en el proceso de oxidación serán mas cercanas a las del proceso de disolución. Esto puede enmascarar parcialmente la curva registrada, de manera que los resultados obtenidos a velocidades intermedias o altas son los más confiables.

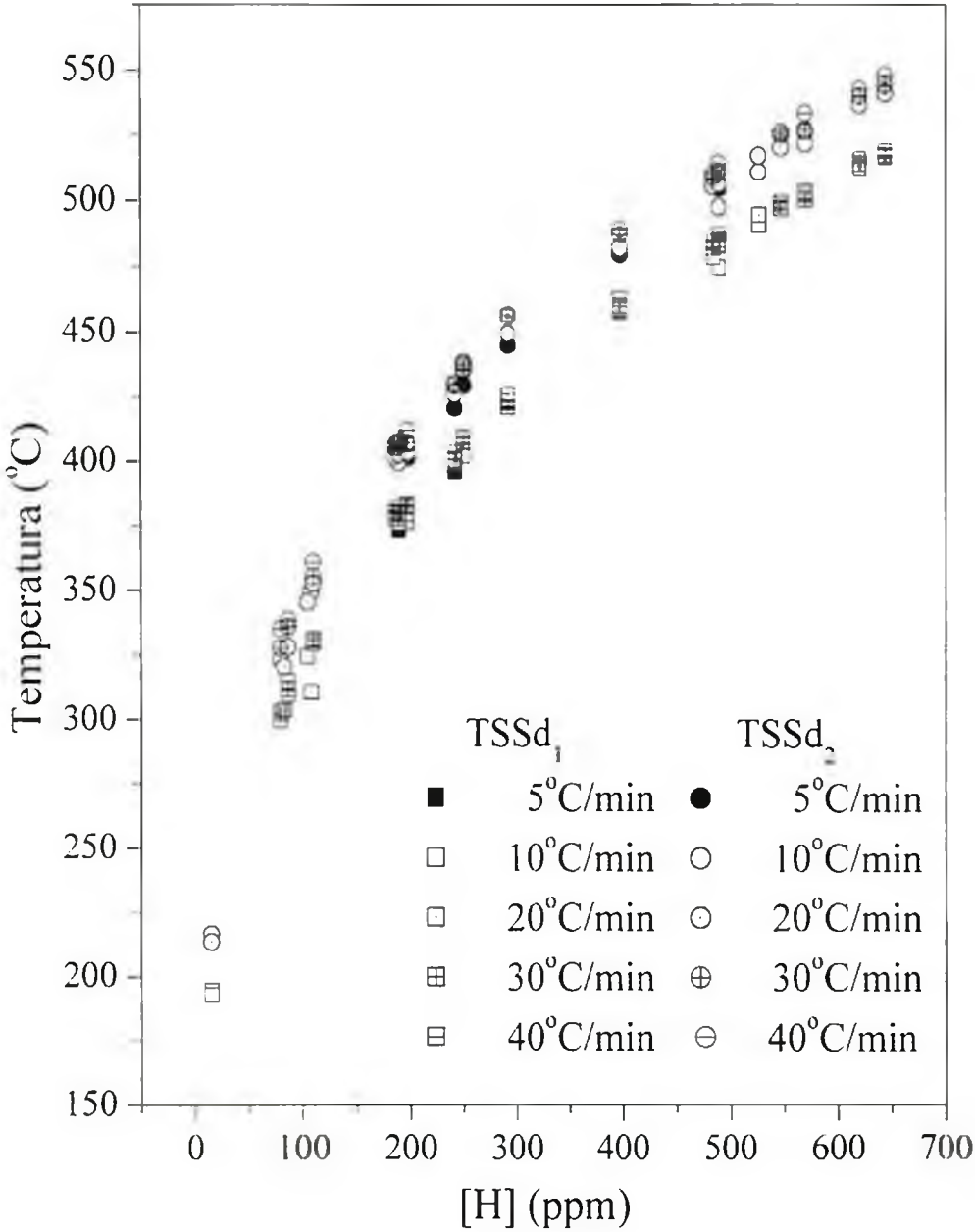


Figura 6.6. Solubilidad del hidrógeno en fase αZr .

6.1.4 Estimación del error del calor y la entalpía de la transformación $\alpha\text{Zr}+\delta\rightarrow\alpha\text{Zr}$

Las variables involucradas en el cálculo de $\Delta H_{\delta\rightarrow\alpha}$ son tres:

1. $Q_{\delta\rightarrow\alpha}$, medido sobre la curva calorimétrica.
2. La concentración de hidrógeno y
3. La masa de las muestras.

Como se indicó en el Capítulo 5, se realizaron varias corridas a cada muestra a una misma velocidad con el objeto de chequear la reproducibilidad de los valores de $Q_{\delta\rightarrow\alpha}$ y obtener una estimación de su error estadístico. Tomando como caso testigo las corridas realizadas a 20°C/min (cuatro corridas por muestra) y descartando los valores de las muestras de muy baja concentración, el error estadístico es del 3% del valor medido. A este error hay que sumarle el error indicado por el fabricante de estos equipos, que para los DSC suele considerarse de alrededor del 3% del valor medido.

El error en la determinación de las concentraciones de hidrógeno con un cromatógrafo LECO es de 2 ppm. En el cálculo de la entalpía vía la ecuación [4.2] la propagación de este error implica un aporte al error total que va del 2% para el límite inferior de concentraciones (100 ppm) hasta 0.3% para el límite superior (600 ppm).

Finalmente el error en la determinación de la masa, dada la precisión de la balanza es muy pequeño, inferior al 0.05%.

Estas estimaciones permiten establecer que el límite inferior del error de $\Delta H_{\delta\rightarrow\alpha}$ se encuentra en el 7%. En la Tabla 6.5 se muestran los valores medios de $\Delta H_{\delta\rightarrow\alpha}$ para cada velocidad y sus respectivos errores, a los que se ha incorporado además el error estadístico de esos promedios. Como se ve, este es alto para bajas velocidades, 18% a 5°C/min, valor que en parte atribuimos a la poca cantidad de muestras corridas a bajas velocidades, mientras que para velocidades intermedias y altas se encuentra entre el 7 y el 10%, que son valores típicos para esta técnica.

Con los valores $Q_{\delta\rightarrow\alpha}$ y el contenido de hidrógeno de las muestras, N_H (moles de H), se realizaron los gráficos de las Figuras 6.7 a 6.11. La relación entre estos parámetros es muy lineal en todos los casos aunque, como ya se señaló, los valores de bajas velocidades resultan más dispersos. Los coeficientes de correlación son algo mayores a 0.90 para 5 y 10°C/min, y a 0.99 a partir de 20°C/min (Tabla 6.6). Este comportamiento es compatible con una entalpía de transformación independiente de la temperatura.

Tabla 6.3. Calores de disolución medidos con el método directo.

Muestra	[H]; ppm	$Q_{\delta \rightarrow \alpha}$; J				
		Velocidad de calentamiento; ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)				
		5	10	20	30	40
1	15	—	—	0.063	—	—
2	15	—	—	0.044	—	—
3	79	—	—	0.255	0.354	0.280
4	83	—	—	0.326	—	—
5	87	—	—	0.315	0.323	0.358
6	107.5	—	—	0.415	—	—
7	104.5	—	—	0.369	—	—
8	110	—	—	0.362	0.512	0.440
9	186	—	—	0.855	0.971	0.862
10	189	0.788	0.767	0.706	0.911	0.913
11	190	—	—	0.790	0.901	0.871
12	198	0.850	0.854	0.769	—	—
13	198	0.714	0.784	0.856	0.904	0.883
14	242	0.880	—	1.123	0.991	0.905
15	250	0.602	0.747	1.187	0.942	0.916
16	292	1.004	0.963	1.004	1.248	1.226
17	397	1.588	1.629	1.362	1.692	1.664
18	485	—	—	1.756	1.930	1.966
19	490	1.680	1.591	1.945	2.125	2.072
20	527	—	—	1.990	—	—
21	547	—	—	1.913	2.355	2.470
22	570	—	2.001	2.034	2.476	2.508
23	620	—	—	2.266	2.575	2.531
24	644	—	—	2.715	2.659	2.550

Tabla 6.4. Valores de entalpía de disolución calculados a partir de los valores de la Tabla 6.3.

Muestra	[H]; ppm	$\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$; kJ/mol H				
		Velocidad de calentamiento; (°C/min)				
		5	10	20	30	40
1	15	–	–	53.7	–	–
2	15	–	–	38.7	–	–
3	79	–	–	36.4	49.9	39.5
4	83	–	–	43.4	–	–
5	87	–	–	39.9	41.3	45.8
6	107.5	–	–	41.8	–	–
7	104.5	–	–	38.4	–	–
8	110	–	–	35.8	51.1	43.9
9	186	–	–	48.9	56.1	49.8
10	189	46.0	44.8	39.5	51.6	51.7
11	190	–	–	44.2	50.9	49.2
12	198	46.2	45.9	41.3	–	–
13	198	39.8	43.7	45.9	49.2	48.1
14	242	39.9	--	48.9	43.6	39.8
15	250	26.0	32.3	50.0	40.1	39.0
16	292	37.3	35.8	36.1	45.4	44.6
17	397	43.0	44.0	35.8	44.9	44.2
18	485	–	–	37.8	42.0	42.8
19	490	37.0	35.0	41.4	45.7	44.5
20	527	–	–	39.3	–	–
21	547	–	–	36.9	45.3	47.5
22	570	–	36.7	37.1	45.7	46.3
23	620	–	–	37.9	43.6	42.9
24	644	–	–	43.8	43.4	41.6

Tabla 6.5. Valores medios de entalpía de disolución (con los valores de la Tabla 6.4).

Velocidad de calentamiento; °C/min	$\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$; kJ/mol H
5	39 ± 7
10	40 ± 5
20	41 ± 4
30	46 ± 5
40	45 ± 3

Tabla 6.6. Valores de entalpía de disolución. Pendientes de los gráficos $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ vs moles de H.

Velocidad de calentamiento; °C/min	$\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$, kJ/mol de H
5	36 ± 7
10	41 ± 7
20	39.3 ± 1.2
30	43.7 ± 1.1
40	45.2 ± 1.5

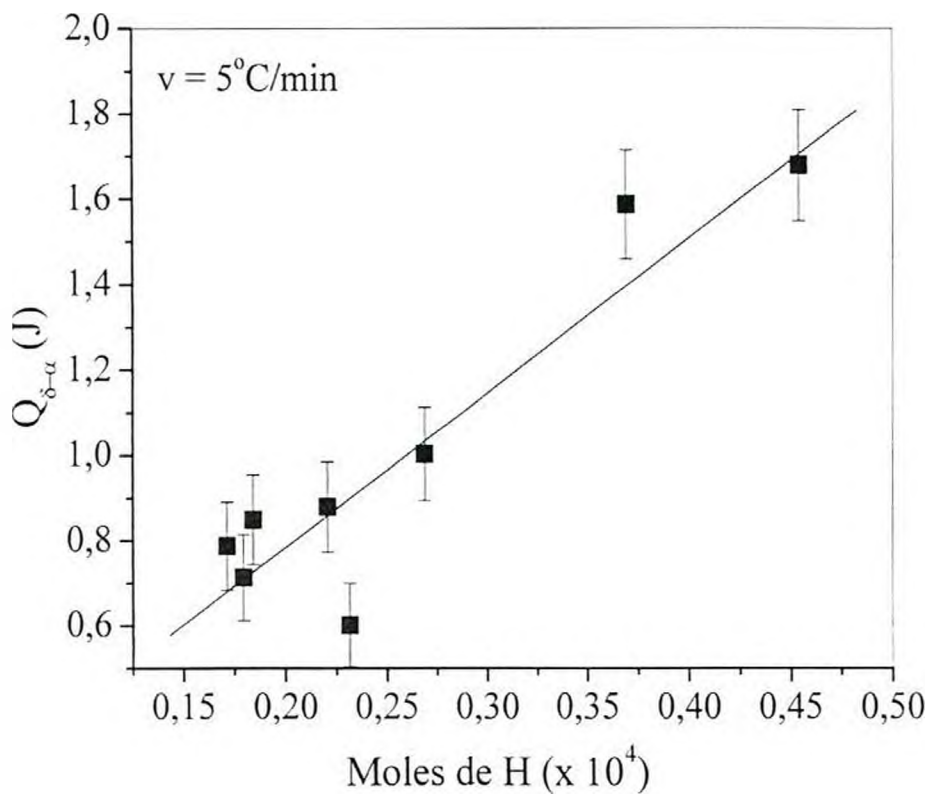


Figura 6.7. Relación entre $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ y el contenido de hidrógeno para corridas a 5°C/min . A pesar de la dispersión de los datos la relación entre los parámetros es aceptablemente lineal.

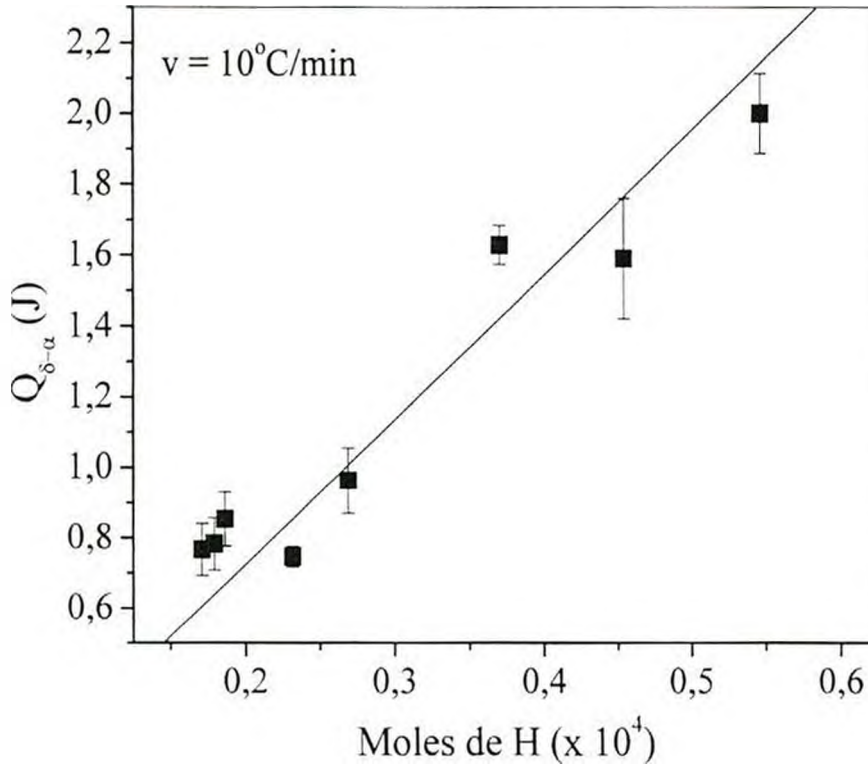


Figura 6.8. Relación entre $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ y el contenido de hidrógeno para 10°C/min .

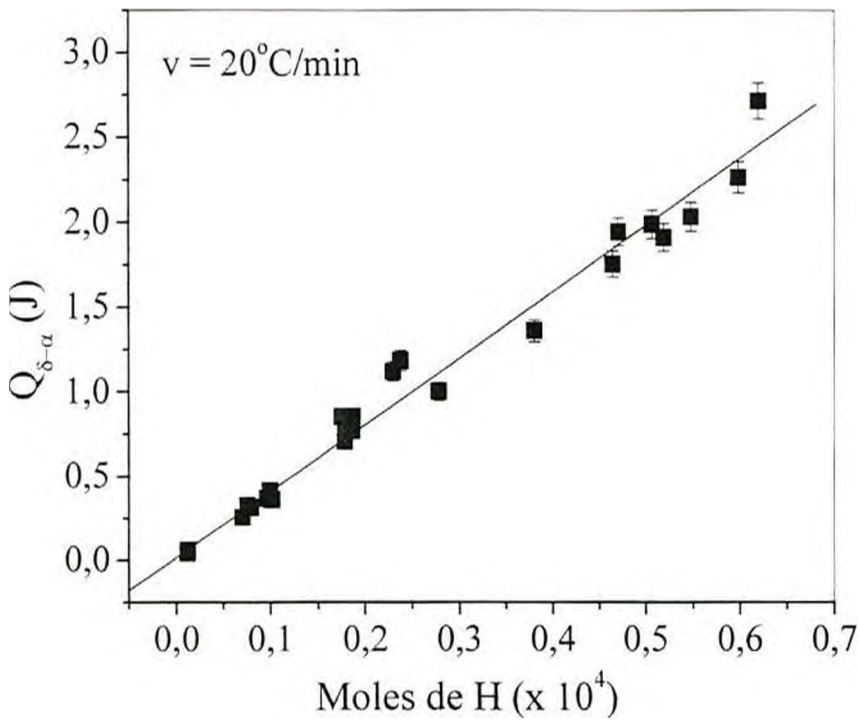


Figura 6.9. Relación entre $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ y el contenido de hidrógeno para corridas a 20°C/min . La relación es lineal.

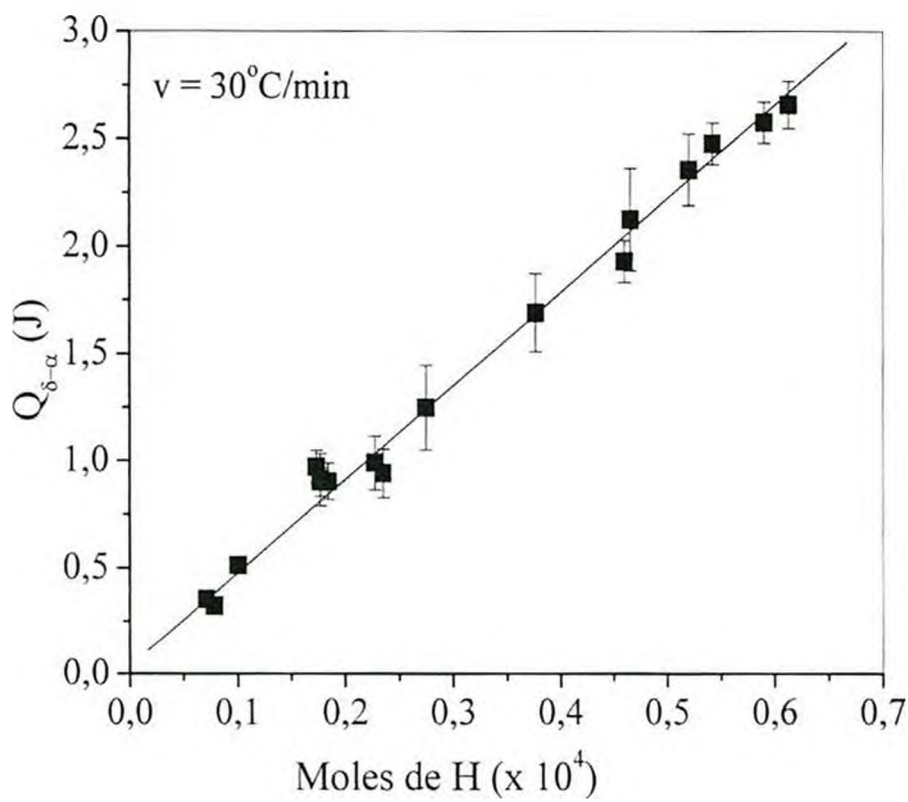


Figura 6.10. Relación $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ vs contenido de hidrógeno para corridas a 30°C/min .

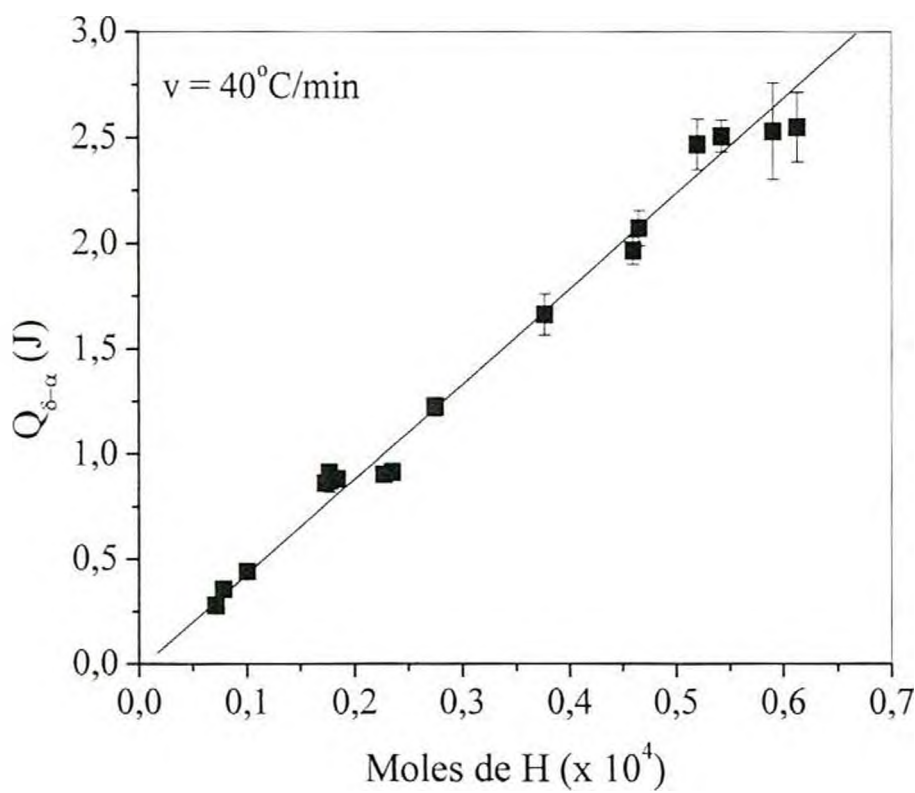


Figura 6.11. Para corridas a 40°C/min . La dispersión disminuye a altas velocidades.

6.2 Material irradiado

6.2.1 Determinación de la temperatura de solubilidad terminal en disolución

La determinación de la temperatura de solubilidad terminal en disolución en el material irradiado presenta dificultades que no se observan en el estudio de material no irradiado. Debido a la historia previa del material irradiado, fundamentalmente al daño neutrónico acumulado, la curva calorimétrica presenta irregularidades, especialmente en la recuperación de la línea de base, entre los puntos m y f (ver Figura 4.1.). Esta es obviamente la región de la curva de mayor interés para este trabajo. Estas irregularidades se observan fundamentalmente en la recuperación de la línea de base en la curva correspondiente a la primera corrida, comprometiendo la buena definición del punto f, es decir, la determinación de $TSSd_2$. No se encontró en cambio dificultad para determinar $TSSd_1$ (punto m, Figura 4.1). La región del mínimo aparece en general bien definida. Estas irregularidades en la curva calorimétrica desaparecen con los sucesivos ciclos térmicos que se realizaron a cada muestra, ya que el daño por radiación se va recociendo y el material recupera su estructura original. Puesto que el valor de $TSSd$ más representativo del estado del material en el reactor es el de la primera corrida, esta situación nos llevó a optar por el criterio del mínimo (punto m) para realizar las determinaciones de $TSSd$.

De manera que los valores de temperatura de solubilidad terminal de material irradiado, $TSSd_{irrad}$, que se presentan en las Tablas 6.7 y 6.8 fueron medidos en el mínimo de la curva calorimétrica en todas las corridas que se realizaron sobre cada muestra. En la Tabla 6.7 se observan los valores de $TSSd_{irrad}$ medidos a muestras de las cinco regiones de los canales de enfriamiento. Los flujos estimados, las temperaturas de operación, los valores de $[H+D]$ y los valores de $TSSd$ calculados a partir de la ecuación [6.5] (o su inversa, [7.1]; Capítulo 7) están incluidos.

Como se observa en la Tabla 6.7, después de algunas corridas se aprecia un gran incremento en $TSSd_{irrad}$ para muestras de la Región 3 CP. Durante las corridas siguientes los valores de $TSSd_{irrad}$ se incrementan lentamente. Aun así están unos 30°C por debajo de los valores esperados para un material no irradiado. Los recocidos a 508°C no producen ningún cambio significativo en la recuperación de $TSSd_{irrad}$, como se observa en la Figura 6.12.

Incrementos más pequeños se observan después de las primeras corridas en las muestras de las Regiones 2 y 4 CC en la Figura 6.13. Nuevamente el recocido de 2 h a

508°C no produce cambios relevantes en $TSSd_{irrad}$. Las diferencias entre los valores posteriores a los recocidos y los no irradiados son de 70°C en promedio para la Región 2 y de 60°C para la Región 4.

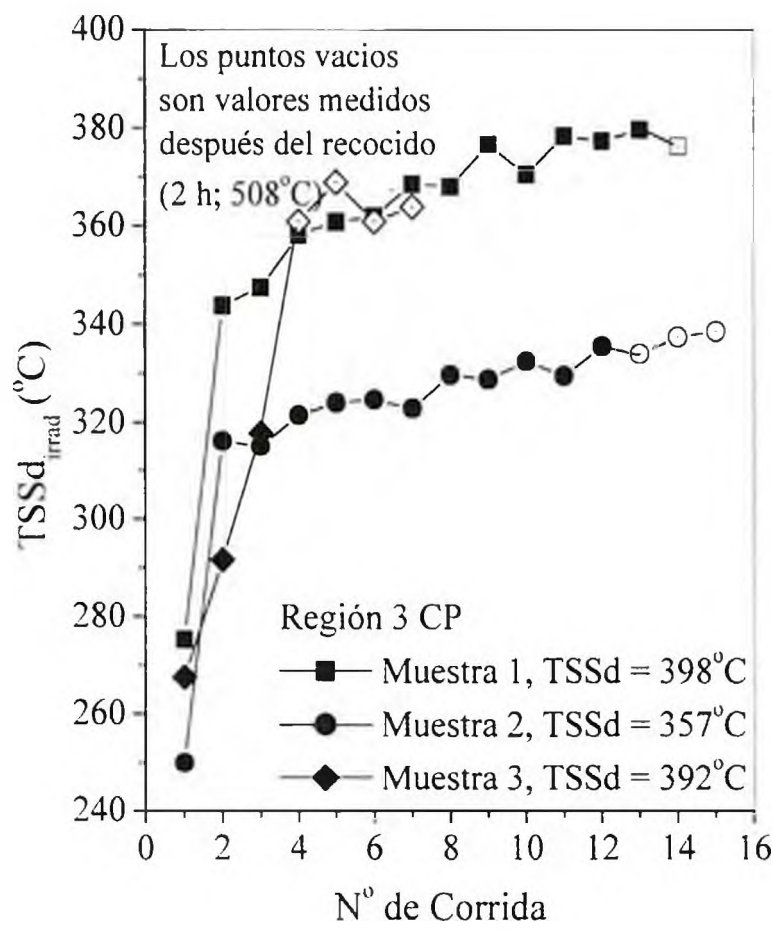


Figura 6.12. Corridas sucesivas con muestras de la Región 3 CP hasta $T_{max}=380^{\circ}C$. Se observa un incremento abrupto de $TSSd$ entre el primer valor y el tercero (3^{ra} corrida). El efecto del recocido a 508°C es pequeño.

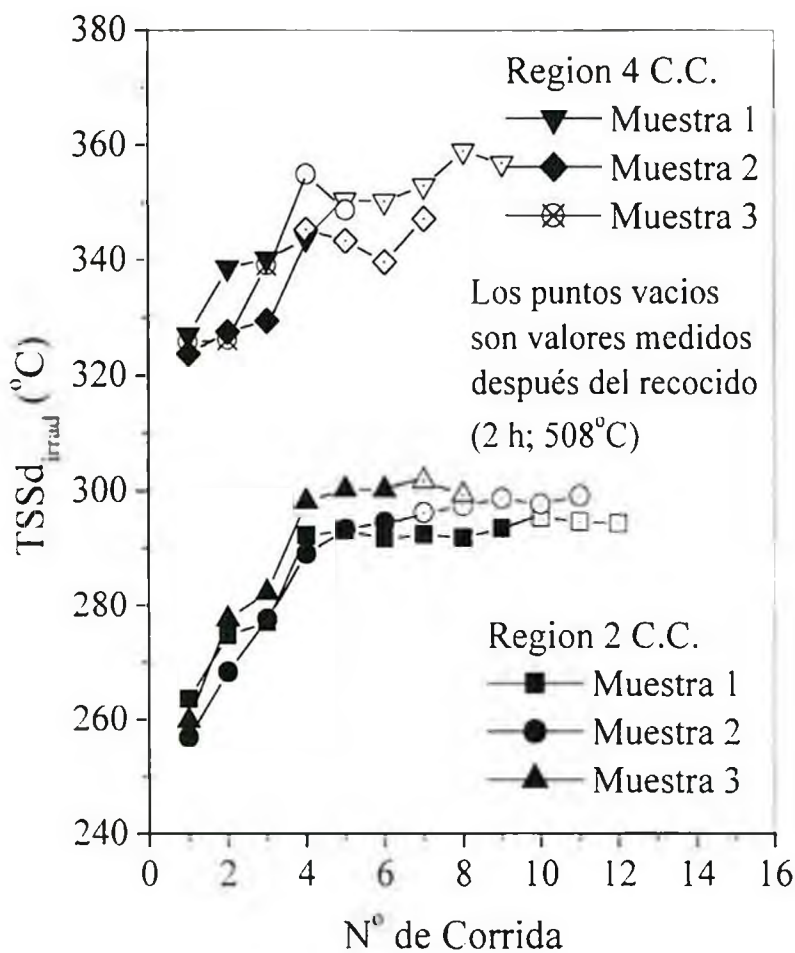


Figura 6.13. Evolución de TSSd_{irrad} con las corridas sucesivas para las muestras de las Regiones 2 y 4 CC. Los recocidos de 2 h a 508°C no tienen efecto sobre TSSd_{irrad}.

Las muestras tomadas de las Regiones 1 y 3 CC fueron recocidas a 611°C. La Región 1 se encuentra fuera de la zona neutrónicamente activa y su flujo acumulado se estima que es al menos un orden de magnitud inferior al del resto. En estas muestras se observó el incremento más pequeño en TSSd_{irrad} luego de las primeras corridas, como se observa en las columnas 6 a 9 de la Tabla 6.7, y el incremento más grande, de alrededor de 50°C, después de un recocido de 2 h a 611°C, como se muestra en la Figura 6.14. Sin embargo, los valores de TSSd_{irrad} medidos después del recocido se encuentran todavía unos 30°C por debajo de los valores de TSSd no irradiados.

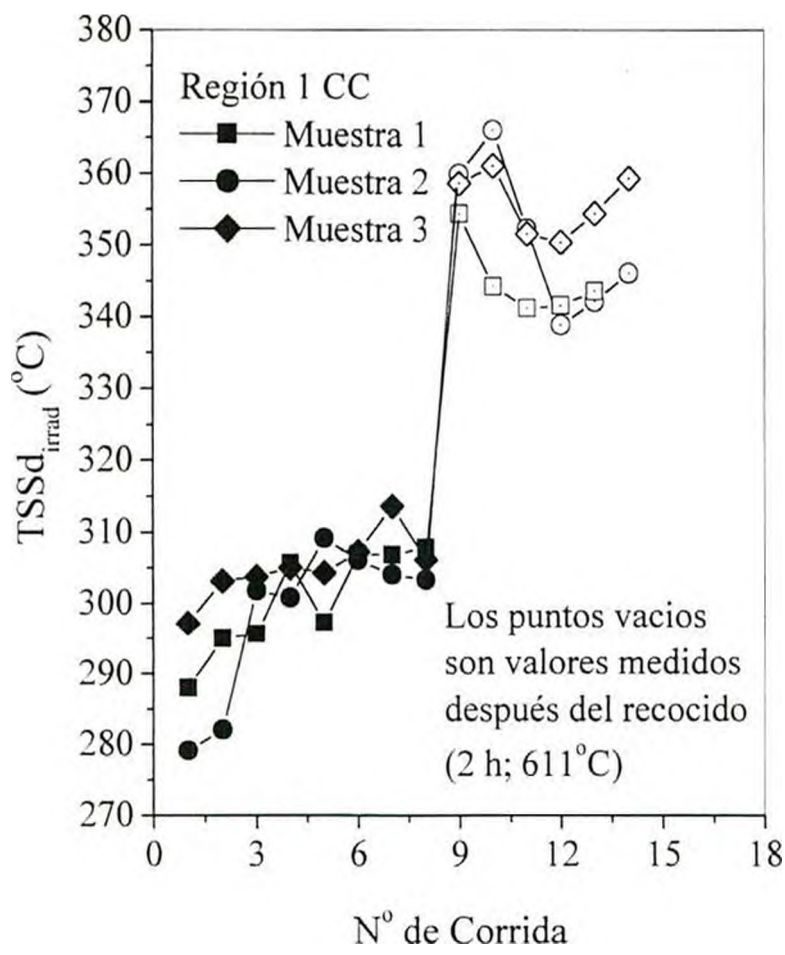


Figura 6.14. Evolución de $TSSd_{irrad}$ con las corridas sucesivas para tres muestras de las Región 1 CC recocidas 2 h a 611°C. El efecto del recocido es notable en este caso.

Las muestras de la Región 3 CC siguen la misma tendencia que las de las Regiones 3 CP, 2 CC y 4 CC. El incremento en $TSSd_{irrad}$ es importante durante las primeras corridas, después de lo cual su valor tiende a estabilizarse.

Los recocidos de 2 h a 611°C incrementan el valor de $TSSd_{irrad}$ en unos 15°C, pero los valores posteriores al recocido están lejos de $TSSd$. En suma, las siete muestras de esa región muestran que la reproducibilidad es buena y que las tendencias y comportamiento general son similares para el material irradiado independientemente de la región y de los canales de los cuales las muestras provengan. Esto se puede ver en la Tabla 6.7, en las columnas de la 6 a la 9.

Los resultados anteriores parecen indicar que, o bien los valores de $TSSd$ de Zircaloy-4 no irradiado no se recuperan, sea que el daño neutrónico produce transformaciones irreversibles sobre la solubilidad, o bien que se necesitan recocidos a

altas temperaturas y durante largos periodos de tiempo para recuperar la solubilidad correspondiente a un material no irradiado.

Los resultados obtenidos con cuatro muestras sujetas a tratamientos térmicos de este tipo se muestran en la Tabla 6.8.

La muestra A fue tomada de la Región 2 CC. Después de seis corridas a 380°C fue recocida isotérmicamente 2 h a 508°C y luego 12 h a 611°C con objeto de alcanzar valores de TSSd de material no irradiado. Las seis corridas hasta 380°C produjeron un incremento en TSSd_{irrad} de 30°C, de 246 hasta 280°C. Los recocidos a 508°C se realizaron en dos periodos de 1 h. Después del primero TSSd_{irrad} aumento 15°C hasta 296°C. La segunda hora tuvo un efecto menos importante, e incremento TSSd_{irrad} hasta 301°C.

El recocido a 611°C se dividió en dos partes, la primera de 2 h y la segunda de 10 h. La primera tuvo un efecto menor sobre TSSd_{irrad}, incrementando su valor hasta 308°C. La segunda tuvo un efecto importante, llevando TSSd_{irrad} hasta 328°C. Sin embargo este valor se encuentra aun unos 50°C debajo del valor no irradiado de TSSd. De manera que pareció necesario aplicar tratamientos más largos.

La muestra B, por ejemplo, fue sometida a un único tratamiento térmico de cinco ciclos de 16 h a 611°C. TSSd_{irrad} se midió durante la rampa de calentamiento de cada ciclo. los resultados se observan en la Figura 6.15. Los valores siguen una curva tipo sigma que disminuye su pendiente gradualmente, acercándose más al valor de equilibrio después de cada recocido. A pesar de ello después de esos cinco ciclos (83 h a 611°C) el valor final de TSSd_{irrad} esta aun 28°C por debajo del valor de TSSd no irradiado.

La muestra C fue sometida a una secuencia de tres tratamientos térmicos. El primero a 380°C por 32 h, el segundo a 410°C también por 32 h y el último a 700°C por una hora. Después del primer recocido TSSd_{irrad} se incrementó en 85°C pero aun 33°C por debajo del valor no irradiado. Después del recocido a 410°C TSSd no cambia significativamente y después del último recocido de 1 h a 700°C la diferencia entre los dos últimos valores de TSSd_{irrad} es solo de unos pocos grados, manteniéndose aun 25°C por debajo del valor de material no irradiado.

Tabla 6.7. Fluencias, [H+D], TSSd, valores de TSSd_{irrad} para las tres primeras corridas, zona estable y posterior al recocido. Las últimas dos columnas muestran las diferencias entre los valores de TSSd post-recocido y TSSd (Ec [7.1] del Cap. 7).

Región	Muestra	Fluencia (x 10 ²² n/cm ²)	T _{op} (°C)	[H+D] (ppm- H _{eq})	TSSd (°C)	TSSd _{irrad} (°C)				ΔTSSd (°C)			
						1 st corr.	2 nd corr	3 rd corr.	Estable	Después de 2 hs	Postrec -1 st corr.	TSSd – Postrec	
													508°C
3 CP	1	0.42	280	237	398	275	344	348	373	376	–	101	22
	2			156	357	250	316	315	331	337	–	87	20
	3			225	392	268	292	318	–	364	–	96	28
1 CC	1	<0.05	263	179	370	288	295	296	303	–	345	58	25
	2			185	373	279	282	302	304	–	351	72	22
	3			191	376	297	303	304	307	–	356	59	20
2 CC	1	0.70	268	157	357	264	275	277	292	295	–	31	62
	2			159	358	257	268	278	292	298	–	41	60
	3			174	367	260	278	281	300	300	–	40	67
3 CC	1	1.00	280	156	357	277	307	311	315	–	328	51	29
	2			179	370	316	316	325	328	–	344	28	26
	3			157	357	289	309	308	316	–	326	37	31
	4			157	357	289	306	317	316	–	331	42	26
	5			163	361	285	318	320	321	–	334	49	27
	6			169	364	291	314	309	310	–	324	33	40
	7			181	371	291	310	311	311	–	322	31	49
4 CC	1	0.90	298	211	386	327	339	340	–	354	–	27	32
	2			260	408	324	328	330	–	344	–	20	64
	3			250	403	326	326	339	–	352	–	26	51

Tabla 6.8. Fluencias estimadas, [H+D], TSSd (Ec.[7.1]), valores de TSSd_{irrad} para la primera corrida, temperatura de recocido, valores de TSSd posteriores al recocido. Las últimas dos columnas muestran las diferencias entre los valores de TSSd posteriores al recocido y TSSd (Ec [7.1]).

Región	Muestra	Fluencia (x 10 ²² n/cm ²)	T _{op} (°C)	[H+D] (ppm-H _{eq})	TSSd (°C)	TSSd _{irrad} (°C) 1 st corr.	T _{rec} (°C)	Tiempo de recocido (h)	TSSd	ΔTSSd (°C)			
									Postrec. (°C)	Postrec. -1 st corr.	TSSd - postrec.		
2 CC	A	0.70	268	178	369	246	508	2	301	55			
							611	12	328	82	41		
							611	83	366	108	24		
3 CP	C	0.42	280	181	371	258	380	32	343	85			
							410	32	343	85			
							700	1	351	93	20		
	D			381	451	265	380	32	347	82			
							611	83	439	174			
							700	1	446	181	5		

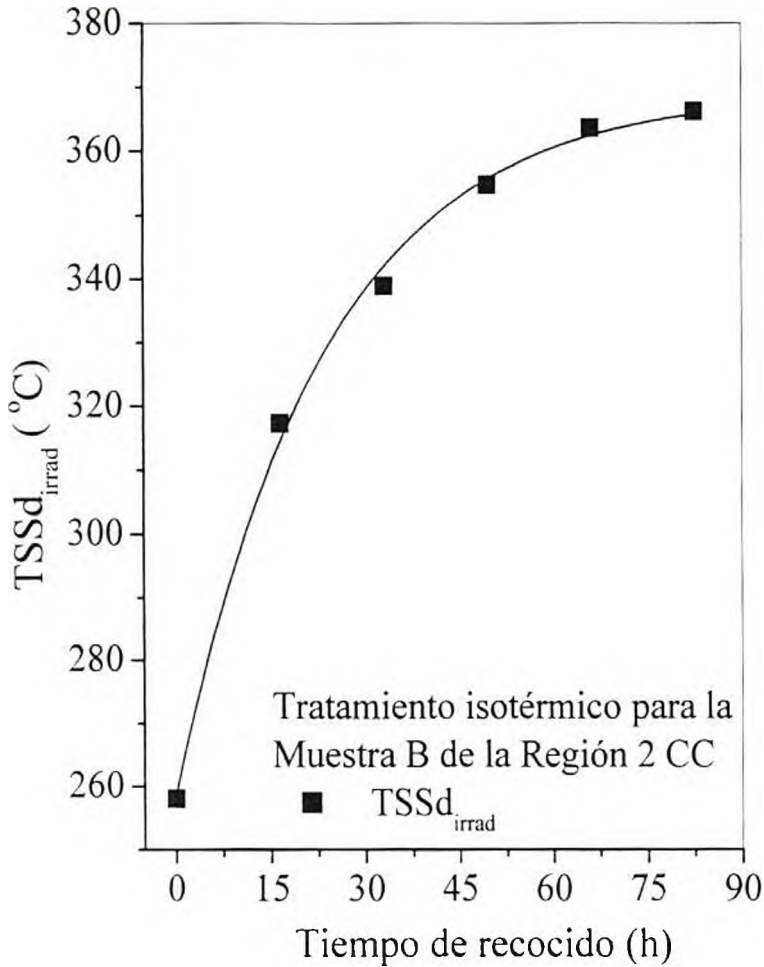


Figura 6.15. Efecto de los tratamientos térmicos a 611°C en periodos de 16.5 h sobre TSSd_{irrad} para la muestra B (Región 2 CC).

A la muestra D se le realizó en primer lugar un tratamiento de 32 h a 380°C, similar a la muestra C. Aunque $[H+D]$ para la muestra D es casi el doble de la muestra C, TSSd_{irrad} para la primera corrida esta en el mismo rango de temperaturas que la muestra C y que el resto de las muestras. Después de algunas corridas TSSd_{irrad} alcanza un valor estable y después de dicho tratamiento de 32 h, este valor estable de TSSd_{irrad} se mantiene. Los largos recocidos a 611°C (83 h) incrementan TSSd_{irrad} en 174°C. El recocido de 1 h a 700°C no produce cambios significativos en TSSd_{irrad}. Sin embargo la muestra D es la única en la cual el valor de TSSd no irradiado fue alcanzado. La línea de puntos que se observa en la Figura 6.16 indica el valor no irradiado calculado con la ecuación [7.1] para un material con 381 ppm de hidrogeno.

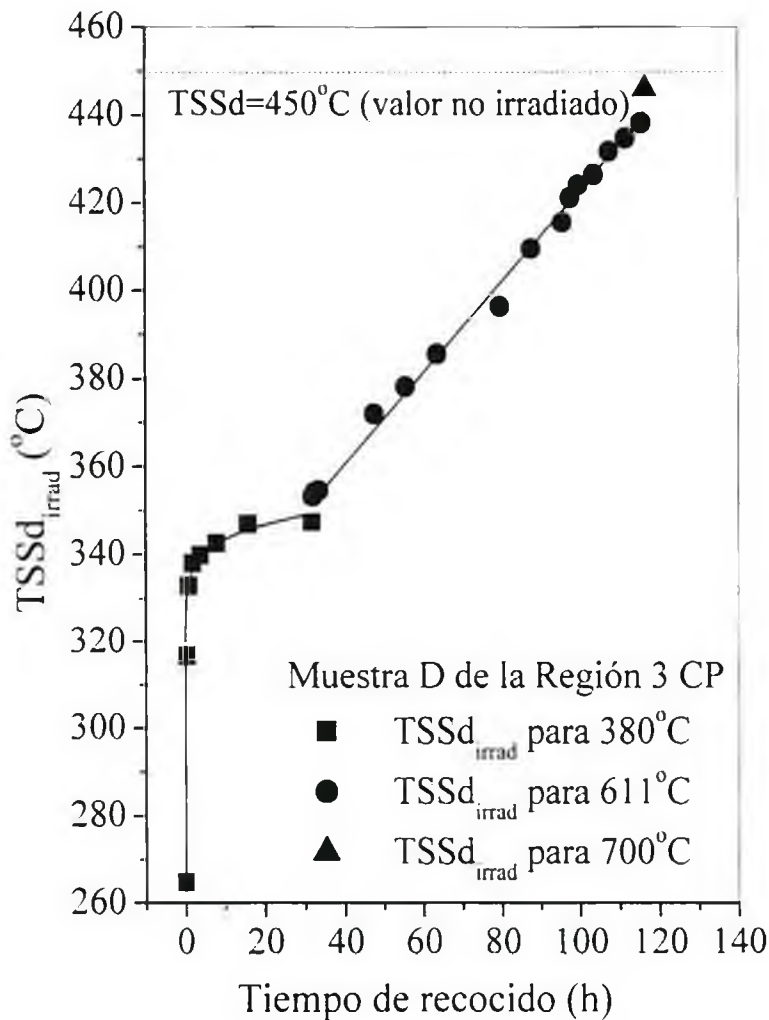


Figura 6.16. Efecto de los tratamientos térmicos para la muestra D de la Región 3 CP.

A modo de síntesis podemos decir que los resultados indican que TSSd_{irrad} se incrementa rápidamente durante las primeras corridas y se estabiliza a partir de la cuarta. Los recocidos de 2 h a 508°C tienen un pequeño efecto sobre la solubilidad mientras que los recocidos a 611°C producen incrementos importantes en TSSd_{irrad}. Sin embargo los valores de TSSd esperados para material no irradiado no se alcanzaron sino muy lentamente sometiendo a las muestras a largos recocidos a esta última temperatura.

6.2.2 Determinación del calor y cálculo de la entalpía de la transformación $\alpha\text{Zr}+\delta\rightarrow\alpha\text{Zr}$

De acuerdo con la metodología desarrollada en el Capítulo 4, a partir de la medición del calor de disolución en las curvas calorimétricas de las muestras irradiadas se calculó la entalpía de disolución, ΔH_{irrad} , del hidruro de circonio aplicando la

ecuación [4.2]. Los valores de entalpía calculados a partir de los calores medidos se presentan en las Tablas 6.9 y 6.10. Además, se incluyen la fluencia neutrónica y los valores de $[H+D]$ correspondientes.

En la Tabla 6.9 se observan las entalpías de disolución correspondientes a muestras de las Regiones 1, 2, 3 y 4 CC, y 3 CP. Como se ve, los valores de entalpías obtenidos para las primeras tres corridas y zona estable son muy similares para muestras que provienen de las mismas regiones, lo cual indica por una parte la buena reproducibilidad de las mediciones y por otra la gran influencia de las condiciones de operación del reactor sobre el material (temperatura y fluencia neutrónica). Lo mismo ocurre con los valores obtenidos después de los tratamientos térmicos a 508°C (muestras de las Regiones 2 y 4 CC) y a 611°C (muestras de la Región 3 CC). Sin embargo, el efecto causado por los tratamientos térmicos es diferente. En las muestras tratadas a 508°C por 2 h, la entalpía no varía o bien su incremento es relativamente pequeño, como se observa en la Figura 6.17. En cambio, en las muestras de la Región 3 CC, tratadas a 611°C se observa un incremento en la entalpía del 20% en promedio, llegando en algunos casos al 30% con respecto al valor previo al recocido. Estos valores se mantienen constantes para las corridas posteriores al tratamiento térmico. El lote de siete muestras de la Región 3 CC permite comprobar además que la reproducibilidad es realmente notable, especialmente en las muestras 1, 3 y 4, con iguales valores de $[H+D]$, como se observa en la Figura 6.18.

Sin embargo los valores obtenidos después del tratamiento térmico a 611°C son hasta un 40% inferiores a 41 kJ/mol de H, valor calculado para material no irradiado a la misma velocidad de calentamiento (ver Tabla 6.5).

Los resultados obtenidos para las muestras tratadas térmicamente por largos periodos se observan en la Tabla 6.10.

En la muestra A (Región 2 CC) después de 2 h a 508°C se obtiene un resultado similar al de las muestras tratadas en idénticas condiciones (Tabla 6.9). Luego del tratamiento de 12 h a 611°C, el valor de la entalpía se incrementa en un 30%, pero aun así se encuentra al menos un 40% por debajo de los valores típicos del material no irradiado.

La muestra B, (Región 2 CC) recibió 5 tratamientos térmicos sucesivos de 16 h de duración a 611°C. Entre los ciclos térmicos se midió el calor de disolución. En este caso, después de 83 h de tratamientos a 611°C acumulados se alcanza un valor de 33.5

kJ/mol de H, el cual está en el rango de valores de entalpía de disolución que se encuentran en la literatura y cerca del valor medido en material no irradiado determinado en el presente trabajo. La Figura 6.19 muestra la evolución de la entalpía en la muestra B con el tiempo de recocido.

La muestra C de la Región 3 CP recibió tratamientos térmicos sucesivos de 32 h a 380°C y luego de 32 h a 410°C con el objeto de chequear la estabilidad de los valores de ΔH_{irrad} en la zona estable observada en la serie de corridas hasta 380°C (Tabla 6.9).

Tabla 6.9. Región a que pertenece cada muestra, fluencias, temperaturas de operación en el reactor, concentraciones de hidrógeno y entalpías de disolución en las primeras tres corridas, la zona estable y después del tratamiento térmico.

Reg	Muestra	Fluencia (x 10 ²² n/cm ²)	T _{op} (°C)	[H+D] (ppm-H _{eq})	ΔH _{irrad} : (kJ/mol de H)					
					1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	Estab.	Después de 2 hs	
					corr	corr	corr		508°C	611°C
3 CP	2	0.42	280	156	2.5	16.8	20.8	26.8	33.5	—
1C C	1	< 0.05	263	179	—	—	—	—	—	34.1
	2			185	—	—	—	—	—	27.4
	3			191	—	—	—	—	—	
2 CC	1	0.70	268	157	2.0	9.6	13.7	13.2	12.0	—
	2			159	3.9	8.6	9.4	12.4	12.8	—
	3			174	5.3	9.6	11.1	13.2	13.4	—
3 CC	1	1.00	280	156	7.4	15.3	17.3	20.2	—	25.0
	2			179	11.4	16.7	17.1	21.3	—	24.0
	3			157	6.8	16.2	18.7	18.8	—	23.1
	4			157	5.9	17.3	19.0	18.8	—	23.8
	5			163	—	17.2	17.8	19.5	—	25.0
	6			169	6.5	13.7	15.3	15.2	—	20.8
	7			181	4.5	13.2	13.1	14.00	—	19.4
4 CC	1	0.90	298	211	15.3	23.3	25.1	24.7	29.1	—
	2			260	13.5	18.7	18.7	—	24.4	—
	3			250	11.7	17.3	—	—	29.6	—

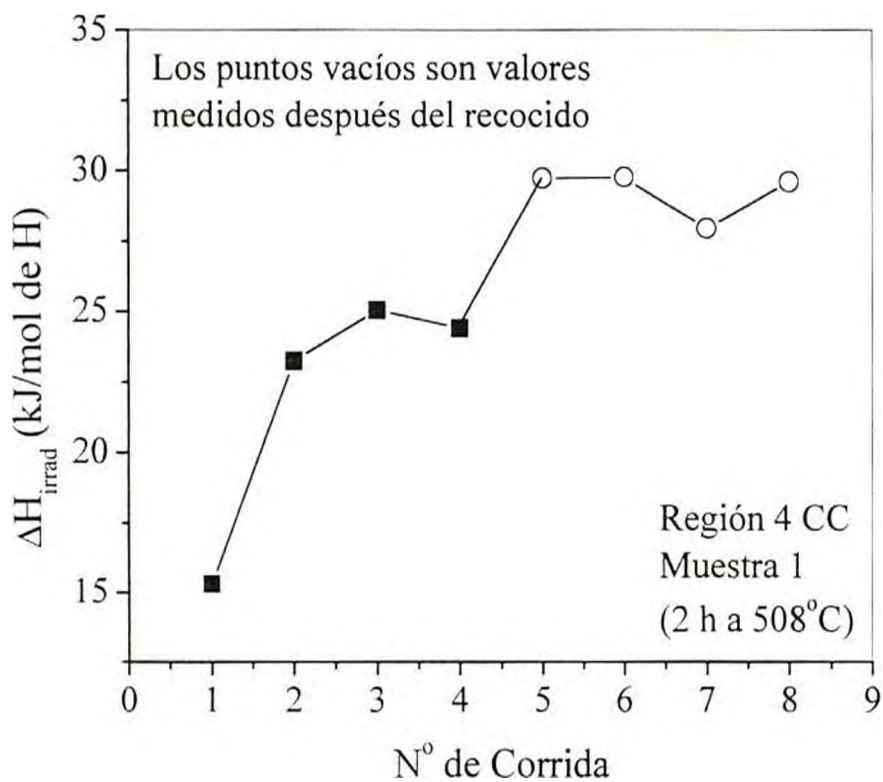


Figura 6.17. Evolución de ΔH_{irrad} con las corridas sucesivas para la Región 4 CC.

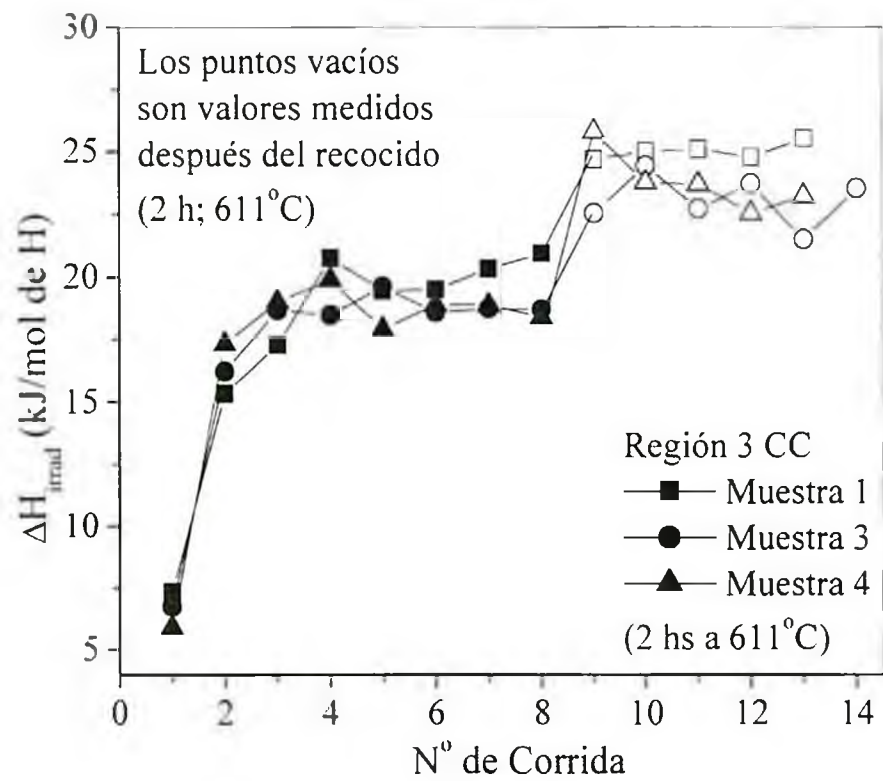


Figura 6.18. Reproducibilidad, muestras con igual [H+D] de la Región 3 CC.

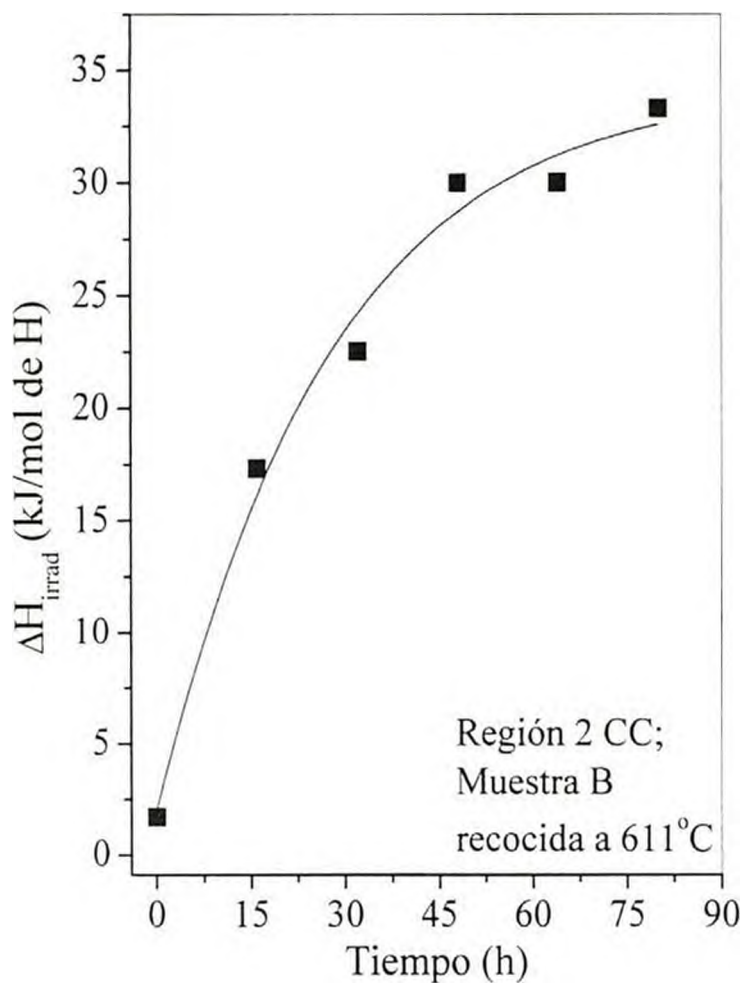


Figura 6.19. Evolución de ΔH_{irrad} con los tratamientos térmicos a 611°C,

en periodos de 16.5 h.

Como se observa en la Tabla 6.10, los valores obtenidos después de 32 h a 380°C y 32 h a 410°C difieren en apenas un 10% entre si, es decir, considerando el error experimental, son aproximadamente iguales. Por otro lado ambos valores se encuentran un 35% por debajo del valor para material no irradiado

Finalmente la muestra D de la Región 3 CP, después del tratamiento de 32 h a 380°C presenta un valor de entalpía muy similar al de la muestra C y, luego de la serie de tratamientos a 611°C acumulando un total de 80 h a esa temperatura, produjo valores de entalpía similares a los del material no irradiado. La Figura 6.20 muestra esta evolución.

Es interesante notar que en lo que hemos llamado zona estable también existe un crecimiento de la entalpía, como se observa en la Figura 6.21 (muestra D), el

incremento es obviamente mucho más lento que en los tratamientos a 611°C (véase la Tabla 6.9, Región 3 CC).

Tabla 6.10. Región a que pertenece cada muestra, fluencias, temperaturas de operación, concentraciones de hidrógeno y entalpías de disolución en la primera corrida y después de los tratamientos térmicos.

Reg.	Muestra	Fluencia (x 10 ²² n/cm ²)	T _{op} (°C)	[H+D] (ppm- H _{eq})	ΔH _{irrad} (kJ/mol H) 1 ^{ra} corr	T _{rec} (°C)	Tiempo de recocido (h)	ΔH _{irrad} ; (kJ/molH)
2 CC	A	0.70	268	178	~3	508	2	16.5
						611	12	23.5
	B			220	1.7	611	83	33.3
3 CP	C	0.42	280	181	3.4	380	32	21.9
						410	32	26.8
						700	1	24.6
	D			381	1.7	380	32	15.7
						611	83	35.4
						700	1	32.5

Por otra parte cabe agregar unas palabras respecto de las determinaciones indirectas de la entalpía a través de gráficos de Arrhenius. Dado que en el caso de las muestras irradiadas la cantidad de muestras por lote fue en general tres y sus concentraciones de [H+D] son muy similares, resulta prácticamente imposible construir un gráfico de Arrhenius. Sin embargo se logró construir uno de estos gráficos con el lote de siete muestras de la Región 3 CC a fin de tener al menos una referencia cualitativa con que comparar los valores obtenidos con el método directo.

De las siete muestras de la Región 3 CC se seleccionaron 5 (muestras 1–5, Tabla 6.7), que presentan valores de TSSd_{irrad} coherentes con sus concentraciones de [H+D].

Se realizaron tres gráficos de Arrhenius utilizando en cada caso los valores de TSSd_{irrad} correspondientes a las corridas primera, tercera y al valor TSSd_{rec}, obtenido después del recocido a 611°C. Estos gráficos se observan en la Figura 6.22. Como se ve, la pendiente aumenta significativamente entre el gráfico de ln [H+D] vs 1/TSSd_{1irrad} (1^{ra} corrida) y ln[H+D] vs 1/TSSd_{3irrad} (3^{ra} corrida), lo cual es compatible al menos en forma cualitativa con los valores que se observan en las Tablas 6.9 y 6.10. La regresión lineal

permitió calcular los valores de entalpía: 9.7 ± 2.6 ; 20.5 ± 7.7 y 24.3 ± 3.9 kJ/mol de H para $TSSd_{1irrad}$, $TSSd_{3irrad}$ y $TSSd_{rec}$, respectivamente, que concuerdan muy bien con los valores calculados para las corridas primera, tercera y el valor posterior al recocido que se observan en la Tabla 6.9 (Región 3 CC, columnas 6, 8 y 11).

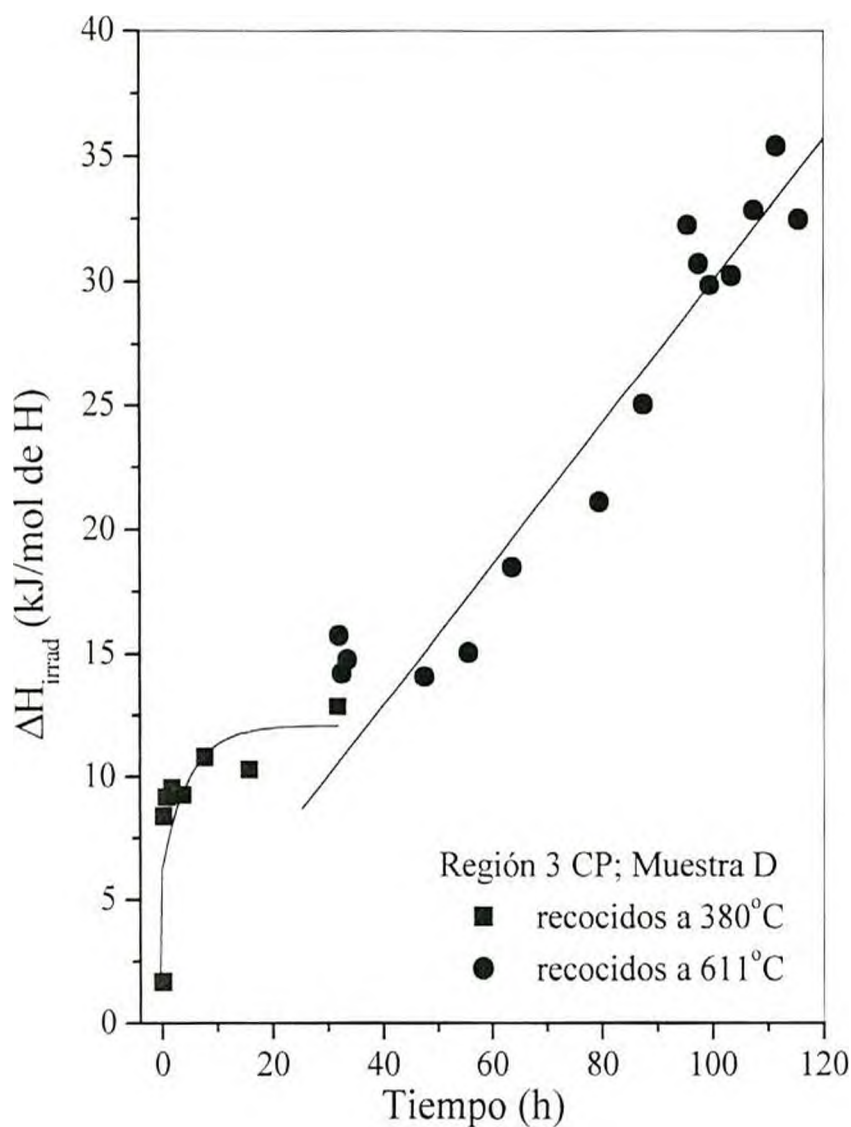


Figura 6.20. Evolución de ΔH_{irrad} con los tratamientos térmicos a 380°C (32 h), 611°C (83 h) y a 700°C (1 h).

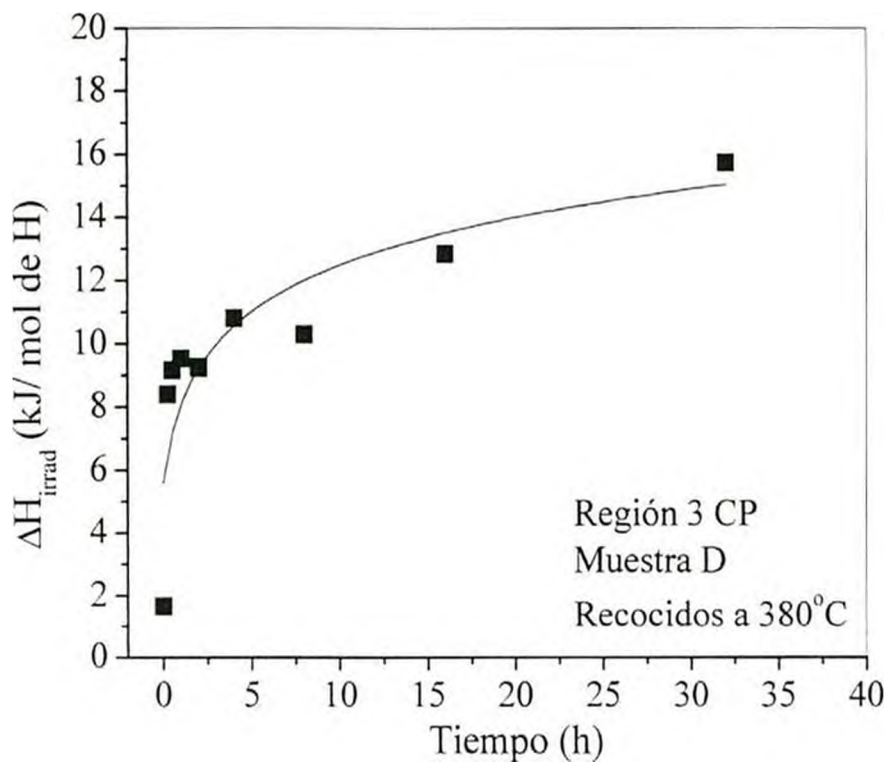


Figura 6.21. Evolución de TSSd en la zona estable.

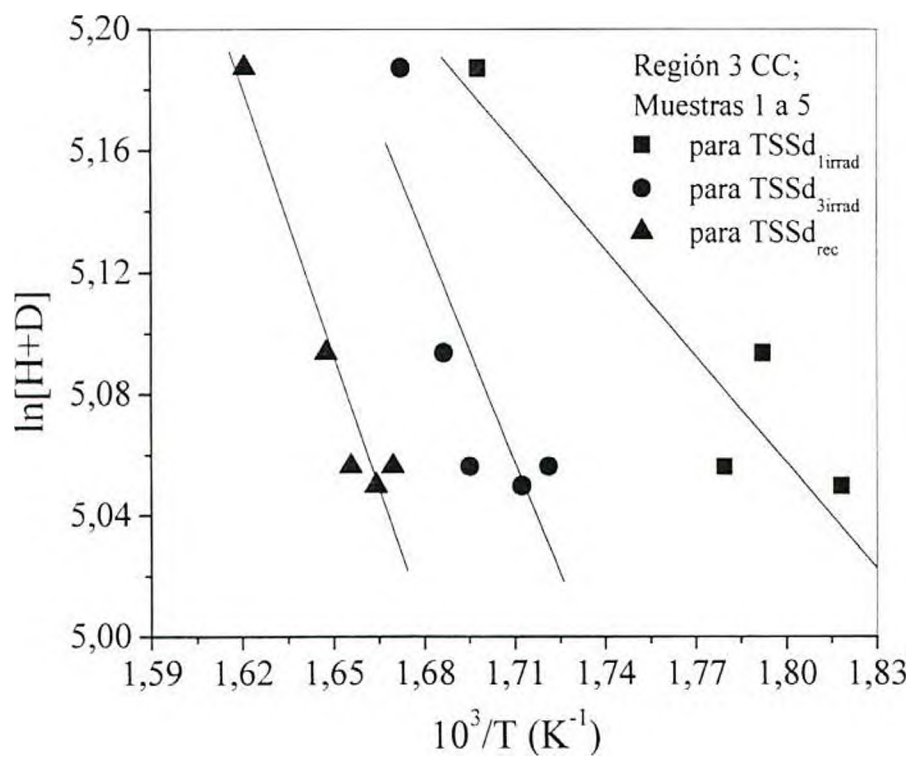


Figura 6.22. Gráficos de Arrhenius para muestras de la Región 3 CC utilizando TSSd_{irrad} de las corridas 1^{ra}, 3^{ra} y los valores posteriores al tratamiento térmico de 2 h a 611°C.

Como síntesis de lo observado podemos decir que:

1. Existe una clara tendencia al aumento del valor de la entalpía con el recocido.
2. Los valores de entalpía obtenidos en las primeras corridas son prácticamente iguales aun para muestras provenientes de regiones y canales distintos. En todos los casos y son valores muy bajos considerando que corresponden a la disolución de una estructura cristalina.
3. Los valores de la zona estable son entre un 30 y un 50% inferiores al valor no irradiado.
4. Con la sola excepción de las dos muestras tratadas por mas de 80 h a 611°C (muestras B y D, Tabla 6.10) los valores de entalpía de material no irradiado no fueron alcanzados.

Tablas del Capítulo 6

Tabla 6.1	83
Tabla 6.2	87
Tabla 6.3	90
Tablas 6.4 y 6.5	91
Tabla 6.6	92
Tabla 6.7	100
Tabla 6.8	101
Tabla 6.9	105
Tabla 6.10	108

Figuras del Capítulo 6

Figura 6.1	84
Figuras 6.2 y 6.3	85
Figuras 6.4 y 6.5	86
Figura 6.6	88
Figura 6.7	92
Figuras 6.8 y 6.9	93
Figuras 6.10 y 6.11	94
Figura 6.12	96
Figura 6.13	97
Figura 6.14	98
Figura 6.15	102
Figura 6.16	103
Figuras 6.17 y 6.18	106
Figura 6.19	107
Figura 6.20	109
Figuras 6.21 y 6.22	110

CAPÍTULO 7

Discusión

En este capítulo se discutirán los resultados presentados en el capítulo anterior y se planteará una hipótesis que permite explicar el comportamiento observado en el material irradiado.

El desarrollo de este capítulo sigue la misma secuencia que el anterior. Se discutirán en primer lugar los resultados del material no irradiado, en donde se compara la curva de solubilidad obtenida aquí con la información de la literatura desarrollada en el Capítulo 2. Lo mismo sucede con los valores de $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ obtenidos a través de la ley de Arrhenius y en forma directa a través de la medición del calor de disolución.

En el caso del material irradiado se realiza primero una descripción de la evolución de $TSSd_{irrad}$, estableciéndose el comportamiento global de esta temperatura y las diferencias respecto de los valores de material no irradiado. Luego sigue una discusión basada en estudios previos de varios autores respecto de los cambios microestructurales que ocurren en material irradiado y que, junto con los del presente trabajo, conducen a formular una hipótesis que permite explicar los resultados obtenidos. Posteriormente se realiza un análisis de la evolución de ΔH_{irrad} , en el que se incluye una breve discusión sobre la relación que pudiera existir entre los resultados obtenidos y la presencia de fases metaestables. Finalmente, de una relación que se establece entre los parámetros $TSSd_{irrad}$ y Q_{irrad} surge un refuerzo adicional a la hipótesis planteada.

7.1 Material no irradiado

7.1.1 Línea de solvus $\alpha Zr/[\alpha Zr+\delta]$

Los resultados obtenidos para material no irradiado se han comparado con los datos de la literatura para Zr y Zircaloy-4. En la literatura existen estudios sobre la solubilidad del hidrógeno en las aleaciones base circonio que datan de la década del '50 [90Zuz].

En primer término hemos comparado las líneas del límite de fases $\alpha Zr/[\alpha Zr+\delta]$ obtenido según los criterios del mínimo ($TSSd_1$) y de finalización ($TSSd_2$) con la línea de solvus de la revisión de [90Zuz]. Invirtiendo las ecuaciones [6.5] y [6.6] (para $20^\circ C/min$), se obtienen las siguientes curvas exponenciales:

$$X_1\{\alpha Zr/[\alpha Zr+\delta]\} = 13.28 \exp(-4301/TSSd_1); \quad [7.1]$$

$$X_2\{\alpha Zr/[\alpha Zr+\delta]\} = 15.77 \exp(-4582/TSSd_2); \quad [7.2]$$

Como se señaló en el punto 6.1 del Capítulo anterior, existe una diferencia de 30°C , constante a lo largo de todo el rango de concentraciones entre TSSd₁ y TSSd₂.

La elección de las curvas obtenidas a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se debe a que las corridas con Zircaloy-4 irradiado se realizaron a esta velocidad de calentamiento. Como se ha indicado en el punto 3.3 del Capítulo 3, para velocidades de calentamiento muy bajas la energía absorbida por la muestra por unidad de tiempo es tan pequeña que los puntos de interés de la curva calorimétrica, m y f, no llegan a definirse bien (ver también punto 4.5.1 del Capítulo 4). En el material irradiado este fenómeno es más notable y se extiende a velocidades de calentamiento mayores.

En la Figura 7.1 se observan los gráficos de estas expresiones y la curva de [90Zuz] (Capítulo 2, ecuación [2.1]). La curva de [90Zuz] concuerda mejor con la obtenida a partir de TSSd₂ en casi todo el rango de concentraciones y las diferencias se encuentran dentro del error experimental. Las concentraciones que surgen de estas expresiones para la temperatura eutectoide ($550 \pm 3^{\circ}\text{C}$, Capítulo 2, Tabla 2.1) son $X_1 = 0.071 \pm 0.002$ y $X_2 = 0.060 \pm 0.006$, mientras que el valor obtenido por [90Zuz] es $X = 0.063 \pm 0.003$.

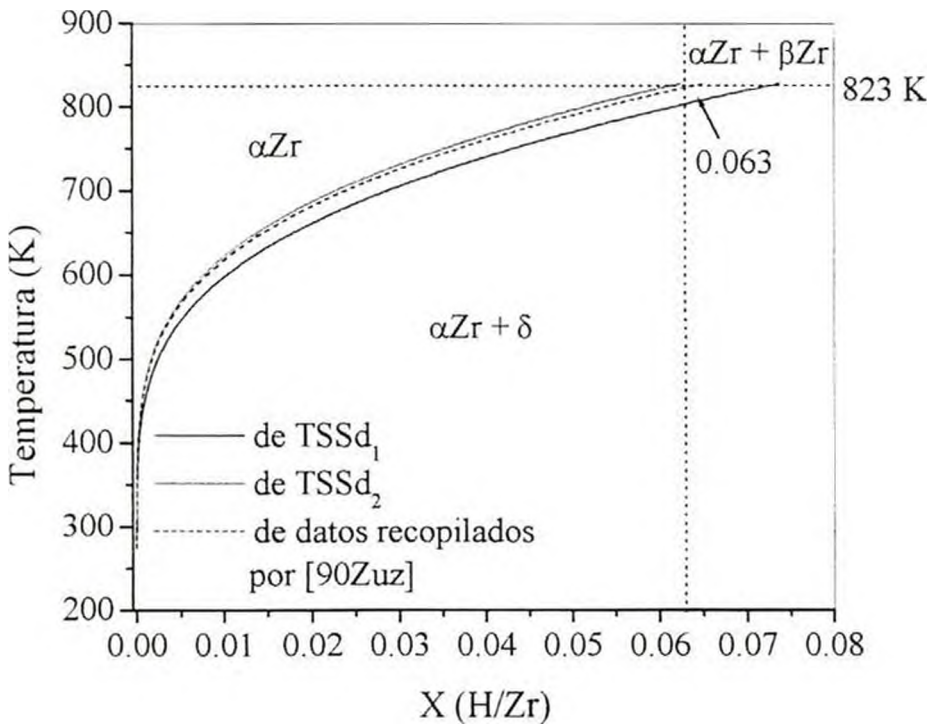


Figura 7.1. Curvas de solubilidad del hidrógeno en fase αZr para TSSd₁ y TSSd₂. Se incluye la curva de [90Zuz].

La curva de solubilidad obtenida por [67Kea] es referenciada con mucha frecuencia. Los valores de TSS de [67Kea] han sido obtenidos a través de un método de equilibrio.

[67Kea] midió la curva de solubilidad para Zircaloy-2 y Zircaloy-4. Su método consiste en construir un conjunto de cuplas difusionales formadas por dos especímenes soldados, uno de los cuales fue enriquecido con hidrógeno mientras que el otro se encuentra libre de hidrógeno. Las cuplas se llevan hasta cierta temperatura (comprendida en el intervalo 260–550°C) que se mantiene constante durante un período de varias semanas, con lo cual el hidrógeno difunde hacia la región libre de hidrógeno hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Luego se enfría lentamente y se mide la concentración en el espécimen originalmente libre de hidrógeno. Dadas las condiciones de calentamiento lento, largo período a temperatura constante y enfriamiento lento, la concentración del espécimen originalmente libre de hidrógeno corresponderá a la concentración de equilibrio a la temperatura a la que se mantuvo la cupla, con lo cual esta temperatura (temperatura de Plateau) será TSS. Si bien el trabajo de [67Kea] tiene varias décadas, esta curva sigue siendo muy aceptada en la actualidad.

[67Kea] no encuentra diferencias entre Zircaloy-2 y Zircaloy-4. La curva de [67Kea] y las del presente trabajo se observan en la Figura 7.2a.

Cabe subrayar aquí que existe una diferencia conceptual entre la curva de [67Kea] y las obtenidas en el presente trabajo. Los valores de [67Kea] se obtienen por difusión de hidrógeno hasta lograrse la concentración de equilibrio a la temperatura de Plateau, de modo que la temperatura que se obtiene es la de equilibrio, TSS. En las experiencias en DSC, la temperatura que se mide es TSSd, temperatura de solubilidad terminal de disolución de los hidruros que estaban presentes en una muestra a temperatura ambiente. Las energías puestas en juego en estos dos procesos son distintas, de manera que se trata de procesos diferentes. Esto implica que la curva de [67Kea] no es necesariamente asimilable a la curva de disolución. Sin embargo se ha demostrado desde un punto de vista teórico que la curva de disolución es una buena aproximación a la curva de equilibrio, [83Pul]. Debido a esto último y seguramente a los meritos propios del trabajo de [67Kea] muchos autores que trabajan con calorimetría diferencial u otras técnicas como fricción interna, que permiten determinar TSSd, utilizan la curva de [67Kea] en cierto sentido como una forma de ‘calibración’ de las mismas, [99Kha, 97Kha, 98Mcm, 95Kha, 96Pan]. De manera que en el presente trabajo la curva de [67Kea] también ha sido utilizada como una referencia con fines comparativos.

Otra referencia importante para nosotros es el trabajo de [98Mcm]. Como se ha señalado en el punto 1.4 del Capítulo 1, en este trabajo se ha determinado la línea de solvus para Zircaloy-4 irradiado y no irradiado usando la técnica DSC. La curva de [98Mcm] se ha incluido también en la Figura 7.2a.

En el rango de bajas concentraciones, digamos hasta 100 ppm, las diferencias que encontramos entre las 4 curvas no son importantes. Se observa gran concordancia entre la curva obtenida según el criterio de finalización (curva C_2) y la curva de [98Mcm], que trabajó en el rango de concentraciones de 10 a 80 ppm. [98Mcm] optó por el criterio del punto de inflexión para medir TSSd, entre el mínimo y el punto de finalización en la curva calorimétrica (punto 'i' de la Figura 4.5, Capítulo 4). La curva de [98Mcm] se ve más claramente en la Figura 7.2b con la escala de concentraciones ampliada. Como se comentó en el punto 4.3 del Capítulo 4, [98Mcm] plantea que la elección de este punto carece de la subjetividad matemática que tienen los otros dos criterios, ya que, a diferencia de lo que ocurre con el punto i, para ubicar las posiciones del mínimo y del punto de finalización en la curva calorimétrica es necesario hacer extrapolaciones lineales.

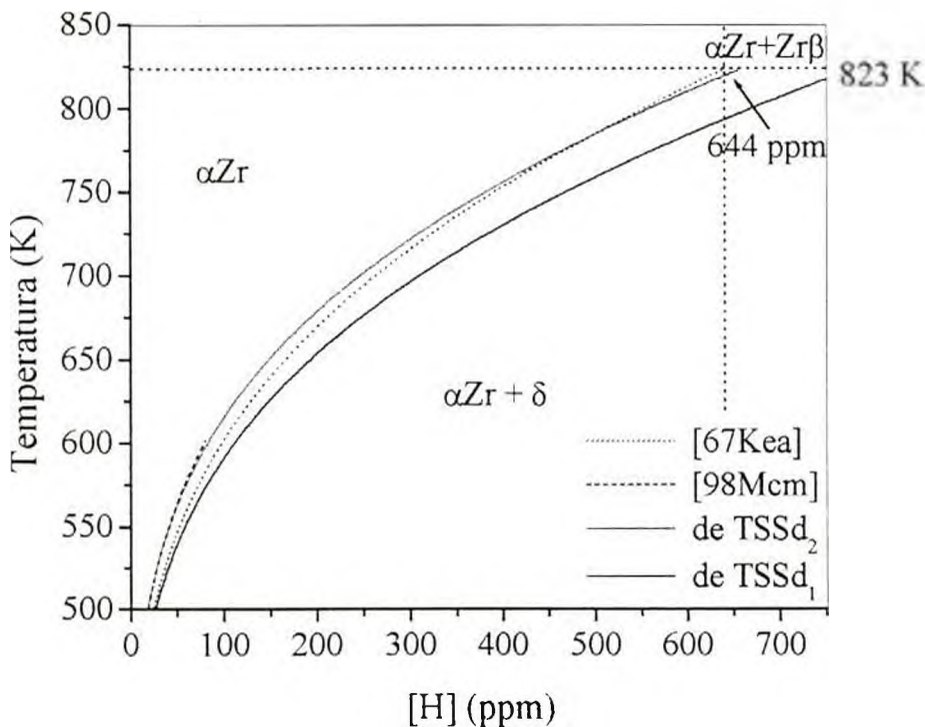


Figura 7.2a. Comparación entre las curvas de solubilidad obtenidas a partir de TSSd_{1,2} con las de [67Kea] y [98Mcm].

La temperatura del punto de inflexión tiende a aproximarse más al punto de finalización que al mínimo, de modo que la coincidencia entre la curva de [98Mcm] y la obtenida con el criterio de finalización en el presente trabajo no sorprende.

Por otro lado, en la Figura 7.2b se ve que existe una buena concordancia entre la curva de [67Kea] y la obtenida según el criterio del mínimo (curva C_1) en el presente trabajo, para este rango de bajas concentraciones. Esta concordancia se extiende hasta las 250 ppm aproximadamente, después de lo cual la curva C_1 comienza a divergir de la de [67Kea], mientras que por el contrario, la curva C_2 comienza a converger a la de [67Kea], cruzándola para altas concentraciones, digamos a los 490 ppm, y manteniéndose muy cerca hasta el final del rango de solubilidad. Esta comparación indica que la curva que mejor coincide con la de [67Kea] en todo el rango de concentraciones es la C_2 . Sin embargo, para concentraciones bajas, digamos menos de 100 ppm, la curva C_1 se acerca más a la de [67Kea], y hasta 250 ppm las curvas obtenidas a través de los dos criterios se hallan equidistantes de la de [67Kea], presentando apartamientos con tendencias opuestas. De modo que si tomamos a la curva

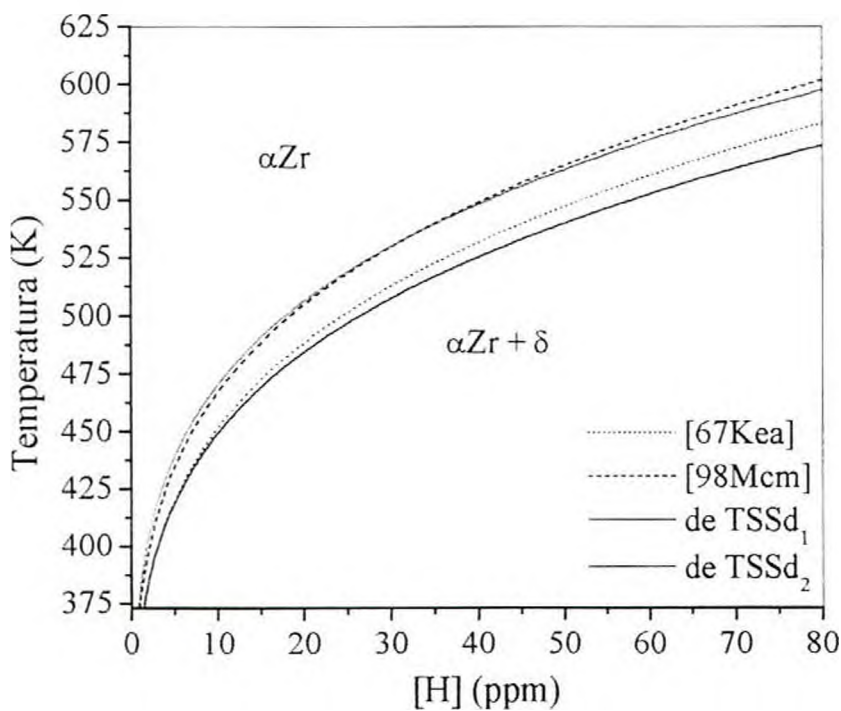


Figura 7.2b. Comparación entre los resultados del presente trabajo con los de [67Kea] y [98Mcm] en el rango de bajas concentraciones.

de [67Kea] como referencia, no existen razones como para optar por C_1 o C_2 como la más ‘adecuada’ para ese rango. Incluso es posible que aplicando el criterio del punto de inflexión para determinar TSSd se obtengan valores con mayor concordancia con los resultados de [67Kea] en el rango 0–250 ppm, nuestro rango de interés, ya que en él se encuentran las muestras irradiadas. Desde el punto de vista de los objetivos de la presente tesis, la comparación realizada con [67Kea] o con [90Zuz] tiene por objeto respaldar los resultados obtenidos con material irradiado a partir de las mediciones realizadas sobre material no irradiado. En este contexto, el sentido de la discusión que acabamos de presentar va más allá de determinar si la curva que mejor se ajusta a trabajos previos es la C_1 o la C_2 . De hecho, como se presentó en el punto 6.2.1 de Capítulo 6, el criterio elegido para determinar TSSd fue el del mínimo, forzados por las características de la curva calorimétrica en las primeras corridas. Lo que resulta más significativo aquí, es que como resultado de este análisis se demuestra que las curvas de solvus obtenidas para Zircaloy–4 no irradiado con los dos criterios concuerdan muy bien en general con trabajos previos realizados en material no irradiado. Es claro que esta concordancia da un buen soporte a los particulares resultados que se han obtenido en el estudio de material irradiado. Este es el principal objetivo del estudio realizado en material no irradiado.

7.1.2. Entalpía de la transformación $\alpha\text{Zr}+\delta\rightarrow\alpha\text{Zr}$ en material no irradiado

Como se señaló en el punto 6.1, de los gráficos de Arrhenius, $\ln X$ vs $1/\text{TSSd}$ se obtiene como pendiente la entalpía de transformación, $\Delta H_{\delta\rightarrow\alpha}$, de la fase δ presente en las muestras en la matriz αZr .

La gran linealidad que se aprecia en los gráficos de las Figuras 6.1 a 6.5 confirma la independencia de la entalpía de disolución con la temperatura. No se observa una desviación de la linealidad ni aun para el límite de altas concentraciones de hidrógeno en fase αZr .

Los valores de entalpía que surgen de los ajustes a las cinco velocidades se encuentran digamos, acotados entre 34.8 y 37.2 kJ/mol de H y concuerdan muy bien con los que existen en la literatura obtenidos con otras técnicas.

Para chequear nuestras mediciones, a los valores de entalpías de formación (ΔH_{plat}) y de solución a dilución infinita (ΔH_{H}^0) recopilados por [90Zuz] y [93Dan] que se han presentado en las Tablas 2.5, 2.7 y 2.9 del Capítulo 2 se ha aplicado la ecuación [2.4] desarrollada por [83Fla] para obtener $\Delta H_{\delta\rightarrow\alpha}$.

Las entalpías de formación que se encuentran en la revisión de [90Zuz] (Tabla 2.5), fueron medidas por [65Lib]. Los valores de entalpía de solución (Tabla 2.7) son determinaciones de [56Ell, 67Ric1 y 79Vin] y son muy similares entre si, de manera que se usó su promedio para aplicar la ecuación [2.4]. Los resultados de aplicar esta ecuación a estos datos se observa en la Tabla 7.1.

Por otra parte, al igual que los datos de [93Dan] (Tabla 2.9), los valores de $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ del presente trabajo están libres de la histéresis entre los valores de formación y descomposición de los hidruros, puesto que se trata de valores obtenidos en el proceso de disolución, que como se sabe es el más cercano al equilibrio. Los resultados de aplicar la ecuación [2.4] se observan en la Tabla 7.2.

Tabla 7.1. Valores de $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ calculados a partir de la ecuación [2.4], con datos recopilados por [90Zuz]

Método	Composición: X	$\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$, kJ/mol de H	Referencia	
			ΔH_{plat}	$\Delta H^{\circ}_{\text{H}}$
PXT	1.40	49	[65Lib]	[56Ell]
	1.50	43.1		[67Ric1]
	1.60	38.9		[79Vin]
	1.70	31.4		

Como se observa en la Tabla 7.1, aunque la dispersión de los datos es importante, el promedio ronda los 40 kJ/mol de H, mas exactamente 38.2 ± 2.6 kJ/mol de H, de modo que los valores obtenidos a través de los gráficos $\ln X$ vs $1/TSSd_i$, 35.6 ± 0.3 kJ/mol de H y 38.1 ± 0.3 kJ/mol de H (con $i = 1, 2$ respectivamente) de la Tabla 6.2 concuerdan muy bien con los publicados. Por otro lado el valor que surge de la curva de [67Kea] es de 34.5 kJ/mol de H.

Los valores obtenidos usando el método directo, midiendo el área bajo la interpolación de la línea de base y la curva calorimétrica son algo mayores que los obtenidos con los gráficos de Arrhenius, con un valor medio de 41.0 ± 5 kJ/mol de H (promedio de los valores de la Tabla 6.6). También estos se encuentran dentro del rango de valores de la literatura (Tablas 7.1 y 7.2).

A diferencia de lo observado con los gráficos de Arrhenius, $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ tiende a incrementarse con el aumento de la velocidad de calentamiento. Probablemente esto se deba a algún efecto de disipación si tenemos en cuenta que la disolución se produce en condiciones más alejadas del equilibrio termodinámico.

Tabla 7.2. Valores de $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ calculados a partir de la ecuación [2.4], con datos recopilados por [93Dan]

Método	$\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$, kJ/ mol de II	Referencia
Calorimetría	37.7	[93Dan]
Calorimetría de flujo térmico	26.8	[64Tur; 55Gul]
Dilatometría	45.3	[64Eri]
PCT	42.9	[46Fro, 67Ric1]
PCT	28.8	[62Sea, 85Wat]

$\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ tiende a un valor estable para 30 y 40°C/min como se ve en la Tabla 6.5 y la Figura 7.3. En el otro extremo, a velocidades bajas como 5°C/min, la sensibilidad del equipo no resulta suficiente para detectar las pequeñas energías puestas en juego en un proceso de disolución tan lento, lo que genera mayor dispersión en los datos. Este análisis sugiere que los valores más confiables son los que se obtienen a velocidades de calentamiento intermedias, 10 y 20°C/min.

Las pendientes de la regresiones entre $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ y N_H (Tabla 6.6), siguen una tendencia similar a los valores medios de la Tabla 6.5, con una dispersión un poco menor.

Una comparación entre los valores de entalpía de la Tabla 6.2 (Arrhenius) con los de la Tabla 6.5 (método directo) muestra una gran similitud entre los conjuntos de datos. Las diferencias que se observan se pueden explicar fácilmente en términos del error experimental, que es mayor en el caso de la medición de áreas, desde un 18% para las velocidad más baja hasta un 8% para las altas.

De este modo la técnica DSC nos ha permitido obtener un valor dinámico del proceso de disolución como resultado directo de la medición del calor involucrado en el mismo.

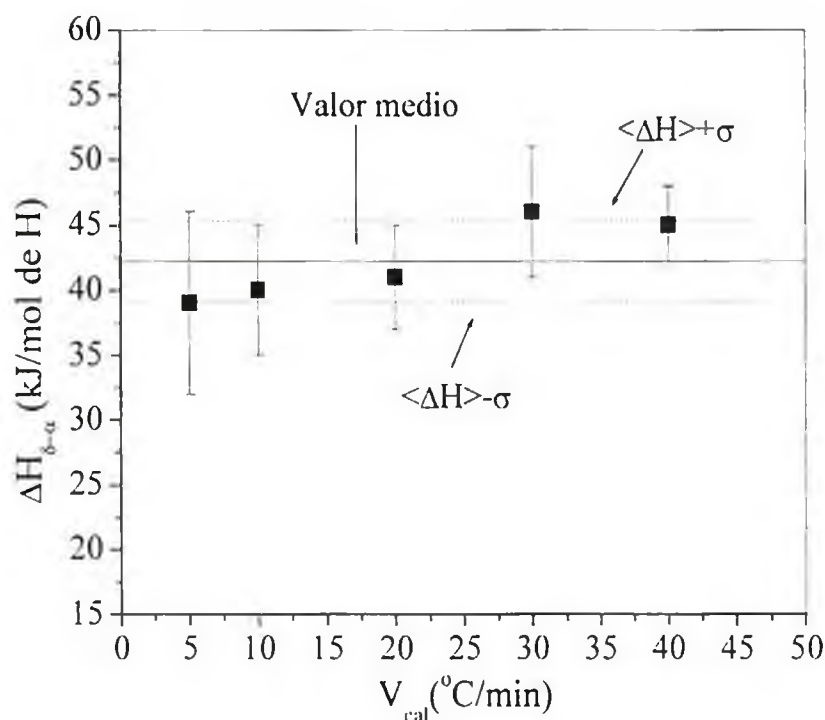


Figura 7.3. Dependencia de $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ con la velocidad de calentamiento.

7.1.3 Presencia de fase γ

Cabe agregar a esta discusión un párrafo referido a la precipitación de fase γ . Si bien los diagramas de DRX indican que las muestras hidruadas de Zircaloy-4 empleadas en este trabajo contienen solo fase δ (punto 5.1.2 del Capítulo 5), es posible que en las corridas calorimétricas realizadas a velocidades altas (30 o 40°C/min) haya precipitado fase γ durante el enfriamiento, de manera que estos resultados merecen un análisis teniendo en cuenta esa posibilidad.

De acuerdo a la información existente en la literatura (punto 2.2, Capítulo 2) la formación de la fase metaestable γ depende de la velocidad de enfriamiento y la concentración de hidrógeno de la muestra. Velocidades de enfriamiento de templado (600 a 5×10^5 °C/min) aseguran la formación de fase γ en cantidades importantes en casi todo el rango de concentraciones. Solo una velocidad de enfriamiento en horno (5°C/min) garantiza la precipitación de la fase δ de equilibrio, independientemente de cual sea la concentración de la muestra, [75Nat]. Como ya se ha señalado en Capítulo 5, el rango de velocidades de trabajo es de 5 a 40°C/min en material no irradiado y 20°C/min en material irradiado. De manera que las velocidades más altas utilizadas en este trabajo se encuentran muy por debajo de la menor velocidad de templado (aire;

600°C/min). Sin embargo se han utilizado velocidades algo mayores que 5°C/min, de manera que podría esperarse precipitación de fase γ al menos para las velocidades más altas (20, 30 o 40°C/min).

De acuerdo con [74Mis] la fase γ tendría una entalpía de disolución más baja que la de la fase δ . Analizando este fenómeno desde el punto de vista de los valores obtenidos, el efecto de la presencia de fase γ debería producir una disminución de los valores de entalpía, es decir, deberíamos obtener valores por debajo del rango de los de la fase δ (Tablas 7.1 y 7.2) o bien al menos observar una tendencia que denote su presencia. De acuerdo con la información existente en la literatura, presentada en el punto 2.2, los efectos de la presencia de fase γ deberían ser más evidentes en los casos de concentraciones bajas y para las velocidades de enfriamiento más altas. En el presente trabajo, las concentraciones menores rondan los 100 ppm. Si observamos la Tabla 6.4, los valores de entalpía calculados para muestras de 79 y 83 ppm, obtenidos para corridas con velocidades de calentamiento–enfriamiento de 30 y 40°C/min, vemos que estos no salen del rango de valores de las Tablas 7.1 y 7.2 ni manifiestan tendencia alguna respecto al resto. Lo mismo puede decirse de los valores obtenidos para corridas a 20°C/min. Estos resultados indican que si hay fase γ , esta no puede ser detectada realizando experiencias calorimétricas.

Por supuesto, dado que la información respecto del calor de transformación $\gamma \rightarrow \alpha\text{Zr}$ que se puede encontrar en la literatura es bastante escasa, bien podría ocurrir que este no fuera esencialmente diferente al de la transformación $\delta \rightarrow \alpha\text{Zr}$, razón por la cual no se observan diferencias. En cualquier caso, de acuerdo a lo dicho respecto de las velocidades de enfriamiento empleadas en este trabajo, los porcentajes de fase γ deberían ser pequeños. Esta puede ser una probable causa de que las mediciones de entalpía no denotan su presencia.

7.1.4 Métodos combinados

Los resultados anteriores prueban la proporcionalidad entre N_H , medido con un cromatógrafo de gases y el calor de transformación $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ medido con el DSC. Esta relación de proporcionalidad se podría prescindir de las mediciones de hidrógeno y construir el gráfico $\ln Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ vs $1/TSSd$. Si combinamos la ecuación de Arrhenius con la [4.2] (Capítulo 4) obtenemos:

$$\ln Q_{\delta \rightarrow \alpha} = \ln (K \Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}) - \Delta H_{\delta \rightarrow \alpha} / RT ; \quad [7.3]$$

donde R es la constante de los gases ideales, K es una constante que se obtiene de la regresión lineal y $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ es la entalpía de disolución. En la Figura 7.4 se observan los valores de $\ln Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ vs $1/TSSd_{1,2}$ y la regresión lineal correspondiente, con un coeficiente de correlación de -0.99 para ambos casos. Los valores de $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ son 36.3 ± 0.9 kJ/mol de H para $TSSd_1$ y 38.8 ± 0.8 kJ/mol de H para $TSSd_2$ para los datos obtenidos a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, en perfecto acuerdo con los valores obtenidos en el presente trabajo y los de la literatura. Este resultado no aporta mayor información en este caso, pero será de utilidad para interpretar los valores de $TSSd$ y $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ cuando analicemos los resultados obtenidos con material irradiado.

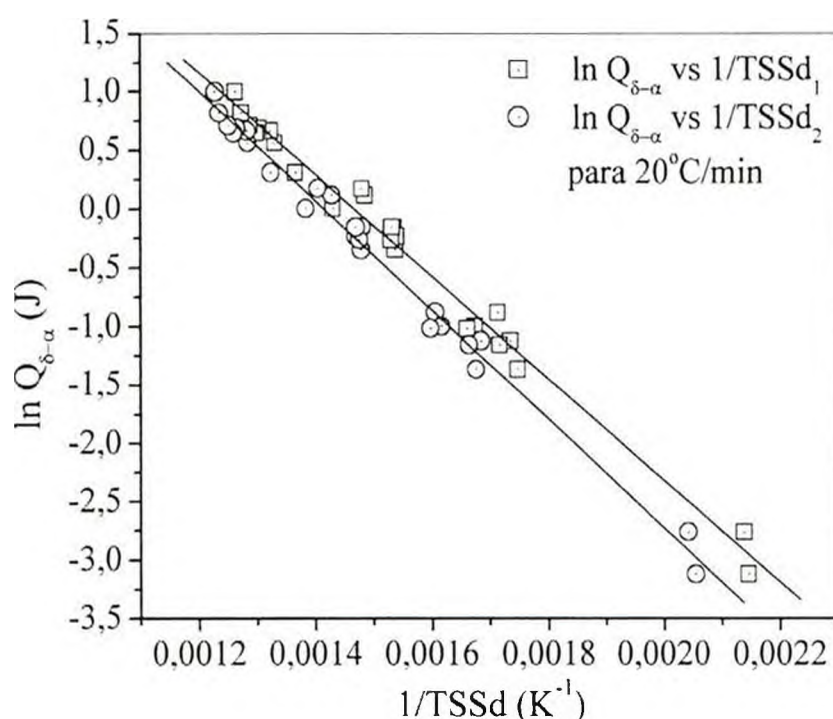


Figura 7.4. La independencia de $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ con la temperatura implica una relación lineal entre $\ln Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ y $1/TSSd$ de la que se puede obtener $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ como pendiente de la regresión.

Sin embargo podemos decir que en base a la linealidad observada en todo el rango de solubilidad en fase αZr la técnica DSC podría utilizarse para medir concentraciones de hidrógeno con buena precisión (Apéndice 3).

7.2 Material irradiado

7.2.1 Temperatura de solubilidad terminal en material irradiado

El resultado más significativo que se ha obtenido estudiando el material irradiado es la observación de que la irradiación incrementa la solubilidad del hidrógeno en el material. Como se ve en las Tablas 6.7 y 6.8 los valores de $TSSd_{irrad}$ para la primera corrida son en promedio $100^{\circ}C$ inferiores a los esperados para material no irradiado. Este comportamiento se observó sistemáticamente en todas las muestras analizadas.

Las corridas siguientes a la primera tuvieron un fuerte efecto sobre $TSSd_{irrad}$ incrementando sus valores en $60^{\circ}C$ en promedio. Ese efecto disminuye después de la cuarta corrida y $TSSd_{irrad}$ alcanza un valor estable. Las Figuras 6.13, 6.14 y 6.15 muestran claramente esa tendencia. La secuencia de recocidos isotérmicos a $380^{\circ}C$ y $410^{\circ}C$ (muestras C, D y Figura 6.17) indican un comportamiento similar, alcanzándose esta zona estable del mismo modo que con las corridas múltiples (Tabla 6.7). Sin embargo los valores estables de $TSSd$ se encuentran muy por debajo de los esperados para material no irradiado.

Fueron necesarios recocidos isotérmicos a altas temperaturas, como 508 y $611^{\circ}C$ para que los valores de $TSSd_{irrad}$ se acercaran a los valores de material no irradiado. Los recocidos de dos horas a $611^{\circ}C$ incrementaron $TSSd_{irrad}$. Sin embargo después de los recocidos los valores de $TSSd$ siguieron siendo de 30 a $40^{\circ}C$ inferiores a los valores correspondientes a esas concentraciones de hidrógeno en material no irradiado. De hecho el valor no irradiado de $TSSd$ fue alcanzado sin lugar a dudas en un solo caso (muestra D, Tabla 6.8).

Los resultados anteriores sugieren que la evolución de $TSSd$ para el material irradiado se puede dividir en *tres etapas*. Una **primera etapa**, en donde las corridas tienen un efecto significativo sobre $TSSd_{irrad}$, una **segunda etapa**, donde $TSSd_{irrad}$ alcanza valores estables que no son afectados por las corridas subsiguientes hasta T_{max} , y una **tercera etapa**, donde la solubilidad se aproxima gradualmente al valor de material no irradiado después de largos recocidos isotérmicos a altas temperaturas.

Una comparación de los resultados del presente trabajo con los de [98Mcm], el único trabajo publicado en este tema previo a la presente tesis, se encuentra con tres diferencias significativas: (1) los valores de $TSSd_{irrad}$ correspondientes a la primera corrida son considerados aquí como parte de los datos a analizar mientras que [98Mcm] descarta esos primeros valores, (2) las diferencias entre los valores de material no

irradiado y material irradiado en [98Mcm] son mucho menores que las que se encontraron en el presente trabajo y (3) las temperaturas y los tiempos involucrados en la recuperación son muy diferentes.

En nuestro trabajo hemos considerado como el valor mas representativo de la TSSd del material irradiado al medido en la primera corrida calorimétrica. Por supuesto, no hemos descartado los valores obtenidos en corridas posteriores, estos han sido listados en las Tablas 6.7 y 6.8 y formarán parte de nuestro análisis, pero, desde nuestro punto de vista, el único valor no afectado por los recocidos que implican una serie de corridas sucesivas en el DSC y que más se aproxima a la condición ‘final’ del material en el reactor, es el de la primera corrida. Seguramente, a este valor se le debe atribuir un error experimental algo mayor que los 2°C considerados para material no irradiado (punto 5.2.3 del Capítulo 5), debido a que las irregularidades que suelen observarse en esta primera curva calorimétrica dificultan la medición, como se observa en la curva de la Figura 7.5, correspondiente a la primera corrida de una muestra de la Región 3 CC. Sin embargo, como veremos, el marco de referencia que nos dará el conjunto de valores obtenidos justifica plenamente pasar por alto esta limitación.

Respecto del punto (2), los valores significativamente menores de $TSSd_{irrad}$ que se obtuvieron en el presente trabajo probablemente sean una consecuencia de las altas fluencias neutrónicas a que estuvieron sometidas estas muestras. Casi todas las muestras del trabajo de [98Mcm] son de baja fluencia.

En el caso del punto (3), mientras que los resultados de [98Mcm] indican que la recuperación de $TSSd_{irrad}$ a valores de material no irradiado es completa o casi completa luego de un tratamiento térmico de una hora a 500°C, en el presente trabajo se han requerido tratamientos térmicos mucho mas largos y a mayores temperaturas (80 h a 611°C) para alcanzar valores de TSSd similares a los de material no irradiado a iguales concentraciones de hidrógeno. En el trabajo de [98Mcm] solo dos muestras de Zircaloy-2 son de alta fluencia, y son las únicas que no recuperaron la solubilidad de material no irradiado con recocidos a 500°C. De modo que la gran resistencia a la recuperación de la solubilidad observada aquí podía intuirse del trabajo de [98Mcm]. Por supuesto dos valores de TSSd es poca información como para sacar conclusiones muy generales.

Existen diferencias entre los materiales estudiados en ambos trabajos que pueden contribuir a explicar las diferencias. El Zircaloy-4 irradiado estudiado en el presente trabajo se hidró (deuteró en realidad) durante su permanencia en el núcleo del reactor

en operación como consecuencia de la reacción de oxidación del circonio, durante un periodo mayor a 10 años. [98Mcm], con la excepción de dos muestras provenientes de un tubo de presión de Zircaloy-2, hidrógeno las muestras previamente irradiadas en un reactor de potencia por difusión a 260°C en el laboratorio. De este modo, la formación de hidruros ocurre en una condición distinta a que ocurre en el reactor.

Además es necesario señalar que esta temperatura elegida por [98Mcm] para difundir el hidrógeno en las muestras es apenas inferior al valor medio de la $TSSd_{irrad}$ obtenida para las primeras corridas en el presente trabajo. Por lo tanto, un efecto de este tratamiento térmico sobre los datos de $TSSd_{irrad}$ obtenidos por [98Mcm] no puede descartarse.

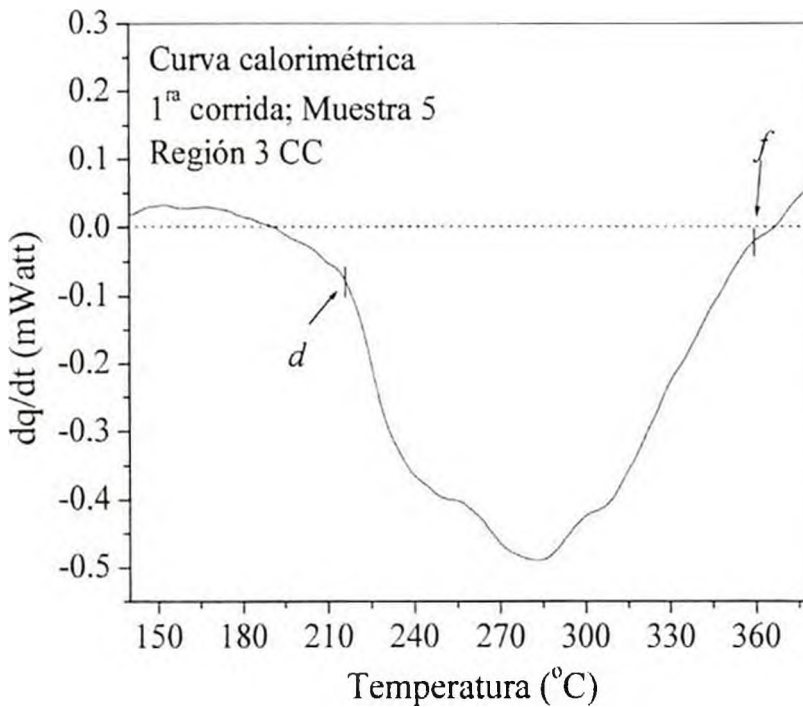


Figura 7.5. Curva calorimétrica de la 1ª corrida de una muestra irradiada procesada con el método descrito en el punto 4.1.

Para explicar los resultados del presente trabajo debemos señalar que, si el material se comportara como Zircaloy-4 no irradiado con una $[H+D]$ de 150 a 260 ppm, todos los valores de $TSSd_{irrad}$ para la primera corrida deberían ser mucho mayores que los valores observados. Asumiendo que la solubilidad terminal del material irradiado está dada por la ecuación [7.1], esos valores de $TSSd_{irrad}$ obtenidos durante la primera corrida son compatibles con un rango de concentraciones de 40 a 110 ppm de hidrógeno.

Como se observa en las Tablas 6.7 y 6.8, en material irradiado con una concentración en volumen de entre 150 a 260 ppm, los valores experimentales de $TSSd_{irrad}$ para la primera corrida están cerca de la temperatura de operación del reactor, T_{op} , como se muestra en la Figura 7.6. Si asumimos, como primera aproximación que $TSSd_{irrad} \approx T_{op}$, solamente la fracción de la concentración en volumen predicha por la ecuación [7.1] estará en solución sólida a T_{op} , o eventualmente una concentración algo mayor, entre la predicha por la [7.1] y la concentración de precipitación. El resto de los átomos en cambio se encontrará en una condición metalúrgica que es necesario explicar.

Una hipótesis compatible con el efecto de los tratamientos térmicos sobre la evolución de $TSSd_{irrad}$ es un mecanismo conocido como *trampa de hidrógeno*. Este mecanismo se originaría en los defectos creados por la irradiación en la red cristalina y sería el causante de los resultados obtenidos. La hipótesis asume que existe una *interacción entre los defectos creados por la irradiación y los átomos hidrógeno* que tienden a ser atrapados por estos defectos. [84Lew].

Esta hipótesis puede ser aplicada a estos resultados y funciona del siguiente modo: la concentración de hidrógeno + deuterio se va incrementando durante el tiempo en operación hasta que se alcanza el límite de solubilidad a la temperatura de operación. Esto ocurre en un periodo de aproximadamente 3 a 4 años desde la puesta en marcha del reactor. Durante este período de tiempo se acumula un flujo de 9.5×10^{20} a 1.3×10^{21} n/cm², que produce defectos puntuales que migran para formar aglomerados, loops de dislocaciones de tipo <a>, que a estos niveles de flujo acumulado ya alcanzaron la concentración de saturación, [74Car2], y loops de tipo <c>.

En el transcurso de este período el hidrógeno/deuterio que ingresa al metal queda en solución, aunque eventualmente una fracción de lo que ingresa puede quedar atrapada en estos defectos.

Después de alcanzarse el límite de solubilidad, los átomos que exceden esa concentración a la temperatura de operación serán atrapados por defectos producidos por el flujo neutrónico en los años previos de operación. En esta etapa, la concentración de equilibrio podría superarse y ubicarse entre esta última y la de precipitación. En esta condición fuera de equilibrio existiría además una fuerza impulsora termodinámica que favorecería la ocupación de trampas por los hidrógenos. Durante las paradas del reactor, solamente los átomos que se encontraban en solución sólida precipitarían como hidruros, dado que el resto de los átomos atrapados en defectos permanecerían en sus trampas. Este supuesto se basa en la gran similitud que existe entre los valores de

TSSd_{irrad} obtenidos en la primera corrida y T_{op} . Sin embargo los valores de TSSd_{irrad} en muestras de la Región 4 CC están alrededor de 25°C por encima del valor máximo de T_{op} y también los valores de la Región 1 CC. Así que, en el límite superior de la temperatura de operación, cierta cantidad de hidruros podrían estar presentes a T_{op} , pero en una cantidad mucho menor que la que establece la ecuación [7.1] para dicha concentración de hidrógeno.

Esta hipótesis puede explicar además la evolución de TSSd_{irrad} con los tratamientos térmicos, asumiendo que las corridas en el DSC y los recocidos isotérmicos liberan gradualmente los átomos de hidrógeno de sus trampas. Asumiendo que la cantidad de átomos atrapados alcanza un valor estable después de un largo periodo a T_{op} es razonable pensar que a temperaturas menores que T_{op} no hay átomos liberados durante las corridas en el DSC. Sin embargo, la parte de ciclo térmico que va desde T_{op} hasta T_{max} , y luego el regreso a T_{op} desde T_{max} (un periodo de 11 minutos para $T_{max} = 380^{\circ}\text{C}$ y $\pm 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) tiene un efecto de recocido sobre el daño neutrónico acumulado en las muestras. Ese corto recocido libera átomos de hidrógeno de sus trampas hasta que se alcanza la zona estable. El comportamiento de las zonas C y D en la Región 3 CP durante los largos tratamientos isotérmicos a 380°C y 410°C refuerzan la hipótesis de una zona estable en donde no se liberan átomos de sus trampas, o bien esa liberación ocurre de manera muy lenta y gradual.

De este modo, la liberación de átomos de hidrogeno de las trampas puede atribuirse a la recuperación de daño por radiación. Puede hacerse un paralelo entre el rango de temperaturas en el cual ocurre la recuperación del daño, es decir, la aniquilación de los defectos creados en la red cristalina por la irradiación y la recuperación de las propiedades mecánicas. [60How] observó que la tensión de fluencia de Zircaloy-2 irradiado a $7 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ se recupera casi completamente entre 300 y 400°C. [74Car] mostró que la recuperación de la dureza en las aleaciones de circonio comienza a los 300°C y concluye a 460°C. Por ejemplo, Zircaloy-2 irradiado con neutrones rápidos con un flujo integrado de $5.5 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ mostró una recuperación del 50% en su dureza a 380°C, [74Car].

Alrededor de los 300°C existe una gran movilidad de defectos puntuales, vacancias e intersticiales, los cuales migran hacia bordes de grano donde son absorbidos o a loops de intersticiales, [84Ana]. En el trabajo de [98Mcm] se ha sugerido que los loops de dislocaciones con orientaciones $\langle a \rangle$ juegan un rol significativo como trampas para el hidrógeno. Esto podría explicar el comportamiento observado en la primera y segunda

etapas en todos los casos analizados asumiendo que la aniquilación de los loops tipo $\langle a \rangle$ durante las corridas hasta $T_{\max}$ liberan una fracción de los átomos atrapados. Posiblemente el gran incremento observado en $TSSd_{\text{irrad}}$ para las muestras de bajo flujo acumulado de la Región 1 CC después del recocido a 611°C pueda estar relacionado con la aniquilación de los loops de tipo $\langle a \rangle$.

Sin embargo, es necesario proponer un segundo mecanismo para explicar la evolución de $TSSd_{\text{irrad}}$ en la tercera etapa para las muestras de alto flujo.

La dificultad de alcanzar los valores de equilibrio para todas las muestras de alta fluencia puede atribuirse a la estabilidad de los loops tipo $\langle c \rangle$, que siguen funcionando como trampas para el hidrógeno después de los recocidos, [98Mcm, 95Gri] (ver Figuras 7.7 y 7.8). Dado que, a excepción de las muestras provenientes de la Región 1 CC, el resto de las muestras provienen de material sometido a una alta fluencia, este hecho concuerda muy bien con el efecto pequeño o nulo que han tenido los recocidos isotérmicos a 508°C.

Incluso los largos tratamientos a 611°C y a 700°C que fueron necesarios para alcanzar los valores no irradiados refuerzan esta idea sugiriendo que la liberación de átomos esta relacionada con el lento crecimiento y aniquilación de los loops de tipo $\langle c \rangle$.

Este mecanismo parece ser una buena hipótesis para explicar los resultados, pero debe señalarse sin embargo que es difícil de aceptar, en principio, que la aniquilación de loops de dislocaciones necesite de tratamientos térmicos tan largos, a 600 o 700°C. Además, la gran diferencia en temperaturas y tiempos para liberar los átomos entre las dos primeras etapas y la final implica que el tipo de trampa de las etapas iniciales, las dislocaciones $\langle a \rangle$, son mucho menos resistentes que las responsables de la última, las dislocaciones tipo $\langle c \rangle$.

Si bien este parece ser el caso según [95Gri], es posible además considerar la existencia de otro tipo de trampa.

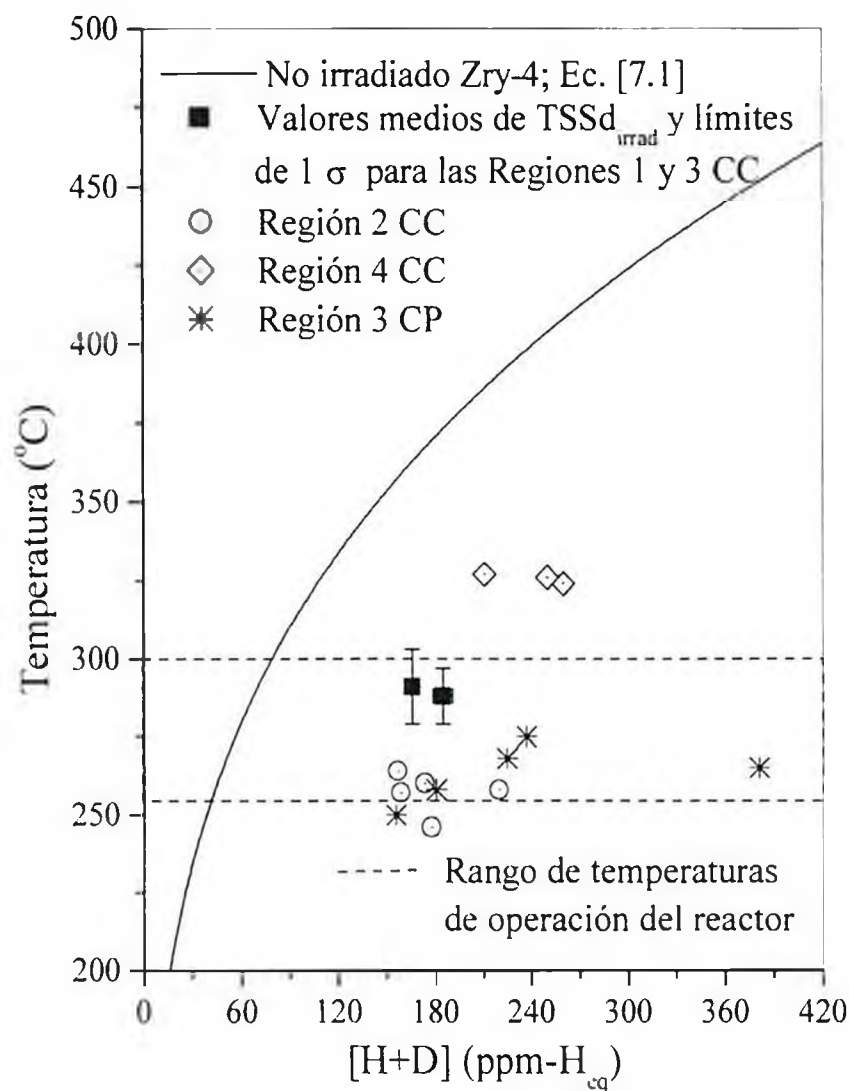


Figura 7.6. Comparación entre los valores de TSSd_{irrad} obtenidos en la 1ª corrida y la curva de solubilidad para Zircaloy-4 no irradiado.

En la literatura existe información compatible con la hipótesis de *trampas de hidrógeno* originadas en el comportamiento bajo irradiación que presentan algunos solutos y precipitados de segunda fase. [84Ana] estudiando Zr puro y también el sistema Zr-1.15%Sn concluye de sus experiencias de recuperación, que las vacancias que son móviles en la etapa III de la recuperación (350 a 550 K), pueden quedar atrapadas en los átomos de estaño, causando que dicha recuperación por recocido sea incompleta. Esto significa que algunos tipos de solutos pueden aumentar la resistencia a la recuperación del daño por radiación y tener un efecto indirecto, de **trapping**, ya que la acumulación de defectos favorece la generación de sitios para el hidrógeno.

Por otro lado, los precipitados de segunda fase como el $\text{Zr}(\text{Cr,Fe})_2$, también pueden jugar un rol como trampas para el hidrógeno.

En los '70 [77Sha] demostró que los precipitados del tipo $\text{ZrCr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}$, presentes en el Zircaloy-4, ven incrementada su capacidad de absorber hidrógeno cuando la fracción de Fe, x , disminuye de 1 a 0.

Más tarde, en los '90, [90Lem] estudiando la amorfización de estos precipitados en Zircaloy-4 irradiado, observó como resultado de esa transformación la disolución de Fe y Cr en la matriz αZr .

Si consideramos la relación típica de estos precipitados en el Zircaloy-4, $\text{Zr}(\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3})_2$ y una reducción en un factor 2 en Fe para el precipitado irradiado, tomando los datos de [77Sha], para $x = 0.75$ por ejemplo, el número de átomos de hidrógeno por fórmula, n_{H} , toma el valor $n_{\text{H}} = 2.85$, y para $x = 0.35$ este valor se incrementa hasta $n_{\text{H}} = 3.4$, esto es 0.55 átomos de hidrógeno más por fórmula.

El contenido típico de Fe y Cr en Zircaloy-4 es de 0.0033 (2000 ppm) y 0.0018 (1000 ppm) atómicos respectivamente. Consideremos ahora un pequeño volumen conteniendo 1000 átomos de esta aleación, entre ellos encontraremos en promedio 5 átomos de Fe y Cr, $\langle\text{Fe}+\text{Cr}\rangle$, en el volumen. Debido al hecho de que se necesitan dos átomos de $\langle\text{Fe}+\text{Cr}\rangle$ por fórmula de $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})$, se tienen 2.5 formulas en ese volumen de 1000 átomos.

De este modo, teniendo en cuenta el cálculo anterior, de los resultados de [77Sha] se deduce que la capacidad de absorber hidrógeno se incrementa en $0.55 \times 2.5 = 1.4$ átomos de H en el volumen de 1000 átomos. Eso significa que para $[\text{H}+\text{D}] = 165 \text{ ppm-H}_{\text{eq}}$, el valor medio de $[\text{H}+\text{D}]$ para la Región 3 CC, los 1.4 átomos por volumen implican un incremento en la capacidad de almacenar hidrógeno del 10%.

En los cálculos que presentaremos a continuación se asume que los precipitados tienen ya cierta cantidad de hidrógeno dentro de ellos en su condición no irradiada. Podemos estimar cuanto hidrógeno hay dentro de los precipitados en el material irradiado considerando los resultados de la Región 3 CC (Tabla 6.7). La cantidad de hidrógeno 'faltante' de acuerdo a las concentraciones estimadas usando la ecuación [7.1] es de 50 ppm en promedio (0.46% atómico), entonces en 1000 átomos de circonio tendremos 4.6 átomos de hidrógeno '*ausentes*', de los cuales 1.4 átomos se podrían encontrar en estos precipitados. Esta relación indica que aproximadamente un 30% del total de hidrógeno '*ausente*' podría llegar a encontrarse en estos precipitados irradiados. Estas estimaciones permiten concluir que en el material irradiado el hidrógeno elegiría

las fases de Laves en lugar de precipitar en la matriz y sería una posible explicación del comportamiento observado a altas temperaturas.

Esta interpretación podríamos incluso hacerla extensiva a Zircaloy-4 no irradiado. Si comparamos las curvas de solubilidad terminal de circonio puro (bajo en Fe) de [97Kha] y la curva de [67Kea] para Zircaloy-4, se observa mayor solubilidad en los Zircaloys para el rango de concentraciones estudiado aquí (150–260 ppm). Fijando una temperatura dentro del rango de valores posibles para TSSd en material no irradiado, digamos 400°C (ver la Figura 7.9), se observa que en Zr puro la solubilidad es unos 20 ppm menor que en los Zircaloys. De hecho, como se ve en la Figura 7.9, esta diferencia se mantiene a lo largo de todo el rango de concentraciones. Esto podría estar indicando que esos 20 ppm no están realmente en solución sólida en el Zircaloy-4, sino dentro de los precipitados de Zr(Fe,Cr) .

Desde un punto de vista tecnológico el hecho de que $\text{TSSd}_{\text{irrad}}$ sea mucho menor que TSSd implica que los componentes de aleaciones base Zr dentro del núcleo de un reactor pueden absorber más átomos de hidrógeno que un material no irradiado antes de que comiencen a precipitar hidruros.

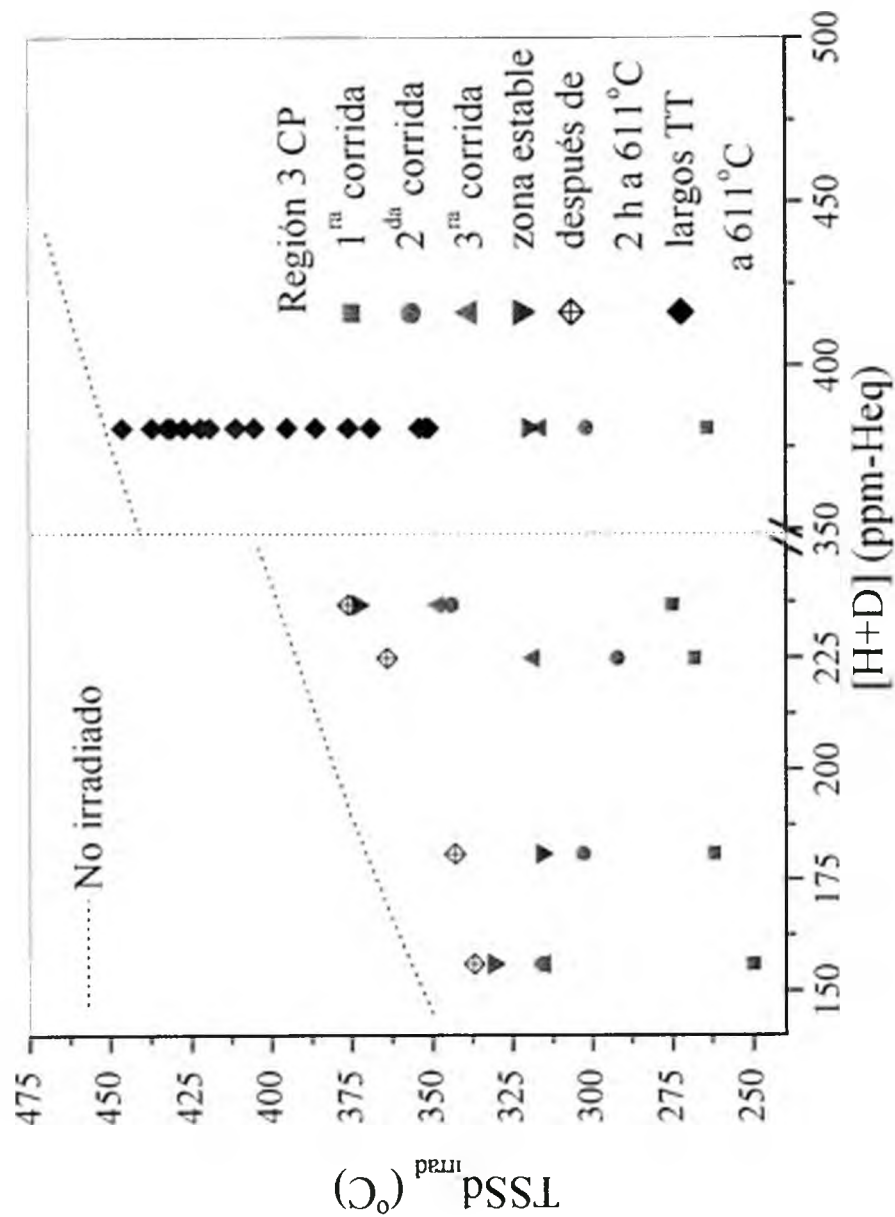


Figura 7.7 Evolución de TSS_{d_{irrad}} con los recocidos en la Región 3 CP, los valores tienden a la línea de solvus.

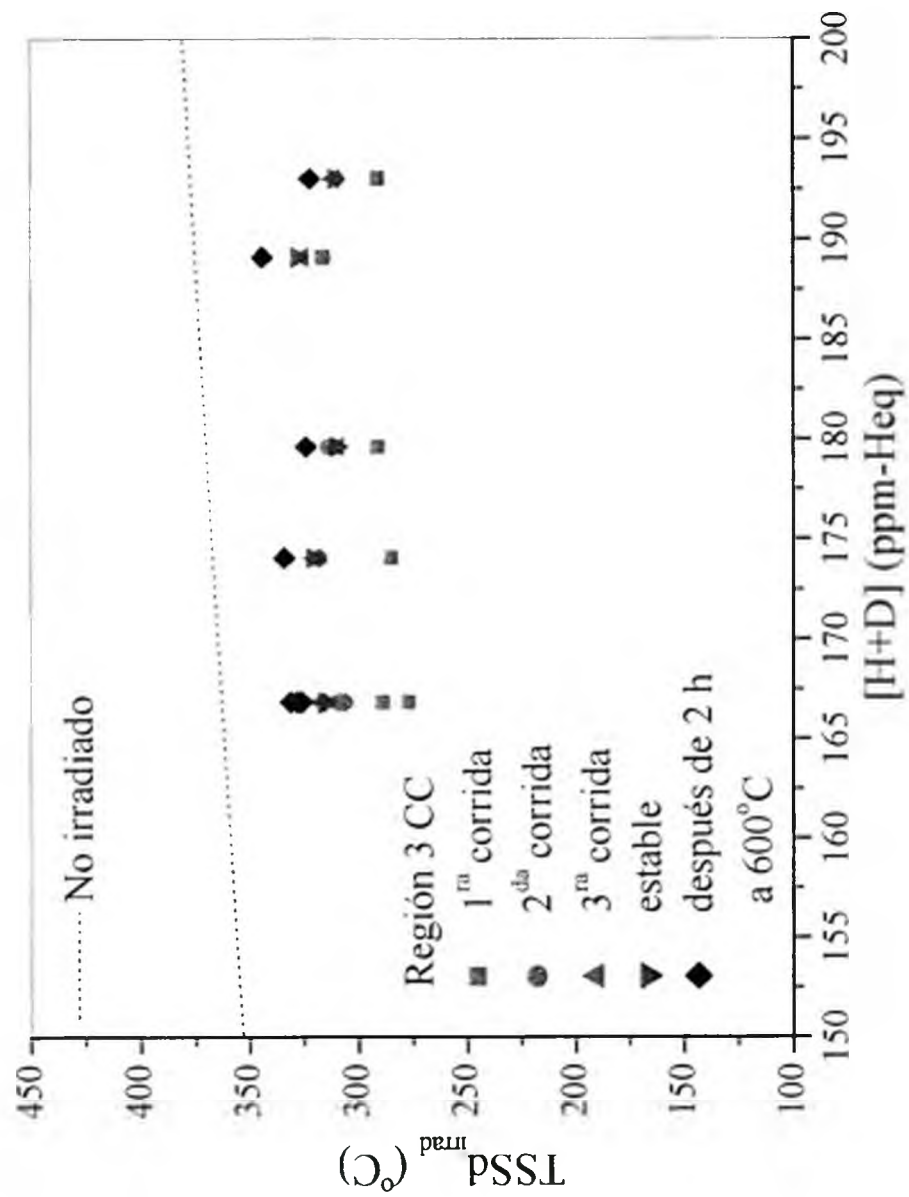


Figura 7.8. Evolución de TSSD_{irrad} hacia la línea de solvus (Región 3 CC).

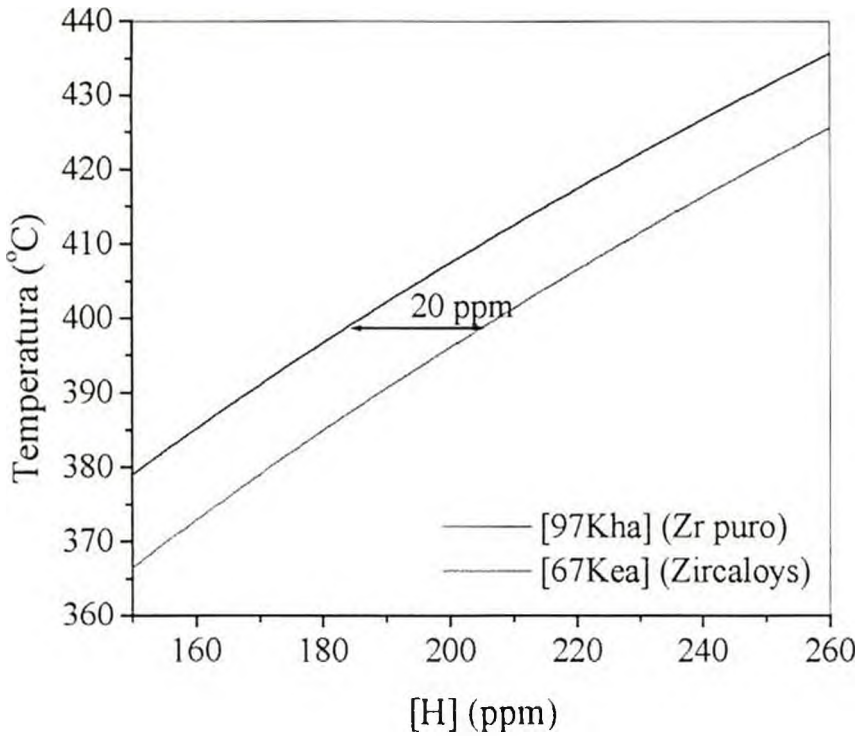


Figura 7.9. La comparación entre las curvas de solubilidad de Zr puro y de la flia. de los Zircaloy dentro del rango de composiciones de nuestro trabajo indica una mayor solubilidad en Zircaloy.

7.2.2 Entalpía de disolución en material irradiado

Del comportamiento observado en las muestras irradiadas, otro de los resultados muy llamativos son los valores realmente bajos de la entalpía de disolución que se han obtenido a partir de las mediciones directas sobre las curvas calorimétricas, usando la metodología presentada en el Capítulo 4.

Sin embargo, en el marco de los resultados obtenidos para TSSd en material irradiado, estos resultados eran de esperar. En realidad una disminución de la temperatura de solubilidad, o sea, un aumento de la solubilidad del hidrógeno en el material debe estar acompañada de una disminución de la entalpía de disolución. El proceso de disolución y por ende la temperatura de solubilidad terminal está controlado por la entalpía de disolución de las fases de hidruro presentes.

Estos resultados constituyen en si mismos un aporte original, ya que no existen mediciones de entalpía de disolución en material irradiado publicadas aún.

Sin embargo, como veremos en los párrafos siguientes, estos resultados *además* nos permitirán abordar y especular acerca de la hipótesis de *trampas de hidrógeno* planteada en el punto 7.2.1 desde un punto de vista diferente.

De acuerdo a los resultados, en principio podemos decir que en Zircaloy-4 irradiado, la entalpía de disolución del hidruro en la matriz αZr es mucho menor que la que se espera para las fases δ y ϵ estables y que a su vez se incrementa con los tratamientos térmicos sucesivos tendiendo al valor del hidruro estable. Del análisis de los resultados se observan tres etapas en la recuperación del valor de equilibrio:

1. Una primera etapa, comprendida por los valores obtenidos en las tres primeras corridas hasta 380°C, en donde el crecimiento de la entalpía tiene una pendiente importante.
2. Una zona en donde este valor se estabiliza y ya no es afectado por las corridas sucesivas, aún cuando la permanencia a T_{max} se extienda por varias horas.
3. Un crecimiento monótono del valor de la entalpía luego de la aplicación de tratamientos térmicos a 500 y 600°C, hasta alcanzar el valor de equilibrio.

Como dijimos, este comportamiento es similar al observado en la temperatura de solubilidad, $\text{TSSd}_{\text{irrad}}$, y en principio es esperable.

En primer lugar, siguiendo con este análisis, resultan demasiado bajos los valores de entalpía obtenidos después de la primera corrida y aún también los valores obtenidos después de la segunda corrida (Tabla 6.9, columnas 6 y 7) teniendo en cuenta que el hidruro es una estructura cristalina muy perfecta. Los valores de entalpía de disolución de la fase δ en Zr, como para otros metales formadores de hidruros al menos duplican o hasta triplican estos valores, [93Fuk]. Con esto queremos decir que, estos valores, sobre todo los correspondientes a la primera corrida, se acercan más a energías de disolución de aglomerados de átomos sin ningún tipo de ordenamiento de largo alcance que a estructuras cristalinas perfectamente definidas y orientadas.

Discutiremos aquí en primer término, al igual que en el caso del material no irradiado (punto 7.1.2) si estos resultados se deben o bien están influenciados por la presencia de fase γ .

Si bien la velocidad de enfriamiento del reactor es similar a la de enfriamiento en horno, existen reportes de la presencia de fase γ en Zircaloy-4 proveniente de vainas de elementos combustibles, [75War]. Los valores de entalpía obtenidos en las dos primeras corridas (columnas 6 y 7, Tabla 6.10) son sorprendentemente similares al valor hallado

por [74Mis] en la región de bajas concentraciones (digamos, $[H] < 60$ ppm) de 10 kJ/mol de H. En realidad el valor de [74Mis] concuerda muy bien con los obtenidos para la segunda corrida (columna 7, Tabla 6.10).

Sin embargo en base a lo observado globalmente en material no irradiado, el comportamiento general del material irradiado no es explicable en términos de la presencia de fase γ .

De acuerdo con la información que se encuentra en la literatura, la precipitación de fase γ esta asociada a un fenómeno de sobresaturación de hidrógeno en solución sólida que ocurre cuando las velocidades de enfriamiento son altas (templado) y que además se ve favorecido en la región de bajas concentraciones (punto 2.2 del Capítulo 2). De este modo, aun cuando casi todo el hidruro presente en las muestras irradiadas 'as received' fuera γ y por ende su contribución a la entalpía de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta H = f_{\delta} \Delta H_{\delta \rightarrow \alpha} + f_{\gamma} \Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha}$$

fuera del 100% ($f_{\delta} \rightarrow 0$), esta contribución debería cambiar drásticamente a después de la primera corrida calorimétrica, dado que el enfriamiento se realiza a 20°C/min, una velocidad relativamente cercana a la típica de enfriamiento en horno, es decir, deberían obtenerse valores de entalpía cercanos a los de la fase estable δ en la segunda corrida. Este hecho evidentemente no se ha observado.

Siendo la velocidad de enfriamiento el parámetro controlante de la precipitación de fase γ , no deberían producirse incrementos sucesivos en ΔH_{irrad} después de la segunda corrida, puesto que en todos los casos el enfriamiento se realizó a la misma velocidad. Sin embargo este hecho si se ha observado.

Además y por la misma razón, los incrementos en ΔH_{irrad} después de los tratamientos de recocido de 2 h o más largos tampoco son compatibles con un efecto debido a la precipitación de esta fase, dado a que la velocidad de enfriamiento sigue siendo la misma.

En síntesis, de acuerdo a la información disponible en la literatura, a los resultados obtenidos para material no irradiado y al comportamiento observado en el material irradiado, no deberían obtenerse valores de entalpía esencialmente diferentes de los de equilibrio después de la primera corrida, que de hecho no es otra cosa que un tratamiento de solubilización de la o las fases hidruro presentes en las muestras 'as received'. De este modo, el comportamiento observado en el material irradiado no puede explicarse en términos de la presencia de la fase γ .

En cambio, la hipótesis de *trampas de hidrógeno* en los defectos generados por irradiación planteada en el punto 7.2.1 si es compatible con estos resultados. De acuerdo con esta hipótesis el incremento de la entalpía se debería a que la cantidad de hidrógeno precipitado en el material irradiado es mucho menor de lo que se espera en material no irradiado. Consecuentemente, los valores de entalpía calculados a partir del calor de disolución y la concentración de hidrógeno global de la muestra conducen a obtener valores menores de los que se esperan para la solubilidad en material no irradiado.

El valor estimado por [84Lew] para la entalpía de la interacción defecto–hidrógeno es de 26.8 kJ/mol de H (0.28 eV/átomo), inferior a los valores $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ obtenidos para material no irradiado en el presente trabajo y también a los valores de precipitación que se pueden encontrar en la literatura, por ejemplo, 32.5 kJ/mol de H de [64Eri]. De modo que los defectos son sitios energéticamente favorables para el hidrógeno respecto de la precipitación como hidruros.

Un refuerzo adicional a esta hipótesis se ha obtenido de la combinación de la ecuación [4.2] con la ecuación de Arrhenius. Como se señaló en el punto 7.1.4, la ecuación [7.3] permite obtener la entalpía de disolución prescindiendo de la medición de la concentración de hidrógeno, puesto que independientemente de cual esa esta, el proceso de disolución esta controlado por la entalpía. La evolución de Q_{irrad} y $\text{TSSd}_{\text{irrad}}$ con los recocidos observada en las muestras irradiadas permite construir un gráfico de $\ln Q_{\text{irrad}}$ vs $1/\text{TSSd}_{\text{irrad}}$ con los datos de una sola muestra irradiada. Si la hipótesis de *trampas de hidrógeno* funciona, el valor de entalpía que surja de estos gráficos debería ser el de la disolución de la fase δ , más precisamente el valor obtenido el punto 7.1.4 realizando la regresión lineal entre $\ln Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ y $1/\text{TSSd}_1$, esto es 36.3 ± 0.9 kJ/mol de H.

Sin duda las muestras más adecuadas para construir estos gráficos son las que fueron sometidas a largos recocidos a 611°C, particularmente la muestra D de la Región 3 CP, que en su recuperación cubre un rango de temperaturas de solubilidad, $\text{TSSd}_{\text{irrad}}$, equivalente un rango de concentraciones de 200 ppm.

Los gráficos $\ln Q_{\text{irrad}}$ vs $1/\text{TSSd}_{\text{irrad}}$ correspondientes a las muestras B (Región 2 CC) y D (Región 3 CP) se observan en las Figuras 7.10 y 7.11 respectivamente. Los coeficientes de correlación son de 0.96 en ambos casos, lo que indica una linealidad razonable, y los valores de entalpía obtenidos son 33.2 ± 5.4 de la muestra B y 37.9 ± 2.9 de la muestra D. Ambos valores se hallan en muy buen acuerdo con el $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ medio para material no irradiado.

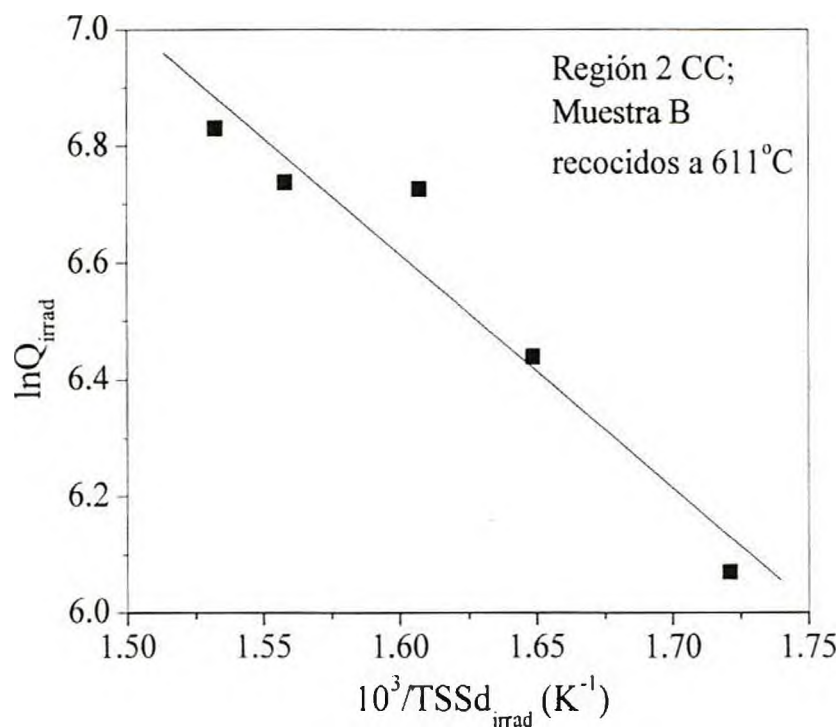


Figura 7.10. La relación entre $\ln Q_{irrad}$ y $TSSd_{irrad}^{-1}$ es lineal con un $R = 0.96$.

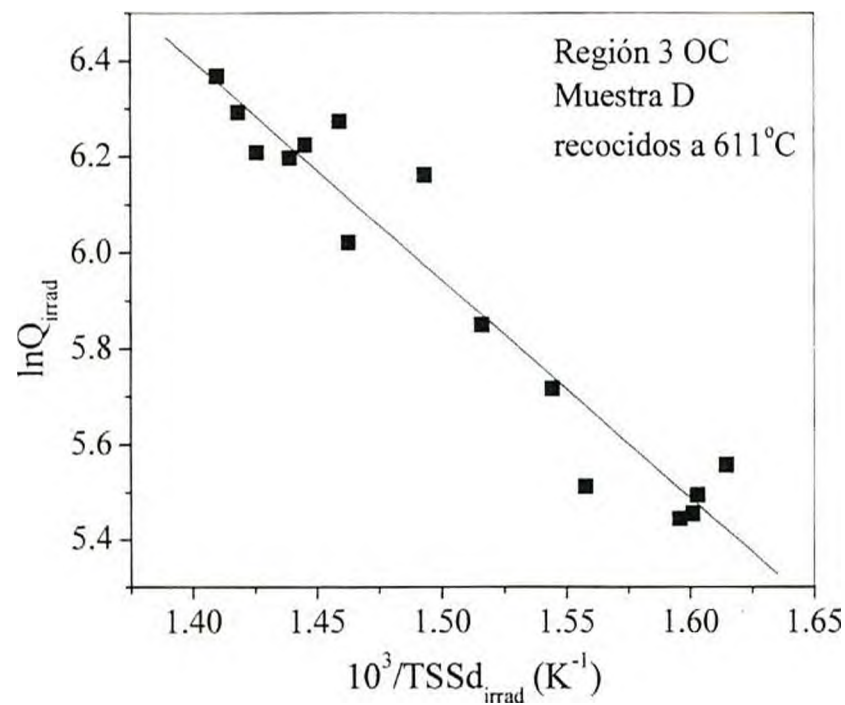


Figura 7.11. La relación también es lineal ($R = 0.96$) y el rango de temperaturas mayor.

Finalmente haremos un comentario respecto de un fenómeno que resultó extraño al inicio de las experiencias con material irradiado y que a la luz de lo expuesto tiene

explicación. Se comentó en el punto 5.2.3 del Capítulo 5 que la elección de una velocidad de calentamiento de 20°C/min para material irradiado respondía a que la zona del mínimo de la curva calorimétrica resultaba poco definido para velocidades de 5 y 10°C/min. Este fenómeno se observa típicamente en muestras con bajos contenidos de hidrógeno, esto es 20, 30, 40 o 50 ppm en material no irradiado y esta en relación con las bajas energías puestas en juego para disolver una masa de hidruros pequeña.

Por supuesto, este comportamiento no era esperable para contenidos de 150 ppm o mayores, como es el caso de las muestras irradiadas. Sin embargo, considerando la hipótesis de *trampas de hidrógeno* planteada aquí y los valores de $TSSd_{irrad}$ de la primera corrida, que son compatibles con concentraciones de 40 a 70 ppm según la ecuación [7.1] la explicación resulta evidente: **la cantidad de hidruros presentes en las muestras irradiadas equivale a una ‘baja concentración de hidrógeno’ en material no irradiado.**

Tablas del Capítulo 7

Tabla 7.1	119
Tabla 7.2	120

Figuras del Capítulo 7

Figura 7.1	114
Figura 7.2 <i>a</i>	116
Figura 7.2 <i>b</i>	117
Figura 7.3	121
Figura 7.4	123
Figura 7.5	126
Figura 7.6	130
Figura 7.7	133
Figura 7.8	134
Figura 7.9	135
Figuras 7.10 y 7.11	139

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos estudiando la solubilidad del hidrógeno en muestras de Zircaloy-4 irradiado proveniente de dos canales de enfriamiento de la CNAI (10.3 años a plena potencia) indican un incremento importante en la solubilidad respecto del mismo material no irradiado. La temperatura de solubilidad terminal se determinó a través de la técnica DSC con el fin de establecer los efectos de la irradiación neutrónica en la solubilidad terminal de los isótopos de hidrógeno.

Como paso previo y con fines comparativos se determinó la línea de solvus para Zircaloy-4 no irradiado en el rango 80–640 ppm. Los resultados obtenidos concuerdan muy bien con determinaciones revisadas de la literatura realizadas con otras técnicas experimentales. Simultáneamente se utilizó el DSC para determinar la entalpía de disolución de la fase hidruro (δ) en la matriz α Zr con resultados igualmente satisfactorios, obteniéndose valores que concuerdan muy bien con la generalidad de los datos que pueden encontrarse en la literatura.

Los resultados originales obtenidos en el presente trabajo son los siguientes:

1. En el material irradiado los valores de $TSSd_{irrad}$ obtenidos para la primera corrida en el DSC son mucho menores que los valores correspondientes de TSSd en Zircaloy-4 no irradiado para la misma concentración de hidrógeno. En algunos casos más de 150°C inferiores.
2. Estos valores iniciales de $TSSd_{irrad}$ se encuentran dentro del rango de temperaturas de 260 a 300°C, que es el rango de temperaturas de operación del reactor. Después de unas pocas corridas adicionales, $TSSd_{irrad}$ alcanza un valor estable pero a temperaturas sistemáticamente inferiores a las correspondientes a Zircaloy-4 no irradiado.
3. La realización de tratamientos térmicos a temperaturas de 500°C y a 600°C incrementaron más $TSSd_{irrad}$, la cual tiende asintóticamente al valor no irradiado. Sin embargo, solo después de tratamientos térmicos de 83 horas a 611°C y 1 hora a 700°C fue posible alcanzar el valor correspondiente a Zircaloy-4 no irradiado de la misma concentración.
4. Los valores de entalpía obtenidos para las muestras irradiadas en la primera corrida son hasta 4 veces inferiores al valor de material no irradiado. Estos valores también evolucionan con los recocidos mostrando un comportamiento idéntico a la

temperatura de solubilidad terminal. Tienden asintóticamente al valor no irradiado con los recocidos. La cinética de recuperación es igualmente lenta. El valor no irradiado fue alcanzado después de recocidos de 80 hs a 611°C.

Dado que los valores iniciales de $TSSd_{irrad}$ se encuentran dentro del rango de temperaturas de operación del reactor y la evolución general de $TSSd_{irrad}$ y ΔH_{irrad} acompañan la recuperación del daño por radiación, se predice que:

Bajo las condiciones de operación del reactor, la fracción de átomos de hidrógeno que exceda la solubilidad en la fase αZr serán atrapados por defectos creados por la irradiación.

Esta hipótesis de *trampas de hidrógeno* planteada originalmente por [84Lew], resulta compatible con el incremento observado en la solubilidad y con el comportamiento de $TSSd_{irrad}$ y ΔH_{irrad} con los recocidos. *Los defectos creados por la irradiación se aniquilan con los recocidos, disminuyendo así el número de trampas y liberando átomos de hidrógeno y deuterio. La aniquilación de defectos incrementa la fracción de hidrógeno que precipitará como hidruros. En consecuencia, la masa de hidruros a disolver en la siguiente corrida en el DSC será mayor, provocando el aumento de $TSSd_{irrad}$.*

Después de los primeros 3 o 4 recocidos que van implícitos en cada corrida calorimétrica de las muestras irradiadas, $TSSd_{irrad}$ alcanza valores estables. La temperatura de esta zona estable se supera haciendo recocidos a 600°C. Sin embargo, la cinética de recuperación de $TSSd_{irrad}$ se vuelve cada vez más lenta. Esta etapa resulta más difícil de comprender. Se presume que los responsables de esta recuperación tan gradual de la solubilidad son los loops de dislocaciones de tipo $\langle c \rangle$. Trabajos publicados en los últimos años en microscopía electrónica de transmisión indican que los loops de tipo $\langle c \rangle$ son resistentes a temperaturas aún superiores a 500°C, [95Gri]. Esta podría ser la causa de la lenta recuperación de la solubilidad, ya que los loops se convertirían en sitios estables para el hidrógeno.

No se puede descartar además que exista una acción combinada de otro tipo de trampas, como solutos y precipitados de segunda fase del tipo $Zr(Fe,Cr)_2$. Como se sabe, estos precipitados son afectados en su estructura y composición química por la radiación. Debido a la irradiación estos precipitados difunden parte de su contenido de Fe en la matriz αZr , quedando en una condición favorable para absorber más hidrógeno que en su condición no irradiada, [77Sha].

PRESENTACIONES CONGRESOS NACIONALES

1. P. Vizcaíno, D. R. Bianchi, A. D. Banchik. 'Hidruación del Zircaloy-4 y Evaluación de la Pérdida de Ductilidad', XXIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, AATN. Noviembre de 1997.
2. P. Vizcaíno, A. D. Banchik. 'Determinación de la Temperatura de Solubilidad Terminal de Hidrógeno en Zircaloy-4', XXV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, AATN. Noviembre de 1998.
3. P. Vizcaíno, A. D. Banchik, D. Hermida. 'Estudio de las Fases del Sistema Zr-H Mediante la Técnica de Difracción de Rayos X', Jornadas SAM 99. 2 al 4 de Junio de 1999.
4. P. Vizcaíno, A. D. Banchik. 'Solubilidad Terminal del Hidrógeno en Zircaloy-4', XXVI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, AATN. Diciembre de 1999.
5. P. Vizcaíno, A. D. Banchik. 'Determinación dinámica de la entalpía de solubilidad del hidrógeno en Zircaloy-4'. XXVIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, AATN. Noviembre de 2001.
6. P. Vizcaíno, R. O Ríos, A. D. Banchik. 'Determinación del contenido de hidrógeno en Circonio usando un DSC', XXIX Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, AATN. Noviembre de 2002.
7. P. Vizcaíno, A. D. Banchik. 'Determinación de la entalpía de disolución de la fase δ en Zircaloy-4'. Jornadas SAM/Congreso CONAMET/Simposio Materia 2003, San Carlos de Bariloche. Argentina. 17 al 21 de noviembre de 2003 (trabajo aceptado para presentación).

PRESENTACIONES CONGRESOS INTERNACIONALES

1. P. Vizcaíno, A. D. Banchik. 'Terminal solid solubility of hydrogen in Zircaloy-4', Proceeding from the Symposium Materia 2000. Río de Janeiro, 23-27 Oct. 2000.
2. P. Vizcaíno, A. D. Banchik. 'Solubility of Hydrogen in Irradiated Zircaloy-4: Irradiation Induced Increase and Thermal Recovery', Proceeding from the Conference INAC 2002. Río de Janeiro, 11-16, August, 2002.
3. P. Vizcaíno, A. D. Banchik. 'Determinación de la entalpía de disolución de la fase δ en Zircaloy-4'. Jornadas SAM/Congreso CONAMET/Simposio Materia 2003, San Carlos de Bariloche. Argentina. 17 al 21 de noviembre de 2003 (trabajo aceptado para presentación).

Carlos de Bariloche. Argentina, 17 al 21 de noviembre de 2003 (trabajo aceptado para su presentación).

4. P. Vizcaíno, A. D. Banchik, 'Determinación de la entalpía de disolución de la fase Hidruro en Zircaloy-4 irradiado con neutrones'. Jornadas SAM/Congreso CONAMET/Simposio Materia 2003, San Carlos de Bariloche, Argentina. 17 al 21 de noviembre de 2003 (trabajo aceptado para su presentación).

PUBLICACIONES

1. P. Vizcaíno, A. D. Banchik, J. P. Abriata. 'Solubility of Hydrogen in Zircaloy-4: Irradiation Induced Increase and Thermal Recovery', Journal of Nuclear Materials. Vol/Issue 304/2-3, (2002), pp.96-106.
2. P. Vizcaíno, A. D. Banchik, 'Evaluación de la Técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido en la Determinación de la Solubilidad Terminal del Hidrógeno en Zircaloy-4, Materia, 3, N°2 (1999), <http://www.materia.coppe.ufrj.br/anteriores/32>.

Solubility of hydrogen in Zircaloy-4: irradiation induced increase and thermal recovery

P. Vizcaíno, A.D. Banchik *, J.P. Abriata

Centro Atómico Ezeiza, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Libertador 8250, C.P.: 1429, Buenos Aires, Argentina

Received 3 January 2002; accepted 22 May 2002

Abstract

The solid solubility of hydrogen isotopes in neutron irradiated Zircaloy-4 core components removed after 10.3 years in service is studied by differential scanning calorimetry (DSC) in two cooling channels of the Atucha I Heavy Water Power Reactor, Argentina. For irradiated Zircaloy-4 samples containing 150–380 ppm-H_{eq} the temperature for hydride dissolution, TSSd_{irrad}, measured during the first DSC run was approximately similar to the reactor operating temperature (260–300 °C) and 50–150 °C lower than the TSSd for unirradiated material. This difference decreases in subsequent DSC runs and a stage of stable TSSd_{irrad} intermediate values is reached. After further isothermal annealings the TSSd_{irrad} values approach asymptotically TSSd. These results may be interpreted by assuming that a fraction of the total hydrogen isotope concentration, which is similar to the concentration that should be present in solid solution in unirradiated Zircaloy-4 at the operating temperature, is in solid solution in the irradiated Zircaloy-4 and the rest is trapped and slowly released from complex irradiation induced defects.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

A great deal of attention is currently given to the possibility of increasing the lifetime of zirconium-based materials used in the core region of nuclear power reactors. One of the limits to the time that a zirconium alloy component can stay in the reactor core is given by its rate of absorption of hydrogen isotopes produced during the corrosion reaction between the alloy and the coolant water. Continued hydrogen absorption might eventually result in the precipitation of zirconium hydride and the consequent mechanical failure of the material. Recent experimental results on the temperature of terminal solid solubility in irradiated material obtained by differential scanning calorimetry (DSC) have shown that this temperature is significantly lower than for the

unirradiated material for the same bulk hydrogen isotope concentration [1].

Therefore, the irradiated zirconium alloys could in principle absorb relatively large amounts of hydrogen before the precipitation of zirconium hydride occurs. This phenomenon may have important technological applications since a higher effective hydrogen solubility would delay the nucleation of unwanted hydride blisters in zirconium base components, as pressure tubes, thus increasing their lifetime in service. Moreover, a smaller amount of hydrides would precipitate when the reactor cools after its shut down.

To study further the increase in hydrogen solubility in irradiated zirconium alloys an experimental program was implemented in our laboratory to examine samples obtained from the Zircaloy-4 cooling channels of the Atucha I Heavy Water Power Reactor (HWPR) installed in Argentina. These samples were taken from tubes that had been in service for 10.3 full effective power years (fepy) and studied by means of DSC [2,3]. Using this technique, the temperature of terminal solid

* Corresponding author.

E-mail address: banchik@cae.cnea.gov.ar (A.D. Banchik).

Evaluación de la técnica de calorimetría diferencial de barrido en la determinación de la solubilidad terminal del hidrógeno en Zircaloy-4

Pablo Vizcaíno

Abraham David Banchik

Laboratorio de Materiales FAE, Unidad de Materiales y Combustibles Nucleares,
Centro Atómico Ezeiza

Resumen

ABSTRACT

La temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno en el circonio y sus aleaciones es un parámetro de importancia, ya que la precipitación de hidruros fragiliza a estos materiales haciéndolos susceptibles al fenómeno conocido como fisuración retardada por hidrógeno.

En este marco hemos comenzado un estudio tendiente a determinar estas curvas en Zircaloy-4, con microestructuras de laminación en frío y de recristalización, utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido. En este trabajo se ha evaluado la reproducibilidad de la técnica y la influencia de la velocidad de calentamiento-enfriamiento en los resultados.

Se construyeron curvas de solubilidad terminal para Zircaloy-4 en un rango de concentraciones que va de 40 a 360 ppm de hidrógeno.

Palabras claves: Solubilidad sólida terminal del hidrógeno; Zircaloy-4; Calorimetría diferencial de barrido; Hidruro de circonio

1. Introducción

El conocimiento preciso de las curvas de solubilidad del hidrógeno en las aleaciones de circonio es un tema de continuo interés en las aplicaciones de la tecnología del circonio a la industria nuclear pues cuando el hidrógeno precipita como hidruro de circonio se fragiliza la matriz^[1,2]. Este fenómeno se presenta en todos los elementos del núcleo del reactor sometidos a tensiones externas. Durante la fabricación de dichos elementos no se elimina completamente el hidrógeno, permaneciendo de 10 a 20 ppm en la matriz. Por otra parte dicho valor de concentración se incrementa durante la operación del reactor debido a que la reacción de corrosión del circonio con agua libera hidrógeno, parte del cual se incorpora al metal. En el caso de vainas de elementos combustibles se diseña la secuencia de laminación para favorecer la

SOLUBILITY OF HYDROGEN IRRADIATED IN ZIRCALOY-4: IRRADIATION INDUCED INCREASE AND THERMAL RECOVERY

P. Vizcaíno, A. D. Banchik, J. P. Abriata

Centro Atómico Ezeiza, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, CAE-CAB-CNEA, Libertador 8250, C.P.: 1429, - Buenos Aires, Argentina.

ABSTRACT

The solid solubility of hydrogen isotopes in neutron irradiated Zircaloy-4 core components removed after 10.3 years in service is studied by differential scanning calorimetry (DSC) in two cooling channels of the Atucha I Heavy Water Power Reactor (HWPR), Argentina. For irradiated Zircaloy-4 samples containing 150 to 380 ppm-H_{eq} the temperature for hydride dissolution, TSSd_{irrad}, measured during the first DSC run was approximately similar to the reactor operation temperature (260 to 300°C) and 50 to 150°C lower than the TSSd for unirradiated material. This difference decreases in subsequent DSC runs and a stage of stable TSSd_{irrad} intermediate values is reached. After further isothermal annealings the TSSd_{irrad} values approach asymptotically TSSd. These results may be interpreted by assuming that a fraction of the total hydrogen isotope concentration is in solid solution in the irradiated Zircaloy-4 and the rest is trapped and slowly released from complex irradiation induced defects.

Key-words: irradiated, Zircaloy-4, hydrogen, terminal solubility

I. INTRODUCTION

Great attention is given to the possibility of increasing the life time of zirconium base materials at work in the core region of nuclear power reactors. One of the limits to the time that a zirconium base component can stay in the reactor core is given by its rate of hydrogen pick-up produced during the corrosion reaction between the alloy and the coolant water. When the amount absorbed rises up the solubility limit at the operation temperature, the precipitation of zirconium hydride occurs and the likelihood of mechanical failure increases. Recent experimental results on the temperature of terminal solubility in irradiated material have shown that this temperature is significantly lower than that for the unirradiated material hydrogen concentration [1].

To study further the increase in hydrogen solubility in irradiated zirconium alloys an experimental program was implemented in our laboratory to examine samples obtained from the Zircaloy-4 cooling channels of the Atucha I HWPR installed in Argentina. These samples were taken from tubes that had been in service for 10.3 full effective power years (fepy) and studied by means of differential scanning calorimetry [2,3]. Using this technique, the temperature of terminal solid solubility on dissolution, TSSd, can be determined from the

discontinuity produced in the heat flow vs time curve during the hydride dissolution. In a similar way, the discontinuity in a cooling process defines the temperature of terminal solid solubility for precipitation, TSSp. These temperatures differ due to a hysteresis phenomena, but it is well known that TSSd is closer to the true equilibrium temperature value [1,4-6]. This fact, added to the non reproducibility of TSSp results on irradiated material made us focus our attention on the dissolution process by measuring the temperature of terminal solubility on dissolution, TSSd_{irrad}.

For reference purposes, the TSSd curve for unirradiated Zircaloy-4 was also measured over a wide range of hydrogen concentration.

Present observations confirm the result that irradiation increases hydrogen solid solubility in zirconium alloys [1].

II. EXPERIMENTAL

Calorimetry. Several techniques has used to determine TSS in the past [1,4-9]. For the present study the DSC technique has been chosen. The calorimeter used is a heat flux DSC by Shimadzu, model DSC-60 which was described in previous

Solubilidad terminal de hidrógeno en zircaloy-4

Vizcaino, P., Banchik, A. D.

*Laboratorio de Materiales FAE, Centro Atómico Ezeiza, Camino Borlenghi, Km 9, Ezeiza
Comisión Nacional de Energía Atómica
vizcaino@cae.cnea.gov.ar*

RESUMEN

La temperatura de solubilidad terminal (TSS) del hidrógeno en el circonio y sus aleaciones es un parámetro de importancia, ya que cuando se atraviesa dicho límite precipitan hidruros de circonio, fase frágil que hace a estos materiales susceptibles al fenómeno conocido como fisuración retardada por hidrógeno.

En un trabajo previo¹ se ha evaluado la reproducibilidad de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en la medición de TSS y se construyeron las curvas de solubilidad en el rango 40 a 340 ppm de hidrógeno. Aquí se completa ese estudio extendiendo el rango de concentraciones de hidrógeno a 640 ppm e incrementando el número de mediciones. Este trabajo es un paso previo al estudio de la solubilidad en material irradiado.

La microestructura del material estudiado es de recristalización completa, con un grado equiaxiado de 8 a 10 μ .

La incorporación de hidrógeno a las muestras se realizó en una atmósfera gaseosa a 400°C durante periodos de 10 min a 3 hs. La presión de hidrógeno en estos tratamientos fue de 40 psi.

La muestra usada como referencia contenía el hidrógeno que proviene de la fabricación del material, del orden de 15 ppm.

Los contenidos de hidrógeno de las muestras estudiadas con DSC fueron medidos con un equipo LECO RH-1. El rango de concentraciones del material analizado fue de 40 a 640 ppm en peso de hidrógeno.

La diferencia de masas entre las muestras de referencia y las del material bajo estudio no superó 1 mg.

Se realizaron varias corridas sucesivas con las mismas muestras (6 a 7 repeticiones) bajo un flujo de nitrógeno de alta pureza de 50 ml/min.

La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de ± 5 °C/min.

La temperatura máxima (T_{max}) a la que se llevó las muestras fue de 570°C. Permanecieron a T_{max} durante cinco minutos y luego comenzó el enfriamiento.

El ajuste de los datos experimentales permitió obtener curvas exponenciales para las temperaturas de solubilidad terminal en disolución (TSSD) y precipitación (TSSP).

Sus expresiones son:

$$C_{TSSD}(T) = 263024 e^{-4728/T} \text{ ppm, Ec.1}$$

$$C_{TSSP}(T) = 61413 e^{-3449/T} \text{ ppm, Ec.2}$$

Se han comparado los resultados de TSSD obtenidos con los de otros autores. Los resultados de McMinn² et. al. (Zircaloy-2 y 4 no irradiado) presentan una diferencia con los del presente trabajo de aproximadamente 15°C en promedio. Es muy probable que esta diferencia se deba a que se han utilizado criterios distintos para identificar TSSD. Mientras que en el presente trabajo se ha considerado como TSSD a la temperatura del mínimo de la curva calorimétrica, el autor considera la temperatura del punto de inflexión. Si se tiene en cuenta esto, las diferencias se reducen a 5 o 6°C, variación fácilmente explicable por la variedad de materiales utilizados por el autor y por el error experimental. Haciendo esta consideración la coincidencia es significativa.

En el trabajo de Kearns³, la curva corresponde a Zircaloy 2 y 4 con microestructura de fundición y el rango de concentraciones de hidrógeno es algo más extenso que el del presente trabajo. En este caso la coincidencia razonable llega hasta concentraciones alrededor de 200 ppm aproximadamente.

REFERENCIAS

1. P. Vizcaino, A. D. Banchik. *Revista Materia*. <http://www.materia.coppe.ufrj.br>. Vol. 3, Nº 2, Agosto de 1999.
2. A. McMinn, E. Darby, J. S. Schofield. *Twelfth International Symposium in The Nuclear Industry*, Toronto, Canada, junio de 1998.
3. J.J. Kearns. *Journal of nuclear materials*, 22, pp. 292-303, 1967.

APÉNDICE 1

Estudios con difracción de rayos X

En este apartado se describirá sintéticamente un estudio realizado en sistema Zr-H con la técnica de difracción de rayos X por difracción cristalina. Este trabajo tuvo dos objetivos, en primer término indagar sobre las posibilidades prácticas de utilizar esta técnica para determinar la línea de solvus $\alpha\text{Zr}/[\alpha\text{Zr}+\delta]$, y en segundo lugar, identificar la o las fases hidruro formadas durante los tratamientos de hidruración realizados en material no irradiado en el laboratorio.

Se realizaron diagramas de difracción en muestras dentro del rango de concentraciones de hidrógeno de 20 a 650 ppm a temperatura ambiente. El hidrógeno se incorporó mediante tratamientos térmicos a 400° C en una cámara presurizada con hidrógeno a diferentes presiones, desde 2 hasta 40 atm.

Como se ha indicado en el punto 2.3.1 del Capítulo 2, la estructura del hidruro de circonio es fcc de tipo fluorita (CaF_2), en donde el hidrógeno se ubica en los intersticios tetragonales. El plano más compacto de la estructura fcc es el $\langle 111 \rangle$, razón por la cual es el plano más difractante y produce el pico de mayor intensidad del diagrama.

Para realizar un estudio de la solubilidad del H en Zr era necesario contar con los picos más intensos y seguir su evolución (desaparición) con el aumento de la temperatura a fin de determinar TSSd cuando estos picos desapareciesen.

Para la longitud de onda del tubo de rayos X ($\lambda_{\alpha 1} = 1.54060 \text{ \AA}$) su ubicación en el diagrama se encuentra alrededor del ángulo $2\theta = 32.4^\circ$. La posición de este pico depende, por supuesto, de la separación entre planos (d) a través de la ley de Bragg. Sin embargo, estas distancias en las tres fases hidruro conocidas son prácticamente iguales para el plano $\langle 111 \rangle$: 2.760 Å para la fase δ , 2.759–2.761 Å para la fase ϵ y 2.720 Å para la fase γ . Usando la ley de Bragg, la diferencia en la posición del pico para las fases δ y ϵ es de 0.01° y es 0.4° para la fase γ respecto de las otras dos, de manera que este pico no permite identificarlas.

En el pico que sigue en intensidad al $\langle 111 \rangle$ aparecen algunas diferencias entre las tres fases, pero son pequeñas, por ejemplo:

Para la fase δ , con formula $\text{ZrH}_{1.5}$, el que sigue en intensidad (60% del $\langle 111 \rangle$) corresponde al plano $\langle 200 \rangle$ con $d = 2.400 \text{ \AA}$ y para $\text{ZrH}_{1.66}$ también el $\langle 200 \rangle$ con un 47% de intensidad respecto del $\langle 111 \rangle$ y con $d = 2.391 \text{ \AA}$.

Para la fase ϵ el pico que sigue en intensidad al $\langle 111 \rangle$ es también el $\langle 200 \rangle$ (46%) para la fórmula ZrH_2 con una separación entre planos de $d = 2.391 \text{ \AA}$. lo cual superpone a este pico con el $\langle 200 \rangle$ de la fase δ . Este pico tampoco permite distinguir entre fases. Para la relación $\text{ZrH}_{1.80}$ el pico generado por el plano $\langle 311 \rangle$ tienen un $d = 1.475 \text{ \AA}$, que lo ubica en $2\theta = 63.05^\circ$ en el diagrama, lejos del $\langle 200 \rangle$. Sin embargo su intensidad es pequeña, apenas el 27% de la del $\langle 111 \rangle$.

Para la fase γ el plano $\langle 200 \rangle$ tiene un $d = 2.298 \text{ \AA}$, que lo ubica en $2\theta = 39.22^\circ$ con una intensidad del 30%. Cercano en intensidad se encuentra el $\langle 202 \rangle$ con un 24% en $2\theta = 54.4^\circ$. Estos son los picos más intensos utilizables para determinar el solvus.

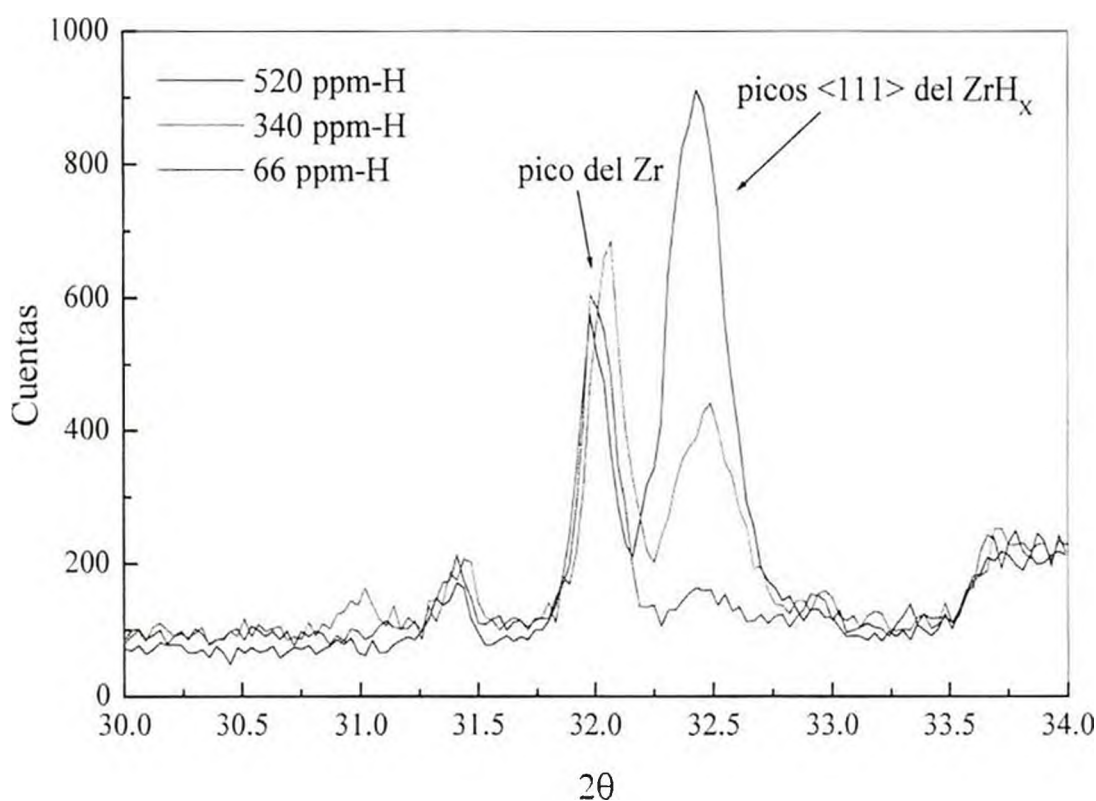


Figura 1. Superposición de picos $\langle 111 \rangle$ de 3 muestras de 66, 340 y 520 ppm. A la derecha se observa un pico del Zr que sirve de referencia.

En la Figura 1 se presentan algunas de las muestras que se estudiaron, con concentraciones de hidrógeno distribuidas uniformemente a lo largo del rango de solubilidad en fase αZr . Como se ve, la línea $\langle 111 \rangle$ se detecta para una concentración de 66 ppm, pero el pico apenas se distingue del fondo. A la derecha del pico $\langle 111 \rangle$ se observa un pico del Zr que sirve de referencia (hay que tener en cuenta que no es un

pico intenso del Zr) ya que su altura no varía con la concentración de hidrógeno de la muestra. De los picos superpuestos correspondientes a las muestras analizadas, los que aparecen con un tamaño razonable para trabajar en la determinación del solvus se observan a concentraciones del orden de 350 ppm o mayores.

Esta es una de las limitaciones más serias para el uso de la técnica con el fin de determinar el solvus, ya que reduce a la mitad el rango en que se podría determinar TSSd con comodidad y precisión. Otra limitación importante es que es pico se confunde con el fondo para concentraciones de 60 ppm, lo cual traslada un error importante a TSSd. Frente a este análisis pierde un poco el sentido estudiar las líneas siguientes en intensidad. Digamos que, el pico $\langle 200 \rangle$ de 60% de intensidad, el siguiente al $\langle 111 \rangle$ para la fase $\delta\text{-ZrH}_{1.5}$, se detecta recién para concentraciones del orden de 500 ppm. Como se observa en la Figura 2, el pico no es muy superior al fondo y aparece un poco distorsionado, de manera que no resulta útil para el fin propuesto.

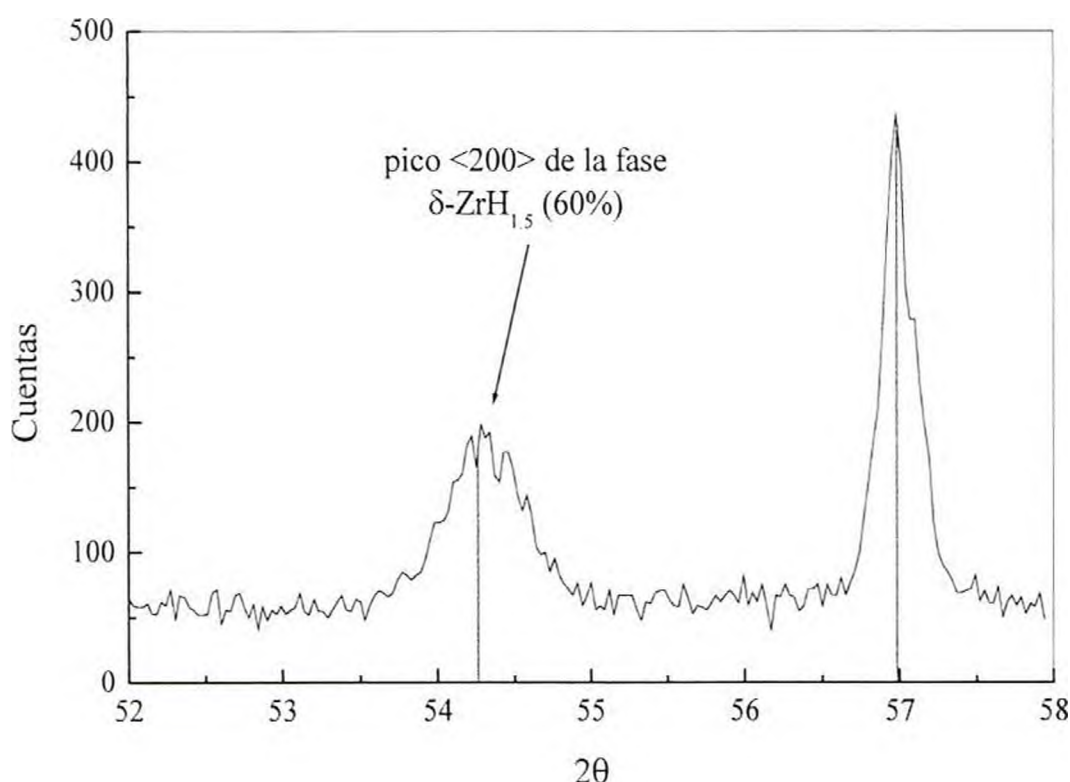


Figura 2. Diagrama correspondiente a la muestra con 520 ppm, en el rango $52^\circ \leq 2\theta \leq 54$. El pico $\langle 200 \rangle$ recién aparece claro para estos contenidos de hidrógeno.

Aunque se descartó la técnica para la determinación del solvus, esta nos ha resultado muy útil para caracterizar el material hidrurado, es decir, para detectar las

fases presentes en las muestras a estudiar con el DSC. Como se señaló en el punto 5.1.2 del Capítulo 5, se ha observado fase δ en casi todos los casos, con alguna excepción en que se detectó ϵ en una muestra a la que no se le retiró completamente la capa de hidruro masivo en superficie. También se observó la formación de fase γ en algún caso. En estos la muestra se recibió un tratamiento de solubilización y se enfrió lentamente antes de utilizarla. Las Figuras 3 a la 8 muestran algunos de los diagramas obtenidos.

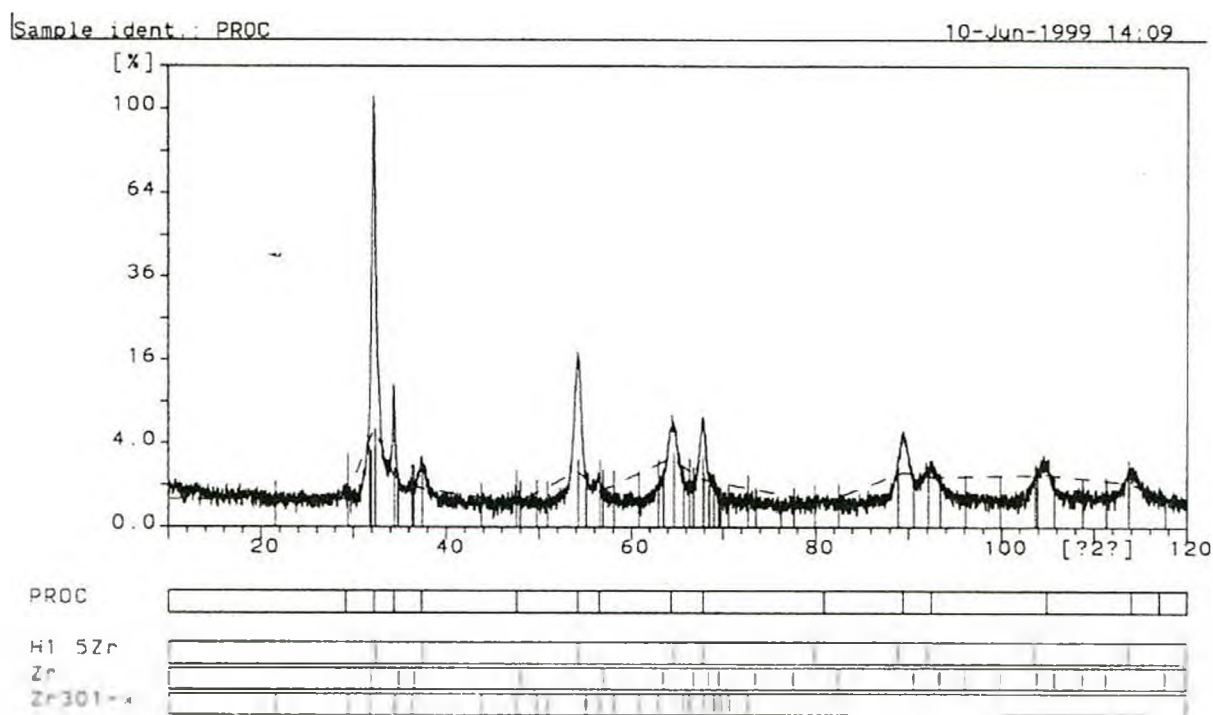


Figura 3. Se detecta la presencia de fase δ y oxido de Zr en la muestra C (490 ppm).

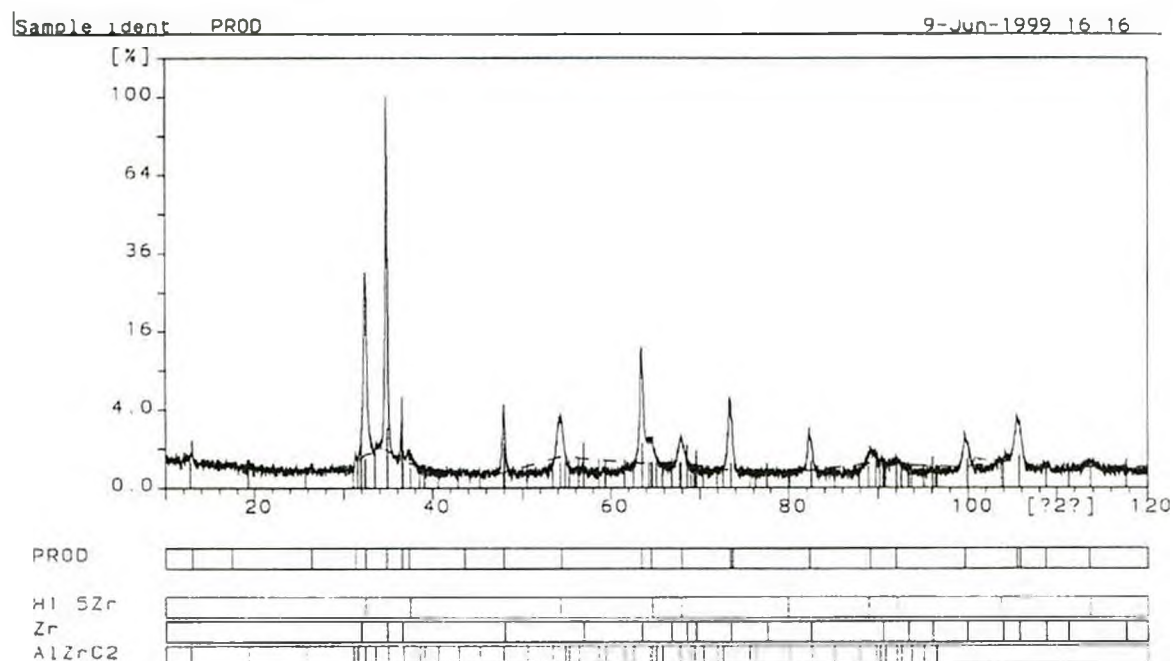


Figura 4. En esta muestra se detecta la presencia de fase δ además de la presencia de un compuesto de aluminio de origen desconocido, posiblemente, contaminación superficial (608 ppm).

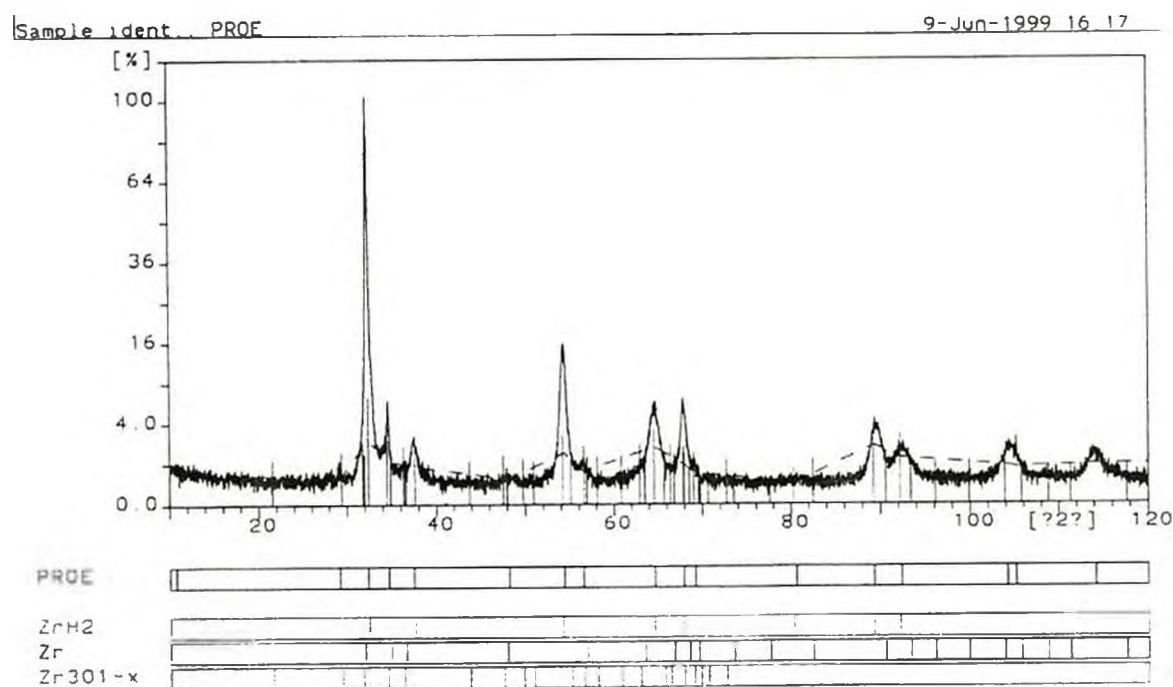


Figura 5. En la muestra E se detecta fase ϵ además de óxido de Zr. La fase ϵ se ha observado en la capa superficial de hidruro masivo, que normalmente se elimina antes de cortar muestras para corridas en el DSC.

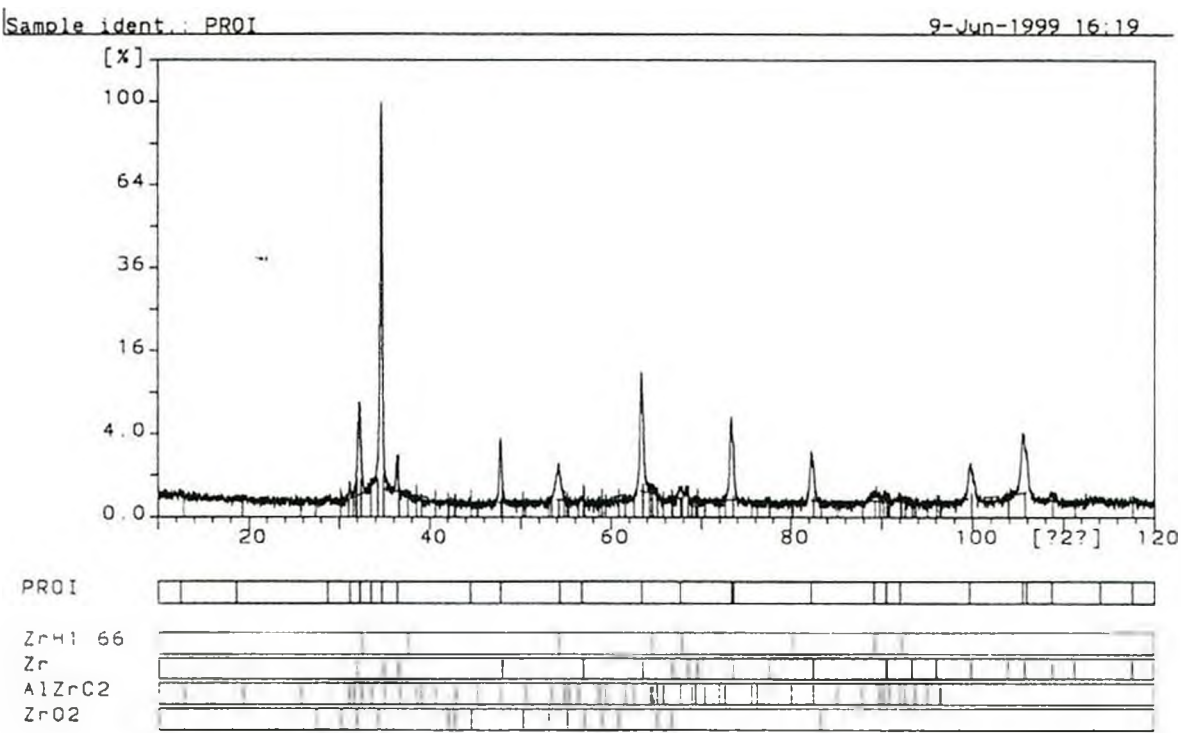


Figura 6. Se detecta la presencia de fase δ , oxido de Zr y el compuesto de aluminio (335 ppm).

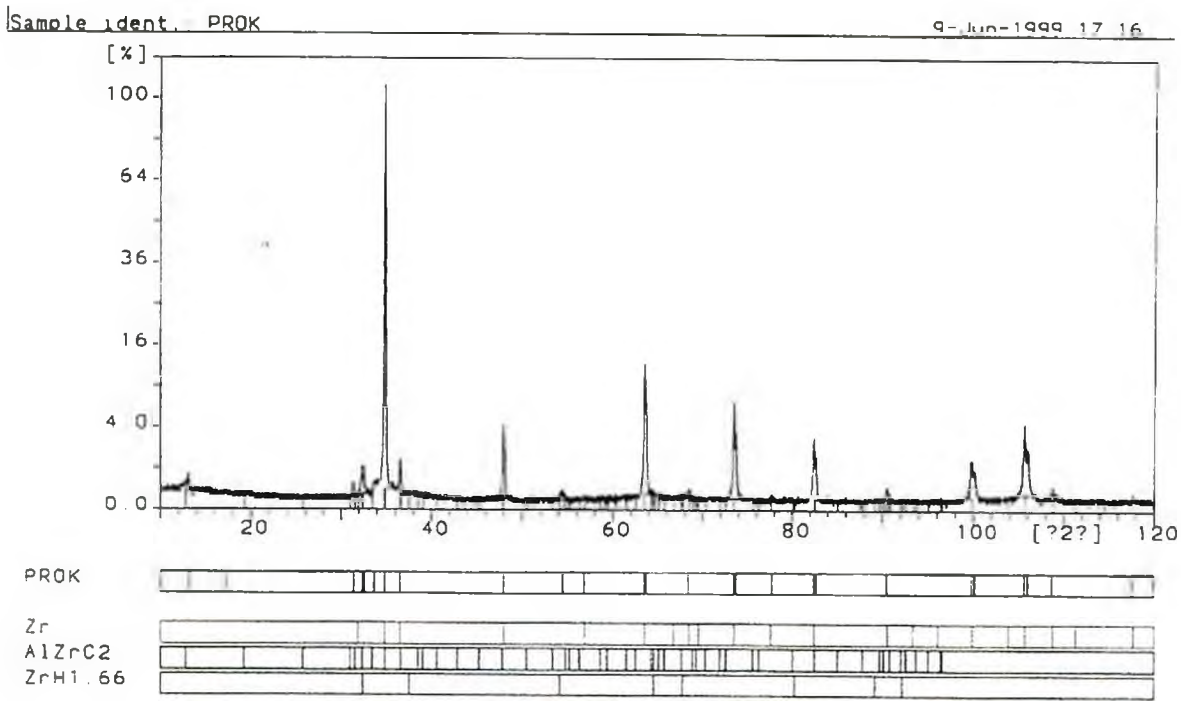


Figura 7. Se observa la presencia de fase δ en la muestra K (273 ppm).

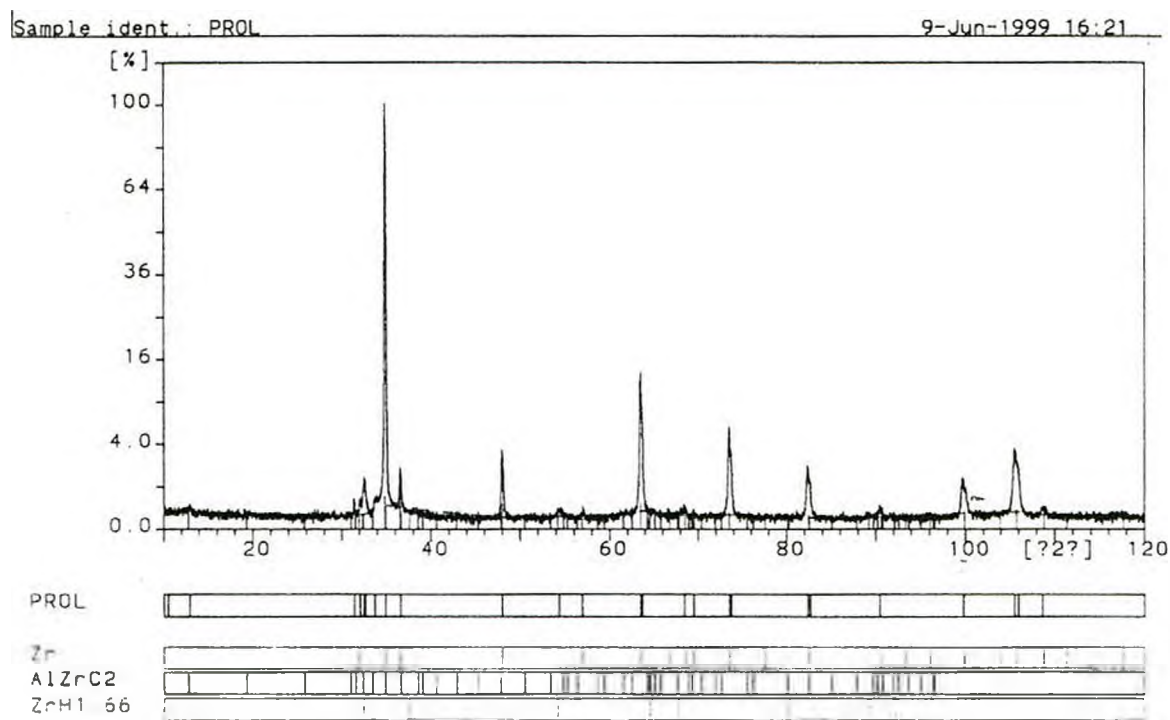


Figura 8. Se detecta nuevamente la presencia de fase δ en la muestra L (470 ppm). El compuesto de aluminio y carbono detectado en varias muestras posiblemente se halla originado en el uso de alúmina en el pulido de las mismas.

APÉNDICE 2

Termodinámica de la determinación de la entalpía

En este apartado se describirá la termodinámica de la medición de la entalpía de disolución de la fase hidruro en la matriz αZr con un DSC.

Para una muestra de Zr con un cierto contenido de fase δ en equilibrio a cierta temperatura T , la entalpía total se puede escribir como:

$$H_{\text{Total}} = H^{\alpha} + H^{\delta} = (n_1^{\alpha} H_1^{\alpha} + n_2^{\alpha} H_2^{\alpha}) + (n_1^{\delta} H_1^{\delta} + n_2^{\delta} H_2^{\delta})$$

donde n_i^j se define como el número de átomos de la especie i en la fase j .

La variación de entalpía entre temperatura ambiente, T_o , y una cierta temperatura final, T_f , a la cual la fase δ se ha disuelto y los átomos de hidrógeno están en solución sólida será,

$$\Delta H_{\text{Total}} = [n_1^{\alpha} H_1^{\alpha} + n_2^{\alpha} H_2^{\alpha}]_{T_f}^{\text{Zr}} + [n_1^{\delta} H_1^{\delta} + n_2^{\delta} H_2^{\delta}]_{T_f}^{\text{H}}$$

donde 1 = Zr y 2 = H. Debido a que el hidruro δ es prácticamente un compuesto estequiométrico, la composición n_i^j de la fase δ está muy bien definida y varía muy poco con la temperatura. Esto implica que la entalpía parcial estará muy bien definida también. De este modo, se pueden abrir los corchetes en la última ecuación y reordenar los términos de la siguiente manera.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Total}} &= [n_1^{\alpha} H_1^{\alpha} + n_2^{\alpha} H_2^{\alpha} + n_1^{\delta} H_1^{\delta} + n_2^{\delta} H_2^{\delta}]_{T_f} - [n_1^{\alpha} H_1^{\alpha} + n_2^{\alpha} H_2^{\alpha} + n_1^{\delta} H_1^{\delta} + n_2^{\delta} H_2^{\delta}]_{T_o} = \\ &= n_1^{\delta} H_1^{\delta}|_{T_f} + n_2^{\delta} H_2^{\delta}|_{T_f} - n_1^{\delta} H_1^{\delta}|_{T_o} - n_2^{\delta} H_2^{\delta}|_{T_o} + n_1^{\alpha} H_1^{\alpha}|_{T_f} + n_2^{\alpha} H_2^{\alpha}|_{T_f} - n_1^{\alpha} H_1^{\alpha}|_{T_o} - n_2^{\alpha} H_2^{\alpha}|_{T_o} \\ &= n_1^{\delta} (H_1^{\delta}|_{T_f} - H_1^{\delta}|_{T_o}) + n_2^{\delta} (H_2^{\delta}|_{T_f} - H_2^{\delta}|_{T_o}) + n_1^{\alpha} (H_1^{\alpha}|_{T_f} - H_1^{\alpha}|_{T_o}) + n_2^{\alpha} (H_2^{\alpha}|_{T_f} - H_2^{\alpha}|_{T_o}) \\ &= n_1^{\delta} H_1^{\delta}|_{T_o}^{T_f} + n_2^{\delta} H_2^{\delta}|_{T_o}^{T_f} + n_1^{\alpha} H_1^{\alpha}|_{T_o}^{T_f} + n_2^{\alpha} H_2^{\alpha}|_{T_o}^{T_f}; \end{aligned} \quad [1]$$

Consideremos ahora que esta variación de entalpía se produce en una corrida en el DSC usando una referencia de Zr sin hidrógeno. Como es un proceso isobárico el calor de disolución de hidruros medido en una corrida será la variación o cambio de entalpía en dicho proceso. De este modo definiremos ΔH^{cal} como,

$$\Delta H^{\text{cal}} = \Delta H_{\text{Total}} - \Delta^{\circ} H_{\text{Total}}; \quad [2]$$

donde $\Delta^{\circ} H_{\text{Total}}$ es la variación de entalpía producida en una muestra de Zr puro (la referencia, sin hidrógeno) similar a la muestra hidruurada entre T_o y T_f .

$$\Delta^{\circ} H_{\text{Total}} = n_1^{\alpha} H_1^{\alpha}|_{T_o}^{T_f}; \quad [3]$$

Es decir, la variación de entalpía debida al calor específico. La ecuación [3] es muy similar al tercer término de la ecuación [1]. La diferencia entre ellos reside en que en la muestra hidrurada una pequeña fracción de átomos de Zr están en la fase δ , esto es,

$$n_1^\delta - n_1^\alpha \neq 0$$

Pero esa diferencia debería ser despreciable. Consideremos, por ejemplo, una muestra de Zr conteniendo 500 ppm (un alto contenido de hidrógeno para nuestro rango de trabajo) a temperatura ambiente tenemos,

$$n_1^\delta = 0.03 n_1$$

$$n_1^\alpha = 0.97 n_1$$

donde n_1 representa el total de átomos de Zr de la muestra. Eso significa que en ΔH_{cal} , los términos,

$$n_1^\alpha H_1^\alpha \Big|_{T_0}^{T_f} - n_1^\delta H_1^\delta \Big|_{T_0}^{T_f} = (n_1^\alpha - n_1^\delta) H_1^\alpha \Big|_{T_0}^{T_f} \cong 0$$

se cancelan con un error menor al 1% en la mayoría de los casos.

Por otro lado el último término de la ecuación [1] puede despreciarse ya que el hidrógeno que puede estar en solución sólida a temperatura ambiente (25°C) es ínfimo, aproximadamente 0.04 ppm. Con estas simplificaciones la ecuación [2] se reduce a,

$$\Delta H^{cal} = n_1^\delta H_1^\delta \Big|_{T_0}^{T_f} + n_2^\delta H_2^\delta \Big|_{T_0}^{T_f} = n_1^\delta [H_1^\delta(T_f) - H_1^\delta(T_0)] + n_2^\delta [H_2^\delta(T_f) - H_2^\delta(T_0)]$$

Pero analizando los términos entre paréntesis en la ecuación [2], $H_i^\delta(T_f)$, es en realidad $H_i^\alpha(T_f)$, porque a la temperatura T_f todos los átomos i que estuvieron en fase δ ahora están en fase α Zr. Teniendo en cuenta lo anterior, si expresamos la última ecuación como una cantidad molar, tendremos,

$$\Delta H_m^{cal} \cong x_1^\delta [H_1^\alpha - H_1^\delta] + x_2^\delta [H_2^\alpha - H_2^\delta], \quad [4]$$

que es la entalpía de disolución de la fase δ en la fase α Zr.

Relación entre el calor y la entalpía de disolución

El calor absorbido durante el proceso de disolución, $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$, y el número total de átomos en la fase δ , N_δ , están relacionados por la ecuación:

$$Q_{\delta \rightarrow \alpha} = \Delta H N_\delta; \quad [5]$$

donde ΔH es la entalpía de disolución por átomo de H (o por mol de H). El valor $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$, se mide por integración numérica del área encerrada entre la curva calorimétrica entre los puntos d y f de y el eje de las x en la Figura 4.4. Teniendo en cuenta la

estequiometría de la fase δ , $\text{ZrH}_{1.5+x}$, con $x = 0$ a 0.16 , la cantidad total de átomos en la fase δ para un valor intermedio de x , digamos 0.1 es:

$$N_{\delta} = N_{\delta}^{\text{H}} + N_{\delta}^{\text{Zr}} = N_{\delta}^{\text{H}}/(1.5+x) \Big|_{x=0.1} + N_{\delta}^{\text{H}} = 1.6 N_{\delta}^{\text{H}}$$

Entonces,

$$\begin{aligned} Q_{\delta \rightarrow \alpha} &= \Delta H \cdot 1.6 N_{\delta}^{\text{H}} \\ Q_{\delta \rightarrow \alpha} &= \Delta H_{\delta \rightarrow \alpha} N_{\delta}^{\text{H}}; \end{aligned} \quad [6]$$

donde $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ es la entalpía de disolución de la fase δ en la fase αZr por átomo de hidrógeno. Es necesario resaltar aquí que el calor $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ medido de este modo corresponde a los hidruros disueltos entre las temperaturas correspondientes a los puntos d y f de la curva de disolución (ver Figura 4.4. Capítulo 4), por lo tanto, N_{δ}^{H} , debe ser, para la ecuación [6], la cantidad total de hidrógeno en la muestra menos la cantidad de átomos disueltos desde la temperatura ambiente, punto o, hasta la temperatura de detección, punto d, lo cual representa una concentración de 4 a 5 ppm.

APÉNDICE 3

¿Medir hidrógeno con un DSC?

La ecuación [4.2] relaciona el calor involucrado en una transformación termodinámica con la masa de la fase que sufre la transformación a través de la entalpía. Esto implica que, si se conoce la entalpía y se mide el calor de transformación con un DSC, se puede conocer la cantidad de fase transformada. Como se señaló en el Capítulo 3, esta es una de las aplicaciones más comunes de estos equipos. En el presente trabajo y como consecuencia de la determinación de la temperatura de solubilidad, TSSd, y la entalpía de disolución, $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$, hemos explorado la posibilidad de medir concentraciones de hidrógeno con el DSC. Más allá de que esta tarea resulta marginal respecto de los objetivos de esta tesis, los resultados obtenidos son otra forma de chequear la técnica para la determinación de entalpías de disolución, que es uno de los usos que le hemos dado.

Como se discutió en el punto 7.1.4 del Capítulo 7, la ecuación [7.3] permite obtener la entalpía de disolución conociendo $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ y TSSd. Como se mostró en los Capítulos 6 y 7, los valores de entalpía obtenidos no solo se encuentran dentro del rango de valores de la literatura sino que, además, son iguales a los obtenidos a través de la ley de Arrhenius. Como se sabe, la construcción de un gráfico de Arrhenius involucra dos variables, el logaritmo de las concentraciones (o la masa de fase a transformar) y la temperatura de solubilidad (por ej., ecuaciones [6.1] a [6.10]). El hecho que los valores de entalpía obtenidos a través de Arrhenius y de la ecuación [7.3] sean físicamente iguales indicaría en principio que de la ecuación [7.3] se podría obtener la masa de la fase transformada con una precisión razonable.

Temperaturas y calores de transformación

La discusión que existe entre distintos autores presentada en el punto 4.3 del Capítulo 4 respecto de la determinación de TSSd no existe respecto del calor de transformación. Como dijimos, se considera el área encerrada entre la interpolación de la línea de base entre los puntos d y f y la curva DSC (Figura 4.4). Este criterio adoptado para nuestro trabajo es muy general, se encuentra en libros de texto, [86Wes]. Es también el considerado por el fabricante para calibrar el DSC y es el utilizado en general por autores que trabajan en temas muy disímiles como cristalización de amorfos, etc. Sin embargo, fenómenos tales como una fusión, la cristalización de un

amorfo o una reacción química, ocurren en un rango de temperaturas muy estrecho y por lo tanto bien distinto al de la disolución de la fase hidruro en una aleación de Zr. En este caso la diferencia entre las temperaturas de disolución $TSSd_1$ y $TSSd_2$ es mucho mayor que en los procesos antes mencionados. La distancia en temperaturas entre los puntos m y f en la Figura 4.4 es de unos 30°C contra unos 5°C para la fusión de un patrón de indio (ver la Figura 4.9).

Esto nos ha llevado a extender la discusión planteada para la determinación de TSSd a la determinación del calor de transformación, $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$. Hemos considerado la medición del área entre los puntos d y f ($TSSd_2$) de la Figura 4.4 como es de uso común en esta técnica y también entre los puntos d y m ($TSSd_1$), llamando a estos valores Q_2 y Q_1 respectivamente. Esta extensión del criterio de medición de $Q_{\delta \rightarrow \alpha}$ nos permitirá tener en principio una estimación de la precisión del método que presentaremos a continuación.

Con los valores de entalpía obtenidos vía ecuación [7.3], los valores Q_1 y Q_2 medidos a las muestras no irradiadas (Tabla 6.3) y sus masas totales se calcularon las concentraciones de hidrógeno, $[H]$, correspondientes a los valores Q_1 y Q_2 , $[H]_{Q1}$ y $[H]_{Q2}$, respectivamente, despejando la masa, m, (cantidad de hidruro presente en la muestra) de la ecuación [4.2].

Como se cuenta con las concentraciones de hidrógeno medidas con el analizador LECO (Tabla 6.3), se construyó un gráfico de $[H]_Q$ vs $[H]_{LECO}$. El mismo se observa en la Figura 1.

Como se ve, la pendiente de la recta promedio es muy cercana a 1, lo que indica el grado de similitud entre los valores de $[H]$ obtenidos con el DSC y los del LECO. La ordenada al origen no es nula pero es pequeña, lo que indica que en principio el DSC podría utilizarse para medir bajas concentraciones de hidrógeno, con un error de 3 ppm. La dispersión de los datos es de 6 ppm, no es significativa.

La relación es altamente lineal, esto asegura la confiabilidad de las determinaciones de $[H]$ en todo el rango de solubilidad en fase α Zr. Este hecho es una consecuencia de la independencia de ΔH con la temperatura.

En la Figura 2 se muestran tres histogramas que muestran la distribución de los valores de $[H]_{LECO} - [H]_Q$. Como se observa en la Figura 2, el tercer y último histograma está centrado en cero, es decir, la diferencia anterior es cero en promedio, con una dispersión de 6 ppm. Esto indica que el valor de $[H]_Q$ que mejor coincide con $[H]_{LECO}$ es

un promedio entre $[H]_{Q1}$ y $[H]_{Q2}$. Desde este punto de vista el criterio más acertado para medir Q sería entre los puntos d e i (punto de inflexión en la curva de la Figura 4.4), un punto aproximadamente en la mitad del segmento m–f, algo más próximo a f.

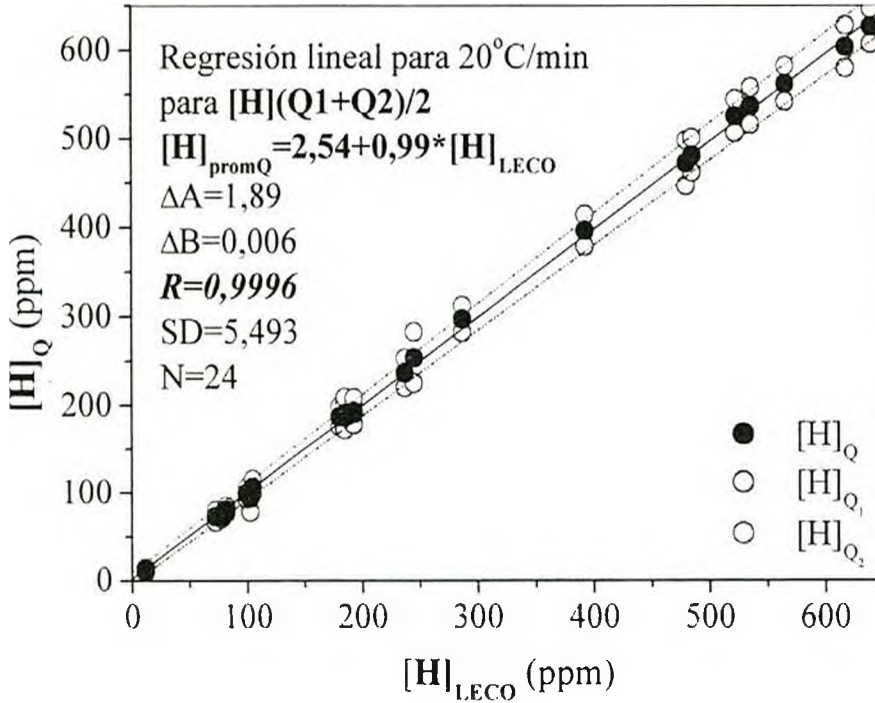


Figura 1. La relación entre las $[H]$ medidas con LECO y con DSC es prácticamente la identidad.

Como muestran estos resultados, el DSC resulta apto para medir concentraciones de hidrógeno en aleaciones de Zr. La precisión es en principio similar a la del LECO. Tiene sobre este la ventaja de que no requiere patrones de hidrógeno para su calibración, que normalmente no existen para aleaciones de Zr en el mercado, y los usados tampoco tienen una variedad de concentraciones de hidrógeno (se usan normalmente patrones de Ti con concentraciones de 32 ± 2 ppm), ya que como se ha dicho anteriormente (Capítulo 4) los DSC se calibran con los puntos de fusión de sustancias puras.

El hecho de que la técnica es no destructiva supone otra ventaja, ya que se pueden realizar varias corridas para medir Q sin destruir la muestra, hacer cierta estadística y estimar el error.

La limitación más importante es que solo se puede utilizar para medir $[H]$ en el rango de solubilidad en fase αZr . Para concentraciones de alrededor de 644 ppm ocurre

la transición $\alpha\text{Zr}+\delta\rightarrow\alpha\text{Zr}+\beta\text{Zr}$ (a 550°C), exotérmica, que superpone un pico agudo a la ‘panza’ de la Figura 4.1 (curva de disolución), lo que dificulta la medición de $Q_{\delta\rightarrow\alpha}$.

Con todo, el rango de concentraciones de interés en las aplicaciones a la tecnología de las aleaciones de Zr es el de solubilidad en fase αZr . Por ser no destructiva la técnica puede utilizarse como complemento de mediciones realizadas con analizadores LECO.

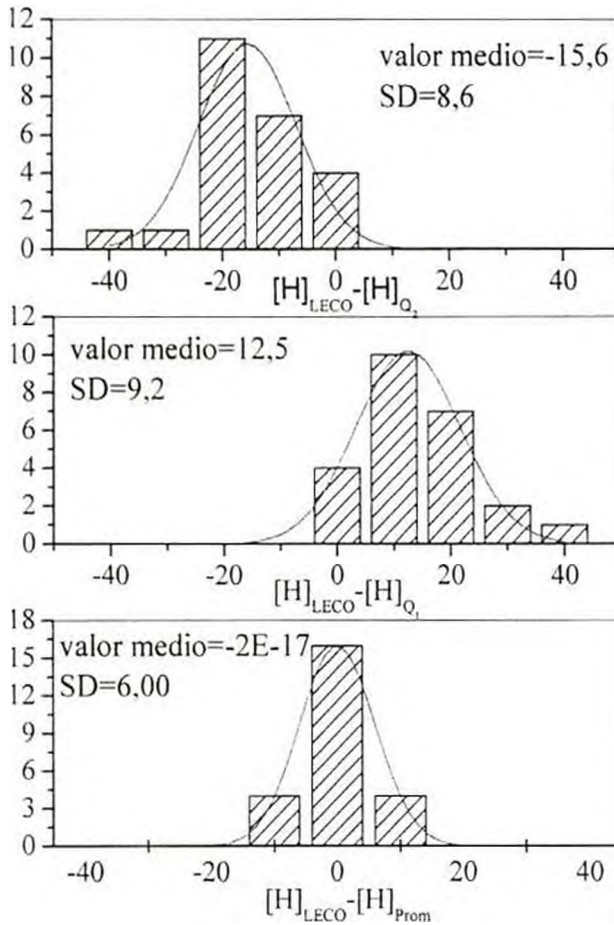


Figura 2. Distribución de valores $[\text{H}]_{\text{LECO}} - [\text{H}]_{\text{Q}}$. Los histogramas indican que el criterio más acertado para medir $Q_{\delta\rightarrow\alpha}$ es el del punto de inflexión de la curva de disolución (Figura 4.4).

APÉNDICE 4

Estudio de la pérdida de ductilidad del Zircaloy-4 hidrurado

Debido a la incertidumbre que existe sobre los efectos de la distribución volumétrica de los hidruros en la pérdida de ductilidad del Zircaloy-4, se realizó un estudio para establecer una relación entre estos fenómenos. Este conocimiento resulta de interés para su aplicación a los canales de enfriamiento del reactor de la CNA 1, para los cuales el límite aceptable para la concentración de hidrógeno no está claramente establecido. En este trabajo se han realizado tratamientos de hidrogenación en Zircaloy-4 con microestructura de laminación para estudiar la ductilidad que presenta el material a lo largo de un rango extenso de concentraciones de hidrógeno. Con el material hidrurado se realizaron estudios metalográficos que revelaron la morfología de los hidruros. Asimismo se usaron técnicas de metalografía cuantitativa para desarrollar un método que permitiese estimar contenidos de hidrógeno. Se midieron propiedades mecánicas de las muestras y se evaluó la pérdida de ductilidad de materiales con distintas concentraciones de hidrógeno a través de ensayos de tracción. Un estudio del endurecimiento del material y observaciones de las superficies de fractura han permitido hacer hipótesis acerca de la forma en que se produce la fractura.

1. Experimental

El estudio se realizó sobre Zircaloy-4 laminado, con una reducción de espesor del 45%. Su microestructura presenta un grano alargado en la dirección de laminación, con un tamaño medio de $9 \times 3.5 \mu\text{m}$. Las observaciones de la distribución de los de hidruros se realizaron en la superficie normal a la dirección transversal y a la dirección de laminación. Esta última resulta de particular interés ya que esta es la dirección en la que se realizaron los ensayos de tracción.

Se realizaron tratamientos de hidrogenación a bajas presiones (2 a 3 atm) y altas presiones de hidrógeno de alta pureza (60 a 80 atm) a 400°C . Para los tratamientos bajas presiones se utilizó un horno tipo tubo, horizontal, una cámara de vacío apta para realizar tratamientos térmicos en atmósfera gaseosa y un equipo de vacío (10^{-3} Pa). Para los tratamientos a altas presiones (60 a 80 atm de H_2), se utilizó un equipo preparado para tal efecto, cuyo circuito de alta presión soporta 250 atm. Para eliminar el aire se realizaron barridos con nitrógeno, evacuado con una bomba de vacío (10^{-1} Pa).

Los tratamientos a altas presiones resultaron ser muy efectivos desde el punto de vista de la incorporación de hidrógeno al material, se obtuvo un amplio rango de concentraciones.

Las probetas utilizadas para los ensayos de tracción son de tipo *sub-size*¹, de 25 mm de longitud calibrada. Los ensayos se realizaron a una velocidad constante de 0.5 mm/min en la zona de interés (hasta el rango plástico), esta velocidad es utilizada habitualmente para ensayos de control de calidad. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

2. Resultados

2.1 Hidruros

Los hidruros se orientan en la dirección de laminación y se ubican a lo largo del borde de grano. Definiremos al 'hidruro' a partir de la resolución que nos permite el microscopio óptico. Desde este punto de vista una plateleta de hidruro tiene una longitud que oscila entre 5 y 20 μm .

En las muestras con mayores concentraciones (770 ppm) se han observado 'cadenas ensambladas' de varias plateletas a lo largo de varios bordes de grano contiguos. Para contenidos intermedios (200 ppm) estas 'cadenas' no aparecen, observándose hidruros de entre 10 a 30 μm de longitud, distribuidos con uniformidad, aunque con una densidad menor. Para el caso de las muestras escasamente cargadas (30 ppm) se observaron hidruros pequeños ($\leq 10\mu$) muy espaciados entre sí.

Si bien se han logrado la variedad de concentraciones deseadas y se conoce el rango de tiempos y temperaturas para lograr concentraciones superiores a 200 ppm, el control del proceso tiene sus dificultades y no es posible predecir con exactitud la carga. El fenómeno que causa esta variabilidad en los resultados de los tratamientos se inicia en la superficie de la probeta, [96Yeo]. Consiste en la formación de una capa de hidruros masiva que avanza como un 'frente' sobre el metal. Se ha conseguido evitar este fenómeno realizando tratamientos de ciclado térmico a altas presiones de H_2 , en donde la formación de esta capa superficial no ha ocurrido y la distribución de hidruros aparece más homogénea.

¹ Norma ASTM E 8M-85

2.2 Metalografía

Se midieron las distancias medias entre hidruros en probetas con distintas concentraciones de hidrógeno para utilizar a este parámetro como estimador del contenido de hidrógeno. Los resultados se observan en la Figura 1.

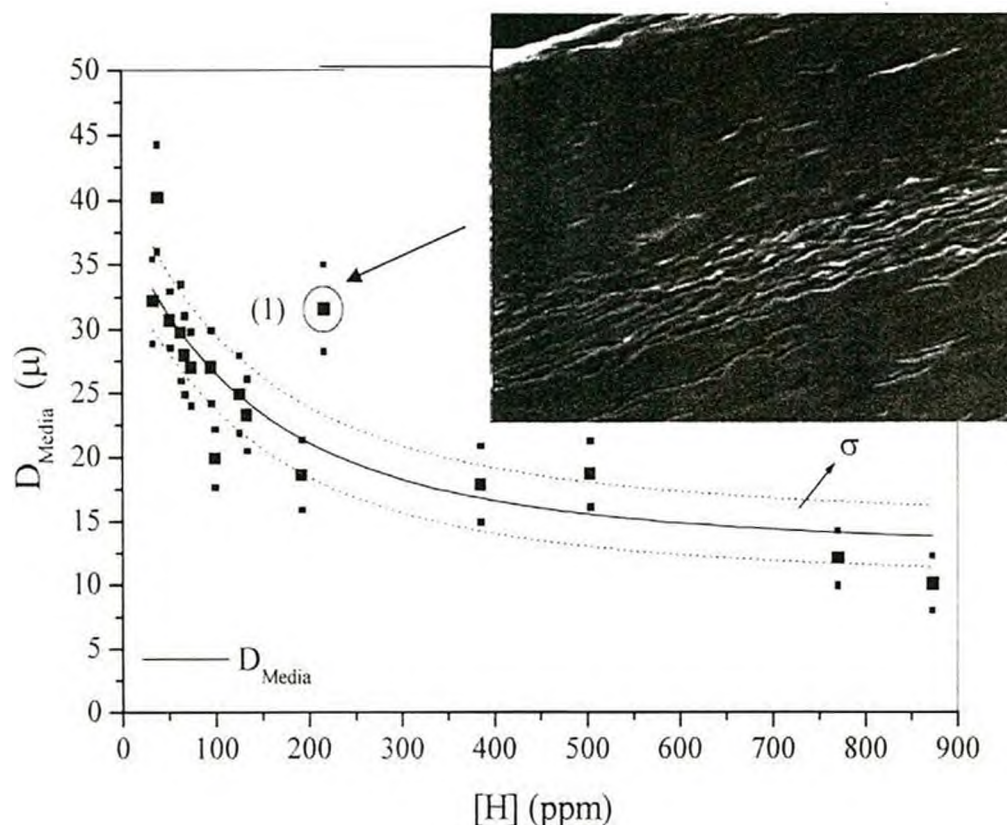


Figura 1. Estimación del contenido de H usando como parámetro la distancia media entre hidruros. El punto (1) corresponde a una probeta que presentaba una capa de hidruro masivo en su superficie.

La foto muestra la formación del hidruro masivo en uno de los bordes de la probeta (800x). El gráfico muestra una pendiente grande para contenidos de hidrógeno menores a 200 ppm, lo cual nos permitiría distinguir mejor entre muestras con contenidos de hidrógeno en este rango ($\sigma \approx 10\%$).

2.3 Propiedades mecánicas

2.3.1. Microdureza

Si bien mediante la medición de microdureza se detectan diferencias entre materiales con distintas concentraciones esta tiene una variación intrínseca muy alta y resulta poco confiable para estimar concentraciones de hidrógeno.

2.3.2. Ensayos de Tracción

Los resultados pueden agruparse en:

- a) Ductilidad: elongación relativa y reducción de área experimentada por cada probeta en función del contenido de hidrógeno.
- b) Endurecimiento: tensión de fluencia y tensión máxima en función de la concentración.

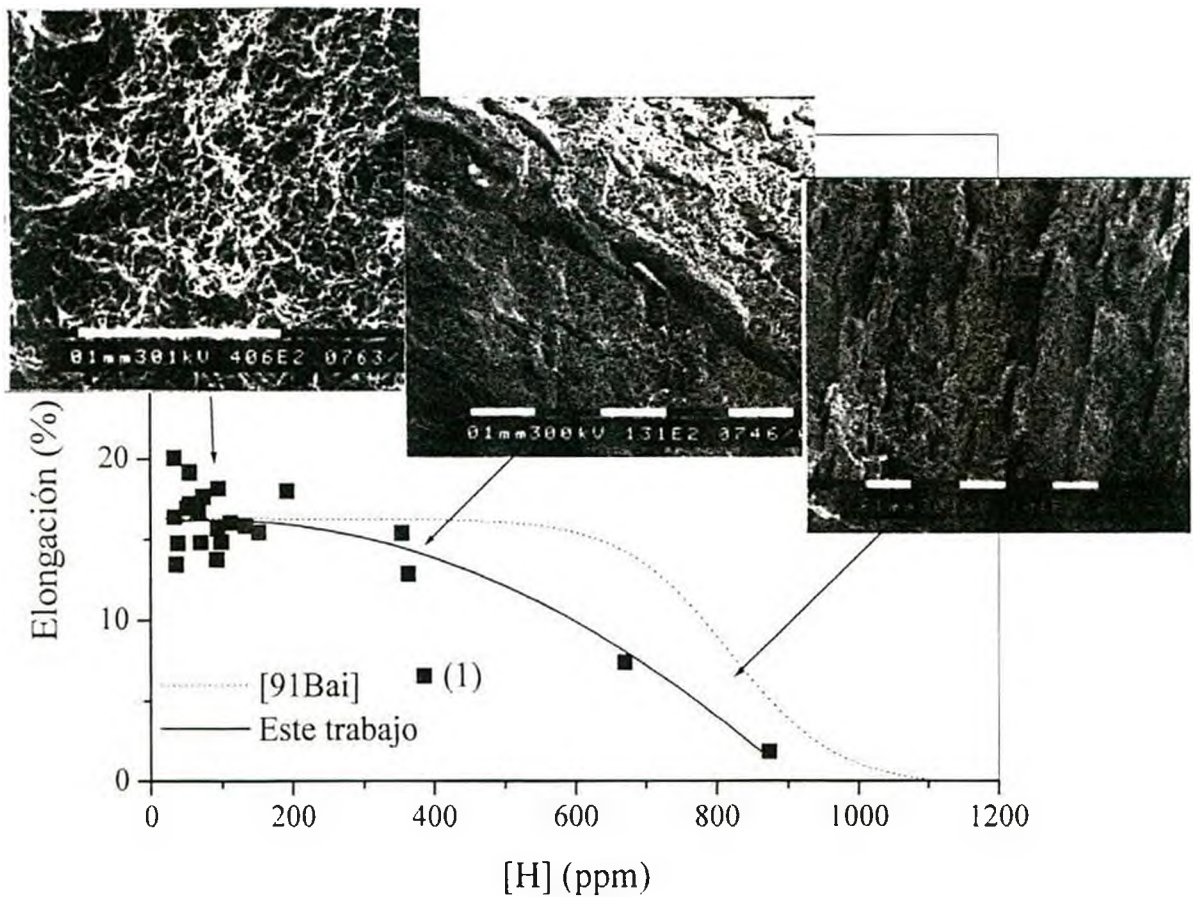


Figura 2. Elongación relativa vs concentración de hidrógeno. Las fractografías corresponden a materiales con contenidos de 33, 390 y 670 ppm y son representativas de las tres zonas señaladas con flechas en el gráfico. El punto (1) corresponde a una muestra con una distribución inhomogénea de hidruros.

3.2.a Ductilidad

Se ensayaron 24 probetas en un rango de concentraciones de hidrógeno de 30 a 900 ppm. El gráfico de la Figura 2 muestra la relación entre la elongación relativa y la concentración de hidrógeno.

Como se observa en la Figura 2, la ductilidad es importante para concentraciones inferiores a los 150 ppm, la elongación se halla en el rango del 14 al 19%. Por otra parte se produce una caída en la ductilidad que comienza a manifestarse alrededor de los 400 ppm, observándose muy poca elongación para la probeta de 900 ppm. Las observaciones metalográficas de la probeta correspondiente al punto (1), señalado en la Figura 2 indicaron una distribución inhomogénea de los hidruros, con presencia de cadenas de hidruros. Este valor da cuenta de la variabilidad que provoca este fenómeno en los resultados.

La Figura 2 muestra también una curva similar obtenida por otros autores con un material laminado con tratamiento de relevamiento de tensiones (460°C, 24 hs), [91Bai]. La respuesta de los materiales es similar hasta los 400 ppm, luego la performance del material que tuvo el tratamiento de relevamiento de tensiones se muestra superior.

La reducción de área muestra un comportamiento similar a la elongación solo que la pendiente es menos acentuada. La medición del área final no es factible en materiales muy hidrurados (≥ 400 ppm).

3.2.b Endurecimiento

Este estudio resulta conveniente en nuestro caso ya que los hidruros dificultan la deformación plástica y por ende traban los mecanismos naturales que tiene el material para deformarse. El gráfico de la Figura 3 muestra la relación existente entre la tensión máxima y el contenido de hidrógeno. La tensión máxima permanece constante e igual a la del material original aún para altos contenidos de hidrógeno. Un comportamiento similar se ha observado para la tensión de fluencia.

Cabe señalar que para concentraciones cercanas a los 900 ppm las probetas prácticamente no aceptan deformación plástica, de manera que es difícil (o imposible) determinar la tensión de fluencia. La tensión final medida en estos casos se ha considerado como tensión máxima o máxima carga soportada por el material. La tensión máxima que corresponde al material de 900 ppm es en realidad la tensión de rotura.

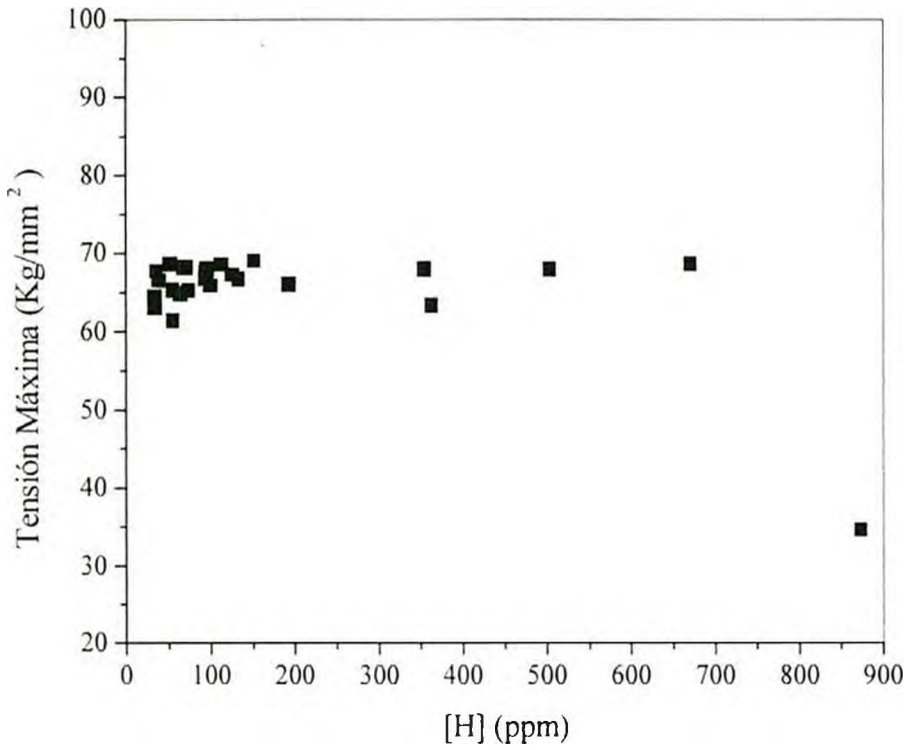


Figura 3. Tensión máxima vs concentración de hidrógeno.

Conclusiones

La dureza tiene una variación intrínseca muy alta y resulta poco confiable para encontrar diferencias entre materiales hidrurados. La metalografía cuantitativa agrega información interesante como complemento a una medición de hidrógeno por métodos cromatográficos.

De la información obtenida a través de los ensayos de tracción podemos decir:

Pérdida de Ductilidad: A partir de la observación de los gráficos resulta evidente que la ductilidad del material decrece a partir de las 400 ppm. De los parámetro de evaluación de la pérdida de ductilidad la elongación a ruptura es el parámetro más sensible. La reducción de área es pequeña para materiales con más de 400 ppm, esto la hace un parámetro poco sensible. Realizando una comparación de las características de los ensayos realizados por diferentes autores concluimos que el tipo de ensayo (tensile test, notch tensile test, etc.) así como las dimensiones de la probeta utilizada tiene mucha injerencia en el resultado final, [91Bai, 94Hua].

Homogeneidad y morfología: la experiencia indica que cuando las dimensiones de la probeta aumentan, lograr una distribución homogénea de hidruros es más difícil. Sin embargo, este alejamiento de 'condiciones ideales' nos aproxima a la situación real del

material dentro del reactor, lo cual es deseable. Por ejemplo, el tamaño de las plateletas típicas tienen longitudes de entre 5 y 20 μm . Para concentraciones intermedias, digamos, mayores de 300 ppm, en algunos casos se observan cadenas de 100 o 200 μm de longitud. La longitud de estas cadenas va aumentando para concentraciones más altas. Este fenómeno se transforma en un factor crítico para la rotura del material, dado que estas cadenas se transforman en un camino para la propagación de una fisura. Es claro que la formación de estas cadenas de hidruros es un fenómeno originado en una distribución inhomogénea.

Fractura: Las microfisuras observadas en las superficies de fractura provocan una fragmentación en el material que ocasiona la ruptura anticipada de la probeta. Nos parece muy razonable suponer que, por su orientación, tamaño y distancia media entre sí, que estas ocupan el lugar de hidruros que se rompieron durante el ensayo. Esta parecer ser la forma en que los hidruros fragilizan el material.

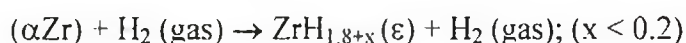
Resistencia Mecánica: Contrariamente a lo esperado, no se observó un incremento de la resistencia mecánica del material con el aumento de la concentración de hidrógeno. Creemos esto se debe a los efectos de la fragilidad de los hidruros y a la fragmentación que se produce en el material por su presencia en la zona de angostamiento o estricción. La observación de las superficies de fractura apoya esta hipótesis.

APÉNDICE 5

Incorporación de hidrógeno en Zircaloy-4 no irradiado

Como se describió sintéticamente en el Capítulo 5, se cortaron muestras de Zircaloy-4 recristalizado en trozos de 5.0 cm x 1.0 cm x 1.7 mm, se pulieron mecánicamente con papel de carburo de silicio, se decaparon en una solución de agua destilada (50%), ácido nítrico (45%) y ácido fluorhídrico (5%) y finalmente se lavaron con agua y acetona. Luego se realizó un tratamiento a la superficie de las muestras consistente en un bombardeo iónico con argón para eliminar la capa de óxido, seguido de un recubrimiento de paladio que impide su formación. Este tratamiento facilita el ingreso de hidrógeno al metal.

El hidrógeno se incorporó realizando tratamientos térmicos a 400°C bajo atmósfera de hidrógeno. La presión del gas a dicha temperatura fue de 2.5 atm. Dado que la cámara en que se realizaron los tratamientos tiene un volumen de 6 litros, para una muestra de alrededor de 10 gr a la presión de 2.5 atm y a la temperatura de 400°C, el proceso de incorporación de hidrógeno no se detiene hasta que se completa la transformación:



esto significa que durante la carga de hidrógeno el equilibrio se alcanza cuando la muestra de Zircaloy-4 se transforma en hidruro fase ϵ (~70% at.). Como nuestro objetivo era producir muestras con concentraciones dentro del intervalo de solubilidad en fase αZr (0–5.93% at.), es necesario interrumpir este proceso mucho antes de que el sistema alcance el estado de equilibrio. Debido a esto los tratamientos tuvieron distintas duraciones, siendo el más corto de 15 minutos y el más largo de 3 h.

Luego de cada tratamiento se realizaron metalografías para observar la distribución de hidruros. Esto se realizó en un banco óptico metalográfico y también en un microscopio electrónico de barrido. Con este fin las muestras fueron pulidas en sus caras longitudinales (espesor), según indica el esquema de la Figura 1. La solución de ataque químico utilizada para revelar los hidruros contiene ácido nítrico (45%), ácido láctico (45%) y ácido fluorhídrico (10%).



Figura 1. Esquema de una muestra de Zircaloy-4 para carga de hidrógeno.

Las distribuciones observadas van de ser mas o menos homogéneas para los tratamientos de corta duración a distribuciones inhomogéneas, con formación de capa de hidruros superficial para los tratamientos de más de 1 h de duración.

En la foto de la Figura 2 se observa una distribución de hidruros homogénea en el interior la región de observación (indicada en la Figura 1). Sin embargo, como se ve en la foto de la Figura 3, en los bordes de la muestra la situación es diferente. En esta foto la zona más oscura (debida a una mayor abundancia de interfase hidruro-matriz) indica una mayor cantidad de hidruros precipitados.

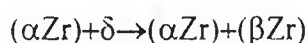
En las muestras a las que se les realizó los tratamientos más largos se observa la formación de esta capa superficial y una distribución relativamente homogénea en el interior (ver foto de la Figura 4), o bien una capa de hidruros de espesor irregular en el borde de la muestra y una concentración inhomogénea de hidruros en su interior. Si se da el segundo caso, se observa además un gradiente de concentraciones que disminuye hacia el interior de la muestra como se ve en las fotos de las Figuras 5, 6 y 7. El origen de estas inhomogeneidades en la distribución de los hidruros podría atribuirse a que la adherencia de la capa de paladio no resulto igualmente buena en toda la superficie de la muestra, generándose de este modo zonas en donde la incorporación de hidrógeno se vio menos favorecida que en otras.

En los casos en que se formó capa de hidruro superficial se verificó realizando análisis de contenido de hidrógeno en volumen (con un cromatógrafo LECO RH-404) que la concentración de hidrógeno superaba muchas veces holgadamente los 5.93% at. el límite superior del intervalo de solubilidad en fase αZr . Debido a esto, en orden a obtener muestras dentro del intervalo de solubilidad en fase αZr , la capa de hidruros fue parcialmente removida mediante un pulido mecánico junto con el recubrimiento de paladio, que se eliminó totalmente.

Luego de esto se recoció las muestras 3 h a 450°C, bajo un vacío de bomba mecánica y se enfrió lentamente en horno. Las observaciones posteriores a este recocido mostraron en muchos casos distribuciones de hidruros homogéneas, como se observa en

la foto de la Figura 8. Este último recocido no asegura la disolución de toda masa de hidruros presente en la muestra, sino solamente la fracción que puede disolver el metal a 450°C. Como resultado podían quedar regiones con distribuciones inhomogéneas, especialmente en la superficie de la muestra, debido a la eliminación incompleta de la citada capa de hidruros superficial. Esta situación produjo en algunos casos concentraciones en volumen superiores a 5.93% at, concentraciones que se encuentran fuera del intervalo de solubilidad en fase αZr .

Este problema se resolvió realizando tratamientos térmicos de solubilización en el calorímetro. De las muestras hidruradas se cortaron especímenes de 4 x 4 x 1.5 mm, dimensiones adecuadas para las experiencias calorimétricas. A estos especímenes se les realizó un tratamiento térmico de 30' a 550°C, enfriándose a velocidad de horno (5°C/min). Estos tratamientos se realizaron, como todas las experiencias calorimétricas, bajo un flujo de N_2 de alta pureza. Este tratamiento disuelve todo el hidrógeno precipitado como hidruros a temperatura ambiente en muestras con concentraciones inferiores a 5.93% at, que es la mayor concentración que puede disolverse en fase αZr . Si la concentración de las muestras fuera mayor que 5.93% at, a los 550°C se produce la transformación:



que se observa en la curva calorimétrica como un pico exotérmico superpuesto a la 'panza' de la disolución de la fase δ . Si aparece este pico, la muestra contiene más de 5.93% at, con lo cual está fuera del rango de solubilidad en fase αZr , y no resultando útil a nuestros fines se la descarta.

Las experiencias en DSC ofrecen una vía alternativa a la metalografía para chequear la homogeneidad en la distribución de hidruros. Esta técnica, por ser no destructiva permite realizar ciclos térmicos sucesivos a una misma muestra y determinar TSSd tantas veces como ciclos se realicen. Dado que la reproducibilidad de la técnica es muy buena y su error total menor que 2°C, cualquier inhomogeneidad, como la presencia de una región con un hidruro masivo no disuelto completamente en un tratamiento térmico, producirá como resultado un valor de TSSd superior en cada corrida hasta alcanzarse un valor estable que será reproducible en forma indefinida.

Siguiendo los procedimientos aquí descriptos, se obtuvieron muestras en el rango de concentraciones de 80 a 640 ppm, que cubren prácticamente todo el intervalo de solubilidad en fase αZr .

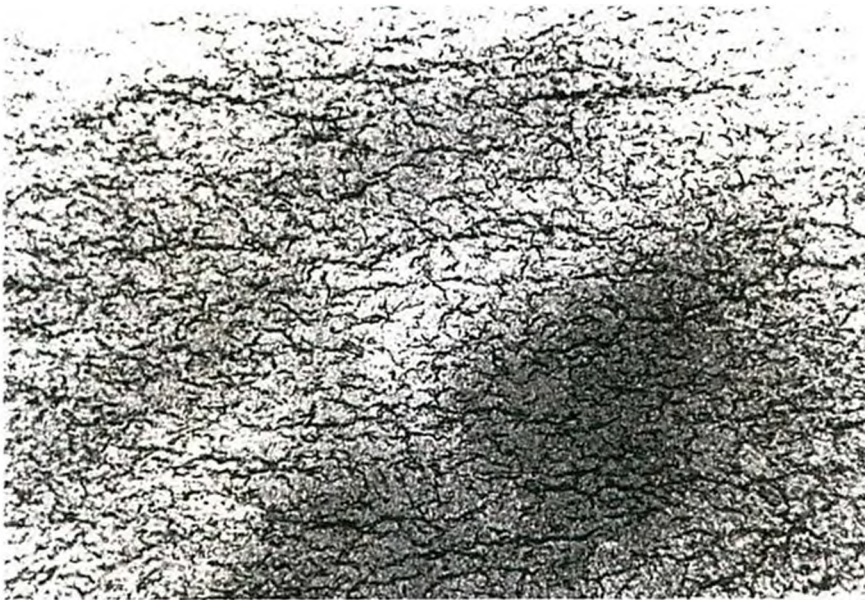


Figura 2. Micrografía (100x) de la distribución de hidruros en un material recristalizado.

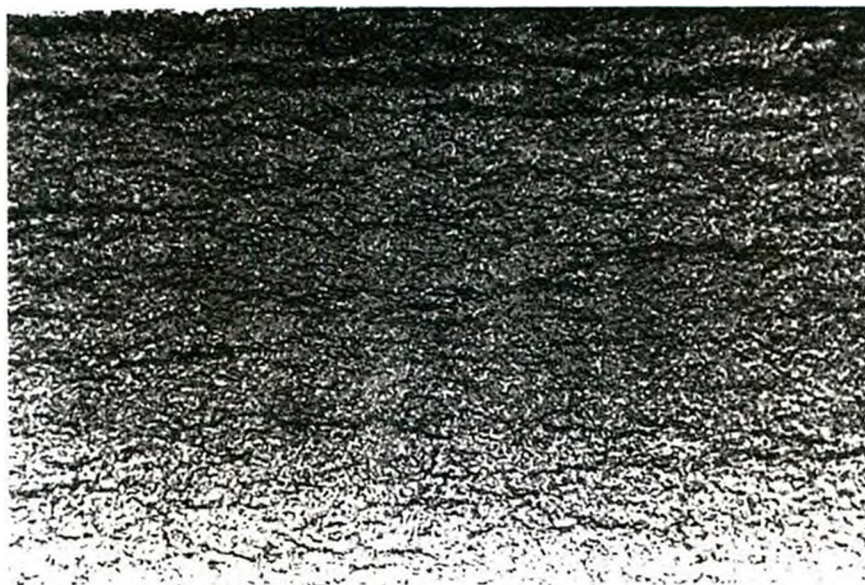


Figura 3. En la micrografía (100x) se observa el borde de la muestra anterior, en donde la precipitación de hidruros es mayor.

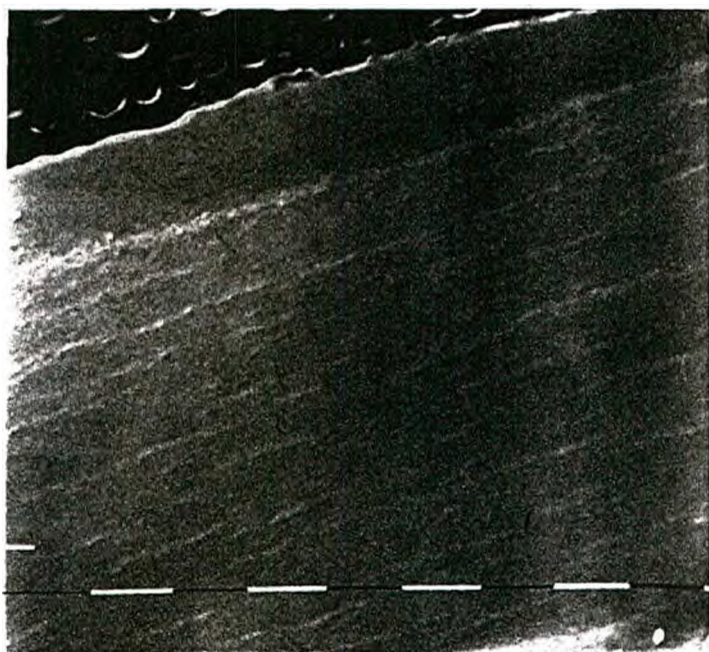


Figura 4. En la micrografía se observa la formación de una capa de hidruro masivo en la superficie de la muestra y una distribución homogénea en el interior de la misma (foto scanning, 100x).

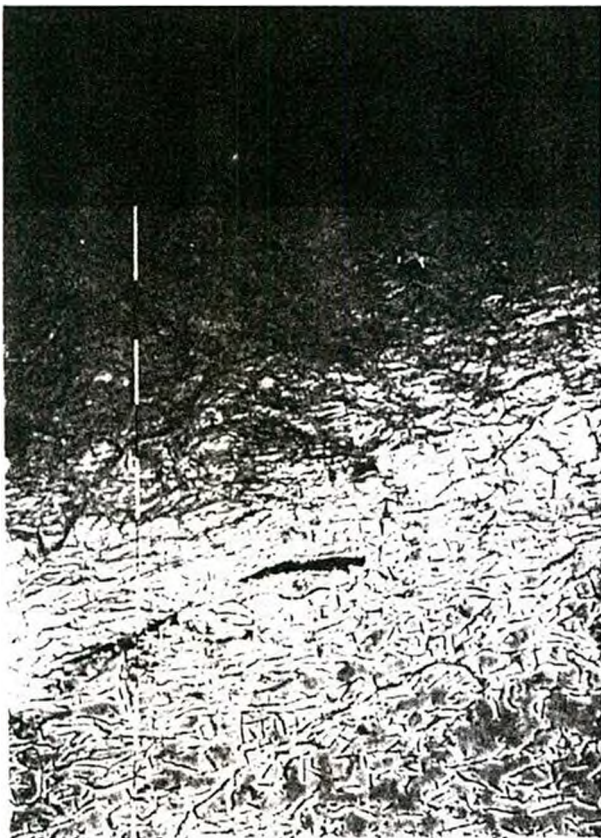


Figura 5. Formación de una capa de hidruro masivo de espesor irregular en el borde de la muestra (foto scanning, 400x).



Figura 6. Se observa una disminución de la presencia de hidruros hacia abajo (alejándose del borde), 100x.



Figura 7. Se observa la disminución en la presencia de hidruros hacia abajo en la foto, con un mayor aumento (400x)

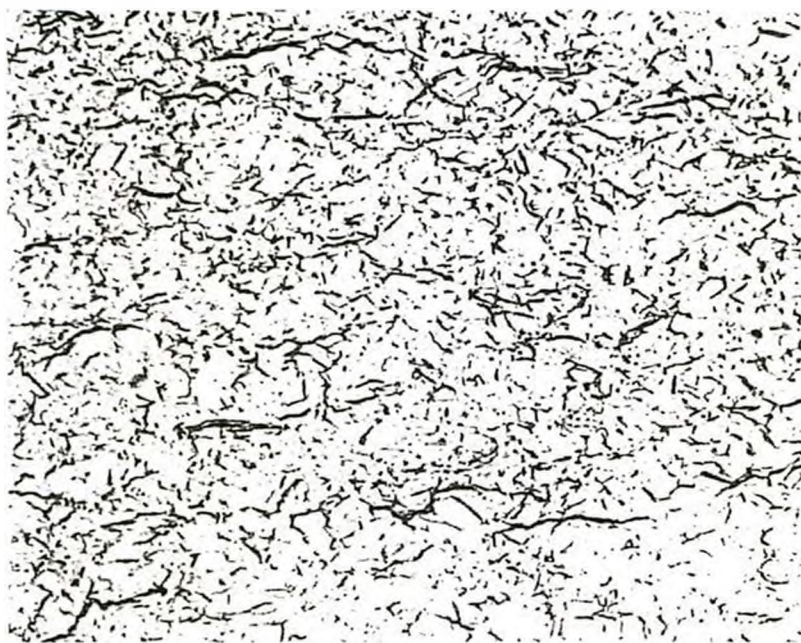


Figura 8. Material recristalizado con una distribución homogénea de hidruros (280x).

Material irradiado

Se presentarán a continuación algunas metalografías que revelan la distribución de hidruros en el Zircaloy-4 irradiado que se estudió en el presente trabajo. Estas micrografías fueron realizadas durante la ‘Evaluación metalográfica de canales de enfriamiento de la CNA-1, realizada por el Proyecto PPFAE, [90Ban].



Figura 1. Región 3 CC, cara interna del tubo, composición fotográfica (280x), probeta 56.

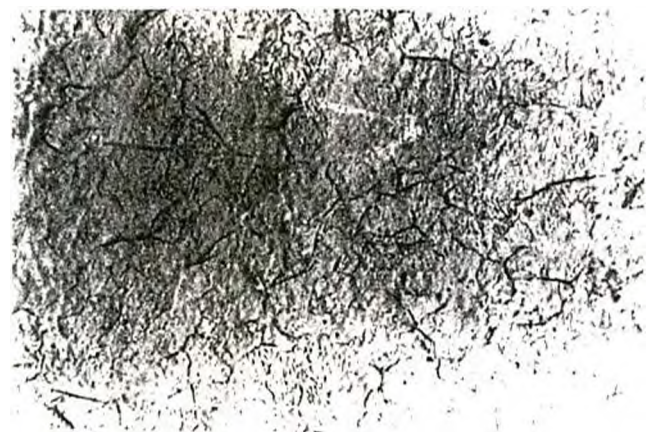


Figura 2. Región 3 CC, zona media (280x), probeta 56.



Figura 3. Región 3 CC, cara externa (280x), probeta 56.



Figura 4. Región 4 CC, cara externa, composición fotográfica (280x), probeta 18.



Figura 8. Región 3 CP, cara interna. probeta 63, (280x)



Figura 9. Región 3 CP, cara interna. probeta 63, (280x)



Figura 9. Región 3 CP, zona media. probeta 63, (280x)

REFERENCIAS

- 26Sie:** A. Sieverts and E. Roell. 'Zirconium. Thorium and Hydrogen', *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1926), pp. 153,289–308, in German.
- 45Hal:** M. N. A. Hall, S. L. H. Martin, A. L. G. Rees. 'The Solubility of Hydrogen in Zirconium and Zirconium–Oxygen Solid Solutions', *Trans. Faraday Soc.*, 41, (1945), pp. 306–316.
- 45Spe:** S. Speil, L. H. Berkelhamer, J. A. Pask, B. Davis, U. S. Bur. Mines, Tech. Papers, 664. (1945).
- 46Fro:** E. Fromm, E. Gebhardt, 'Gase and Kohlenstoff in Metallen. Springer–Verlag, Berlin. 1946.
- 48Ker:** P. F. Kerr, J. L. Kulp, *Am. Mineral.*, 33, (1948), 387.
- 49Vol:** M. J. Vold, *Anal. Chem.*, 21, (1949), 683.
- 52Run:** R. E. Rundle, 'The Crystal Structure of Thorium and Zirconium Dihydrides by X-Ray and Neutron Diffraction', *Acta Crystallogr.*, 5, (1952), pp. 22–26.
- 54Gu1:** E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, 'Crystal Structure and Thermodynamic Studies on the Zr.H System', *J. Elektrochem. Soc.*, 101, (1954), 474–480.
- 55Boe:** S. L. Boersma. *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, (1955), 281.
- 55Edw:** R.K Edwards, P. Levesque, and D. Cubicciotti, 'Solid Solution Equilibria in the Zirconium-Hydrogen System,' *J. Am. Chem. Soc.*, 77,1307.1311 (1955).
- 55Gil:** F. Gilbert, USAEC Rep. NAA-SR-1026 (1955); as cited by [62Wes].
- 55Gul:** E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, 'Solubility and Decomposition Pressures of Hydrogen in Alpha-Zirconium', *Trans. AIME*, 203, (1955), pp. 136–144.
- 55Som:** M. Someno, *J. Jpn. Soc. Met.*, 1955, vol. 24, pp. 136–140.
- 56Ell:** C. F. Ells, A. D. McQuillan, 'A Study of the Hydrogen–Pressure Relationships in the Zirconium–Hydrogen System', *J. Inst. Met.*, 85, (1956), pp. 89–96.
- 56Kis:** H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 57, (1956), p. 217.
- 56Vau:** D. A. Vaughan, J. R. Bridge, 'High Temperature X-Ray Investigations of the Zirconium–Hydrogen System', *Roczn. Chem.*, 30, (1956), 691.
- 57Kis:** H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29, (1957), p. 1702.
- 57Mal:** M. W. Mallet and W. M. Albrecht, 'Low Pressure Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium', *J. Elektrochem. Soc.*, 104, (1957), pp. 142–146.
- 58Dou1:** T. M. Douglas, 'The Zirconium-Hydrogen System: Some Thermodynamic Properties from a Heat Content Study', *J. Am. Chem. Soc.*, 80, (1958), pp. 5040–5046.
- 58Dou2:** M. Douglas and AC. Victor, 'Heat Content of Zirconium and of Five Compositions of Zirconium Hydride from 0 to 900°C', *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 61, (1958), pp. 13–23.
- 58Esp:** L. Espagno, P. Azou, and P. Bastien, 'Dilatometric Study of the Zirconium Hydrogen System', *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 247, (1958) pp. 1199–1202.
- 58Yak:** H.L. Yakel, Jr., 'Thermocrystallography of Higher Hydrides of Titanium and Zirconium', *Acta Crystallogr.*, 11, (1958), pp. 46–51.
- 59Esp1:** L. Espagno, P. Azou, and P. Bastien, 'Dilatometric Study of the Zirconium-Hydrogen System between Room Temperature and 550°C, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 248. (1959), pp. 2003–2005.
- 59Esp2:** L. Espagno, P. Azou, and P. Bastien, 'X- Ray Study of the Zirconium-Hydrogen System', *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 249, (1959), pp–1105.1107.
- 59Lag:** L. D. La Grange, L.J. Dykstra, J.M. Dixon, and U., Merten, 'A Study of the Zirconium–Hydrogen and Zirconium–Hydrogen–Uranium Systems between 600 and 800° C,' *J. Phys. Chem.*, 63, (1959), pp. 2035–2041.
- 60Atk:** D. E. Atkins, 'Dissociation Pressures of Hydrided Zirconium–Uranium Alloys', USAEC Rep. NAA.SR.4245 (15 Feb 1960).

- 60How:** L. M. Howe, W. R. Thomas, 'The Effect of Neutron Irradiation on The Tensile Properties of Zircaloy-2', *J. of Nucl. Mater.*, 3, (1960), pp. 248-260.
- 60Kem:** C. P. Kempter, R. O. Elliot, K. A. Gschneidner, 'Thermal Expansion of Delta and Epsilon Zirconium Hydrides' *J: Chem. Phys.*, 33, (1960), pp. 837-840.
- 60Lib2:** G. G. Libowitz, 'The Nature and Properties of Transition Metal Hydrides', *J: Nucl. Mater.*, 2,(1960), pp. 1-22.
- 60Mor:** J. R. Morton and D. S. Stark, 'The Dissociation Pressures of Titanium and Zirconium Deuterides as Functions of Composition and Temperature', *Trans. Faraday Soc.*, 56, (1960), pp. 351-356.
- 60Sof:** V. V. Sorma and N. G. Pavlovskaya, 'Equilibria in the Titanium Hydrogen and Zirconium-Hydrogen Systems at Low Pressures', *Zh. Fiz. Khim.*, 34, (1960), 1104-1109 in Russian; *TR: Russ. J: Phys. Chem.*, 34, (1960), pp. 525-528.
- 60Som:** N. Someno, 'Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium', *J. Jpn. Inst. Met.*, 24, (1960), pp. 249-253 in Japanese.
- 60Whi:** D. Whitwham, 'Metallographic Study of the Zirconium-Hydrogen Alloys,' *Mém. Sci. Rev. Métall.*, 57, (1960), pp. 1-15.
- 61Flo:** H. E. Flotow, D. W. Osborne, 'Heat Capacities and Thermodynamic Function of ZrH_2 and ZrD_2 from 5 to 350 K and the Hydrogen Vibration Frequency in ZrH_2 ', *J. Chem. Phys.*, 34, (1961), pp. 1418-1425.
- 62Becl:** R.L. Beck, 'Zirconium-Hydrogen Phase System', *Trans. ASM*, 55, (1962), pp. 542-555.
- 62Bec2:** R.L. Beck, 'Thermophysical Properties of Zirconium Hydride.' *Trans. ASM*, 55, (1962), pp.556-564.
- 62Lib:** G.G. Libowitz, 'A Pressure-Composition-Temperature Study of the Zirconium-Hydrogen System at High Hydrogen Contents', *J. of Nucl. Mater.*, 5, (1962), pp. 228-233.
- 62Sea:** A. Searcy, D. Meschi, 'Thermodynamics of Nuclear Materials', International Atomic Energy Agency, Vienna, 1962.
- 62Wes:** D. G. Westlake, 'Enthalpy Data for the Zirconium-Hydrogen System', *J: Nucl. Mater.*, 7,(1962), pp. 346-347.
- 63Dou:** T. B. Douglas, 'High-Temperature Thermodynamic Functions for Zirconium and Unsaturated Zirconium Hydrides', *J: Res. Natl. Bur. Stand. A*, 67,(1963), pp. 403-426.
- 63Fre:** D. R. Fredrickson, R. L. Nuttall, H. E. Flotow; W. N. Hubbard, 'The Enthalpies of Formation of Zirconium Dihydride and Zirconium Dideuteride', *J: Phys. Chem.*, 67, (1963), pp. 1506-1509.
- 62Ost:** G. Ostberg, 'Determination of Hydride Solubility in Alpha Phase Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4', *J: Nucl. Mater.*, 5, (1962), pp. 208-215.
- 63Sid:** S. S. Sidhu, N. S. Satya Murty, E. P. Campos, and D. D. Zaubers, 'Neutron and X-Ray Studies of Non-Stoichiometric Metal Hydrides', *Nonstoichiometric Compounds (Advances in Chemistry Series No. 39)*, The American Chemical Society, Washington, DC, (1963), pp. 87-98.
- 63Sin1:** K. P. Singh and J.G. Parr., 'Hydrogen Solubility in Zr-O Alloys,' *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2248-2255 (1963).
- 63Sin2:** K. P.; Singh and J.G. Parr, "Solubility of Deuterium in the Zr-D System," *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2256-2259 (1963).
- 64Eri:** W. H. Erickson and D. Hardie, "The Influence of Alloying Elements on the Terminal Solubility of Hydrogen in α -Zirconium," *J: Nucl. Mater.*, 13, (1964), pp. 254-262.
- 64O'Ne:** M. J. O'Neil, E. S. Watson, J. Justin, N. Brenner, *Anal. Chem.* 36, (1964), 1233.
- 64Tur:** A. G. Turnbull, 'Heats of Formation of Zirconium Hydrides', *Aust. J. Chem.*, 17, (1964), pp. 1063-1071.
- 65Lib:** G. G. Libowitz, 'Thermodynamics of Metal Hydrides', *The Solid-State Chemistry of Binary Metal Hydrides*, W. A. Benjamin Inc., New York, (1965), pp. 50-90.
- 66Col:** C. E. Coleman and D. Hardie. *Journal of Nuclear Materials*, 19, pp 1-8, 1966.
- 66Mac:** K. M. Mackey, 'Hydrogen Compounds of Metallic Elements', Spon, London, 1966.

- 66Luk:** G. M. Lukaszewski, *Lab. Pract.*, 14, (1965), 1277.
- 67Ric1:** F. Ricca, T. A. Giorgi, 'Equilibrium Pressures of Hydrogen Dissolved in α -Zirconium', *J. Phys. Chem.*, 71,(1967), pp. 3627-3631.
- 67Ric2:** F. Ricca, 'Thermodynamic Properties of Hydrogen and Deuterium in α -Zirconium', *J. Phys. Chem.*, 71,(1967), pp. 3632-3637.
- 67Kea:** J. J. Kearns, 'Terminal Solubility and Partitioning of Hydrogen in the Alpha Phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4', *J. Nucl. Mater.*, 22 ,(1967), pp. 292-303.
- 68Bec:** R. L. Beck and W. M. Mueller, 'Zirconium Hydrides and Hafnium Hydrides', *Metal Hydrides*, W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz, Ed., Academic Press, New York, (1968), pp. 241-335.
- 68Gra:** A. P. Gray, in *Analytical Calorimetry*, R. F. Porter and J. M. Johnson, eds., Plenum, New York, p. 209, 1968.
- 68Mool:** K. E. Moore and W. A. Young, 'Phase Studies of the Zr-H System at High Hydrogen Concentrations', *J. Nucl. Mater.*, 27, (1968), pp. 316-324.
- 68Moo2:** K. E. Moore and M. M. Nakata, 'Phase Relationships in the (α + δ) Region of the Zr-H System," USAEC Rep. AJ-AEC-12703 (30 Sep 1968).
- 69Mcq:** A. D. McQuillan, A. D. Wallbank, 'Thermodynamic Behavior of Dilute Solutions of Hydrogen and Deuterium in Titanium and Zirconium', *J. Chem. Phys.*, 51, (1969), pp. 1026-1031.
- 69Mel:** R. Melling, F. W. McIntosh, *Anal. Chem.*, 41, (1969), p. 1275.
- 69Moo:** K. E. Moore, 'Phase Relationships in the (α + δ) Region of the Zr-H System," *J. Nucl. Mater.*, 32, (1969) pp. 46-56.
- 70Bar:** K. G. Barraclough and C. J. Beever, 'Some Observations on the Phase Transformations in Zirconium Hydrides', *J. Nucl. Mater.*, 34, (1970), pp. 125-134.
- 70Fly:** J. H. Flynn, 'Status of Thermal Analysis', O. Menis, ed., NBS Special Publication 338, U. S. Gov't. Printing Office, Washington, DC, Oct. 1970, p. 119.
- 70Sin:** V K Sinha and K. P.; Singh, .A. Pressure-Composition-Temperature Study of the Zirconium-2.5 wt% Niobium Hydrogen System," *J. Nucl. Mater.* 36, (1970), pp. 211-217.
- 71Tad:** M. Tada and Y. C. Chuang, 'Study on the Equilibrium in Zirconium-Hydrogen System' *Chitaniumu Jirikoniumu*, 19, (1971), pp. 260-264, in Japanese.
- 72Bra:** J. S. Bradbrook, G. W. Lorimer, N. Ridley, 'The Precipitation of Zirconium Hydride in Zirconium and Zircaloy-2', *J. of Nucl. Mater.*, 42, (1972), pp. 142-160.
- 72Mis:** S. Mishra, K. S. Sivaramakrishnan, and M. K Asundi, 'Formation of the γ Phase by a Peritectoid Reaction in the Zirconium-Hydrogen System', *J: Nucl. Mater.*, 45,(1972|1973) pp. 235-244.
- 72Sin:** V. K. Sinha, K. P. Singh, 'A Pressure-Composition-Temperature Study of Zr-Nb-H System', *Metall. Trans.*, 3, (1972/73), pp. 1581-1585.
- 73Mie:** A. R. Miedema, 'The Electronegativity Parameter for Transition Metals: Heat of Formation and Charge Transfer in Alloys', *J: Less-Common Met.*, 32, (1973), pp. 117-126.
- 73Top:** L. S. Topchyan, I. A. Naskidashvili, R. A. Andrievskü, V.I. Savin, 'Low Temperature Phase Transition in the Zirconium-Hydrogen System', *Fiz. Tverd. Tela*, 15, (1973), pp. 2195-2197 in Russian; *TR: Sov. Phys. Solid State*, 15, (1974), pp. 1461-1462.
- 75War:** M. R. Warren, D. K. Bhattacharya, ' γ Zr-Hydride Precipitate in Irradiated Massive δ Zr-Hydride', *J. of Nucl. Mater.*, 56, (1975), pp. 121-123.
- 74Car:** G. J. C. Carpenter, J. F. Watters, 'Irradiation Damage Recovery in Some Zirconium Alloys', *Zirconium in Nuclear Applications*, ASTM STP 551, (1974), pp. 400-415.
- 74Car2:** G. J. C. Carpenter, D. O. Northwood, 'The Contribution of Dislocations Loops to Radiation Growth and Creep of Zircaloy-2'. *J. of Nucl. Mater.* 56, (1974), pp. 260-266.
- 74Kle:** O. J. Kleppa, P. Dantzer, M. E. Melnichak, 'High Temperature Thermodynamics of the Solid Solution of Hydrogen in bcc Vanadium, Niobium, and Tantalum', *J: Chem. Phys.* ,61 , (1974), pp. 4048-4058.

- 74**Mis**: S. Mishra, M. K. Asundi, 'Determination of Solid Solubility Limit of Hydrogen in Alpha Zirconium by Internal Friction Measurements', AsTM STP 551, American Society for Testing and Materials, (1974), pp. 63-71.
- 74**Nas**: L. A. Naskidashvili, L. S. Topchyan, V. A. Melik-Shakhnazarov, R. A. Andrievskii, V. L. Savin, I.N. Byblin-skaya, and D. S. Krizhak, 'Low-Temperature Phase Transformation in the Zirconium-Hydrogen System', Radiation Physics of Solids and Radiation Metallography, Mets-niereba, Tbilisi, USSR, (1974), pp. 123-138, in Russian.
- 74**Nat**: B. Nath, G. W. Lorimer, N. Ridley, 'The Relationship between Gamma and Delta Hydrides in Zirconium-Hydrogen Alloys of Low Hydrogen Concentration'. J. of Nucl. Mater., 49, (1973/74), pp. 262-280.
- 75**Car**: G. J. C. Carpenter, D. O. Northwood, 'The Contribution of Dislocation Loops to Radiation Growth and Creep of Zircaloy-2', J. of Nucl. Mater., Vol. 56, N° 19, (1975), pp. 260-266.
- 75**Nat**: B. Nath, G. W. Lorimer, N. Ridley, 'Effect of Hydrogen Concentration and Cooling Rate on Hydride Precipitation in α -Zirconium', J. of Nucl. Mater., 58, (1975), pp. 153-162.
- 76**A1c**: C. B. Alcock, K. T. Jacob, and S. Zador, 'Thermochemical Properties," Zirconium Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys, O. Kubaschewski, Ed., Atomic Energy Review, Special Issue N° 6, IAEA, Vienna, (1976).
- 76**Nas**: I. A. Naskidashvili, 'Low-Temperature Phase Transitions in the Hydrogen Sublattice of Zirconium Hydrides', Fiz. Tverd. Tela, 18, (1976), pp. 1502-1507 in Russian; TR: Sov. Phys. Solid State, 18, (1976), pp. 874-877.
- 76**Nag**: M. Nagasaka, T. Yamashina, 'Solubility of Hydrogen and Deuterium in Titanium and Zirconium under Very Low Pressure', J. Less-Common Met., 45, (1976), pp. 53-62.
- 76**Sin**: V. K. Sinha, 'The Thermodynamic Properties of the Zr-H₂ and Zr-Nb-H₂ Systems', Metall. Trans. A, 7, (1976), pp. 472-475.
- 77**Nas**: L. A. Naskidashvili, Yu. G. Sharimanov, N. Vilcu, D. Demco, and V. Simplaceanu, 'Low-Temperature NMR Investigation of Zirconium Hydride', Fiz. Tverd. Tela, 19, (1977) pp. 3465-3466, in Russian; TR: Sov. Phys. Solid State, 19, 2036-2037 (1977).
- 77**Sha**: D. Shlatiel, I. Jacob, D. Davidov, 'Hydrogen Absorption and Desorption Properties of AB₂ Laves-Phase Pseudobinary Compounds' J. of the Less Com. Met, 53, (1977), pp. 117-131.
- 78**Car1**: G.J.C. Carpenter and J.E Watters, 'An In-Situ Study of the Dissolution of γ -Zirconium Hydride in Zirconium' J. Nucl. Mater., 73, (1978), pp. 190-197.
- 78**Car2**: G. J. C. Carpenter, 'The Precipitation of γ -Zirconium Hydride in Zirconium' J. of Nucl. Mater., 26, (1978), pp. 1225-1235.
- 78**Ell**: C. E. Ells, Metallurgical Society of CIM, annual Volume, 1978.
- 78**Pet**: V. E. Petrunin, V. P. Glazkov, V. J. Savin, V. A. Somenko, V. K. Fedotov, S. Sh. Shil'shteyn, S. V. Marchenko, 'Investigation of Phase Equilibria in Zirconium Deuterides', Fiz. Met. Metalloved., 46, (1978), pp. 206-209 in Russian; TR: Phys. Met. Metallogr., 46, (1978), pp. 181-184.
- 79**Vin**: Yu. V. Vionokurov, P. M. Mogutnov, 'Thermodynamics of Solutions of Hydrogen and Deuterium in α -Zr', Zh. Fiz., Khim., 53, (1979), pp. 2233-2237, in Russian, TR.: Russ. J. Phys. Chem. 53, (1979), pp. 1273-1276.
- 80**Bou**: E. C. E. Bouten, A. R. Miedema, 'On the Heats of Formation of the Binary Hydrides of Transition Metals', J. Less-Common Met., 71, (1980), pp. 147-160.
- 80**Byd**: I. N. Bydlinskaya, I. A. Naskidashvili, V. A. Melik-Shakhnazarov and V. J. Savin, 'New Low-Temperature Phase Transition in Zirconium Hydride', Fiz. Tverd. Tela, 22, 886-888 (1980) in Russian; TR: Sov. Phys. Solid State, 22, (1980), pp. 517-518.
- 80**She**: M. N. Shety and K. P. Singh, 'Strain Energy Model for Solid Solubility Limits in Zr-H, Ti-H and Zr-Nb-H Systems', Proc. Interdiscip. Meet. Hydrogen Met., Bhabha At. Res. Cent. Bombay, India, (1980), pp. 201-213.

- 81Man:** A. G. Mandzhavidze, V. M. Fedorov, N. G. Baazov, V. V Gogova, and J. Lecejewicz, 'Neutron Diffraction Analysis of ZrH (1.66) Hydride at Low Temperatures', *Metallofizika*, 3, (1981), pp. 105-110, in Russian; TR: *Phys. Met.*, 3, (1981), pp. 917-922.
- 81Pet:** V. F. Petrunin, S. K. Dolukhanyan, M. G. Zemlyanov, S. V. Marchenko, and E. E. Parshin, 'Positions of Hydrogen Atoms in Zirconium Hydride', *Fiz. Tverd. Tela*, 23, (1981), pp. 1926-1930, in Russian; TR: *Sov. Phys. Solid State*, 23, (1981), pp. 1126-1128.
- 81Pul:** M. Puls, *Acta Metall.*, 29, (1981), pp. 1961-1968.
- 82Bow:** R. C. Bowman Jr., E. L. Venturini, W. K. Rhirn, 'Proton NMR Line Shapes in Zr', *Phys. Rev. B*, 26, (1982), pp. 2652-2655.
- 82Kho:** R. Khoda-Bakhsh and D. K. Ross, 'Determination of the Hydrogen Site Occupation in the α Phase of Zirconium Hydride and in the α and the Phase β of Titanium Hydride by Inelastic Neutron Scattering', *J. Phys. F. Met. Phys.* 12, (1982), pp. 15-24.
- 83Fla:** T. B. Flanagan, W. A. Oates, S. Kishimoto, 'Solvus Thermodynamics of Metal-Hydrogen Interstitial Solutions', *Acta Metall.*, 31, (1983), pp. 199-206.
- 83Pul:** M. P. Puls, 'Elastic and Plastic Accommodation Effects on Metal-Hydride Solubility', *Acta metal.*, Vol. 32, N° 8, pp. 1259-1269, 1984.
- 83Rat:** I. G. Ratishvili, 'Possible Equilibrium States of the Zirconium-Hydrogen System in the Low Temperature Range', *Fiz. Met. Metalloved.*, 55, (1983), pp. 665-675 in Russian; TR., *Phys. Met. Metallogr.*, 55, (1983), pp. 34-43.
- 84Ana:** M. S. Anand, W. Mansel, G. Wallner, W. Weck, 'Effect of Alloying Elements on Recovery and Damage Rates in Zirconium', *J. of Nucl. Mater.*, 126, (1984), pp. 144-151.
- 84Lew:** M. B. Lewis, 'Deuterium Defect Trapping in Ion-Irradiated Zirconium', *J. Nucl. Mater.* 125, (1984), pp. 152-159.
- 84Pul:** M. Puls, *Acta Metall.*, 32, (1984), pp. 1259-1269.
- 84Wil:** II. Willard Jr., 'Irradiation Growth of Zircaloy (LWBR Development Program), 6th International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 824, (1984), pp. 452-480.
- 85Bow:** R. C. Bowman Jr., B. D. Craft, 'Effects of Thermal Treatments on Lattice Properties and Electronic Structure of Zr-H', *Phys. Rev. B*, 31, (1985), pp. 5604-5615.
- 85Col:** C. E. Coleman, B. A. Cheadle, J. R. F. Ambler, P. C. Lichtenberger, R. L. Eadie, 'Minimizing Hydride Cracking in Zirconium Alloys', *Can. Met. Quarterly* 24 N° 3 (1985).
- 85Ive:** D. G. Ivey, D. O. Northwood, 'Phase Stability in Zr-II and Ti-II Systems', *Mater. Sci. Tech.*, 1, (1985), pp. 600-602
- 85Wat:** K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, 136, (1985), pp. 1-5.
- 86Wes:** W. W. M. Wendlandt, 'Thermal Analysis', Third Edition, A Wiley-Interscience publication, ISBN 0-471-88477-4, 1986.
- 86Yan:** W. J. S. Yang, *J. of Nucl. Mater.*, 138, (1986), 185.
- 86Zuz:** E. Zuzek, " On the Equilibrium in the Zr-H Syst. *Surf. Coatings Technol.*, 28, (1986), pp. 323-338.
- 87Che:** B. A. Cheadle, C. E. Coleman, J. R. F. Ambler, 'Prevention of Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys', *ASTM Spec. Tech. Publ.* 939, (1987).
- 87Fid:** V. Fidleris, P. R. Tucker y R. B. Adamson, 7th International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 939, (1987), 49.
- 87Gri:** M. Griffiths, R. W. Gilbert y G. R. Carpenter, 'Phase Instability, Decomposition and Redistribution of Intermetallic Precipitates in Zircaloy-2 and 4 During Neutron Irradiation', *J. Of Nucl. Mater.*, 150, (1987), 69.
- 88Cau:** A. R., Causey, V. Fidleris, S. R. MacEwen, C. W. Schulte, ' Influence of Radiation on Mechanical Properties', *ASTM Spec. Tech. Publ.* 956, (1987).
- 88Gar:** F. Garzarolli, P. Dewes, G. Maussner y H. H. Basso, 'Effects of High Neutron Fluences on Microstructure and Growth of Zircaloy-4', 8th International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry, San Diego 19-23 de Junio, (1988).
- 88Hol:** R. A. Holt, *J. of Nucl. Mater.*, 159, (1988), 310.

- 88Pri:** E. G. Price, G. D. Moan, C. E. Coleman, 'Leak-before-break Experience in CANDU Reactors', ANS-ASME, Topical Mtg, Myrtle Beach, (1988), USA.
- 89Ban:** A. D. Banchik, 'Cálculo del Cambio de Forma de los Canales de Enfriamiento de la CNAI Producido por el Fenómeno de Crecimiento por Irradiación'. Gerencia de Procesos Químicos, Informe Técnico, Código: GPQ-89/005, (1989).
- 89Che:** B. A. Cheadle, E. G. Price, 'Operating Performance of CANDU Pressure Tubes', 28th Conference of the Canadian Nuclear Association, Winnipeg, Canada, (1988).
- 89Hol:** R. A. Holt, R. G. Fleck. ASTM STP 1023 (1989), 705.
- 89Yam:** S. Yamanaka: Ph.D. Thesis, Osaka University, Osaka, Japan, 1989.
- 90Ban:** A. D. Banchik. Evaluación metalográfica de canales de enfriamiento de la CAN-1. Proyecto PPFAE, Gerencia de Procesos Químicos, CNEA. Informe técnico interno.
- 90Lem:** F. Lefebvre, C. Lemaignan, 'Analysis with Heavy Ions of the Amorphisation under Irradiation of $Zr(Fe,Cr)_2$ Precipitates in Zircaloy-4', J. of Nucl. Mater., 171, (1990), pp. 223-229.
- 90Moa:** G. D. Moan, C. E. Coleman, E. G. Price, D. K. Rodgers, S. Sagat. 'Leak-before-break in the Pressure Tubes of CANDU Reactors', Int. J. Press. Vessels Piping 43 (1990).
- 90Zuz:** E. Zuzck, J. P. Abriata, A. San Martín, 'The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System', Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11, 4, (1990), pp. 385-395.
- 91Bai:** J. B. Bai, C. Prioul, y D. Francois. Proceedings of the Sixth International Conference, Kyoto, Japan, Vol. 2, 29 July-2 August 1991.
- 91Pea:** P. Villars and L. D. Calvert. 'Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases'. Crystal Data. ASM International. Second Edition, July 1991.
- 92Gad:** Gadiyar, H. S. 'Corrosion of Zirconium Base Alloys - An Overview'. Proceedings of the Symposium on Zirconium Alloys for Reactor Components. Bombay (India). 12-13 Dec 1991. Bhabha Atomic Research Centre. 738, (1992), pp. 148-154.
- 92Que:** L. Quesada, M. A. Molinari. Informe Técnico C T SUCAN N° 35, 1992.
- 93Dan:** P. Dantzer, W. Luo, T. B. Flanagan, J. D. Clewley, 'Calorimetrically Measured Enthalpies for the Reaction of H_2 with Zr and Zr Alloys', Mt. Trans. A, 24A, (1993), pp. 1471-1479.
- 93Fuk:** Yuh Fukai, 'The Metal Hydrogen System', Springer Series in Materials Science, 21, Ed. H. K. V. Lotsch, Springer-Verlag, Tiergartenstrasse 17, W-6900 Heidelberg, Germany. ISBN 3-540-55637-0 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1993.
- 94Gar:** Garde, A. M.; Bradley, E. R. 'In-Reactor Corrosion Performance of Zirloy Trademark 4 and Zircaloy-4'. Zirconium in the nuclear industry: Tenth International Symposium. ASTM STP 1245. Philadelphia, PA (United States). ASTM 818, (1994), pp. 724-742.
- 94Hua:** J. H. Huang, S. P. Huang, Journal of Nuclear Materials 208, 166-179, 1994.
- 95Gri:** M. Griffiths, R. A. Holt, A. Rogerson, 'Microstructural Aspects of Accelerated Deformation of Zircaloy Nuclear Reactor Components During Service.' J. of Nucl. Mater. 225, (1995), pp. 245-258.
- 95Kha:** D. Khatamian, Z. L. Pan, M. P. Puls, C. D. Cann, 'Hydrogen Solubility Limits in Excel, an Experimental Zirconium-based Alloy', J. of Alloys and Compounds, 231, (1995), pp. 488-493.
- 96Pan:** Z. L. Pan, I. G. Ritchie, M. P. Puls, 'The Terminal Solid Solubility of Hydrogen and Deuterium in Zr-2.5Nb Alloys', J. of Nucl. Mater., 228, (1996), pp. 227-237.
- 96Yeo:** Yeon soo Kim, Wei-E Wang, D. R. Olander, Suresh. K. Yagnik.. Journal of Nuclear Materials 240 pp 27-31, 1996.
- 97Kha:** D. Khatamian, V. C. Ling, 'Hydrogen Solubility Limits in α - and β -Zirconium', J. of Alloys and Compounds, 253-254, (1997), pp. 162-166.
- 98Ban:** A. D. Banchik, R. Ríos, D. Bianchi, Proceeding of 7th General Conference on Nuclear Energy, Minascentro, Belo Horizonte, M.G., Brazil, October 27-30, (1998).

- 98IAE:** IAEA-report, 'Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: CANDU pressure tubes', IAEA-TECDOC-1037, August 1998.
- 98Mcm:** A. McMinn, E. C. Darby y J. S. Schofield, 'The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys'. Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, (2000), pp. 173-195.
- 99Gra:** C. Grant, PUMA System, Version 4 for Windows, Argentine Nuclear Atomic Energy, Avenida del Libertador 8250, Buenos Aires. Technical Internal Report, CNEA.C.RCN.MUS- 034 (1999).
- 99Kha:** D. Khatamian, 'Solubility and Partitioning of Hydrogen in Metastable Zr-based Alloys Used in the Nuclear Industry', J. of Alloys and Compounds, 293-295, (1999), pp. 893-899.