



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA**

**PROF. JORGE A. SABATINI**

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN  
CIENCIA Y  
TECNOLOGIA**

**DE MATERIALES**

## **SOLUBILIDAD DE HIDRÓGENO EN TUBOS DE PRESIÓN DE Zr-2.5Nb**

**Johana Paola Girolodi**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Solubilidad de hidrógeno en tubos de presión de  
Zr-2.5Nb <sup>(\*)</sup>**

**por Ing. Johana Paola Girolodi**

**Director**

**Dr. Abraham David Banchik  
Dr. Pablo Vizcaíno**

**<sup>(\*)</sup> Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales**

**República Argentina**

**2007**

*A mi esposo, Daniel*

*A mis papás, Omar y Chela*

*A mis primos y amigos, Pablo, Celia, Dana y Leila*

*A mis amigas y compañeras, Eliana, Paula, Vanesa,  
Carolina y Ana María*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Daniel, por su paciencia

A mis papás, por su apoyo y confianza

A Cintia, por su constante ayuda y comprensión

A mis Directores, por su guía

A mis compañeros del laboratorio, especialmente a Daniel, Hugo, Walter, Ignacio, Javier y Alejandra, por su colaboración

A Hilda y Gabriela, por permitirme usar su calorímetro

A Alicia, por estar siempre cerca

## **RESUMEN**

Debido a la buena combinación de propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y baja sección eficaz para absorción neutrónica, el Zr y algunas de sus aleaciones han sido ampliamente utilizados en la industria nuclear. En particular, los tubos de presión de la Central Nuclear Embalse (CNE), de tipo CANDU, se construyen con Zr-2.5Nb. Sin embargo, estos materiales son altamente reactivos frente al hidrógeno (deuterio) que se genera en los reactores ya sea por corrosión como por radiólisis del agua. Parte de éste es absorbido por el metal. Cuando el límite de solubilidad es superado, precipitan hidruros de Zr, que fragilizan el material, lo que posibilita la falla de componentes críticos del reactor.

En este contexto, en nuestro laboratorio se está llevando a cabo un proyecto de investigación sobre la formación de hidruros en aleaciones de Zr. En este trabajo se ha determinado la solubilidad sólida terminal de hidrógeno en la aleación Zr-2.5Nb, utilizando las técnicas de Dilatometría Diferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido para medir las temperaturas de solubilidad terminal en disolución ( $T_{TSSd}$ ) y en precipitación ( $T_{TSSp}$ ). La concentración de hidrógeno en las muestras se midió utilizando un cromatógrafo de gases.

El material utilizado en los ensayos fue tomado de un off-cut de un tubo de presión de producción rutinaria. Por lo tanto, tiene originalmente la microestructura típica de los tubos de este tipo que están en servicio, es decir, granos laminares de fase  $\alpha$ -Zr, con un 0.8% en peso de Nb, separados por una delgada capa de fase  $\beta$ -Zr, con un contenido aproximado de 20% Nb. Se trabajó en un rango de temperaturas entre ambiente y 550 °C, que corresponden a solubilidades sólidas terminales superiores a las 450 ppm.

Los resultados obtenidos por dilatometría se comparan con los medidos en el calorímetro diferencial de barrido en el presente trabajo, y también con los datos de otros autores, medidos con diferentes técnicas (dilatometría, fricción interna, resistividad). A partir de las curvas obtenidas se calcularon las entalpías de solubilidad para los procesos de disolución como precipitación.

Se encontró además que para las muestras con temperaturas de solubilidad superiores a los 400 °C, la microestructura sufrió alteraciones durante las experiencias, lo que permitió comprobar el efecto de la descomposición de la misma sobre la solubilidad.

## **ABSTRACT**

Due to the favorable combination of mechanical properties, corrosion resistance and low neutron absorption cross-section, Zr and some of its alloys have been largely used in the nuclear industry. For instance, the pressure tubes in CANDU nuclear reactors as the one operating in the Embalse Nuclear Power Plant (CNE), are produced with cold-worked Zr-2.5Nb. However, these materials are highly reactive and the corrosion reaction with the heavy water coolant produces deuterium, part of which is incorporated into the metal. Part of it is absorbed by the alloy, and when solubility limit is exceeded, precipitation of Zr hydrides occurs, which produces the fragilization of the material, and the possible failure of the reactor critical core components.

In this context, an investigation Project is being conducted about the hydride formation on hexagonal Zr-based alloys. In the present study, the terminal solid solubility of hydrogen in Zr-2.5Nb has been determined, using Differential Dilatometry and Differential Scanning Calorimetry to measure the terminal solubility temperatures on dissolution ( $T_{TSSd}$ ) and on precipitation ( $T_{TSSp}$ ). Hydrogen concentration in the specimens was measured in a LECO gas chromatograph.

The material used throughout the experiences was obtained from an off-cut of an ordinary produced pressure tube. Consequently, it originally has the standard microstructure of any operating pressure tube. The solubility was measured between room temperature and 550 °C, and hydrogen contents up to 460 ppm.

Experimental results obtained by dilatometry and calorimetry were compared with data published by other authors, who used different techniques, as internal friction and acoustic emission. The dissolution and precipitation enthalpies were calculated from the experimental curves.

In addition to this, we observed the effect of the microstructure decomposition on the terminal solubility, in those specimens whose terminal solubility exceeded 400 °C because the high temperatures used in the experimental runs produced decomposition of the metaestable phases of the alloy.

## INDICE

|                                                                                                  |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>INTRODUCCIÓN .....</b>                                                                        | <b>1</b>   |
| <br><b>CAPITULO I: <i>El sistema Zr-H</i> .....</b>                                              | <b>4</b>   |
| Diagrama de equilibrio del sistema Zr-H .....                                                    | 4          |
| Curva de solubilidad de hidrógeno en Zr-2.5%Nb .....                                             | 10         |
| Termodinámica del Sistema Zr-H .....                                                             | 15         |
| <br><b>CAPITULO II: <i>Problemas de las aleaciones base Zr en los R.N. de potencia</i> .....</b> | <b>18</b>  |
| Utilización de las Aleaciones base Zr .....                                                      | 18         |
| Corrosión .....                                                                                  | 21         |
| Difusión .....                                                                                   | 24         |
| Interacción Zr-H .....                                                                           | 26         |
| Mecanismos de degradación y envejecimiento de los Tubos de Presión .....                         | 28         |
| Evolución de la Microestructura del Tubo de Presión .....                                        | 35         |
| <br><b>CAPITULO III: <i>Dilatometría</i> .....</b>                                               | <b>37</b>  |
| Definición y Aplicaciones .....                                                                  | 37         |
| Clasificación .....                                                                              | 38         |
| Dilatómetro Diferencial TMA-60H .....                                                            | 41         |
| Determinación de la Temperatura de Transformación .....                                          | 47         |
| Curvas de Solubilidad .....                                                                      | 48         |
| Elección de los Parámetros Experimentales .....                                                  | 48         |
| Errores .....                                                                                    | 48         |
| <br><b>CAPITULO IV: <i>Calorimetría</i> .....</b>                                                | <b>50</b>  |
| Definición y Aplicaciones .....                                                                  | 50         |
| Clasificación .....                                                                              | 51         |
| Calorímetro Diferencial de Barrido DSC-60 .....                                                  | 52         |
| Determinación de la Temperatura de Transformación .....                                          | 59         |
| Curvas de Solubilidad .....                                                                      | 59         |
| Elección de los Parámetros Experimentales .....                                                  | 60         |
| Errores .....                                                                                    | 60         |
| <br><b>CAPITULO V: <i>Caracterización del material y procedimiento experimental</i> .....</b>    | <b>61</b>  |
| Caracterización del Material .....                                                               | 61         |
| Corte de las probeta .....                                                                       | 68         |
| Hidruación .....                                                                                 | 69         |
| Dilatometría .....                                                                               | 72         |
| Calorimetría .....                                                                               | 73         |
| Determinación del contenido de hidrógeno .....                                                   | 74         |
| <br><b>CAPITULO VI: <i>Resultados obtenidos</i> .....</b>                                        | <b>76</b>  |
| Determinación de las Temperaturas de Solubilidad Terminal .....                                  | 76         |
| Determinación de las Curvas de Solubilidad Terminal .....                                        | 81         |
| <br><b>CAPITULO VII: <i>Discusión</i> .....</b>                                                  | <b>93</b>  |
| Introducción .....                                                                               | 93         |
| Det.de las Curvas de Solubilidad Terminal de Hidrógeno en Zr-2.5Nb .....                         | 93         |
| Histeresis .....                                                                                 | 113        |
| Determinación de las Entalpías de Disolución y Precipitación .....                               | 115        |
| <br><b>CONCLUSIONES .....</b>                                                                    | <b>119</b> |
| <br><b>REFERENCIAS .....</b>                                                                     | <b>121</b> |
| <br><b>TRABAJOS PRESENTADOS .....</b>                                                            | <b>132</b> |

## **INTRODUCCIÓN**

La Central Nuclear Embalse (CNE), uno de los dos reactores nucleares de potencia que se encuentran actualmente en servicio en el país, es una central de tipo CANDU. En este tipo de reactores, los elementos combustibles, junto con el fluido refrigerante ( $D_2O$  presurizada) se ubican dentro de Tubos de Presión. Estos tubos operan en condiciones de elevada temperatura (entre 250 y 300 °C) y presión, y están sometidos al efecto corrosivo del agua que circula en su interior, lo que sumado a la radiólisis, libera hidrógeno que tiende a ingresar al material.

Todos estos factores, sumados al hecho de que todo el sistema se encuentra sometido a radiación neutrónica, condicionan en gran medida el material a utilizar para la fabricación de los distintos componentes del reactor, y en particular, de los tubos de presión. En los reactores CANDU modernos, entre ellos el de la CNE, la aleación utilizada es el Zr-2.5Nb, debido a su menor absorción de hidrógeno (deuterio) y mejores propiedades mecánicas en comparación con los Zircalloys.

Los principales factores que limitan la vida útil de estos componentes son la radiación y la degradación por hidrógeno, junto con los fenómenos asociados a ambos, principalmente la fisuración retardada por hidrógeno (DHC), la fragilización por hidrógeno y el cambio microestructural. Estos problemas se agravan a medida que los tubos de presión son sometidos a períodos de servicio cada vez más prolongados.

Por los motivos explicados anteriormente, es necesario tener un conocimiento preciso de la evolución microestructural y en particular de la solubilidad de hidrógeno/deuterio en la aleación, ya que cuando la cantidad de éstos excede la solubilidad terminal, ocurre la precipitación de hidruros, provocando la fragilización del material.

En el diseño de estos componentes, se utilizaron las curvas de solubilidad aportadas por Kearns en 1967 [162] para estimar la vida útil de los mismos y su susceptibilidad al del DHC. Sin embargo, Kearns trabajó con circonio y Zircalloys, cuya solubilidad es diferente de la del Zr-2.5Nb. Si bien existen varios trabajos publicados en la última década sobre este tema, la diversidad de técnicas aplicadas ha generado una dispersión significativa en los datos publicados. Además, existe escaso acuerdo en cuanto a los criterios para medir  $T_{TSSd}$  y  $T_{TSSp}$  con algunas de las técnicas aplicadas. Por otra parte, el rango de concentraciones analizado suele ser inferior a las 100

ppm. Es importante mencionar que pese a que la CNE funciona en Argentina desde 1983, y considerando el significado tecnológico que tiene la determinación de estas curvas, no hay trabajos publicados de mediciones hechas en el país.

Por otro lado, dada la dificultad que ocasiona el estudio de material irradiado, resulta conveniente trabajar en primera instancia con material no irradiado.

En este contexto, desde hace varios años, en el LMFAE se está llevando a cabo un proyecto de investigación referente a los procesos de disolución y precipitación de hidruros en aleaciones base circonio, principalmente Zircaloy 2 y 4, materiales ampliamente utilizados en la industria nuclear, y también en titanio. Para este fin se han empleado las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido y Dilatometría Diferencial, tanto en material irradiado como no irradiado [95, 148, 149, 152, 167, 168, 169, 174].

En este trabajo se determinó la solubilidad sólida terminal de hidrógeno en la aleación Zr-2.5Nb, utilizando las técnicas de Dilatometría Diferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido para medir las temperaturas de solubilidad terminal en disolución ( $T_{TSSd}$ ) y en precipitación ( $T_{TSSp}$ ). La concentración de hidrógeno en las muestras se midió utilizando un cromatógrafo de gases. Se trabajó en un rango de temperaturas entre ambiente y 550 °C, que corresponden a contenidos de hidrógeno superiores a las 460 ppm. Este intervalo excede la zona de interés para los tubos de presión de la CNE (hasta 100 ppm), que es el estudiado por la mayoría de los autores. Sin embargo, el estudio a altas concentraciones de hidrógeno aporta información no sólo al conocimiento académico, sino que contribuye a una mejor comprensión en el funcionamiento de los reactores nucleares argentinos.

Además de las dos técnicas mencionadas, se realizaron también estudios mediante metalografía y microscopía electrónica de barrido, esta última para observar el cambio microestructural de la aleación durante los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las muestras durante los ensayos.

Los resultados obtenidos mediante dilatometría y calorimetría fueron comparados entre sí, y con datos publicados en la literatura, obteniéndose buen acuerdo con los mismos. Si bien ambas técnicas fueron aptas para las mediciones, se encontró que para la aleación en estudio la calorimetría resulta más adecuada, puesto que con esta técnica las temperaturas de solubilidad terminal pueden ser determinadas con mayor precisión. En base a esto, puede concluirse que la calorimetría es una técnica ventajosa, que permite, a través de las curvas obtenidas, determinar la

concentración de hidrógeno y deuterio presente en un material mediante una sencilla medición de su temperatura de solubilidad.

Además de las curvas de solubilidad en disolución y en precipitación, se determinó la entalpía de solubilidad para ambos procesos, encontrándose nuevamente correspondencia con los datos de otros autores.

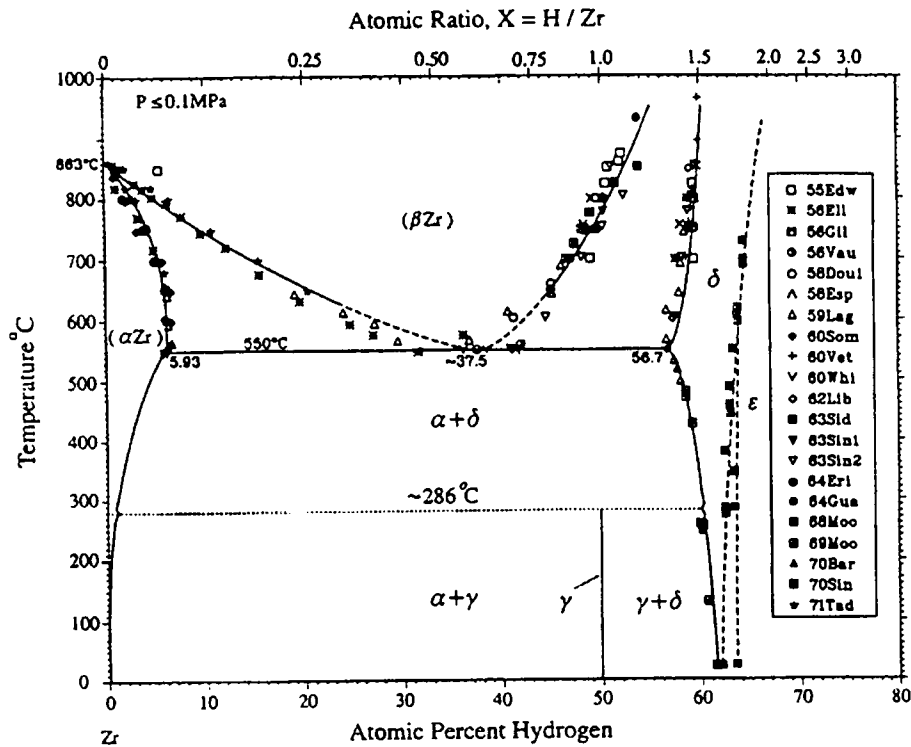
Por otro lado, al trabajar con concentraciones elevadas de hidrógeno, que implican altas temperaturas de disolución, fue necesario realizar las experiencias tanto dilatómetricas como calorimétricas hasta mayores temperaturas. Este hecho produjo alteraciones en la microestructura que modificaron la solubilidad de la aleación. Esto permitió determinar dos curvas de solubilidad, una para el material con la microestructura metaestable típica de los tubos de presión, y otra para el material con una microestructura en la que se observa un cierto grado de descomposición. Para cada caso también pudo calcularse un valor de entalpía de solubilidad.

## CAPITULO I

### El sistema Zr-H

#### **Diagrama de equilibrio del sistema Zr-H:**

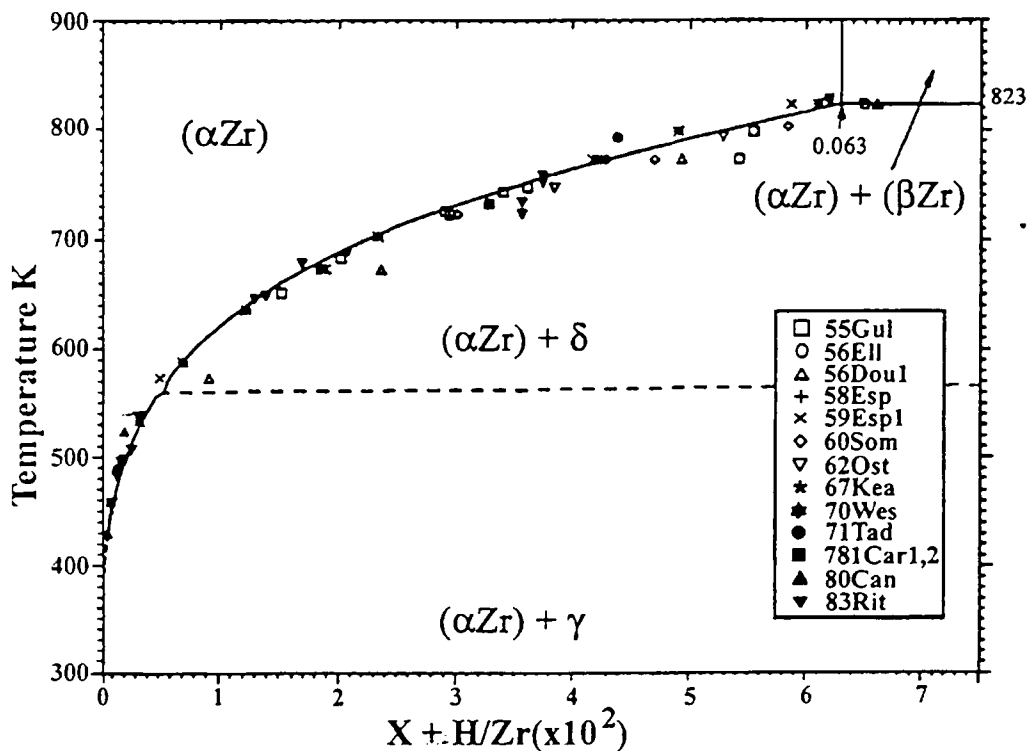
El diagrama de equilibrio aceptado para el sistema Zr-H es el publicado por Zuzek y Abriata en el año 2000 [29], y se muestra en la **Figura 1.1**.



**Figura 1.1.** Diagrama de equilibrio del sistema Zr-H [29].

El diagrama mostrado fue construido a partir de datos aportados por diferentes autores, y medidos con técnicas diversas. Además, fueron obtenidos con circonio de distinto grado pureza.

La zona de interés para el presente trabajo es la correspondiente a la línea de solubilidad de hidrógeno en fase  $\alpha$ -Zr, y es la que se muestra en la **Figura 1.2**.



**Figura 1.2.** Curva de solubilidad de hidrógeno en circonio [29].

En la figura anterior se observa una gran dispersión en los datos reportados. Esto se debe a que, como se mencionara anteriormente, fueron medidos con diversas técnicas y materiales.

El punto de fusión del circonio es de  $1852 \pm 2$  °C [29]. En su estado puro, a temperatura ambiente, tiene una estructura hcp, con parámetros de red  $a = 3.227$  Å y  $c = 5.137$  Å ( $\alpha$ -Zr). A alta temperatura, su estructura es bcc, con  $a = 3.61$  Å ( $\beta$ -Zr) [31]. La transición  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\beta$ -Zr en circonio puro ocurre a  $863 \pm 5$  °C [32], pero disminuye debido a la presencia de hidrógeno, hasta llegar a una temperatura de  $550 \pm 3$  °C, a la cual ocurre la reacción eutectoide:  $\beta \rightarrow \alpha + \delta$  [33, 34].

En el sistema Zr-H, la subred metálica se transforma dependiendo de la concentración de hidrógeno, de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento. Cambia de una estructura hcp ( $\alpha$ ), a través de una fase bcc ( $\beta$ ), a una fcc ( $\delta$ ) o fct con  $c/a < 1$  ( $\epsilon$ ). En todas estas fases, los átomos de hidrógeno ocupan más bien los sitios tetraédricos que los octaédricos, en forma aleatoria. De acuerdo a ello, las fases que existen en el sistema Zr-H son las siguientes:

- **Fase  $\alpha$ :** Es una solución sólida intersticial de hidrógeno en  $\alpha$ -Zr, de estructura hcp. La máxima solubilidad de hidrógeno en fase  $\alpha$  se produce a la temperatura eutectoide, con aproximadamente  $5.9 \pm 0.3\%$  at. ( $\sim 700$  ppm), decreciendo a menos de 100 ppm a  $350^\circ\text{C}$ , y a menos de 1 ppm a temperatura ambiente [28]. Erickson y Hardie [35] estudiaron la influencia de diferentes aleantes sobre la solubilidad terminal de hidrógeno en  $\alpha$ -Zr. Encontraron que tanto el niobio como el titanio, que son estabilizadores  $\beta$  en circonio, disminuyen la solubilidad terminal de hidrógeno en la fase  $\alpha$ , mientras que los estabilizadores  $\alpha$ , como oxígeno, plomo, indio, antimonio, ytrio y hafnio, aumentan la solubilidad. Sin embargo, en presencia de estabilizadores  $\beta$ , es posible retener algo de fase  $\beta$  luego del tratamiento térmico, con lo cual, la solubilidad de la aleación aumenta.

Estudios realizados con técnicas de scattering de neutrones a  $600^\circ\text{C}$  indican que los sitios preferencialmente ocupados son los tetraédricos [40]. Según Bowman [41], el parámetro de red aumenta linealmente con X en el rango  $0 < X < 0.03$ , según:

$$\begin{aligned} a &= a_0 + 0.110 X & a_0 &= 0.32416 \text{ nm, a } 504^\circ\text{C} \\ c &= c_0 + 0.292 X & c_0 &= 0.51731 \text{ nm, a } 504^\circ\text{C} \end{aligned}$$

- **Fase  $\beta$ :** Es una solución sólida intersticial de estructura bcc. La cantidad máxima de hidrógeno en solución sólida en fase  $\beta$  es mucho mayor que en  $\alpha$ , y puede exceder el 50% at. a  $800^\circ\text{C}$  [34, 36]. La concentración de hidrógeno en fase  $\beta$  a la temperatura eutectoide es uno de los puntos más inciertos del diagrama y, según Zuzek, corresponde al  $37.5 \pm 6\%$  at. Ellis y McQuillan [34] proponen un valor de 33 % at., corroborado con cálculos termodinámicos. En esta fase, la ubicación de los átomos de hidrógeno no es bien conocida. Se asume, por consideraciones de energía de deformación, que ocupan intersticios octaédricos [42], con un radio efectivo de aproximadamente 0.024 nm, aunque los tetraédricos sean más grandes (0.045 nm). La absorción de hidrógeno en la red provoca expansión, incrementándose el parámetro de red un 2% comparado con el valor para  $\beta$ -Zr puro extrapolado desde  $865^\circ\text{C}$ , dando un valor de  $a_0 = 0.368$  nm a  $600^\circ\text{C}$  [170].
- **Fase  $\gamma$ :** Es un hidruro de estructura tetragonal, cuya composición corresponde a la del hidruro ZrH (relación 1:1 entre átomos de circonio y de

hidrógeno). Es una fase estable, que se forma en una reacción peritectoide:  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$  [43, 44]. Mediante técnicas de difracción de neutrones y XRD se identificó para esta fase una estructura fct, con  $c/a = 1.081$ , y el hidrógeno está ubicado en sitios tetraédricos en planos (110) alternados [37]. Esta ocupación ordenada de la mitad de los sitios tetraédricos disponibles lleva a una composición de aproximadamente 50% at.

- **Fase  $\delta$ :** Estudios de difracción a temperatura ambiente indican que tiene una estructura  $\text{CaF}_2$ , con el hidrógeno ubicado en los intersticios tetraédricos (hasta  $T = 650^\circ\text{C}$ ) [37]. A temperaturas mayores a  $0^\circ\text{C}$  se extiende entre  $X = 1.31$  y  $X = 2$  [29]. La concentración de hidrógeno en la fase  $\delta$  a la temperatura eutectoide es aproximadamente 56.7% at. La dependencia de  $a_0$  con la temperatura está dada por:

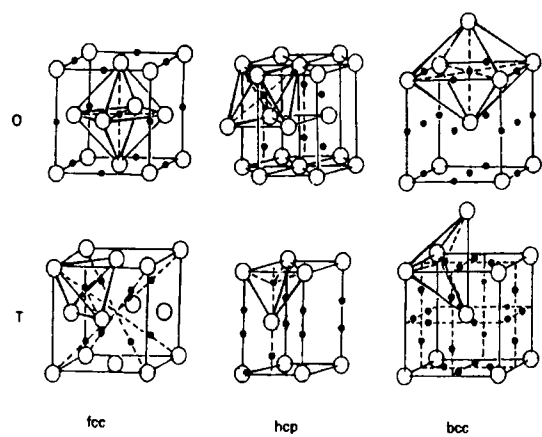
$$a_0 = 4.77872 + 1.716 \times 10^{-6} T + 3.24 \times 10^{-8} T^2$$

- **Fase  $\epsilon$ :** Esta fase tiene una estructura fct tipo  $\text{Ca}_2\text{F}$  distorsionada, con  $c/a < 1$ . Existe como única fase en concentraciones de hidrógeno alrededor de  $\text{ZrH}_{1.7}$  a temperatura ambiente, pero este campo se angosta a mayores temperaturas y desaparece a los  $700^\circ\text{C}$  [38]. En el hidruro de equilibrio, el hidrógeno ocupa posiciones tetraédricas [39]. La tetragonalidad de la celda aumenta con la concentración de hidrógeno [45]. De acuerdo con ello, la relación  $c/a$  disminuye en la vecindad de la composición estequiométrica a un valor de 0.893 [46].
- **Fase  $\omega$ :** Es un hidruro con estructura hexagonal simple, que se forma a presiones de  $\text{H}_2$  mayores a 4 GPa a temperatura ambiente [29].

### **Hidruros:**

Se denomina “hidruro” a todas aquellas fases de un sistema metal-hidrógeno en las cuales la distribución aleatoria de átomos de la solución sólida se ordena cuando la temperatura desciende, cambiando la estructura cristalina del metal base. Debido a la naturaleza metálica del hidruro, estas estructuras son estables en cierto rango alrededor de las composiciones estequiométricas, que se hace mayor a altas temperaturas. Por lo tanto, en estas fases existe un cierto grado de desorden.

Los átomos de hidrógeno solamente ocupan sitios tetraédricos (T) u octaédricos (O). En la **Figura 1.3** se muestran los sitios intersticiales en las tres estructuras cristalinas principales (fcc, hcp y bcc) [81].



**Figura 1.3.** Sitios intersticiales octaédricos (O) y tetraédricos (T) en las estructuras fcc, hcp y bcc [81].

En la **Tabla 1.1** se muestra la cantidad de sitios intersticiales (T y O) por cada átomo metálico (M). En la red fcc los sitios T y O están rodeados por un tetraedro u 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 1.1.** Número y tamaño de los sitios intersticiales.

| Estructura            | fcc / hcp |       | bcc   |       |
|-----------------------|-----------|-------|-------|-------|
| Sitio <sup>(a)</sup>  | O         | T     | O     | T     |
| Número <sup>(b)</sup> | 1         | 2     | 3     | 6     |
| Tamaño <sup>(c)</sup> | 0.414     | 0.225 | 0.155 | 0.291 |

(a) O: sitios octaédricos, T: sitios 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.

La estructura más común de los dihidruros ( $MH_2$ ) es la de tipo  $CaF_2$  (fluorita), en la cual los átomos de hidrógeno ocupan los sitios T en la red fcc. Todos los dihidruros 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  $x = 2.0$  [81 - 83].

#### **Curva de solubilidad $\alpha/(\alpha + \delta)$ y $\alpha/(\alpha + \gamma)$**

El límite propuesto puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$X = 16.075 \times \exp(-4562/T), \text{ para } 429K \leq T \leq 823K \text{ [29]}$$

La entalpía determinada a partir de la pendiente del gráfico de logaritmo de  $X$  versus la inversa de la temperatura se puede relacionar con la entalpía parcial relativa a dilución infinita para la reacción de plateau, según:  $\Delta H_{\text{soliv}} = -\Delta H_{\alpha/\delta} + \Delta H_H^\infty$  [47, 48]

Dantzer obtuvo, de acuerdo al ajuste del gráfico de solvus, un valor de  $\Delta H_{\text{soliv}} = 36.7$  KJ/0.5 mol  $H_2$ , y Zuzek [49], obtuvo 37.9 KJ/0.5 mol  $H_2$ . A través de mediciones calorimétricas directas, Dantzer propone un valor de  $\Delta H_{\alpha/\delta} = -87 \pm 1$  KJ/0.5 mol  $H_2$  y  $\Delta H_H^\infty = -49.3 \pm 1$  KJ/0.5 mol  $H_2$ , lo que lleva a un valor de  $\Delta H_{\text{soliv}} = 37.7$  KJ/0.5 mol  $H_2$ , consistente con el valor calculado mediante la pendiente del gráfico.

#### **Límite de fase $\alpha/(\alpha + \beta)$ y $\beta/(\alpha + \beta)$**

La curva propuesta por Zuzek para este límite fue construida de acuerdo a la ecuación de van't Hoff, usando un valor de 3893 J/mol [50] para el calor de transformación  $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr}$  en circonio puro.

Para determinar la composición de la fase  $\beta$  a la temperatura eutectoide, se consideraron los límites de fase  $\beta/(\alpha + \beta)$  y  $\beta/(\beta + \delta)$ . Sin embargo, debido a la gran dispersión de los datos disponibles, se asume un valor aproximado para este punto de  $37.5 \pm 6\%$  at., siendo esta zona del diagrama de alta incerteza [29].

#### **Límite de fase $\delta/(\alpha + \delta)$**

Los valores reportados para este límite varían enormemente. Tomando en consideración los datos para las transformaciones  $\delta/(\alpha + \delta)$  y  $\delta/(\beta + \delta)$ , la composición de la fase  $\delta$  a la temperatura eutectoide se considera  $56.7 \pm 0.6\%$  at.

Respecto al equilibrio entre las fases  $\delta$  y  $\epsilon$ , todavía no se ha llegado a un acuerdo en cuanto a si la transición  $\delta \leftrightarrow \epsilon$  es de primer orden o mayor, debido a las dificultades experimentales para lograr el verdadero equilibrio. Sin embargo, se acepta la existencia de un campo bifásico  $\delta + \epsilon$  a temperaturas suficientemente bajas [51, 52]. A temperaturas mayores a 455 °C, este campo se convierte en una línea, con características de una transformación de segundo orden [52, 53].

Si bien Beck [54] identificó la fase  $\gamma$  como metaestable, Bashkin [44, 55, 56] presentó evidencia de que dicha fase es estable a temperatura menor a la de la transformación peritectoide, que es 286 °C a presión ambiente (0.1 MPa). Además, según Bashkin, la temperatura peritectoide depende de la presión según  $dT_{per}/dP = -34 \text{ K/GPa}$ .

Mishra [43] propuso la existencia de una transformación peritectoide  $\gamma \leftrightarrow (\alpha + \delta)$  para la formación de la fase  $\gamma$ , a una temperatura menor a la eutectoide, que luego fue confirmada con mediciones de diferentes autores, demostrándose que es una transformación esencialmente reversible.

Sin embargo, hay bastante dispersión en los datos de diferentes autores respecto a la temperatura peritectoide. Aunque no se conoce el rango de concentraciones en el que existe el campo  $\gamma$ , se supone que se encuentra alrededor de  $X = 1$ , y que sus límites de fase son prácticamente verticales [47, 57], lo que es consistente con la pequeña entalpía de formación de esta fase: 1.8 KJ/0.5 mol  $H_2$  según Bashkin.

Además, Bashkin observó una segunda transformación eutectoide [ $\delta \leftrightarrow (\omega + \epsilon)$ ] a presiones mayores a 3 GPa. Para una presión de 6 GPa, el punto eutectoide se encuentra a 560 K y 62.5% at. H.

### ***Curva de solubilidad de hidrógeno en Zr-2.5Nb:***

Las aleaciones de circonio se utilizan en diferentes componentes estructurales del núcleo de los reactores nucleares de potencia. En estas aplicaciones, es crítico el comportamiento de la aleación utilizada. Uno de los mecanismos de degradación presentados por estos materiales, está relacionada con la incorporación de hidrógeno o deuterio y la consecuente precipitación de hidruros de circonio cuando la temperatura disminuye, o bien cuando el límite de solubilidad terminal es excedido. Cuando esto ocurre, el material se fragiliza.

Debido a esto, y desde épocas tan tempranas como la década del '40, diversos autores se vieron avocados al estudio de la solubilidad de hidrógeno en las diferentes aleaciones de uso nuclear: Zircaloy 2, Zircaloy 4 y Zr-2.5Nb.

En cuanto a las determinaciones hechas para la aleación Zr-2.5Nb, la que se toma como referencia en este trabajo corresponde a Slattery [58], y data de la década del '60. Slattery utilizó *dilatometría diferencial*, para determinar la solubilidad sólida terminal de hidrógeno en Zr-2.5Nb entre los 30 y los 400 °C, con concentraciones que varían entre 25 y 250 ppm de hidrógeno. Sin embargo, no trabajó con un material con la microestructura correspondiente a la del tubo de presión. Realizó sus corridas a una velocidad de calentamiento de 1.5 °C/min, y una velocidad de enfriamiento de 2.8 °C/min. La curva que obtuvo para la disolución de los hidruros es:

$$C \text{ [ppm]} = 6.86 \times 10^4 \exp(-33570/RT) \quad \text{con } R = 8.3144 \text{ J/(mol K)}$$

Reportó, además, los valores de solubilidad para precipitación, a partir de los cuales se obtiene la curva de solubilidad:

$$C \text{ [ppm]} = 4.11 \times 10^4 \exp(-28000/RT)$$

Slattery concluyó que la adición de pequeñas cantidades de elementos aleantes no modifica notoriamente la solubilidad de hidrógeno respecto del circonio puro, y que la curva obtenida durante el calentamiento (disolución) representa el equilibrio.

Singh y col. [70] también utilizaron una *técnica dilatométrica* para la determinación de la solubilidad terminal de hidrógeno en Zr-2.5Nb, tanto en disolución como en precipitación. El material utilizado fue obtenido a partir de un tubo de presión. La velocidad de calentamiento y enfriamiento utilizada en las mediciones fue de 2 °C/min, y la temperatura máxima alcanzada fue de 430 °C. Para determinar la temperatura de transformación, utilizaron tres criterios:

1. cambio de pendiente en la curva elongación versus temperatura (e vs. T)
2. máximo en la curva de pendiente promedio de la elongación versus temperatura ( $m = (\Delta L_i - \Delta L_r)/(T_i - T_r)$  vs. T)
3. cambio de la pendiente en la curva de elongación diferencial (respecto de una muestra no hidrurada) versus temperatura.

La curva de solubilidad obtenida para disolución utilizando el criterio 1 es:

$$C \text{ [ppm]} = 6.36 \times 10^4 \exp(-35440/RT)$$

Para el proceso de precipitación, reportaron tres curvas, obtenidas con los tres criterios mencionados:

$$C \text{ [ppm]} = 3.24 \times 10^3 \exp(-17210/RT) \quad (\text{Criterio 1})$$

$$C \text{ [ppm]} = 3.79 \times 10^3 \exp(-17990/RT) \quad (\text{Criterio 2})$$

$$C \text{ [ppm]} = 1.22 \times 10^4 \exp(-22820/RT) \quad (\text{Criterio 3})$$

La entalpía de disolución reportada es 35.44 KJ/mol, y las entalpías de precipitación encontradas fueron de 17.21, 17.99 y 22.82 KJ/mol para cada uno de los criterios utilizados.

Si bien la entalpía calculada para el proceso de disolución concuerda con los valores reportados por otros autores, esto no ocurre con la entalpía de precipitación. Sin embargo, los autores no logran explicar este hecho.

Khatamian [69] estudió la solubilidad terminal y la partición de hidrógeno en aleaciones de Zr-Nb con diferentes cantidades de niobio y distintos tratamientos térmicos, mediante *calorimetría diferencial de barrido*. La velocidad de calentamiento y enfriamiento que utilizó es de 30 °C/min, y las mediciones fueron realizadas en el rango de temperaturas entre los 150 y los 400 °C. Khatamian sólo reportó los datos obtenidos en calentamiento (disolución), y medidos en el punto mínimo de la curva calorimétrica (correspondiente al inicio de la disolución de los hidruros). Para Zr-2.5Nb obtuvo las siguientes curvas de solubilidad:

$$C \text{ [ppm]} = 5.28 \times 10^4 \exp(-30200/RT) \text{ (recocido 1h a 850 °C)}$$

$$C \text{ [ppm]} = 8.85 \times 10^4 \exp(-33500/RT) \text{ (envejecido 24h a 400 °C)}$$

$$C \text{ [ppm]} = 2.48 \times 10^5 \exp(-38700/RT) \text{ (envejecido 96h a 400 °C)}$$

$$C \text{ [ppm]} = 2.41 \times 10^5 \exp(-39200/RT) \text{ (envejecido 1000h a 500 °C)}$$

La máxima solubilidad se encuentra para el material en condición de recocido, en la cual se encuentra fase  $\beta$ -Zr completamente regenerada, y disminuye a medida que la fase  $\beta$ -Zr se descompone. Según este autor, el límite de solubilidad aumenta con el contenido de niobio, ya que aumenta la cantidad de fase  $\beta$ -Zr con mayor afinidad hacia el hidrógeno que la fase  $\alpha$ -Zr. Si la aleación es envejecida de modo que la fase  $\beta$ -Zr desaparezca completamente, los valores de solubilidad son similares a los del circonio puro [74].

Sawatzky y Wilkins [59], determinaron la solubilidad de hidrógeno en Zr-2.5Nb y Zircaloy-2 con diferentes tratamientos térmicos, mediante *difusión térmica*, entre 300 y 515 °C. Para ello, sometieron a probetas homogéneamente cargadas con hidrógeno a un gradiente térmico, y determinaron la TSS (solubilidad sólida terminal) como la concentración de hidrógeno en la fase  $\alpha$  en la interfase  $\alpha / (\alpha + \delta)$ . La curva que obtuvieron es:

$$C \text{ [ppm]} = 1.55 \times 10^5 \exp(-37457/RT)$$

Nuevamente, comparando la curva obtenida para Zr-2.5Nb con las propuestas para Zr puro, no encuentran diferencias apreciables, razón por la cual consideran despreciable el efecto de los aleantes cuando están en baja concentración.

Tampoco encuentran diferencias en cuanto al tratamiento térmico previo de las aleaciones.

Pan, Ritchie y Puls [60] determinaron la curva de solubilidad en Zr-2.5Nb mediante la detección del *cambio del módulo elástico dinámico* (APUCOT), y estudiaron el fenómeno de histéresis entre la disolución y la precipitación de los hidruros. En este trabajo, se utilizó material con la misma microestructura del tubo de presión. La curva de disolución (TSSD), determinada con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, es:

$$C \text{ [ppm]} = 8.080 \times 10^4 \exp(-34520/RT)$$

Pan y col. estudiaron también la curva de solubilidad en precipitación, considerando que la TSSP depende fuertemente de la historia térmica del material. Obtuvieron dos curvas de TSSP, variando la temperatura máxima previa al enfriamiento, aunque con la misma velocidad de enfriamiento de 2 °C/min.:

$$C \text{ [ppm]} = 2.473 \times 10^4 \exp(-25840/RT) \text{ (para la } T_{\text{máx}} \text{ más alta)}$$

$$C \text{ [ppm]} = 3.150 \times 10^4 \exp(-27990/RT) \text{ (para la } T_{\text{máx}} \text{ más baja)}$$

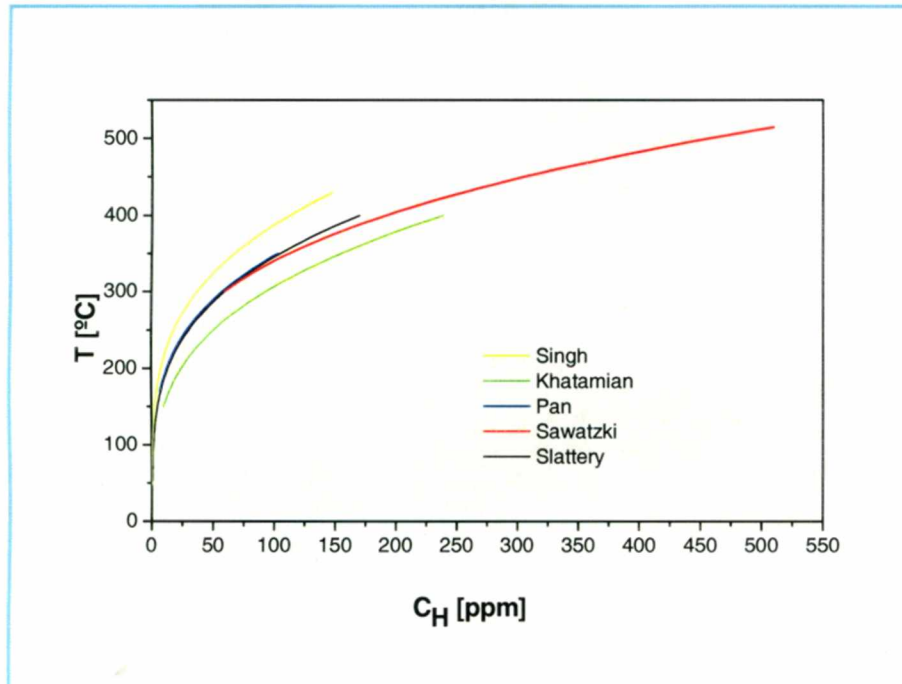
Coleman y Ambler [61] determinaron la curva de solubilidad de D + H en probetas de Zr-2.5Nb cortadas de un tubo de presión sin irradiar, utilizando la técnica de *emisión acústica*. Para ello midieron el tiempo de incubación transcurrido para el inicio de la fisuración retardada por hidrógeno para diferentes temperaturas, con probetas cargadas con contenidos de hasta 120 ppm de hidrógeno. La curva que obtuvieron es:

$$C \text{ [ppm]} = 1.04 \times 10^5 \exp(-35000/RT)$$

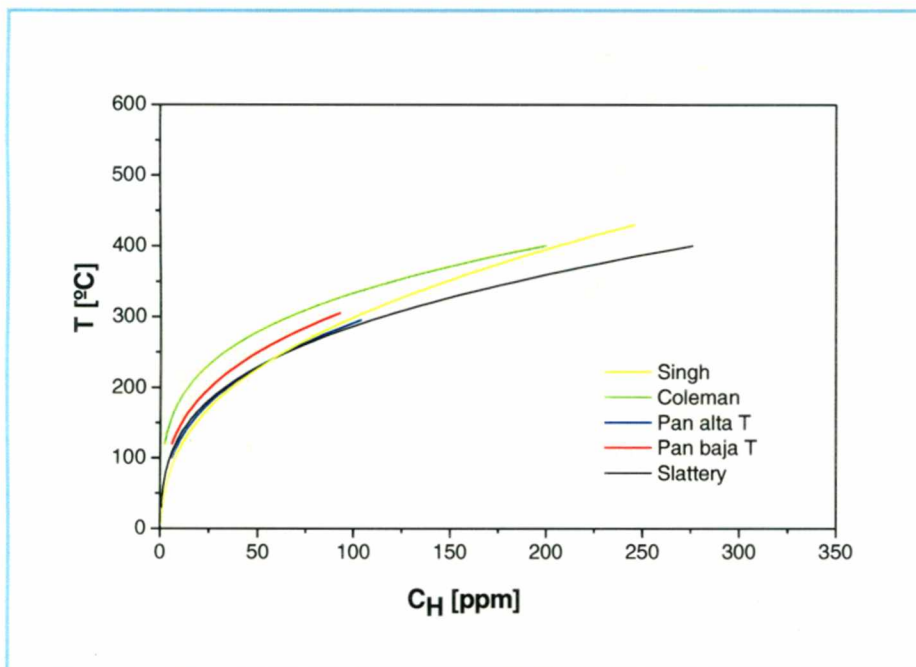
Encontraron que el límite de solubilidad para Zr-2.5Nb bajo tensión era similar al del material sin tensionar, y que el efecto del deuterio es comparable al del hidrógeno.

Root y Fong [73] realizaron un estudio de difracción de neutrones para determinar la curva de solubilidad de hidrógeno en el material de los tubos de presión. Trabajaron en un rango de temperaturas entre 37 y 407 °C, a intervalos de 5 y 10 °C, en calentamiento y en enfriamiento. Cada temperatura elegida la mantuvieron durante 2 horas para realizar las mediciones de difracción de neutrones. Si bien no informan las curvas obtenidas, reportan que obtienen una histéresis mucho menor que la obtenida mediante técnicas dinámicas como dilatometría o mediciones de módulo elástico. Esto se debe a que con estas últimas técnicas no se logra alcanzar el equilibrio termodinámico, razón por la cual se miden temperaturas de disolución más altas, y temperaturas de precipitación más bajas.

En las **Figuras 1.4 y 1.5** se muestra una comparación de los resultados obtenidos en disolución y en precipitación por los distintos autores. Como puede verse, hay gran dispersión entre ellos, lo que puede explicarse por la utilización de distintas técnicas, diferentes microestructuras en el material, diferente historia térmica, etc.



**Figura 1.4.** Comparación de las curvas de TSSD de diferentes autores para Zr-2.5Nb.



**Figura 1.5.** Comparación de las curvas de TSSP de diferentes autores para Zr-2.5Nb.

### **Termodinámica del Sistema Zr-H:**

La disolución de hidrógeno gaseoso en circonio metálico es exotérmica, y la mayor parte de los valores reportados para el calor parcial molar de solución para el hidrógeno gaseoso en  $\alpha$ -Zr ( $\Delta H_\alpha$ ) cae en el rango de  $-26.3 \pm 3.0$  kcal/mol [4, 28]. Los calores parciales molares de solución de hidrógeno gaseoso en las fases  $\beta$ ,  $\delta$  y  $\gamma$  son de  $-35.8 \pm 5.0$  kcal/mol,  $-42.5 \pm 3.0$  kcal/mol y  $-39.2 \pm 0.4$  kcal/mol respectivamente. Los calores de formación del hidruro  $\delta$  a partir de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  saturadas son de  $-45.7 \pm 2.1$  kcal/mol y  $-51.6 \pm 2.0$  kcal/mol respectivamente.

Dantzer y col. [47] utilizaron calorimetría para determinar la entalpía de reacción de hidrógeno gaseoso con el circonio, a 50 °C y a 655 °C, y con Zr-2.5Nb a 50 °C. Para el circonio puro a 50 °C con contenidos de hidrógeno entre 0 y 60% at. obtiene un valor de  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$  de  $-87 \pm 1$  KJ/molH. Para alta temperatura, mide un  $\Delta H_H^\circ$  de  $-49.3 \pm 1$  KJ/molH y un  $\Delta H_{\beta \rightarrow \delta}$  de  $-104 \pm 1.5$  KJ/molH. Estima un  $\Delta H_f$  (ZrH<sub>2</sub>) de  $-164$  KJ/molH, y obtiene un  $\Delta S_H^0$  de  $-49.8$  J/K. molH.

En cuanto a las mediciones hechas en Zr-2.5Nb, los valores obtenidos para  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$  para concentraciones de hidrógeno de 0 y 60% at. son de 86 KJ/molH y 77.5 KJ/mol respectivamente.

El calor específico  $C_p$  del circonio a 25, 862 y 1000-1500 °C fue reportado por Espe [71] como 0.066, 0.08 y 0.113 cal/g.°C. Según [72] el hidrógeno tiene poca influencia sobre estos valores.

A partir de mediciones de calor específico ( $C_p$ ) para la fase  $\epsilon$  del sistema Zr-H, para temperaturas entre 5 y 350 K, Flotow determinó los valores de ciertas funciones termodinámicas para el ZrH<sub>2</sub> en el estado Standard (298.15 K y P atmosférica):

$$S^0 = 17.52 \pm 0.08 \text{ J/(K 0.5 mol H}_2\text{)}$$

$$H^0 - H_0^0 = 2.686 \pm 0.004 \text{ KJ/(0.5 mol H}_2\text{)}$$

$$(G^0 - H_0^0)/T = 8.508 \pm 0.02 \text{ J/(K 0.5 mol H}_2\text{)}$$

$$S^0, H^0, G^0 = \text{valores standard}$$

$$H_0^0 = \text{entalpía a 0K}$$

En las **Tablas 1.2 a 1.6** se muestran los principales parámetros termodinámicos (entalpía, entropía, energía libre de Gibbs) para el sistema Zr-H recopilados de publicaciones de diferentes autores.

**Tabla 1.2.** Valores seleccionados de entalpías relativas molares parciales de solución de hidrógeno gaseoso en las fases del sistema Zr–H.

| Fase        | Composición<br>[H % atómico] | Entalpía molar parcial de<br>solución de H | Referencia |
|-------------|------------------------------|--------------------------------------------|------------|
|             |                              | [KJ/mol H]                                 |            |
| $\alpha$ Zr | ...                          | –50.9 <sup>(a)</sup>                       | [34]       |
|             | 0.01 a 0.1                   | –51.9                                      | [85]       |
|             | 5.84                         | –49.0                                      | [86]       |
| $\beta$ Zr  | 0.05                         | –7.6                                       | [87]       |
|             | 9.9                          | –44.8                                      | [88]       |
|             | 20.0                         | –63.2                                      | [88]       |
|             | 31.5                         | –73.2 <sup>(a)</sup>                       | [34]       |
|             | 33.3                         | –79.3 <sup>(a)</sup>                       | [89]       |
|             | 45.9                         | –74.5                                      | [88]       |

(a) Estimados por [90] de curvas P-X-T publicadas.

**Tabla 1.3.** Valores relativos molares parciales de las Energías libres de Gibbs, entalpías y entropías de solución de H gaseoso en  $\beta$ Zr.

| Composición<br>[H % atómico] | Energía libre de Gibbs de<br>solución de H parcial relativa a | Entalpía parcial<br>relativa de solución | Entropía parcial<br>relativa de solución |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                              | 1073 K                                                        | de H                                     | de H                                     |
|                              | [KJ/mol H]                                                    | [KJ/mol H]                               | [J/K mol H]                              |
| 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 [88].

**Tabla 1.4.** Entalpías y entropías molares parciales de H en fase  $\delta$ .

| Composición<br>(X) | Entalpía parcial relativa<br>[KJ/mol H] | Entropía parcial relativa<br>[J/K mol H] |
|--------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| 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, [82].

**Tabla 1.5.** Propiedades termodinámicas de la formación de  $\text{ZrH}_2^{(a)}$  a 298.15 K.

| Referencias         | Energía libre de Gibbs de formación<br>[KJ/mol H] | Entalpía de formación<br>[KJ/mol H] | Entropía de formación<br>[J/K mol H] |
|---------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| [91] <sup>(b)</sup> | ...                                               | -166.1                              | ...                                  |
| [72]                | -129.3 ± 8.4                                      | -169.5 <sup>(c)</sup>               | ...                                  |
| [93] <sup>(d)</sup> | -122.7 ± 1.3                                      | -162.8 ± 1.3                        | -134.4 ± 0.2                         |
| [93] <sup>(e)</sup> | -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 involucren uniones moleculares.

(b) La entalpía de formación fue obtenida por [91] como diferencia entre los calores de solución medidos del Zr y los hidruros en HF.

(c) Reportada por [94] y usada por [72] para cálculos.

(d) [93] midió las energías de reacción representadas por la ecuación  $\text{Zr} + \text{H}_2 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ .

(e) Valores para el compuesto  $\text{ZrD}_2$ .

**Tabla 1.6.** Entalpías obtenidas de la reacción del H con Zr para formar  $\text{ZrH}_{1.5}$  y entalpías de solución de  $\text{H}_2$  en  $\alpha\text{Zr}$ .

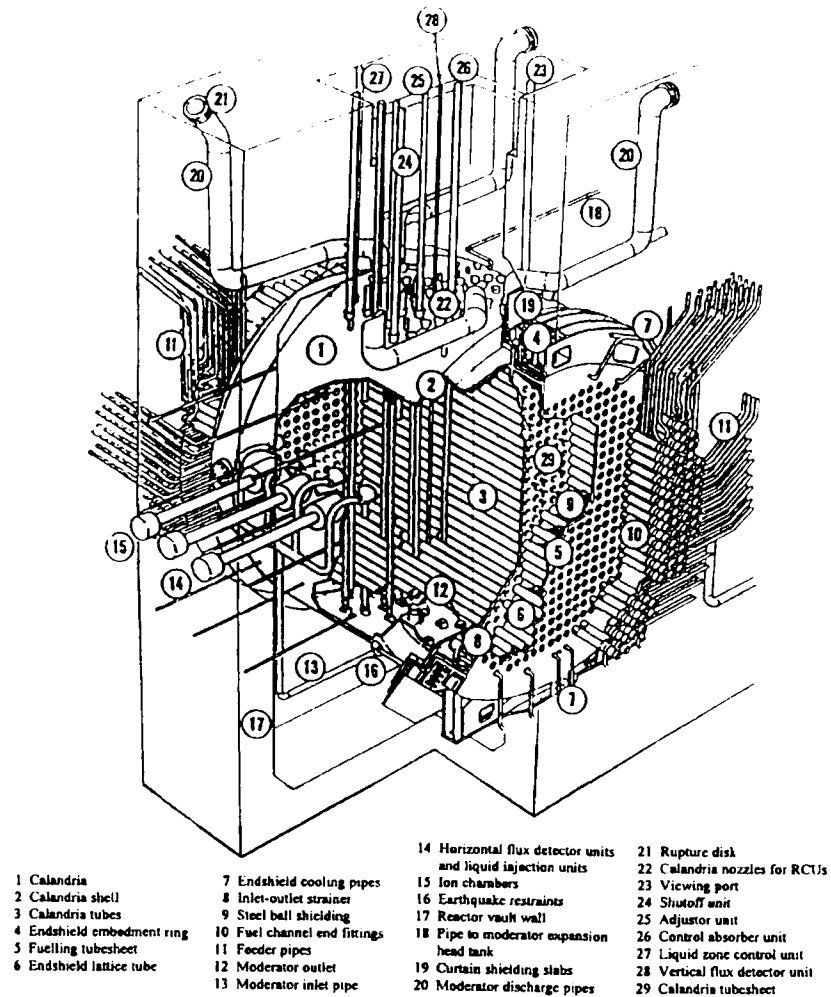
| Método para el Plateau        | $\Delta H_{\text{plat}}$<br>[kJ/mol H] | Referencia | $\Delta H^0_{\text{H}}$<br>[KJ/mol H] | Referencia |
|-------------------------------|----------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|
| Calorimetría de reacción      | -87 ± 1                                | [47]       | -49.3 ± 1                             | [47]       |
| PCT                           | -95                                    | [4]        | -58.0                                 | [97]       |
| Calorimetría de flujo térmico | -86                                    | [91]       | -59.2                                 | [4]        |
| PCT                           | -95                                    | [98]       | -52.1                                 | [85]       |
| PCT                           | -83.4                                  | [101]      | -54.6                                 | [99]       |
|                               | —                                      | —          | -53.5                                 | [100]      |

## **CAPITULO II**

### **Problemas de las aleaciones base Zr en los reactores nucleares de potencia**

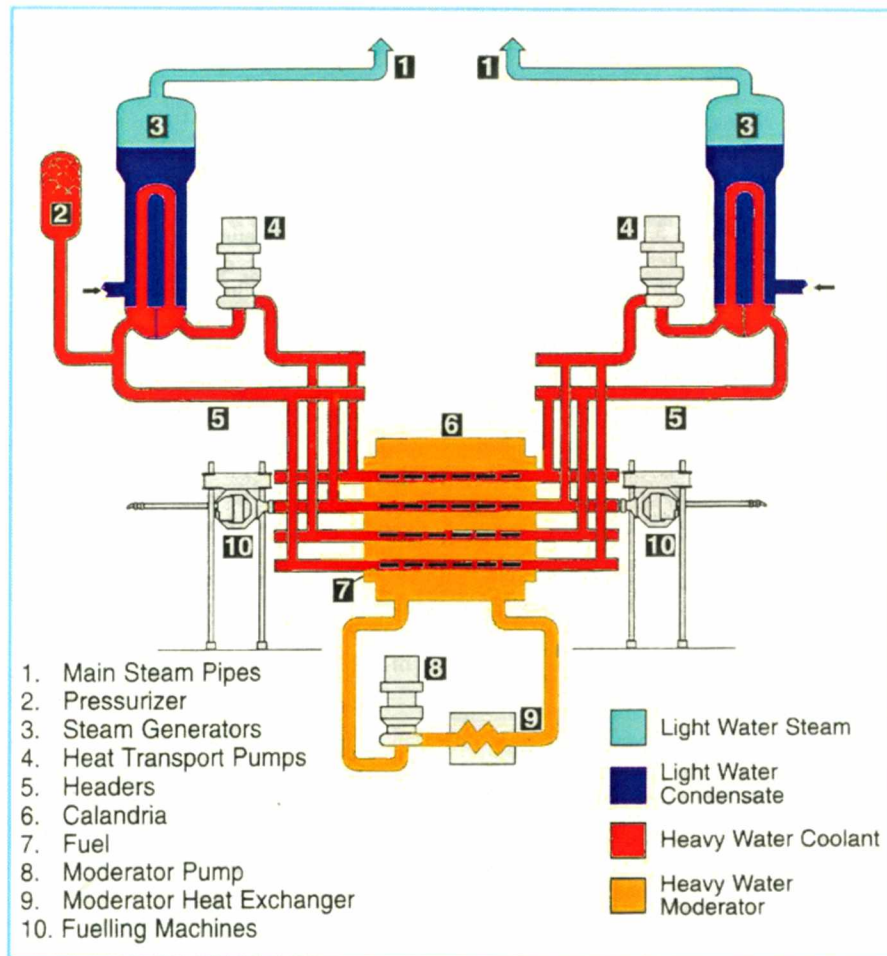
#### ***Utilización de las Aleaciones base Zr:***

Las aleaciones de circonio se utilizan ampliamente en la construcción de componentes estructurales de reactores nucleares de potencia. El Zircaloy 4, por ejemplo, se utiliza en las vainas de los elementos combustibles, y también en los canales de enfriamiento de algunos reactores tipo PHWR, como el de la Central Nuclear Atucha I. El Zircaloy 2 se utilizó para construir los tubos de presión de los primeros reactores CANDU, pero debido al comportamiento insatisfactorio de los mismos, este material fue reemplazado por la aleación Zr-2.5Nb, que es la utilizada hasta el presente. La Central Nuclear Embalse (CANDU) posee tubos de presión de la mencionada aleación. En la **Figura 2.1** se muestra un esquema de un reactor como el que opera en la Central Nuclear Embalse.



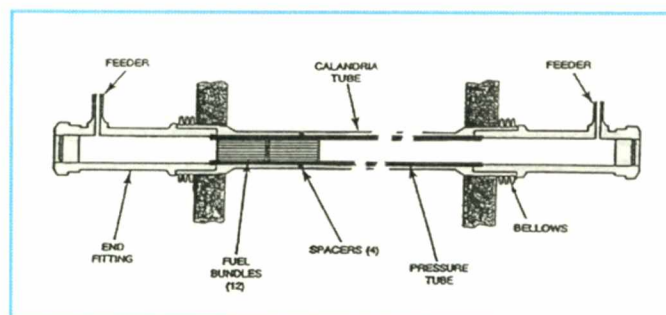
**Figura 2.1.** Esquema de un reactor tipo CANDU 6 [116].

En la **Figura 2.2** se muestra un esquema de los circuitos primario y secundario del reactor.

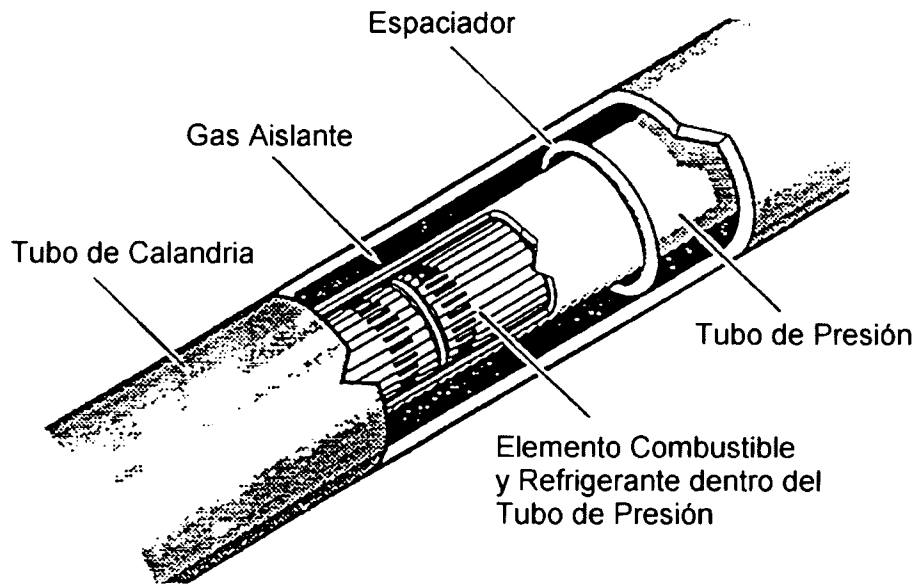


**Figura 2.2.** Esquema del núcleo de un reactor CANDU [116].

Las **Figuras 2.3 y 2.4** muestran la configuración de los canales de combustible, donde se puede ver la ubicación del tubo de presión.



**Figura 2.3.** Esquema de un canal de combustible en un reactor CANDU [116].



**Figura 2.4.** Componentes del canal de combustible [116].

Dentro del reactor, los componentes están sometidos a un ambiente de radiación, donde además existen agentes corrosivos, altas temperaturas, presiones elevadas y otros factores que modifican las propiedades de los materiales, generando la degradación de los mismos. Los principales problemas que podemos mencionar son los relacionados con la incorporación de hidrógeno y el daño por radiación.

Además, la microestructura de los tubos de presión es metaestable, y evoluciona durante la operación del reactor hacia el equilibrio, debido a la alta temperatura y la radiación a la que están sometidos.

### ***Corrosión:***

El circonio tiene una combinación única de propiedades, que históricamente llevaron a su uso como material estructural en reactores de fisión nuclear. El circonio fue elegido para dicha función ya que proporciona resistencia mecánica adecuada y características de procesamiento similar a las de otros materiales, pero con una sección eficaz para la captura de neutrones térmicos mucho más baja. Igualmente importante es su resistencia a la corrosión en servicio.

Muchos de los procesos importantes para la degradación ambiental de los metales en servicio involucran química superficial y fenómenos de transporte localizado.

En las aplicaciones nucleares, las aleaciones de circonio están habitualmente en contacto con agua normal o pesada a elevadas temperaturas y presiones en un ambiente de radiación. El agua pesada que actúa como moderador en un reactor

tipo CANDU, es típicamente mantenida en un  $\text{pH}_a^1$  de 4.5 a 7, y con alto grado de pureza. El oxígeno disuelto es mayor a 1 ml/kg  $\text{D}_2\text{O}$  debido a la radiólisis.

El comportamiento de la capa protectora de óxido en la superficie de la aleación resultará en la propagación de la corrosión o su atenuación. De hecho, la barrera de óxido que se forma en la superficie de la aleación durante el proceso de fabricación, actúa como barrera para la propagación de la corrosión durante el servicio. Pero esta protección no dura indefinidamente. Inicialmente, cuando el material es puesto en servicio, tanto la velocidad de corrosión como el ingreso de hidrógeno son relativamente bajos. Con el tiempo, ambos procesos se aceleran, lo que indica que la capa de  $\text{ZrO}_2$  pierde progresivamente su capacidad protectora [120].

El fenómeno corrosivo, que consiste esencialmente en el avance del frente de oxidación, opera primeramente en las capas metálicas para formar un film denso de  $\beta$ -zirconia tetragonal, que se transforma progresivamente hacia la capa externa, en  $\alpha$ -zirconia, menos densa, de simetría monoclinica. Dicha transformación está relacionada con la relajación de tensiones y formación de fisuras [118]. En las condiciones del reactor, la descomposición de la superficie por oxidación provoca la liberación de una gran cantidad de hidrógeno atómico. El avance del frente de oxidación está acompañado por la penetración de algo de hidrógeno en las primeras capas metálicas. En el caso del Zircaloy-4, donde existen finas partículas de  $\text{Zr}(\text{Cr},\text{Fe})_2$  precipitadas en la matriz, el hidrógeno tiende a acumularse en la interfaz entre éstas y la matriz. En cambio, en el  $\text{Zr-2.5Nb}$ , que no contiene cantidades considerables de hierro, esto no sucede.

Se han observado diferentes morfologías de corrosión bajo irradiación en reactores, tanto de potencia como de prueba [114, 126]:

- **Crecimiento uniforme de óxido:** Muy común en PWRs y PHWRs, si hay suficiente hidrógeno disuelto para prevenir la radiólisis del agua. Cuando la capa de óxido es suficientemente gruesa (100  $\mu\text{m}$  o más), ésta se desprende.
- **Corrosión nodular:** Ocurre en BWRs cuando la ebullición y la radiólisis del agua permiten que el contenido de oxígeno en el agua aumente. Se forman nódulos de forma lenticular. Puede eliminarse controlando el tamaño de las partículas de segundas fases durante la fabricación de la aleación, aunque aumente la oxidación uniforme.

---

<sup>1</sup>  $\text{pH}_a$  significa pH aparente. Es el pH de una solución de agua pesada medida con un pHmetro standard calibrado en un buffer de agua liviana.

Inicialmente, los tubos de presión utilizados en las centrales CANDU fueron contruidos con Zircaloy-2. Sin embargo, estos presentaron corrosión acelerada, y rápida absorción de deuterio desde el fluido refrigerante (agua pesada), lo que hizo que el límite de solubilidad terminal de H + D fuera excedido antes de completarse la vida útil de los mismos. Debido a esto, el Zircaloy-2 fue reemplazado por la aleación Zr-2.5Nb, en la que el fenómeno de aceleración no se ha observado. Además el Zr-2.5Nb absorbe sólo el 5 % del deuterio producido por corrosión. Por otro lado, los cambios microestructurales que ocurren durante la irradiación hacen que la resistencia a la oxidación en el reactor del Zr-2.5Nb sea muy superior a la del Zircaloy-2 [115, 116].

Incluso, aunque los tubos de presión de Zr-2.5Nb de los reactores CANDU operan a temperaturas similares (250 a 310 °C) que las vainas de Zircaloy en BWRs y PWRs, presentan una menor velocidad de corrosión, y absorben menos deuterio [117].

Según Cox, el aumento de la corrosión en los reactores tipo PWR, se debe a la redistribución de los elementos de aleación, especialmente hierro, debida a la irradiación con neutrones rápidos. Debido a esto, las aleaciones con bajo contenido de hierro, o aquellas en las que este elemento se encuentra formando parte de precipitados de segunda fase resistentes a la radiación, y aquellas aleaciones que no contienen hierro, presentan menor aumento en la velocidad de corrosión en servicio que el Zircaloy 4.

En cuanto a los tubos de presión de Zr-2.5Nb, se ha encontrado gran variabilidad en el comportamiento frente a la corrosión en diferentes tubos en servicio. Estas variaciones están relacionadas con cambios en la microestructura, y la orientación de la fase  $\beta$ -Zr respecto a la superficie [119]. Según Lin y DeLuca, la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr disminuye el ingreso de hidrógeno, y evita el crecimiento acelerado de la capa de óxido.

La mayor velocidad de corrosión de la fase  $\beta$ -Zr respecto de la fase  $\alpha$ -Zr produce cordones de óxido que penetran profundamente en el material. Por lo tanto, los tratamientos de envejecimiento, que descomponen la fase  $\beta$ -Zr, aumentan la resistencia a la corrosión de la aleación [126].

Khatamian [122] estudió el efecto de hidruros preabsorbidos en el material en las velocidades de oxidación y de absorción de deuterio en tubos de presión de Zr-2.5Nb. Para ello, sumergió probetas de dicho material en agua deuterada con una concentración de iones  $\text{Li}^+$  de 0.6 ppm, a 300 °C durante 4 años. Encontró que la presencia de hidruros homogéneamente distribuidos en el material no tiene efecto

importante en la velocidad de corrosión, incluso en concentraciones de 800 ppm de hidrógeno. Si existe una capa continua de hidruros en la superficie del material, la velocidad de corrosión es mayor. En estos casos, la capa de óxido se forma sobre la capa de hidruro, y crece a expensas de ésta. Khatamian supone que si el proceso de oxidación continuara hasta que la capa de hidruro desapareciera, la velocidad de corrosión disminuiría.

Pruebas realizadas en Zircaloy-2 y -4 mostraron que la velocidad de oxidación aumenta cuando existe una capa masiva de hidruros en la superficie del material [123]. Sin embargo, cuando los hidruros están dispersos en el material, esta aceleración del proceso de oxidación no se observa.

Solís [126] sugirió que es posible obtener Zry-4 resistente a la corrosión nodular mediante tratamiento térmico, y que dicha resistencia está relacionada con la textura del material.

Como se evidencia en los párrafos precedentes, la gravedad del proceso corrosivo no radica en la reducción del espesor del tubo debido a la oxidación del circonio, ya que la pérdida de material no es el factor que limita la vida útil del tubo. En cambio, es el ingreso de deuterio que acompaña esta reacción, lo que hace que las propiedades del tubo se vean deterioradas de tal manera, que el tiempo de vida útil se vea comprometido [115].

**Difusión:**

La **Tabla 2.1** muestra datos experimentales de difusión de hidrógeno en circonio e hidruros de circonio.

**Tabla 2.1.** Difusión de H en Zr e hidruros de Zr.

| Material | D <sub>0</sub> [m <sup>2</sup> /s] | E <sub>0</sub> [cal/mol] | Referencia | Notas                                                           |
|----------|------------------------------------|--------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------|
| αZr      | 0.7x10 <sup>-7</sup>               | 7060±260                 | [87]       | Método del gradiente de concentración con circonio iodado       |
| αZr      | 4.15x10 <sup>-7</sup>              | 9470                     | [103]      | Para el rango 450-700 °C                                        |
| αZr      | 2.17x10 <sup>-7</sup>              | 8380                     | [104]      | Método del gradiente de concentración para fase αZr en Zircaloy |
| αZr      | 1.53x10 <sup>-7</sup>              | 9070±600                 | [105]      | Autorradiografía de tritio                                      |
| αZr      | 7x10 <sup>-7</sup>                 | 10650                    | [106]      | Método del gradiente de concentración en el rango de 335-700 °C |
| β-Zr     | 7.37x10 <sup>-7</sup>              | 8540                     | [103]      | Para el rango 870-1000 °C                                       |
| δZr      | 6.2x10 <sup>-7</sup>               | 15800±1800               | [107]      | Para 750 °C                                                     |

Moore [108] reportó un coeficiente de difusión para hidrógeno en hidruro  $\delta$  a 316 °C de aproximadamente  $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , y Kearns [106] reportó valores de dicho coeficiente para deuterio en circonio a 335 °C y 700 °C de  $(0.82 - 1.36) \times 10^{-10}$  y  $(25.0 - 0.31) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  respectivamente.

Según Katlinskii [109], a altas temperaturas (hasta 1100 °C) la dependencia del coeficiente de difusión (D) con la temperatura (T) en  $\beta$ -Zr obedece la siguiente expresión:

$$D [\text{m}^2/\text{s}] = (6.3 \pm 5.8) \times 10^{-7} \exp[(35.3 \pm 8.41)/RT]$$

La difusividad de H en  $\alpha$ -Zr en la dirección paralela al eje c es mayor que en la dirección perpendicular a dicho eje.

Los coeficientes de difusión de hidrógeno en la dirección del eje c, a 150 °C son dos órdenes de magnitud menores que los medidos o calculados para circonio policristalino. Debido a esto, Zhang y col. [75] propusieron que la difusión de hidrógeno a través de borde de grano es mucho más rápida que a través de los granos.

Según un trabajo de Norton y col. [76], los coeficientes de difusión en la dirección  $\langle 0001 \rangle$  son un orden de magnitud más bajos que en la dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , racionalizados por la diferencia en la densidad atómica a través de dichos caminos de difusión. También encontró que el oxígeno disuelto aumentaba la difusión del hidrógeno.

Laursen y col. [112] midieron el coeficiente de difusión de deuterio en el material del tubo de presión (Zr-2.5Nb), mediante NRA (Nuclear Reaction Analysis). Reportaron valores para el coeficiente de difusión de  $1.13 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $1.23 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  a 300 y 350 °C respectivamente.

Khatamian y col. [113] midieron la difusión de deuterio en un tubo de presión con y sin flujo neutrónico. La difusividad medida con un flujo neutrónico de  $5 \times 10^{17} \text{ n.m}^2/\text{s}$  es similar a aquella medida sin flujo. Los valores reportados para ambas condiciones son de  $8.17 \times 10^{-11}$  y  $8.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  respectivamente, a  $300 \pm 2$  °C. El coeficiente de difusión de hidrógeno en Zr-2.5Nb sin irradiar, a 300 °C, lo calcularon como  $1.15 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Tiwari y col. [110] estudiaron la difusión de  $^{95}\text{Zr}$  y  $^{95}\text{Nb}$  en las aleaciones Zr-1Nb y Zr-3Nb, en fase  $\beta$ , en el rango de 900-1200 °C., mediante la técnica de actividad residual. Reportaron que en ese rango, la relación entre D y  $1/T$  es lineal, y que la adición de niobio aumenta tanto la autodifusión como la difusión de soluto.

Patil y col. [111] estudiaron la dependencia con la concentración y la temperatura de los coeficientes de interdifusión en el sistema Zr-Nb, en el rango 1320-1720 °C. Reportaron que los coeficientes de interdifusión aumentan con el contenido de circonio en la aleación, y que la dependencia con la temperatura puede ser representada por una expresión tipo Arrhenius.

### ***Interacción Zr-H:***

La comprensión de cómo interactúa el hidrógeno con el circonio y sus aleaciones es de gran importancia tecnológica, especialmente en reactores nucleares, donde el circonio se utiliza como material estructural. Bajo ciertas condiciones, el hidrógeno puede ingresar a través de la capa protectora de óxido en la superficie de la aleación, provocando la formación de hidruros de circonio frágiles y rotura diferida por hidrógeno.

Las propiedades superficiales de las aleaciones de circonio pueden verse afectadas por la presencia de impurezas, elementos aleantes, bordes de grano y otros defectos. Particularmente, la oxidación y el ingreso de hidrógeno, que generan efectos detrimentales en el material, varían en gran medida con dichos factores.

- **Hidrógeno gaseoso:** El circonio es altamente reactivo frente al hidrógeno gaseoso, y lo absorbe rápidamente, incluso a temperatura ambiente. Sin embargo, la presencia de una delgada capa de óxido en la superficie retarda mucho la entrada de hidrógeno [1, 2, 3, 4]. El óxido formado naturalmente a temperatura ambiente forma una barrera más efectiva contra el ingreso de hidrógeno que las gruesas capas de óxido formadas a alta temperatura [1, 5]. Sin embargo, Une [6] reportó para Zircaloy-2 el efecto inverso, es decir, que cuanto mayor es la capa de óxido, mayor es la resistencia a la penetración de hidrógeno al material.

Mitchell [5] propuso que la velocidad de ingreso de hidrógeno en el circonio está gobernada por los defectos existentes en la capa de óxido superficial.

Naito [7] propuso un mecanismo en tres etapas para la absorción de hidrógeno gaseoso en circonio: adsorción disociativa en la superficie del metal, salto hacia sitios intersticiales en la superficie y difusión hacia el interior del material. Si existe una película de óxido en la superficie del material, existe un paso adicional de difusión del hidrógeno a través de la misma.

Norton y col. [76] sugieren que debido a los elevados calores de segregación hacia las superficies e interfaces del circonio y a la alta movilidad, los átomos de hidrógeno se acumulan en bordes de grano, microfisuras y puntos fríos en la superficie. La formación de hidruros se inicia en dichos puntos, puesto que allí, la concentración de hidrógeno es mucho más alta. La segregación de hidrógeno es uno de los mecanismos más importantes que llevan a la falla de componentes de circonio. La acumulación de hidrógeno en la superficie de materiales con altos contenidos de oxígeno subsuperficial ocurre a una mayor velocidad que en materiales con menos oxígeno. Se sugirió que la presencia de oxígeno promueve la movilidad del hidrógeno, ya que proporciona más caminos para la difusión del mismo. Estos mismos autores [77] consideran que la unión entre H y Zr en la superficie es similar a la que existe en el hidruro de circonio y que existen dos tipos de sitios de adsorción: uno sobre la superficie y otro en la región subsuperficial. El hidrógeno está más fuertemente unido en los sitios subsuperficiales que en los otros.

Según McIntyre y col. [78] la película de óxido en el circonio retarda la difusión del hidrógeno hacia el interior de la aleación. Sugieren que el hidrógeno se mueve a través de la capa de óxido tanto en forma atómica como molecular, a través de intersticios en la red del óxido creados por vacancias, o por poros y fisuras.

Asbury y col. [79] estudiaron la interacción H-O en circonio policristalino, y encontraron que el hidrógeno se une directamente al oxígeno y al circonio. Encontraron también que la capa de óxido retarda la adsorción de hidrógeno, mientras que el oxígeno atrae hidrógeno desde el interior del material, formando una capa superficial de óxido hidroxilado. Esto fue observado también por otros autores [121].

- **Hidrógeno generado por corrosión:** Una parte del hidrógeno liberado en la superficie del circonio y sus aleaciones en procesos corrosivos es absorbido por el metal [8-26]. Este fenómeno se ha observado cuando el material está en contacto con soluciones acuosas de ácidos, agua caliente, vapor, y refrigerantes orgánicos. La cantidad de hidrógeno absorbido decrece en presencia de sustancias oxidantes [24] y aumenta si el circonio ya contiene hidrógeno preabsorbido [25]. A temperaturas moderadas, la difusión del hidrógeno en la matriz es muy lenta, por lo que el hidrógeno absorbido se acumula en la zona cercana a la superficie, provocando la precipitación de

una película superficial de hidruros [10-14, 25, 26]. A altas temperaturas, el hidrógeno difunde rápidamente en el material, y su concentración en solución sólida puede exceder el límite de solubilidad alcanzando un alto grado de sobresaturación antes de que ocurra la precipitación de hidruros [27].

En el caso de los reactores nucleares de potencia, debido a la reacción de corrosión del circonio frente al agua ( $\text{Zr} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2 \text{H}_2$ ), y a la radiólisis del agua, se libera H (y D) que es en parte absorbido por los materiales constructivos. La velocidad típica de ingreso es de 1 ppm de Heq por año.

Según Khatamian [122], la velocidad de absorción de hidrógeno o deuterio aumenta si el material presenta una capa superficial de hidruros, pero no se ve modificada si los hidruros están homogéneamente distribuidos en el material.

Cox [124, 125] propuso que el ingreso de hidrógeno durante la corrosión de aleaciones de circonio es un proceso muy localizado. Los sitios donde ocurre el proceso catódico presentan las siguientes características:

- Se ubican en zonas donde se pueden ver fisuras o pequeños agujeros en el óxido.
- No están asociadas a intermetálicos en la superficie inicial del material, sino en zonas donde al disolverse el intermetálico se generaron fisuras.
- Los carburos en Zr-2.5Nb funcionan como zonas catódicas activas. Sin embargo, la presencia de dichas partículas no es normal en los tubos de presión.
- El Zr-2.5Nb presenta pocos sitios catódicos, lo que puede explicar la baja absorción de hidrógeno de esta aleación.

### ***Mecanismos de degradación y envejecimiento de los Tubos de Presión:***

Los tubos de presión están expuestos a temperaturas de hasta 313 °C, presión interna de hasta 11 MPa, flujo neutrónico de hasta  $3.7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$  y fluencias de hasta  $3 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$  (en 30 años de operación al 80% de capacidad) [115]. Estas condiciones provocan cambios dimensionales y en las propiedades del material, debido al daño por radiación y a la evolución de la microestructura. Los tubos también sufren corrosión debido a la acción del refrigerante (agua pesada levemente

alcalina) que fluye dentro de los mismos. Una parte del deuterio resultante en dicha reacción, es absorbido por el material.

Los principales mecanismos de envejecimiento para los tubos de presión construidos con aleaciones base circonio son tres: fisuración retardada por hidrógeno (DHC – delayed hydride cracking), deformación por irradiación (irradiation enhanced deformation) y cambios en las propiedades del material.

- **Fisuración retardada por hidrógeno:** Como el límite de solubilidad de hidrógeno y deuterio en las aleaciones de circonio a temperatura ambiente es muy bajo, ambos elementos están formando parte de hidruros. A las temperaturas de operación del reactor, la solubilidad terminal es mayor, razón por la cual, los hidruros se forman solamente si la concentración de hidrógeno equivalente (definida como la concentración de hidrógeno más la mitad de la concentración de deuterio, ambas en ppm) supera el límite de solubilidad. Para que ocurra DHC, deben darse dos condiciones: existencia de hidruros y presencia de tensiones de tracción suficientemente importantes. La consecuencia de la DHC es la rotura del tubo de presión, lo que ocasiona la pérdida del fluido interno, haciendo necesaria la parada del reactor para el reemplazo del tubo afectado. Según el diseño de los tubos, se espera que antes de la rotura ocurra la pérdida (criterio LBB – leak before break). Sin embargo, la ruptura del tubo podría ocurrir si la pérdida no es detectada antes de que la fisura que la produce alcance la longitud crítica.

Para evitar que se produzca DHC es necesario minimizar la posibilidad de formación de hidruros. Para ello, es necesario producir tubos cuyo contenido de hidrógeno de fabricación sea mínimo (menor a 5 ppm), minimizar el ingreso de hidrógeno al material, y evitar aquellas condiciones que puedan generar acumulación local de hidrógeno, como concentradores de tensiones y puntos fríos (zonas en las que debido a la flecha sufrida por el tubo de presión, éste queda en contacto con el tubo de calandria, que está a menor temperatura). La aparición de puntos fríos puede ocurrir debido a que los espaciadores se desplazan de su posición de diseño. Cuando esto ocurre, se produce un importante gradiente térmico a través de la pared del tubo, y aparece una ampolla (blister) de hidruros en la zona de contacto, que debido a su naturaleza frágil, permite el crecimiento de fisuras. Además, las ampollas pueden crecer a medida que más átomos de hidrógeno llegan al lugar por difusión. Si existen en el tubo hidruros radiales, una vez que las fisuras

generadas en la ampolla atraviesan la interfaz con la matriz, pueden propagarse fácilmente a través de los mismos [141].

La zona más susceptible del tubo de presión es la unión rolada (rolled joint) con el cabezal terminal (end fitting), debido a que en esta zona el ingreso de deuterio y las tensiones residuales son mayores.

Coleman [138] indica que como es necesario que ocurra acumulación de hidrógeno, y esto implica la difusión del mismo, existe en los procesos de DHC un cierto tiempo de incubación, que aumenta al disminuir el gradiente de tensiones.

El mecanismo generalmente aceptado para DHC consiste en las siguientes etapas [139, 140]:

- difusión del hidrógeno hacia la punta del defecto
- nucleación de hidruros en la punta del defecto
- crecimiento del hidruro
- fractura del hidruro
- repetición del proceso anterior

Cada paso de crecimiento de la fisura está retardado por el tiempo requerido para la migración del hidrógeno hasta la zona afectada, la formación del hidruro, y su crecimiento hasta alcanzar el tamaño crítico.

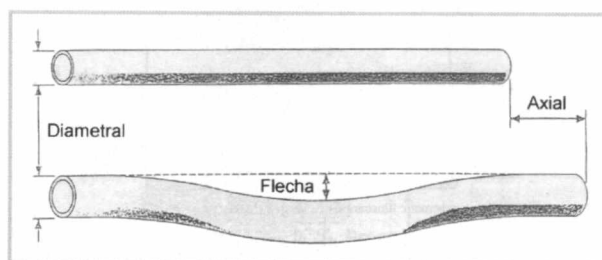
Según Sagat y col. [139] un gradiente térmico positivo (la punta de la fisura está más fría que sus alrededores) aumenta la velocidad de la DHC y la temperatura crítica, a la cual la fisura se detiene cuando el material es calentado.

Debido a que las fisuras se propagan a través de hidruros, es de gran importancia la distribución y morfología de los mismos, siendo la condición más desfavorable cuando los hidruros presentan una morfología de plateletas alineadas perpendicularmente a la dirección de tracción [143]. En el caso de un tubo de presión, la tensión se produce en dirección circunferencial, debido a la presión generada por el fluido que circula por el interior del mismo. Por lo tanto se debe evitar la precipitación de hidruros radiales, es decir, aquellos paralelos al plano radial – axial [141].

La velocidad de propagación de las fisuras depende de diferentes factores, como temperatura, contenido de hidrógeno, resistencia mecánica de la aleación, textura cristalográfica y microestructura [144]. Por lo tanto, la ruta de

fabricación del tubo tendrá una marcada influencia en el comportamiento del mismo frente a la DHC. Según Ivanova [142], la irradiación neutrónica aumenta la velocidad de propagación de las fisuras.

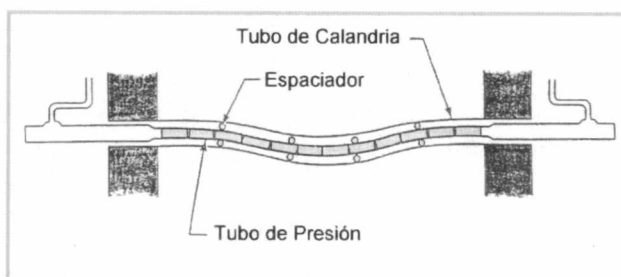
- **Deformación aumentada por irradiación:** La irradiación neutrónica provoca en las aleaciones base circonio tanto crecimiento por irradiación (cambio en la forma a volumen constante, en ausencia de tensión) y creep por irradiación (cambio en la forma a volumen constante, en función de la tensión). La deformación de los tubos de presión durante el servicio (flecha, aumento del diámetro, elongación, disminución del espesor de pared) (**Figura 2.5**) se debe a la suma de tensiones asociadas con el creep térmico, creep por irradiación y crecimiento por irradiación.



**Figura 2.5.** Deformación sufrida por el tubo de presión durante el servicio [115].

Por su parte, cada uno de estos fenómenos dependerá de la temperatura, flujo, densidad de las dislocaciones, y otros factores [115].

- **Flecha:** Durante el servicio, los tubos de presión se curvan en los tramos que quedan entre los espaciadores que los separan del tubo de calandria. Además de esto, el canal de combustible completo sufre arqueado durante el servicio, como se observa en la **Figura 2.6**, y su curvatura aumenta con el tiempo de servicio. Sin embargo, este curvado no impide el pasaje de los elementos combustibles.



**Figura 2.6.** Flecha del canal de combustible [115].

- **Elongación:** La elongación del tubo de presión es esencialmente una función lineal del tiempo. La máxima velocidad de elongación es

aproximadamente 5 mm/año. Sin embargo, hay una gran diferencia en las velocidades de elongación en los diferentes tubos.

- **Aumento del diámetro:** El aumento del diámetro del tubo de presión permite que circule una mayor cantidad de fluido refrigerante alrededor de los elementos combustibles, lo que reduce levemente la potencia del canal a caudal constante. Esto puede provocar fallas inaceptables en la refrigeración del combustible. La velocidad de aumento del diámetro es de aproximadamente 0.1 mm/año.
- **Disminución del espesor de pared:** La reducción del espesor de pared ha sido medida en reactores en operación, y se encontró que está dentro de los límites esperados, con lo cual, no es un factor que limite la vida útil del tubo.

- **Cambios en la Propiedades del material:**

- **Densidad:** El zirconio metálico tiene una densidad de  $6.49 \text{ g/cm}^3$  a temperatura ambiente [30], pero a medida que absorbe hidrógeno y se forman los hidruros, la densidad disminuye [46, 31]. Valores obtenidos mediante estudios de rayos X muestran que la densidad disminuye regularmente a medida que aumenta la concentración de hidrógeno desde cero hasta el límite de fase  $\delta$ , luego disminuye levemente a través del campo  $\delta$ , cae en el límite  $\delta / \epsilon$ , y luego disminuye hasta aproximadamente  $5.62 \text{ g/cm}^3$  para el  $\text{ZrH}_2$ . La densidad de la fase  $\gamma$  es más baja que la de una mezcla bifásica  $\alpha + \beta$  de igual composición [46].
- **Propiedades Térmicas:**
  - *Expansividad térmica:* La expansividad térmica del circonio en la dirección del eje c es  $10.3 \pm 0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , y en la dirección del eje a es  $4.5 \pm 0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , y no varían demasiado con la adición de pequeñas cantidades de aleantes. El coeficiente de expansión térmica del  $\text{ZrH}_2$  fue reportado como  $9.03 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  en el rango 300 - 700 K [127], y como  $9.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  en el rango 24 - 300  $^\circ\text{C}$  [128]. Según Slattery [131], la expansividad térmica de las aleaciones hidruradas depende fuertemente de la naturaleza y distribución de la fase hidruro. La fase  $\gamma$  tiene menor expansividad térmica que la fase  $\alpha$ , y cuando está alineada puede restringir la dilatación térmica de la aleación y disminuir su expansividad térmica. La fase  $\delta$ , en cambio, tiene una expansividad

térmica considerablemente mayor que la fase  $\alpha$ . Yamanaka y col. [133] reportaron que el coeficiente de expansión térmica para la fase  $\delta$  es mayor que para el circonio, y aumenta con el contenido de hidrógeno.

- *Conductividad térmica:* A temperatura ambiente, la conductividad térmica del circonio es de  $0.04 \text{ cal}/(\text{cm.s.}^{\circ}\text{C})$  [71, 130]. El ingreso de hidrógeno modifica poco el valor de la conductividad térmica, y el aumento de la temperatura hasta los  $900^{\circ}\text{C}$  produce un efecto mínimo [46]. Para la fase  $\gamma$ , la conductividad térmica disminuye al aumentar la temperatura, siendo los valores reportados de  $0.057$  y  $0.035 \text{ cal}/(\text{cm.s.}^{\circ}\text{C})$  para  $250$  y  $800^{\circ}\text{C}$  respectivamente. A partir de datos de difusividad térmica y capacidad calorífica, Yamanaka y col. [135] calcularon la conductividad térmica del hidruro  $\delta$ , siendo ésta levemente menor que la del circonio puro. Según Uno y col. [136] la conductividad térmica de la fase  $\delta$  conteniendo deuterio es aún menor que la del hidruro. En ambos casos, la conductividad térmica no es afectada fuertemente por la variación de temperatura o de la cantidad de hidrógeno o deuterio.
- *Capacidad calorífica:* La capacidad calorífica para la fase  $\delta$  aumenta con la temperatura, y es mucho mayor a la del circonio. La diferencia entre las capacidades caloríficas de ambas fases se hace mayor al aumentar la temperatura [135]. A una temperatura dada, la capacidad calorífica aumenta con el contenido de hidrógeno o deuterio [136].
- **Propiedades Mecánicas:** La presencia de hidruros en el material, afecta sus propiedades mecánicas. La naturaleza y magnitud de los efectos dependerá de la cantidad, estructura, forma, tamaño, distribución y orientación de los hidruros existentes en el metal. El comportamiento mecánico del circonio hidrogenado depende fuertemente de la dirección de aplicación de la carga respecto de la orientación de los hidruros, siendo menos resistente el material si éstos se ubican en forma perpendicular a la dirección de aplicación de la carga [132]. El calentamiento del material puede producir la redisolución de los hidruros, lo que puede provocar la recuperación total o parcial de las propiedades originales del material.

Por otro lado, la irradiación aumenta la dureza y la tensión de fluencia y reduce la ductilidad y la resistencia a la fractura [115].

- *Resistencia al impacto:* El hidrógeno reduce la resistencia al impacto [62 - 65], efecto que se hace más notorio a medida que aumenta el tamaño de grano del material. A temperatura ambiente, el circonio con más de 60 %at. de hidrógeno es muy frágil, y no se observa deformación plástica, aunque a temperaturas mayores a los 200 °C, se puede encontrar cierta elongación [66].
- *Propiedades ténsiles:* Kuroda y col. (134) realizaron pruebas de tracción con probetas planas a temperatura ambiente en Zircaloy-4 con y sin hidruros, observando que la tensión de rotura (que es mayor para las probetas hidruradas) depende del espesor de las probetas planas, pero para espesores mayores a 2.5 mm, se mantiene constante para ambos tipos de probetas. La **Tabla 2.2** muestra las principales propiedades a temperatura ambiente para Zircaloy-4, según publicadas por Bertolino y col. [137].

**Tabla 2.2.** Propiedades mecánicas del Zry-4 a temperatura ambiente.

| Propiedad            | Longitudinal <sup>(a)</sup> | Transversal <sup>(a)</sup> |
|----------------------|-----------------------------|----------------------------|
| $\sigma_{UTS}$ [MPa] | 522                         | 510                        |
| $\sigma_y$ [MPa]     | 365                         | 460                        |
| $\epsilon$ [%]       | 27.8                        | 28.6                       |

(a) Respecto a la dirección de laminación.

El material utilizado sufrió un proceso de laminado en caliente, recocido y laminado en frío. La microestructura consiste en granos equiaxiales de  $\alpha$ -Zr con un diámetro de 15  $\mu$ m.

- *Dureza:* La dureza aumenta levemente [46, 68] a medida que lo hace el contenido de hidrógeno en el campo ( $\alpha + \delta$ ), luego permanece constante en el campo  $\delta$ , decrece linealmente a través del campo ( $\delta + \epsilon$ ), y finalmente vuelve a aumentar para el campo  $\epsilon$ . La DPH (Diamond Pyramid Hardness) disminuye al aumentar la temperatura, observándose un salto abrupto al superar la temperatura eutectoide [46]. La microdureza de la fase  $\delta$  es mayor a la del circonio metálico, y decrece al aumentar el contenido de hidrógeno.
- *Módulo elástico:* El módulo elástico decrece lentamente al aumentar la concentración de hidrógeno hasta el 60 %at. y luego cae abruptamente [46]. Yamanaka y col. [133] reportan que el hidruro  $\delta$  tiene un módulo

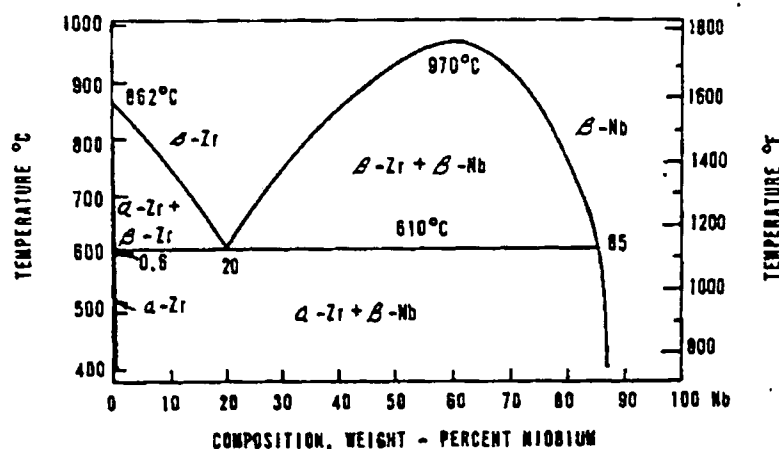
elástico más alto que el circonio metálico, y que este disminuye levemente al aumentar el contenido de hidrógeno ( $1.45 < \text{H/Zr} < 1.65$ ).

- **Propiedades Nucleares:** Las aleaciones base circonio han sido preferidas en aplicaciones nucleares frente a los aceros inoxidables y otros materiales, que también tienen buenas propiedades mecánicas y de corrosión, debido a que tienen una menor sección eficaz para captura de neutrones térmicos, lo cual resulta de gran importancia para la economía de neutrones en el reactor. Por ejemplo, la sección eficaz para absorción de neutrones de 0.025 eV para el circonio es de 0.185 barns, mientras que para el hierro (material base de los aceros) es de 2.62 barns. La sección eficaz de dispersión de neutrones de esa energía para el circonio es de 8 barns.

#### ***Evolución de la Microestructura del Tubo de Presión:***

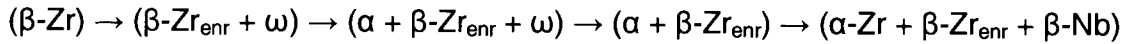
La microestructura de los tubos de presión luego del proceso de fabricación consiste en granos alargados de fase  $\alpha$ -Zr hcp (90% en volumen) que contiene aproximadamente 0.6% en peso de Nb, rodeada por una red de fase  $\beta$ -Zr bcc que contiene un 20% como mínimo de Nb.

Como puede verse en el diagrama de fases del sistema binario Zr-Nb (**Figura 2.7**), la fase  $\beta$ -Zr es metaestable a temperaturas menores a 610 °C, por lo que, durante la operación del reactor, a una temperatura de aproximadamente 300 °C, se transforma gradualmente a sus elementos constituyentes:  $\alpha$ -Zr y  $\beta$ -Nb [69, 74].



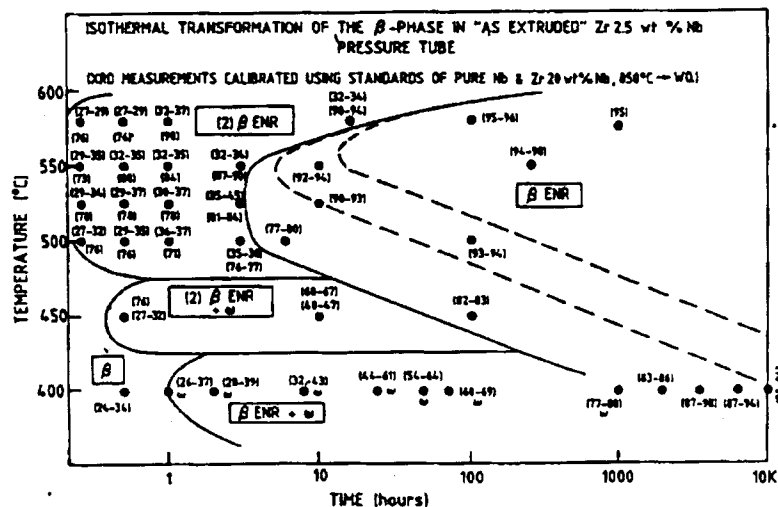
**Figura 2.7.** Diagrama de fases del sistema binario Zr-Nb [145].

El proceso de transformación ha sido descrito mediante la secuencia:



Parte de esta transformación, se produce en realidad antes de que el tubo sea puesto en servicio, durante el tratamiento térmico de alivio de tensiones [126, 146, 147].

La fase  $\omega$  que se forma tiene estructura hcp, y es pobre en elementos estabilizadores  $\beta$ , como Nb y Fe. Por lo tanto, la fase  $\beta$  remanente se ve enriquecida en estos elementos a medida que se forma mayor cantidad de fase  $\omega$ . En un trabajo realizado por Griffiths y Winegar [146], se identificaron dos fases  $\beta$  enriquecidas en Nb, que se forman a temperaturas entre 450 y 600 °C. En la **Figura 2.8** se muestra el diagrama TTT (Temperatura-Tiempo-Transformación) para la fase  $\beta$ -Zr en la aleación Zr-2.5Nb, presentado en el mencionado trabajo.



**Figura 2.8.** Diagrama TTT de la fase  $\beta$ -Zr en la aleación Zr-2.5Nb [146].

Según estos autores, la velocidad de descomposición de la fase  $\beta$ -Zr y el tiempo requerido para la formación de la fase  $\omega$ , dependen del contenido de Nb, la microestructura y la presencia de impurezas en el material.

### **CAPITULO III**

#### **Dilatometría**

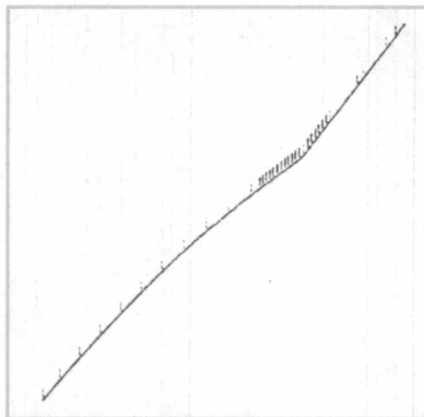
##### ***Definición y Aplicaciones:***

La dilatometría es una técnica de análisis térmico y se define según la norma ASTM E 473 como aquella en la cual se mide alguna dimensión de una sustancia como función de la temperatura, bajo carga despreciable, mientras dicha sustancia es sometida a un programa de control de temperaturas en una atmósfera especificada.

Ya en el año 1965, Slattery aplicó una técnica dilatométrica en el estudio de una transformación de fase ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) en Zr-2.5Nb [84]. Para dicho estudio, utilizó un dilatómetro tipo Chevenard, y una referencia de Pyros. Este dilatómetro es de tipo mecánico.

Posteriormente, utilizó esta técnica para determinar el efecto de los hidruros en la expansividad térmica de diferentes aleaciones base circonio [131]. En el trabajo mencionado, señala que la transformación  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$  puede determinarse dilatométricamente debido a la reducción en la expansividad durante el calentamiento, y el correspondiente aumento de la misma durante el enfriamiento.

Slattery también utilizó la dilatometría para determinar la temperatura de solubilidad terminal de hidrógeno en Zircaloy-2, Zircaloy-4 y Zr-2.5Nb a temperaturas menores a 400 °C [58]. El límite  $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$  lo determina en la curva dilatométrica como un cambio de pendiente (**Figura 3.1**).



**Figura 3.1.** Curva dilatométrica típica, donde se indica el punto de transición que representa el límite de solubilidad (como ordenada al origen se representa la diferencia de expansión, y en abscisa la temperatura) [58].

Erickson y Hardie utilizaron esta técnica para medir la solubilidad de hidrógeno en ciertas aleaciones de circonio, aunque no la de interés para este trabajo [35].

Más recientemente, Singh y col. [70] determinaron la solubilidad sólida terminal de hidrógeno en Zr-2.5Nb usando también una técnica dilatométrica. En este caso, si bien utilizaron un dilatómetro absoluto, realizaron también una corrección restando a los valores absolutos la dilatación medida para una muestra no hidrogenada (referencia).

En el laboratorio donde se desarrolló esta tesis, Fagundez [149] realizó un estudio del sistema Zr-H mediante dilatometría, utilizando el mismo dilatómetro que se usó para realizar este trabajo, y puso a punto la técnica de ensayo. En su trabajo, realizó mediciones en la aleación Zircaloy 4, de uso nuclear.

### ***Clasificación:***

Para realizar las experiencias se necesitan equipos especiales: dilatómetros. Existen diferentes tipos de dilatómetros, que pueden ser clasificados, teniendo en cuenta sus características constructivas y la información que proporcionan, según diferentes criterios.

- Según el principio de funcionamiento:
  - Mecánicos: En este tipo de aparatos, la señal generada por la expansión del material que está siendo sometido al programa térmico, se transmite mecánicamente a un sensor ubicado fuera del horno o zona de calentamiento.

El dilatómetro tipo push-rod es el más utilizado dentro de esta clase de equipos. Consiste en un tubo soporte de un material cuya expansión térmica sea altamente reproducible (por ejemplo, cuarzo amorfo o alúmina mono o policristalina). Sobre la base de este tubo se apoya la muestra a medir, que en su parte superior está en contacto con un palpador de un material similar al del tubo. El palpador ejerce una pequeña carga de compresión sobre la probeta para asegurar un buen contacto mecánico.

A medida que el material de la probeta se expande o contrae debido al cambio de temperatura, un sensor detecta el movimiento relativo entre el palpador y la base del tubo soporte. Dicho sensor puede ser de diferentes tipos. El más común es el LVDT (lineal variable displacement

transducer o transductor de desplazamiento variable lineal). Este dispositivo transforma la señal mecánica de desplazamiento en una señal eléctrica que puede ser enviada a una computadora para su registro y análisis (en los modelos más primitivos, se envía a un registrador gráfico).

- Ópticos: Este tipo de dilatómetros permite medir los cambios dimensionales del material en función de la temperatura mientras se está observando la muestra. Son útiles para estudiar fenómenos como sinterizado o fusión, o bien cuando la estabilidad mecánica y química de la muestra o el sistema de medición están limitados por la alta temperatura.

Existen tres técnicas importantes:

- En una de ellas, se determina ópticamente el movimiento de algún punto definido de la muestra; para ello es necesario crear una imagen de la misma (o de una parte de ella), y se requiere que el camino óptico sea perpendicular a la dirección de desplazamiento. Algunos métodos son el telemicroscópico y por comparador óptico. En este caso, no se requiere referencia (método absoluto) y tiene una exactitud de  $\pm 2 \mu\text{m}$ .
- Otra técnica se basa en la medición de la interferencia óptica. En este caso, el camino óptico es paralelo a la dirección de desplazamiento. Para determinar el desplazamiento, se calcula la diferencia de camino entre el haz incidente y el reflejado entre dos planos ópticos que se van separando a medida que la muestra se expande, o bien acercando mientras la muestra se contrae. En esta técnica puede utilizarse una referencia o no. La interferometría laser está dentro de estas técnicas, y tiene una resolución de hasta 5 nm. Otras técnicas interferométricas son las de Fizeau y de Fabry-Perot.
- La tercera técnica se basa en la interferometría de speckle o de puntos. En este caso, se crea un patrón de interferencia en la superficie de la muestra, y se determina el desplazamiento a través de los cambios sufridos por el patrón.

- Según el método dilatométrico:
  - Absolutos o estándares: Los dilatómetros absolutos son aquellos en los cuales se mide en forma directa el cambio dimensional de la muestra durante el ciclo térmico. Tienen una resolución de aproximadamente 5 nm en el cambio de longitud. Su uso está limitado, debido a su complicada operación. Algunos dilatómetros de este tipo son los interferométricos, los telemicroscópicos y algunos mecánicos tipo push-rod.
  - Relativos o diferenciales: Los dilatómetros relativos determinan el cambio de longitud de la muestra en estudio respecto al cambio de longitud de otro espécimen denominado *referencia*. La referencia puede ser de igual material que la muestra, o bien de otro material cuyo coeficiente de expansión es bien conocido. En este caso, la resolución se encuentra en el rango de 10 a 2000 nm, según la técnica utilizada. En los dilatómetros relativos, la muestra y la referencia se colocan en el tubo soporte una junto a la otra, y cada una está en contacto con un palpador independiente. El movimiento relativo entre ambos palpadores es detectado por el LVDT. Por lo tanto, se determina la diferencia de expansión entre ambos especímenes. Las principales ventajas de los métodos relativos son:
    - Permite, en el caso de utilizar el mismo material para la muestra y la referencia, eliminar el efecto de dilatación térmica, pudiendo así determinar el efecto de dilatación debido a otros factores, como transformaciones de fase que ocurren en la muestra pero no en la referencia.
    - Se elimina el efecto de dilatación del palpador y del tubo soporte, ya que afecta por igual a la muestra y a la referencia.
- Según su configuración:
  - Horizontales: En este tipo de equipo, la muestra se coloca en un tubo soporte ubicado de forma horizontal. Para sostener la pieza en la posición correcta, es necesario que el palpador ejerza una pequeña presión sobre la misma. Si bien esto no influye en el comportamiento de sólidos rígidos, no es apropiado para muestras que se ablanden,

contraigan o sintericen, puesto que en este caso el palpador actuará como un indentador.

Por otro lado, la posición horizontal favorece la aparición de una cierta deformación (flecha) tanto en el palpador como en el tubo soporte, aunque esto no ejerce ningún efecto perceptible a corto plazo, es decir, durante un ensayo.

Sin embargo, esta configuración permite obtener mayor uniformidad térmica en la muestra, razón por la cual es recomendada para muestras de gran longitud.

- Verticales: En este caso, tanto el tubo soporte como el horno se encuentran ubicados verticalmente. Debido a ello, en el interior del horno no es posible evitar las corrientes convectivas, razón por la cual no puede garantizarse uniformidad en la temperatura de la muestra. Esto limita la longitud de las probetas a ensayar, no siendo recomendado si es muy grande.

La configuración vertical elimina el problema de la indentación, lo que lo hace apropiado para casos de sinterizado.

Por otro lado, el pandeo no representa ningún inconveniente para temperaturas menores a 1700 °C.

- Inclinaos: Si bien es una configuración poco frecuente, existen dilatómetros en los cuales el tubo soporte está inclinado formando un ángulo de 75° respecto a la horizontal. Estos son esencialmente dilatómetros verticales, pero presentan la ventaja de no permitir el movimiento de la muestra si su superficie inferior no es perfectamente plana, situación que con frecuencia se presenta en los dilatómetros verticales, generando inconvenientes en la medición.

### ***Dilatómetro Diferencial TMA-60H:***

En el presente trabajo se utilizó, para realizar los ensayos dilatométricos, un *Analizador Termomecánico Shimadzu*, modelo *TMA-60H*, que se muestra en la **Figura 3.2**.



**Figura 3.2.** Analizador Termomecánico TMA-60H.

Dicho equipo es un dilatómetro diferencial mecánico tipo push-rod, de configuración vertical. Cuenta con un horno vertical que permite trabajar en un rango de temperaturas entre ambiente y 1500 °C. La temperatura en el interior del mismo se mide mediante una termocupla de Pt/PtRh, que se ubica entre la referencia y la muestra.

Los ciclos térmicos pueden programarse con una velocidad de calentamiento o enfriamiento entre  $\pm 0.1$  °C/min y  $\pm 50$  °C/min. Puede también programarse el mantenimiento de una dada temperatura durante el intervalo de tiempo deseado (hasta 99 horas).

La carga de compresión aplicada puede ser de hasta 5 N, en escalones de 0.1 mN. El equipo permite variar la carga aplicada, con velocidades de carga y descarga entre 0.001 N/min hasta 9.8 N/min.

Con el TMA-60H se pueden medir desplazamientos máximos de  $\pm 5$  mm, con una resolución en la señal de 0.25  $\mu\text{m}$ .

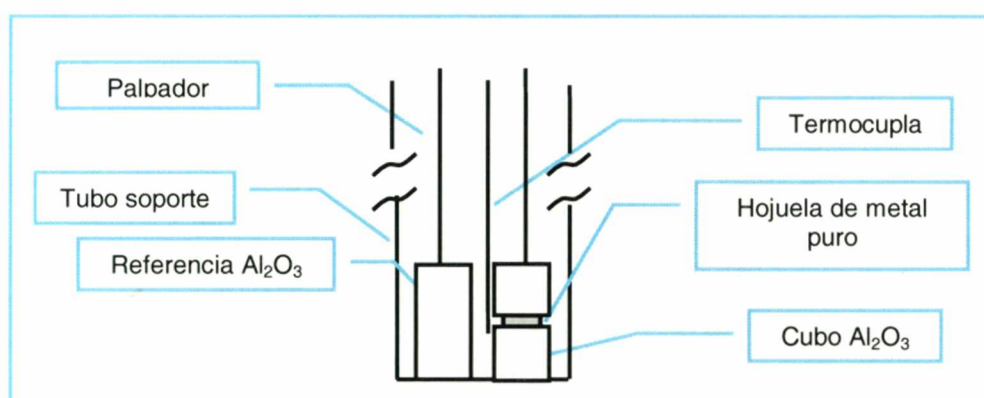
Además, permite trabajar en atmósfera de aire o de gas (inerte o reactivo) con caudales de 30 a 50 ml/min.

#### Calibración:

Durante el ensayo dilatométrico, se registran tanto la temperatura como el desplazamiento, en función del tiempo. La medición de temperatura se obtiene a través de la termocupla, mientras que el desplazamiento se detecta con el LVDT.

Por lo tanto, es necesario calibrar ambos instrumentos para obtener resultados confiables.

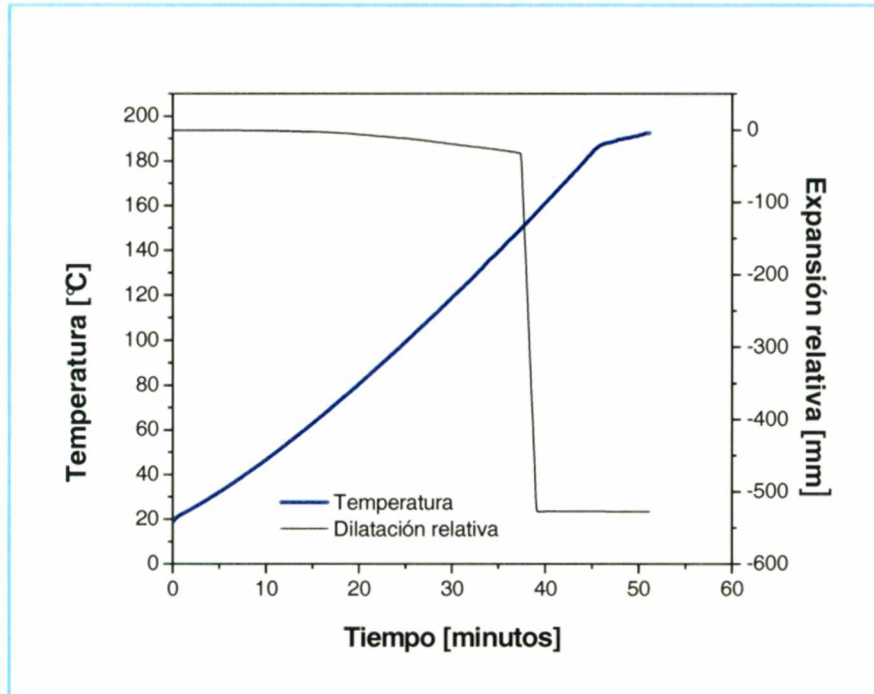
- Calibración de la temperatura: Para realizar la calibración en temperatura, se utilizan los puntos de fusión de sustancias puras [153 – 156], en este caso, se utilizan patrones de In y Zn, cuyas temperaturas de fusión son 157 y 419.54 °C respectivamente, provistos por Shimadzu. El procedimiento consiste en colocar las hojuelas del metal a utilizar (que tienen un diámetro de 1 mm y un espesor de 0.1 mm, entre dos cubos de alúmina. El conjunto se coloca en lugar de la muestra, mientras que como referencia se coloca un paralelepípedo de alúmina (**Figura 3.3**).



**Figura 3.3.** Esquema de la ubicación de la probeta de calibración de temperatura.

La corrida de calibración debe realizarse a la misma velocidad de calentamiento y enfriamiento que los ensayos, y en el rango de temperaturas de interés.

El punto de fusión se determina en la zona donde se produce un cambio abrupto en la curva de expansión relativa (**Figura 3.4**).



**Figura 3.4.** Curva dilatométrica de fusión de un metal puro.

Se toma como la temperatura de fusión, la correspondiente al fin de la transformación.

Para calibrar el equipo, se considera la siguiente expresión:

$$T_c = T_m + \Delta T$$

Donde  $T_c$  es la temperatura corregida, luego de calibrar;  $T_m$  es la temperatura medida y  $\Delta T$  se calcula como:

$$\Delta T = A + BxT_m$$

Siendo  $A$  y  $B$  coeficientes de corrección, que consideran la diferencia entre la temperatura esperada y la medida.

- Calibración de la expansión relativa: Además de la calibración en temperatura, es necesario calibrar el dilatómetro en cambio de longitud, que es la otra variable medida. Para ello se realiza una corrida a igual velocidad de calentamiento y enfriamiento y en el mismo rango de temperaturas que las corridas experimentales, utilizando una referencia de comportamiento conocido (en general, alúmina policristalina) y como muestra un material puro del que se conozca su comportamiento. Luego, para calibrar el equipo se considera que:

$$\left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{calibración}} = \left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{bibliografía}} - \left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{medido}}$$

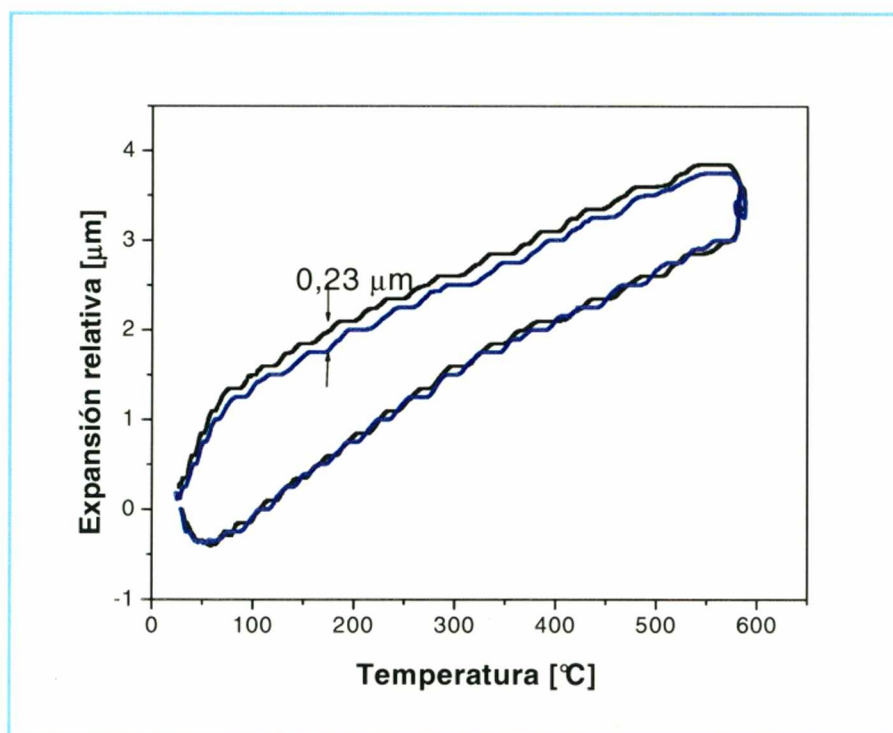
Siendo las variaciones relativas de longitud de bibliografía y medida, las correspondientes al material puro.

#### Estudio de la Línea de Base:

Durante un ensayo dilatométrico, el sistema de medición detecta, no sólo el cambio de longitud de la muestra respecto a la referencia, sino también la diferencia de expansión entre los dos palpadores y la expansión del tubo soporte. Este hecho limita la exactitud en la determinación del cambio de longitud.

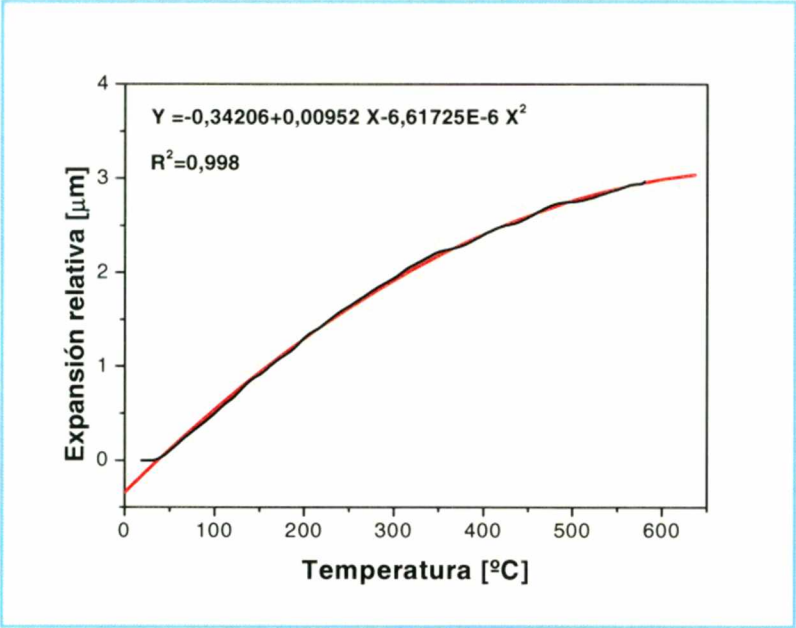
La dilatación térmica de palpadores y tubo soporte es independiente de la muestra analizada, pero dependiente del rango de temperaturas y de la velocidad de calentamiento y enfriamiento utilizadas en las corridas. Por lo tanto, puede determinarse haciendo una corrida manteniendo los parámetros de ensayo que se utilizarán en las experiencias, pero sin colocar muestra ni referencia, sino colocando ambos palpadores sobre la base del tubo soporte. La curva obtenida será la Línea de Base del dilatómetro.

En la **Figura 3.5** se puede observar la elevada reproducibilidad de la línea de base.

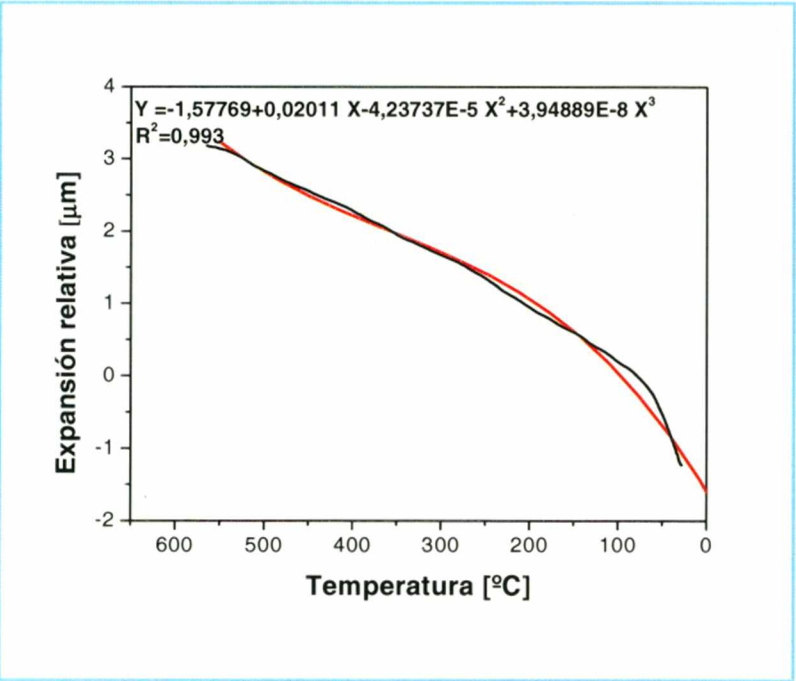


**Figura 3.5.** Reproducibilidad de la línea de base del TMA-60H.

La **Figura 3.6** muestra la línea de base obtenida en calentamiento y la **Figura 3.7** muestra la correspondiente al enfriamiento. En ambos casos se dan las ecuaciones de ajuste calculadas, con las que se corrigieron las curvas dilatométricas.



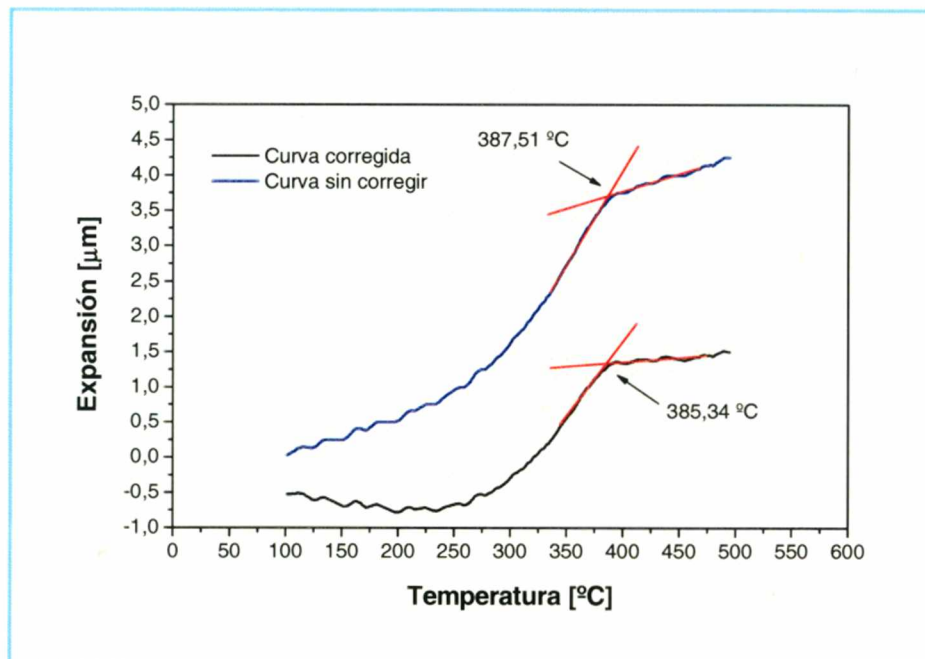
**Figura 3.6.** Línea de base en calentamiento.



**Figura 3.7.** Línea de base en enfriamiento.

Una vez determinada la línea de base del equipo, las curvas dilatométricas obtenidas durante las experiencias pueden corregirse (es decir, eliminarse el efecto de dilatación del equipo) simplemente restándoles la línea de base.

En la **Figura 3.8** se muestra una curva dilatométrica obtenida directamente con los datos del dilatómetro, y la curva corregida obtenida restando la línea de base. En este caso, la diferencia en la temperatura de transformación es de 2.17 °C.



**Figura 3.8.** Comparación entre una curva corregida y sin corregir para una muestra de Zr-2.5Nb con 150 ppm de H.

#### ***Determinación de la Temperatura de Transformación:***

En una curva dilatométrica (en la cual se representa expansión relativa versus temperatura), la temperatura correspondiente al cambio de fase (en este caso, disolución o precipitación de hidruros), es la que corresponde al cambio de pendiente de dicha curva.

Durante el calentamiento, el cambio de pendiente indica la finalización del proceso de disolución, mientras que en el enfriamiento, el cambio de pendiente está asociado con el inicio del proceso de precipitación.

### ***Curvas de Solubilidad:***

Para construir las curvas de solubilidad, fue necesario asociar las temperaturas obtenidas en dilatometría con los correspondientes datos de concentración de hidrógeno obtenidos de la misma probeta sometida a dilatometría en el cromatógrafo de gases.

### ***Elección de los Parámetros Experimentales:***

- Carga aplicada: Según la norma ASTM E-831-93, la carga aplicada sobre la muestra para asegurar un buen contacto mecánico con el palpador, depende de la compresibilidad del material, y del rango de temperaturas de trabajo. Los valores sugeridos son entre 1 y 100 mN, que corresponden a 0.1 a 10 gf. En este trabajo se utilizó una carga de compresión de 10 gf.
- Velocidad de calentamiento/enfriamiento: La norma ASTM E-831-93 establece velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Además, menciona que se pueden utilizar velocidades entre 2 y 10 °C/min sin aumentar el error experimental, si las probetas miden entre 2 y 10 mm de longitud y tienen conductividades térmicas entre 0.2 y 400 W/m.K.

En el presente trabajo, se utilizaron probetas de Zr-2.5Nb, cuya conductividad térmica en el rango de temperaturas de trabajo es de 17 a 21 W/m.K [84], con longitudes de 10 y 20 mm. Se eligió por lo tanto, una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °/min. La velocidad de calentamiento y enfriamiento se eligió teniendo en cuenta el compromiso que surge entre dos situaciones: a velocidades altas, ocurre un apartamiento excesivo de las condiciones de equilibrio termodinámico con la generación de gradientes térmicos a lo largo de la muestra, mientras que a bajas velocidades la sensibilidad del equipo disminuye, sobre todo para bajas concentraciones de hidrógeno.

### ***Errores:***

- Termocuplas: La termocupla del Dilatómetro tiene un error en la determinación de 0.1 °C.

- Leco: el error en la determinación del contenido de hidrógeno con el cromatógrafo LECO RH-404 es de 2 ppm para concentraciones de hidrógeno menores a 100 ppm y del 2% para concentraciones mayores.
- Medición: El error en la determinación de la temperatura de solubilidad terminal en la curva dilatométrica es de aproximadamente 5 °C, tanto en disolución como en precipitación. Esto se debe a que el cambio de pendiente en las curvas es poco evidente, incluso a concentraciones elevadas de hidrógeno.
- Estadísticos: En dilatometría, el error estadístico en la determinación de la temperatura es de 4 °C.
- Entalpías: El error estadístico en la determinación de la entalpía de los procesos de disolución y precipitación mediante dilatometría es de 2 y 1 KJ/mol H respectivamente.

## **CAPITULO IV**

### **Calorimetría**

#### ***Definición y Aplicaciones:***

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC – Differential Scanning Calorimetry) es una técnica de análisis térmico en la cual las variables medidas son la energía térmica y la temperatura. Según la norma ASTM E 473-94 [161], se define como una técnica en la cual se mide la energía necesaria para mantener equilibrio térmico entre la muestra y la referencia en función de la temperatura, mientras ambas probetas son sometidas a un ciclo térmico programado. Existen dos tipos principales de técnicas de DSC: por compensación de potencia (Power Compensation DSC) y por flujo térmico (Heat Flux DSC). La curva obtenida se denomina curva DSC y muestra la cantidad de calor aplicado como una función de la temperatura o del tiempo.

McMinn y col. [92] describieron la calorimetría diferencial de barrido como una técnica simple, relativamente rápida, y con buena reproducibilidad. Además, como las muestras a analizar son pequeñas, se reduce el efecto de inhomogeneidades en el material. Por otro lado, es una técnica no destructiva, por lo que la misma muestra puede ser analizada varias veces. La calorimetría diferencial de barrido es también sensible a bajas concentraciones de hidrógeno, pudiendo detectar la disolución y precipitación de muy pequeñas cantidades de hidrógeno.

La operación de un DSC se basa en la medición de la respuesta térmica de una muestra comparada con una referencia, mientras ambas son calentadas o enfriadas uniformemente a una velocidad constante [92].

Mediante calorimetría pueden determinarse capacidades caloríficas, entalpías de reacción o de transformación de fase, e incluso, puede utilizarse para determinar la temperatura a la que dicha reacción o cambio de fase ocurre.

McMinn y col. utilizaron DSC de potencia compensada en la determinación de la temperatura de solubilidad terminal de hidrógeno en Zircaloy-2 y Zircaloy-4.

Dantzer y col. utilizaron una técnica calorimétrica para determinar entalpías de reacción entre el hidrógeno gaseoso y diferentes aleaciones de circonio [47]. En este trabajo, para las mediciones a temperatura moderada (323 K) usaron un calorímetro de doble celda por pérdida de calor. Las determinaciones a elevada temperatura fueron realizadas en un microcalorímetro de tipo Calvet, de una única celda.

Khatamian y Ling [151] determinaron el límite de solubilidad de hidrógeno en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del circonio, trabajando con circonio puro y Zr-20Nb. En este caso, las mediciones fueron realizadas en un calorímetro diferencial de barrido de flujo térmico.

Posteriormente, Khatamian utilizó la misma técnica en la determinación de la solubilidad de hidrógeno en aleaciones de circonio con diferentes contenidos de niobio, y los coeficientes de partición del mismo entre las fases de la aleación [69], y el efecto de la descomposición de la fase  $\beta$  en la solubilidad de hidrógeno [74] en la aleación Zr-2.5Nb.

Une e Ishimoto utilizaron DSC para medir solubilidad terminal de hidrógeno en circonio puro, Zircaloy-2 y en Zircaloy de alto hierro [164, 165].

En nuestro laboratorio, la técnica de calorimetría diferencial de barrido ha sido ampliamente estudiada. Vizcaíno y col. la utilizaron para la determinación de la solubilidad terminal de hidrógeno y entalpías de disolución en diferentes aleaciones de circonio [148, 95, 152]. También se utilizó esta técnica en otros materiales de estructura hcp [168, 169].

### **Clasificación:**

Como ya se mencionó, existen diferentes técnicas de DSC. Los calorímetros diferenciales más comunes se basan en las técnicas de compensación de potencia y de flujo térmico.

- DSC de compensación de potencia: Ambas muestras son calentadas en calentadores separados, a la velocidad deseada, y las mantienen a igual temperatura. La diferencia de flujo térmico se determina mediante la diferencia en potencias suministradas a cada calentador. Los cambios de entalpía se determinan midiendo el flujo de calor diferencial entre la muestra y la referencia, que se encuentran térmicamente aisladas. (**Figura 4.1**).



**Figura 4.1.** DSC por compensación de potencia [149].

- DSC de flujo térmico: En los calorímetros de tipo Tian-Calvet (**Figura 4.2**) la muestra está rodeada por una termopila, lo que permite la medición directa del flujo de calor.



Heat-flux DSC

$$dq_S/dt - dq_R/dt = d(\Delta q)/dt$$

**Figura 4.2.** DSC de flujo térmico, de tipo Tian-Calvet [149].

Otra técnica de DSC de flujo térmico consiste en medir el flujo de calor entre la muestra y la referencia, como se muestra en el esquema de la **Figura 4.3**.



Heat-flux DSC

$$dq_{\Delta}/dt$$

**Figura 4.3.** DSC de flujo térmico [149].

Existe además una técnica de Análisis Térmico Diferencial (DTA) denominada tipo Boersma, que es también considerada como una técnica de DSC, y se esquematiza en la **Figura 4.4**.



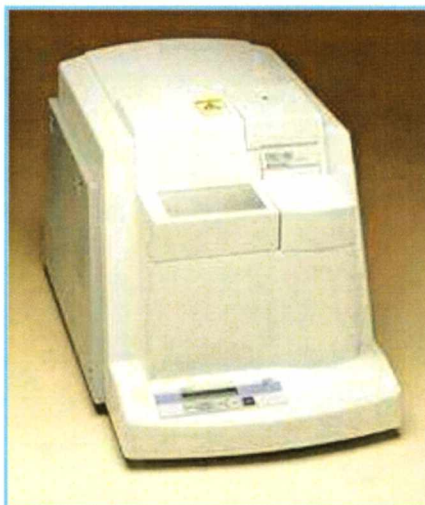
Heat-flux DSC or Boersma-type DTA

$$T_S - T_R = \Delta T$$

**Figura 4.4.** DTA tipo Boersma [149].

#### **Calorímetro Diferencial de Barrido DSC-60:**

Para realizar los ensayos calorimétricos, en el presente trabajo se utilizó un *Calorímetro Diferencial de Barrido Shimadzu*, modelo *DSC-60*, que se muestra en la **Figura 4.5**.



**Figura 4.5.** Calorímetro Diferencial de Barrido DSC-60.

Este calorímetro es un DSC de flujo térmico similar al DTA mostrado anteriormente. Cuenta con un horno calefactor dentro del cual hay dos celdas, una para la muestra y otra para la referencia. La diferencia de temperatura entre ambas es medida mediante una termocupla diferencial de Cromel-Constantan. Las temperaturas de la muestra y del bloque calefactor se miden con termocuplas de Cromel-Alumel.

El equipo permite programar ciclos térmicos con velocidades de calentamiento y enfriamiento en el rango de 0,1 a 100 °C/min.

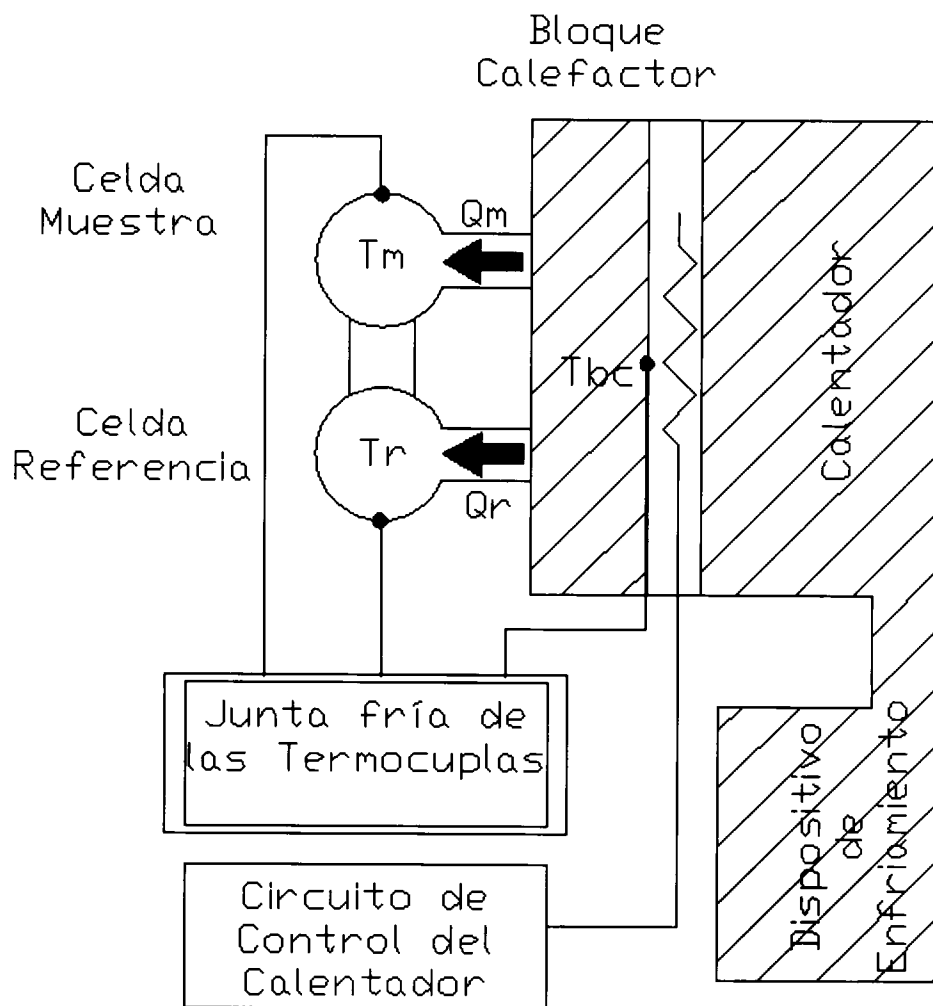
Puede operar en un rango de temperatura entre la temperatura ambiente y 600 °C, aunque permite trabajar desde -150 °C utilizando nitrógeno líquido.

Puede programarse mantenimiento de una dada temperatura durante varias horas.

Al igual que el dilatómetro, puede funcionar bajo atmósfera de gas inerte con flujos de hasta 100 ml/min.

El equipo está conectado a una interfaz que envía la información recolectada a una PC, para ser analizados.

En la **Figura 4.6** se muestra un diagrama esquemático de la construcción del equipo.



**Figura 4.6.** Esquema de construcción del DSC-60.

Cuando se alimenta potencia al calentador, se detecta la temperatura del bloque calefactor ( $T_{bc}$ ) y se la controla de modo que se ajuste a la programada. Los calores  $Q_m$  y  $Q_r$  fluyen desde el bloque a través de la resistencia hacia la muestra y la referencia respectivamente, de modo que  $T_m$  y  $T_r$  sigan a  $T_{bc}$ . A su vez, las termocuplas correspondientes detectan  $T_m$  y  $\Delta T = T_m - T_r$ . La sustancia usada como referencia es por lo general térmicamente inerte en el rango de temperaturas de trabajo. Cuando la muestra es también inerte, su temperatura se estabiliza en un valor distinto al de la referencia, debido a la diferencia en capacidad calorífica. La curva obtenida de  $\Delta T$  versus tiempo o  $T_m$  se denomina Línea de Base.

Cuando ocurre una transformación endotérmica en la muestra como la fusión,  $T_m$  permanece constante, mientras que  $T_r$  sigue aumentando. Por lo tanto,  $\Delta T$  se desvía del valor anterior. Cuando la transformación termina, como  $T_m$  difiere más de  $T_{bc}$

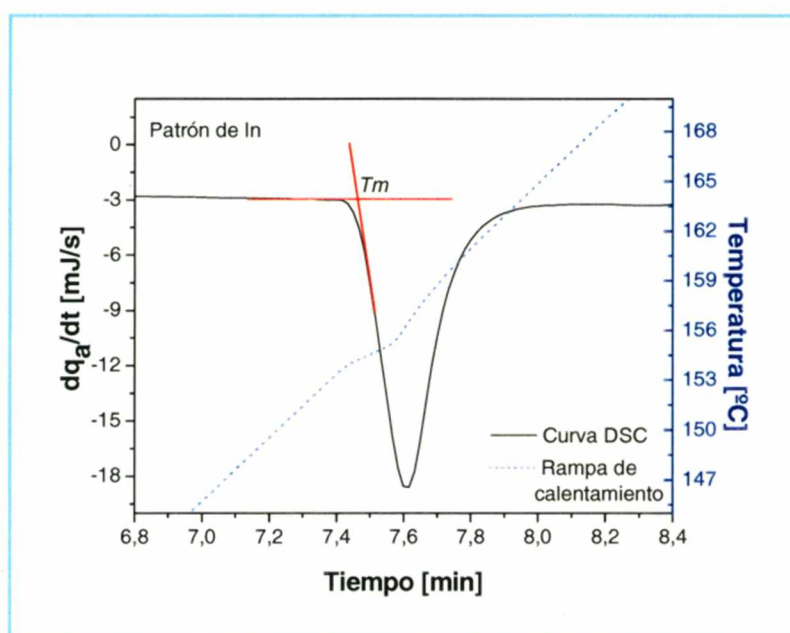
que  $T_r$ , una gran cantidad de calor fluye desde el bloque calefactor hacia la muestra, de modo que  $\Delta T$  vuelva rápidamente al valor base.

Por lo tanto, la curva calorimétrica obtenida será una sucesión de una línea de base de equilibrio, un pico durante la transformación, y una línea de base luego de la misma. Teóricamente, el área dentro del pico es proporcional a la energía calórica requerida para la transformación de la masa total de la muestra. Si la presión se mantiene constante, la energía intercambiada corresponde al cambio de entalpía.

#### Calibración:

En el DSC es necesario calibrar tanto la temperatura como la entalpía. Para ello se utilizan patrones de In y Zn provistos por Shimadzu. Las masas de los patrones son 6.5 mg y 2.6 mg, los calores de fusión son 28.5 J/g y 107.46 J/g, y las temperaturas de fusión son 157 y 419.54 °C respectivamente.

- Calibración de la temperatura: Cuando un elemento puro se funde, la curva calorimétrica muestra un pico agudo, de aproximadamente 10 °C en torno a la temperatura correspondiente. El procedimiento de calibración consiste en realizar una corrida calorimétrica a igual velocidad de calentamiento y enfriamiento que las corridas experimentales, utilizando como muestra un patrón. Cuando se alcanza la temperatura de fusión, se observa un pico en la curva potencia versus tiempo. En dicho pico se determina la temperatura  $T_m$  como se muestra en la **Figura 4.7**.



**Figura 4.7** Curva DSC de un patrón de In puro.

Para calibrar el equipo en temperatura se considera que:

$$T_c = T_m + \Delta T$$

Donde  $T_c$  es la temperatura corregida,  $T_m$  es la temperatura medida y  $\Delta T$  es una expresión que depende linealmente (en forma aproximada) de la temperatura:

$$\Delta T = A + BxT_m$$

$A$  y  $B$  son constantes obtenidas a partir de las temperaturas de fusión medidas y esperadas de los patrones, cuyos valores son -1,06035 y -0,02997 respectivamente.

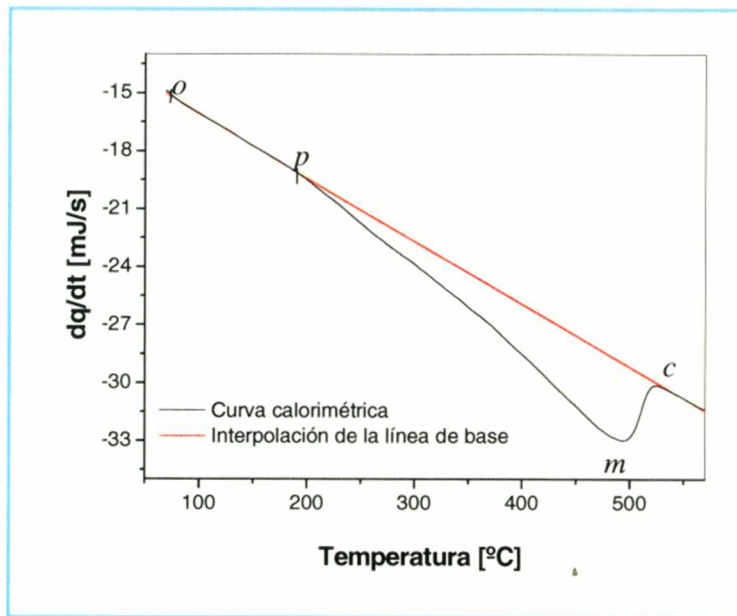
- Calibración del flujo de calor: Los equipos DSC miden el flujo de calor liberado o absorbido por una muestra y generan una señal proporcional a dicha medición, que generalmente se grafica en función a otra señal, proporcional al tiempo o la temperatura. Si la señal de flujo de calor se integra en función del tiempo, se obtiene un valor proporcional a la energía absorbida o liberada. Para poder convertir ese dato en el valor buscado de energía, es necesario multiplicarlo por una constante de proporcionalidad o *coeficiente de calibración* del equipo ( $G$ ). Para calcular el valor de  $G$ , se mide la entalpía de fusión de un material patrón, y se lo compara con los datos de tabla. Para calibrar el equipo, se considera entonces que:

$$W_c = GxW_m$$

Donde  $W_c$  es el flujo corregido y  $W_m$  es el flujo medido. En el caso del equipo utilizado, el valor de  $G$  es 0,96743.

#### Estudio de la Línea de Base:

Durante un ensayo calorimétrico, se observa la diferencia de calor que fluye desde o hacia la muestra respecto a una referencia que no sufre transformaciones en el rango de temperaturas de trabajo, mientras ambas son sometidas al mismo ciclo térmico. Mientras no ocurra transformación en la muestra, se observa una línea de base que no es horizontal sino que presenta una cierta pendiente. Esto se debe a las diferencias de capacidad calorífica entre probeta y muestra. Luego de que ocurre la transformación, se vuelve a observar una nueva línea de base de pendiente similar a la primera. Por lo tanto la línea de base del equipo puede determinarse directamente interpolando dichas líneas, como se muestra en la **Figura 4.8**.

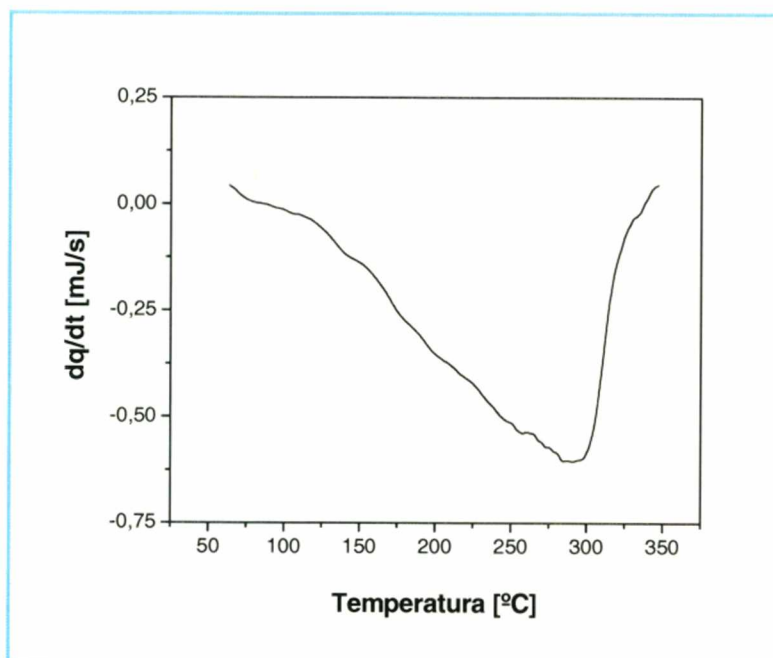


**Figura 4.8.** Interpolación de la línea de base en una corrida calorimétrica correspondiente a la disolución de hidruros en una probeta de Zry-4 con 480 ppm de H.

La línea de base del equipo puede también obtenerse realizando una corrida calorimétrica utilizando dos muestras idénticas e inertes en el rango de trabajo, o bien dejando vacías ambas celdas. En este caso, si ambas muestras y celdas fueran exactamente iguales, deberían tener iguales capacidades caloríficas, y por lo tanto se obtendría una línea de base horizontal. En este trabajo, se determinó en cada corrida la línea de base interpolando los tramos rectos de las curvas calorimétricas, de acuerdo a lo que se muestra en la figura anterior.

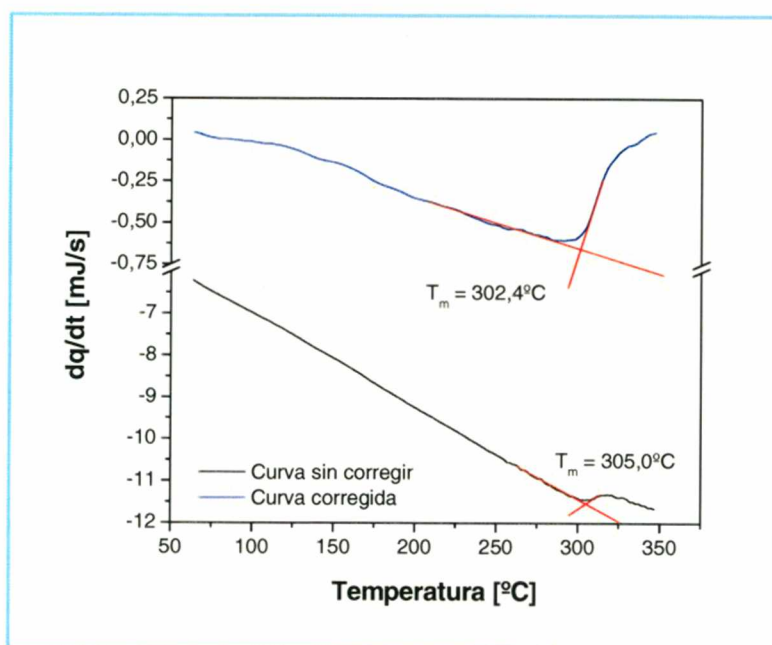
Como la disolución de hidruros es un proceso que involucra difusión, no ocurre a una temperatura definida, sino que se produce en un rango de temperatura que dependerá de la concentración total de Hidrógeno en la muestra. Este hecho, sumado a que la línea de base no es horizontal, hace necesaria la corrección de la línea de base, para evitar errores en la determinación de las temperaturas de solubilidad.

Por lo tanto, cada curva fue corregida, descontando la línea de base de la curva obtenida en la medición. De este modo, se obtiene un pico mejor definido, como se muestra en la **Figura 4.9**.



**Figura 4.9.** Curva calorimétrica corregida con la línea de base para una muestra de Zr-2.5Nb con 79 ppm de H.

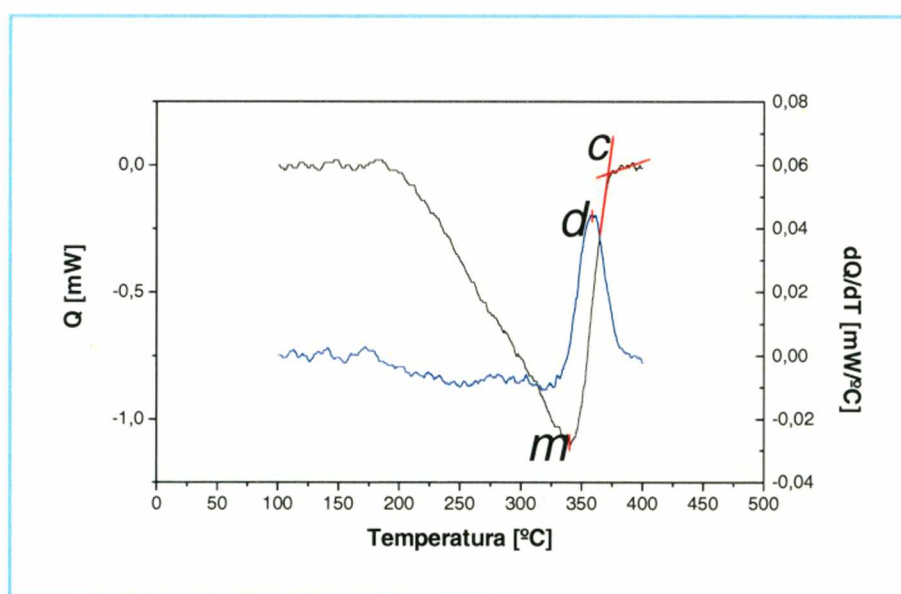
En la **Figura 4.10** se observa la diferencia en el valor de la temperatura de solubilidad en calentamiento medida en el punto  $m$  sobre la curva calorimétrica obtenida directamente del calorímetro, y la medida sobre la curva corregida. En este caso, las mediciones difieren en 2.6 °C.



**Figura 4.10.** Comparación entre una curva corregida y sin corregir para una muestra de Zr-2.5Nb con 79 ppm de H.

### ***Determinación de la Temperatura de Transformación:***

Existen diferentes criterios en la determinación de las temperaturas de solubilidad terminal en disolución en calorimetría. En este trabajo, las temperaturas de disolución se determinaron según tres criterios, como se muestra en la **Figura 4.11**. Se midió la temperatura de disolución en el punto mínimo de la curva potencia versus temperatura durante el calentamiento, que corresponde al inicio de la recuperación de la línea de base (*m*) [69, 74, 151], en el punto de finalización de la recuperación de la línea de base (*c*), y en el punto máximo de la curva derivada a la curva calorimétrica (*d*) [148, 95].



**Figura 4.11.** Curva calorimétrica de disolución de hidruros para una muestra de Zr-2.5Nb con 134 ppm de H.

El proceso de precipitación, por estar alejado del equilibrio, ocurre luego de una saturación de la concentración de hidrógeno en el material, hecho que produce un pico abrupto en el inicio del proceso. En este caso simplemente se determinó la temperatura correspondiente al máximo. Una descripción más detallada de estos criterios se puede encontrar en [95, 152].

### ***Curvas de Solubilidad:***

Las curvas de solubilidad fueron construidas asociando las temperaturas medidas en las curvas calorimétricas con los datos de concentración de hidrógeno obtenidos en

el cromatógrafo LECO a partir de la misma muestra que se usó en el calorímetro. Debido a que se utilizaron tres criterios diferentes en la determinación de la temperatura de solubilidad terminal en disolución, se obtuvieron tres curvas diferentes para dicho proceso. Por lo dicho anteriormente, en cambio, para la precipitación de hidruros se obtuvo una única curva.

### ***Elección de los Parámetros Experimentales:***

- Velocidad de calentamiento/enfriamiento: En cada ensayo calorimétrico se realizaron tres corridas: las dos primeras, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min, y la tercera a 10 °C/min.

La elección de la velocidad de las dos primeras corridas, se basó en que para poder comparar los datos con los obtenidos en dilatometría era conveniente usar la misma velocidad de calentamiento y enfriamiento en ambas técnicas.

Para la tercera corrida, se decidió aumentar la velocidad puesto que en el calorímetro se detectan mejor las transformaciones en muestras de baja concentración de hidrógeno a mayores velocidades.

### ***Errores:***

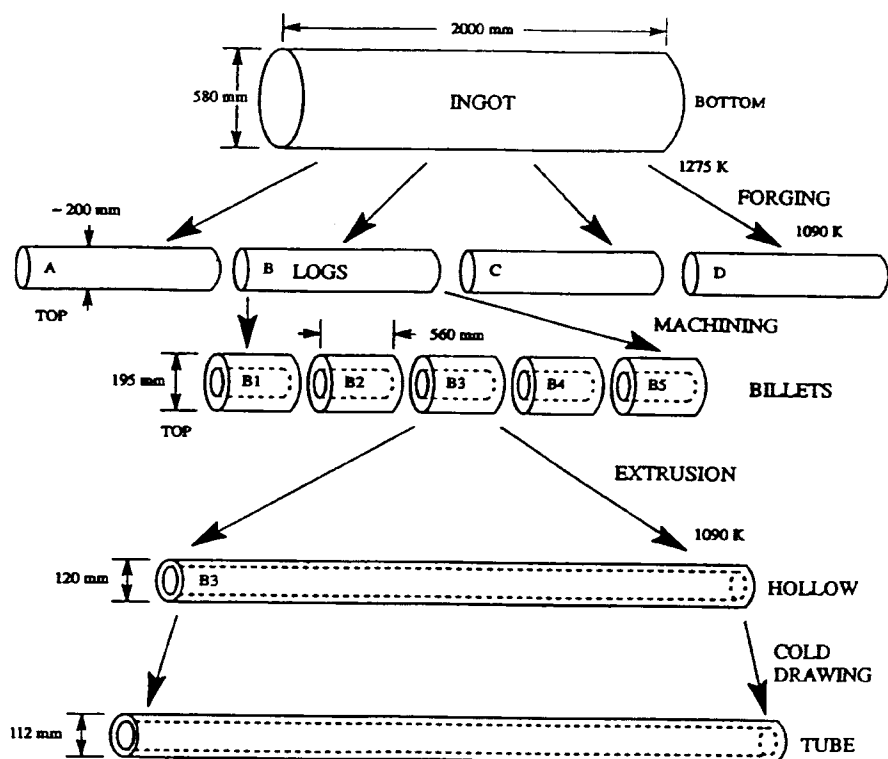
- Termocuplas: La termocupla del Calorímetro tienen un error en la determinación de 0.1 °C.
- Leco: El error en la determinación del contenido de hidrógeno con el cromatógrafo LECO RH-404 es de 2 ppm para concentraciones de hidrógeno menores a 100 ppm y del 2% para concentraciones mayores.
- Medición: El error experimental en la determinación de la temperatura de disolución se debe a que las tangentes a la curva se determinan manualmente, generando una diferencia de 1 a 2 °C según se consideren las líneas de máxima o mínima pendiente. En precipitación, el error en la determinación de la temperatura es menor, ya que el pico está mejor definido, pudiendo determinarse con un error de 1 °C.
- Estadísticos: En calorimetría, el error estadístico en la determinación de la temperatura es de 1.5 °C
- Entalpías: El error estadístico en la determinación de la entalpía de los procesos de disolución y precipitación mediante calorimetría es de 1 KJ/mol H.

## CAPITULO V

### Caracterización del material y procedimiento experimental

#### **Caracterización del Material:**

Como se ha comentado precedentemente, el material estudiado fue la aleación Zr-2.5Nb. Éste fue obtenido de un off-cut de un tubo de presión de producción rutinaria, como los utilizados en la Central Nuclear Embalse. El proceso de fabricación de los tubos de presión de las centrales de tipo PHWR-CANDU se muestra esquemáticamente en la **Figura 5.1**, y consiste en una etapa de extrusión en el rango de temperaturas de 820 a 850 °C, deformación en frío de un 20 a 30 %, y por último relevado de tensiones con un tratamiento de autoclave en vapor de agua a 400 °C durante 24 horas. De esta forma, se consigue una microestructura metaestable compuesta por dos fases.



**Figura 5.1.** Esquema de la ruta de fabricación de los tubos de presión de las centrales CANDU [115].

- Composición química:

La composición química nominal de la aleación especificada por la norma ASTM B 353 [160] se muestra en la **Tabla 5.1**, y las concentraciones máximas de impurezas permitidas se muestran en la **Tabla 5.2**.

**Tabla 5.1.** Composición química nominal del Zr-2.5Nb de un tubo de presión (ASTM B 353).

| Elemento                         | % en peso |
|----------------------------------|-----------|
| <b>Nb</b>                        | 2.40-2.80 |
| <b>O</b>                         | 0.09-0.13 |
| <b>Zr + impurezas permitidas</b> | a 100%    |

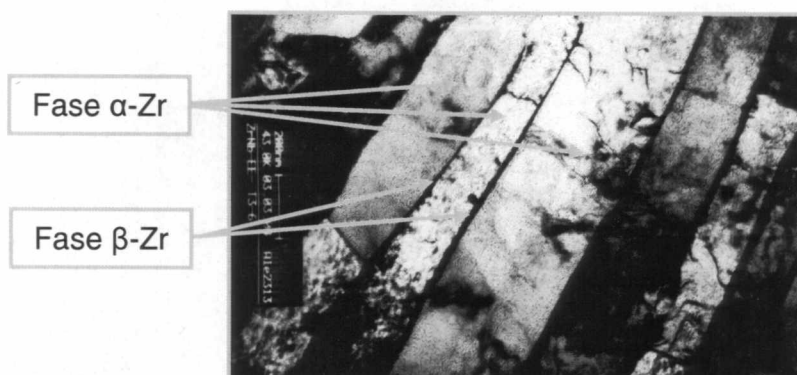
**Tabla 5.2.** Cantidad máxima de impurezas permitidas para la aleación Zr-2.5Nb de un tubo de presión (ASTM B 353).

| Elemento  | % en peso | Elemento         | % en peso |
|-----------|-----------|------------------|-----------|
| <b>Al</b> | 0.0075    | <b>Mn</b>        | 0.0050    |
| <b>B</b>  | 0.00005   | <b>Mo</b>        | 0.0050    |
| <b>Cd</b> | 0.00005   | <b>Ni</b>        | 0.0070    |
| <b>C</b>  | 0.027     | <b>N</b>         | 0.0080    |
| <b>Cr</b> | 0.020     | <b>P</b>         | 0.0020    |
| <b>Co</b> | 0.0020    | <b>Si</b>        | 0.0120    |
| <b>Cu</b> | 0.0050    | <b>Sb</b>        | 0.0050    |
| <b>Hf</b> | 0.010     | <b>W</b>         | 0.010     |
| <b>H</b>  | 0.0025    | <b>Ti</b>        | 0.0050    |
| <b>Fe</b> | 0.150     | <b>U (total)</b> | 0.00035   |
| <b>Mg</b> | 0.0020    |                  |           |

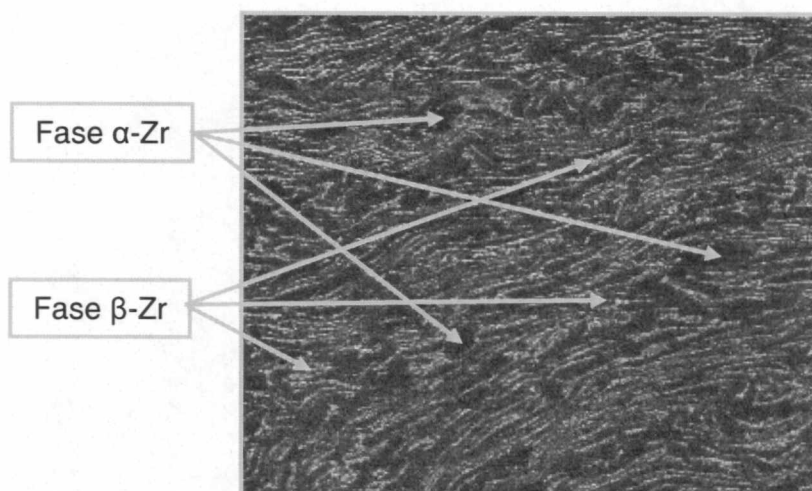
- Microestructura

La microestructura de los tubos de presión está compuesta por granos alargados de fase  $\alpha$ -Zr en la dirección axial, con un contenido de Nb de aproximadamente 0.8% en peso, rodeados por una red de fase  $\beta$ -Zr metaestable, con aproximadamente 20% de Nb. El espesor de la fase  $\alpha$ -Zr es de entre 0.3 y 0.7  $\mu\text{m}$  en la dirección radial, y el de la fase  $\beta$ -Zr es aproximadamente 10 veces menor.

En la **Figura 5.2** se observa una micrografía de dicha microestructura, tomada en microscopio electrónico de transmisión, con una magnificación de 90000X, y en la **Figura 5.3**, se observa una micrografía tomada en el microscopio electrónico de barrido, con una magnificación de 2000X.



**Figura 5.2.** Microestructura del Zr-2.5Nb del tubo de presión. TEM – 90000X.



**Figura 5.3.** Microestructura del Zr-2.5Nb del tubo de presión. SEM – 2000X.

Esta microestructura metaestable, evoluciona, ya sea debido a la alta temperatura como a la radiación, hacia una más estable, puesto que la fase  $\beta$ -Zr se descompone generando finalmente  $\beta$ -Nb y  $\alpha$ -Zr. Parte de esta transformación ocurre durante el tratamiento de relevado de tensiones en autoclave, y continúa durante el servicio.

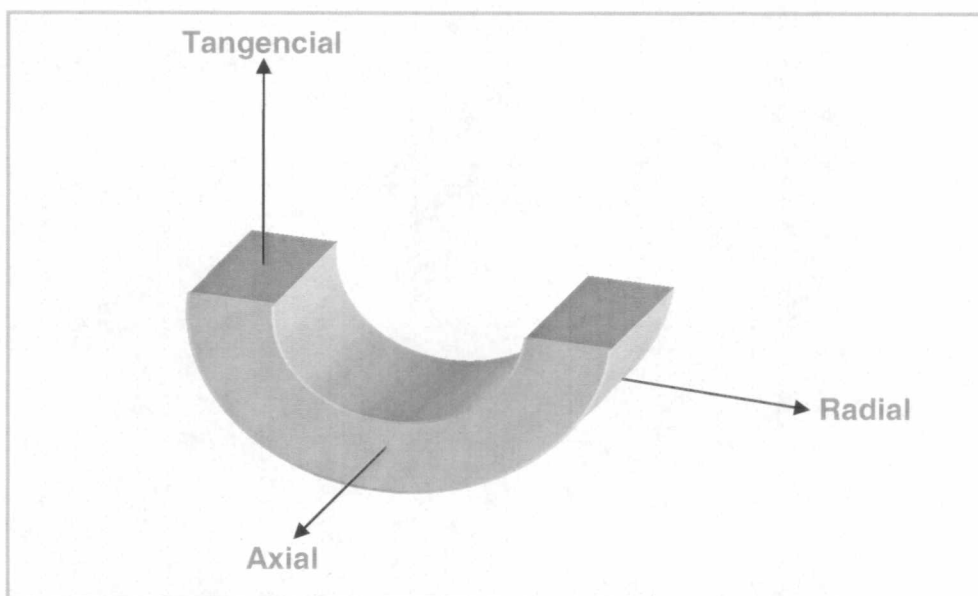
Para poder determinar si la microestructura original del tubo se alteraba durante los ciclos térmicos de las corridas dilatométricas y calorimétricas, se prepararon cuatro sets de probetas para ser observadas mediante microscopía electrónica de barrido, con diferentes tratamientos térmicos, según se muestra en la **Tabla 5.3**.

**Tabla 5.3.** Tratamientos térmicos de las probetas para microscopía electrónica de barrido.

| Set | Tratamiento Térmico     |
|-----|-------------------------|
| 0   | sin TT                  |
| 1   | 3 corridas hasta 400 °C |
| 2   | 3 corridas hasta 550 °C |
| 3   | 24 horas a 550 °C       |

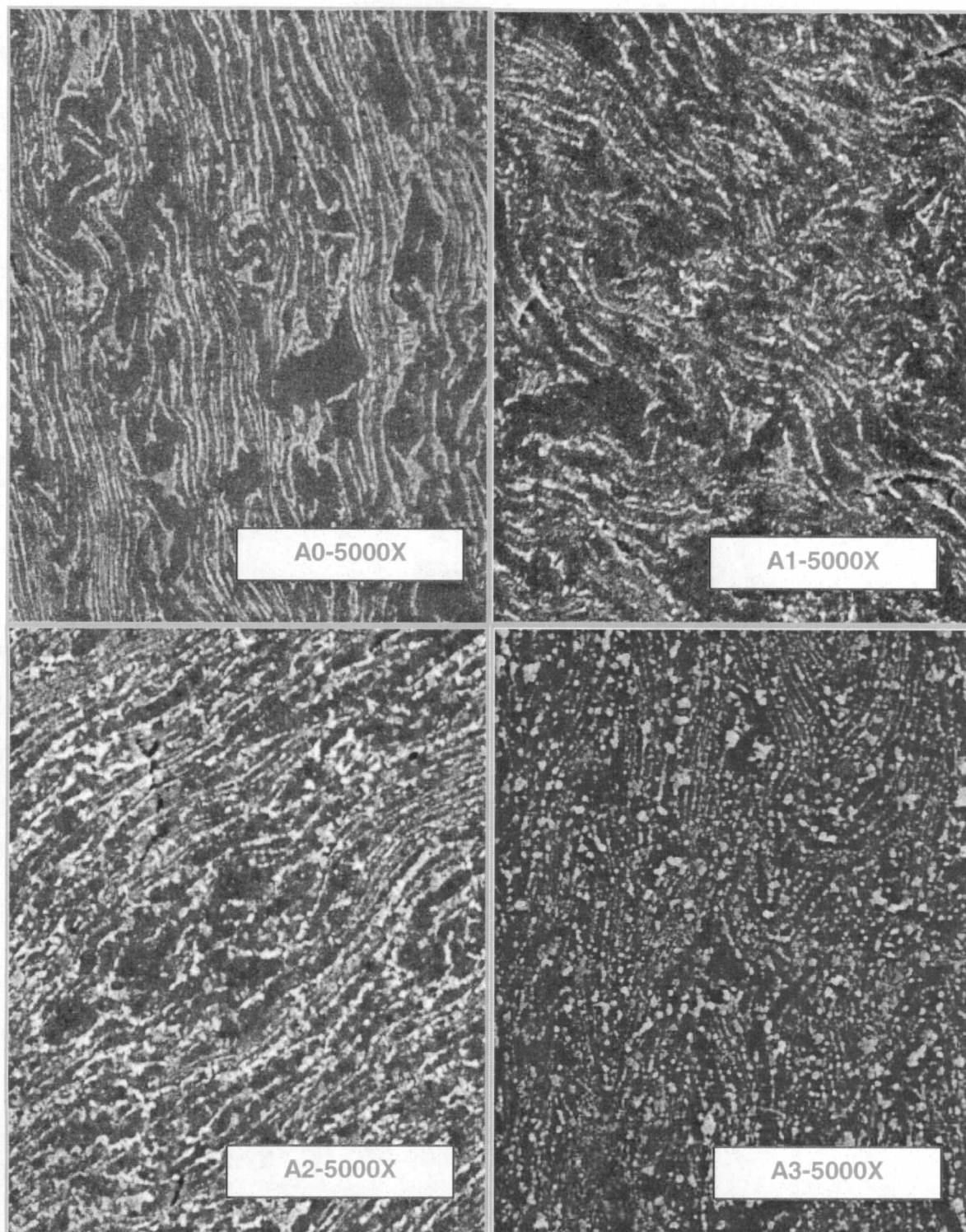
Para asegurar que los sets de probetas 2 y 3 recibieran el mismo tratamiento que las probetas sometidas a los ensayos térmicos, los tratamientos mencionados fueron realizados en el dilatómetro, bajo idénticas condiciones, de modo de ser representativas de los cambios que pudieran ocurrir en las probetas.

Cada juego de probetas consistía en tres muestras: una axial (A), una radial (R) y una tangencial (T), cortadas del off-cut del tubo de modo que la superficie observada fuera perpendicular a la dirección correspondiente, de acuerdo a la **Figura 5.4**.

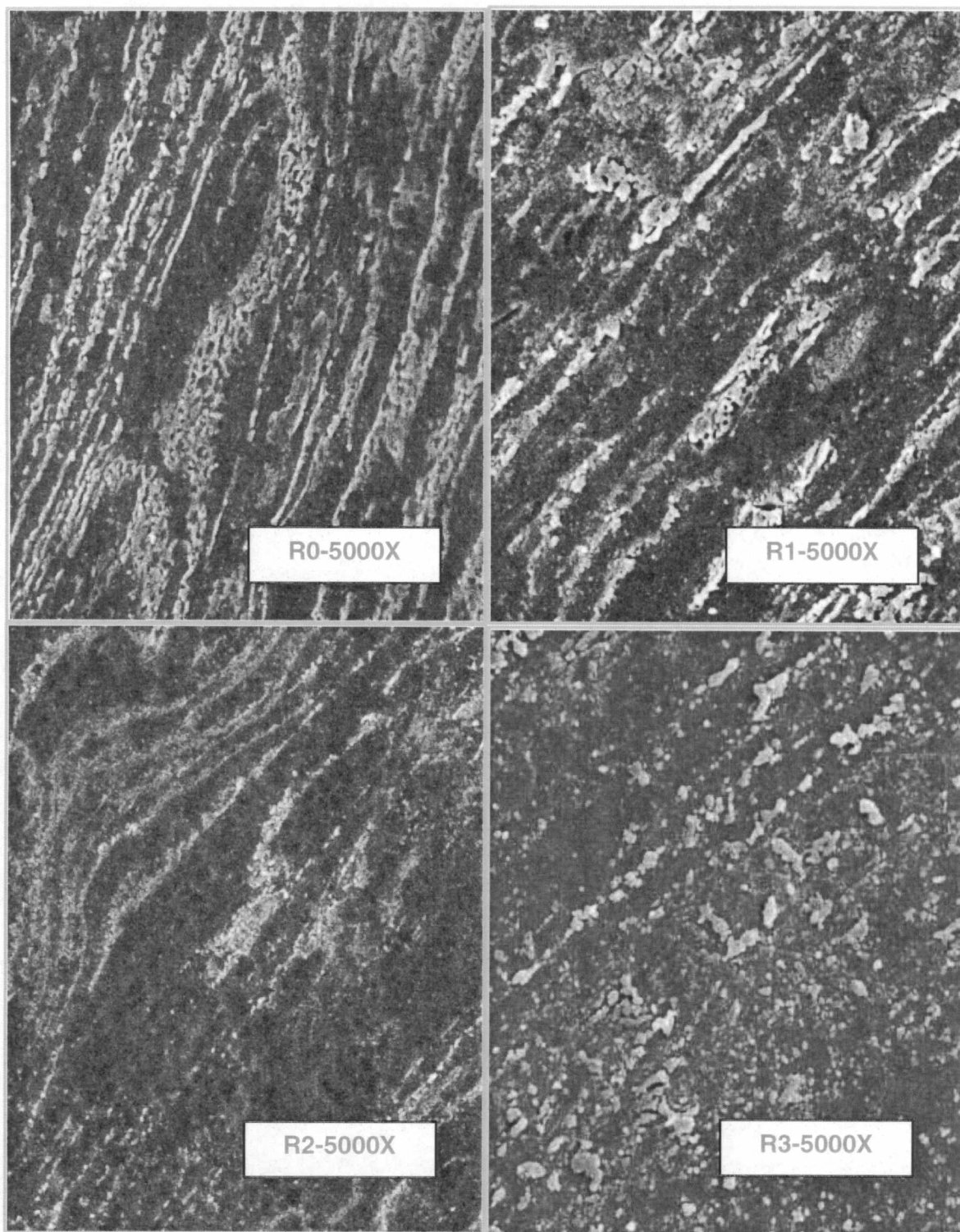


**Figura 5.4.** Direcciones de observación de las micrografías.

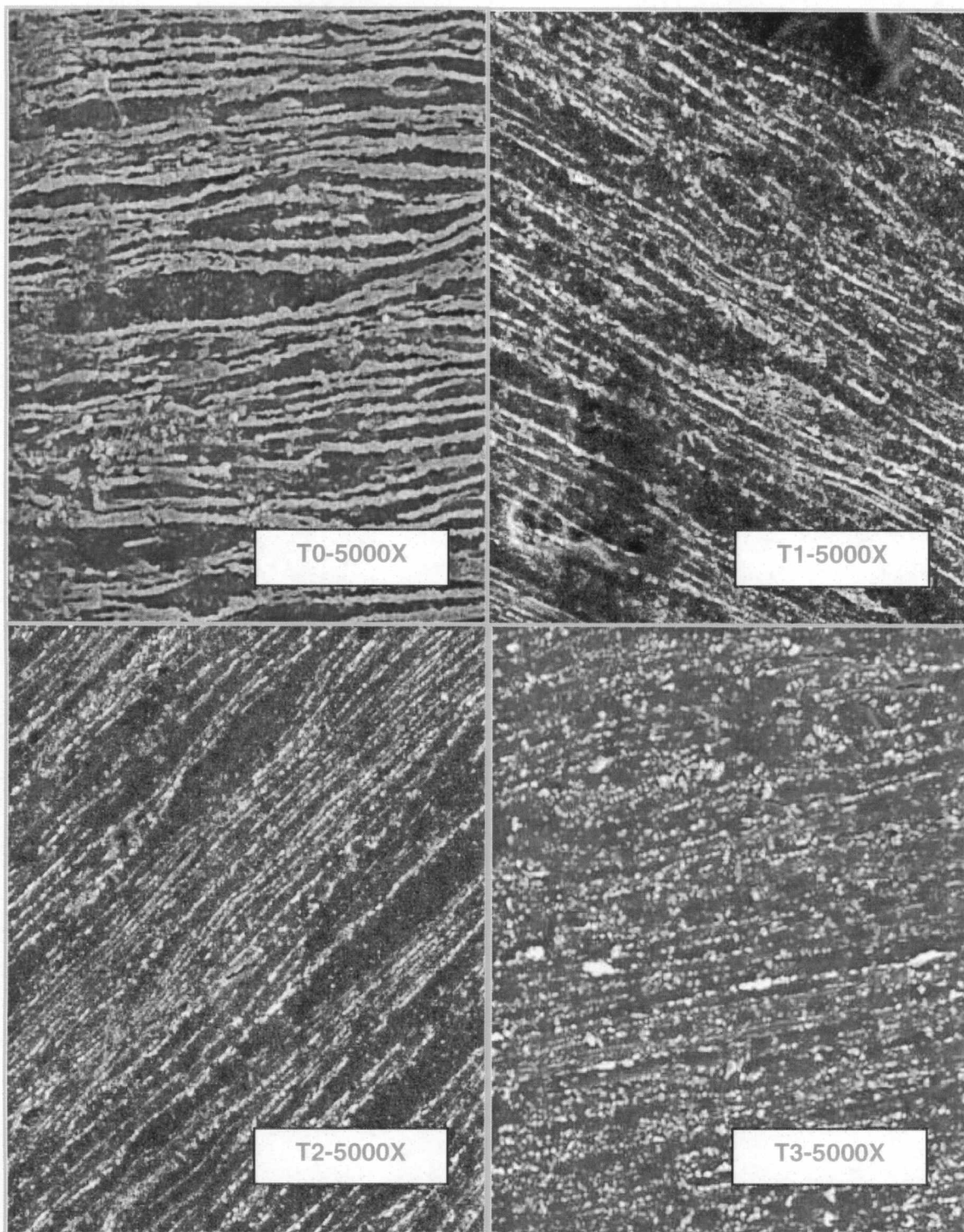
De cada probeta se obtuvieron micrografías a 2000, 5000 y 10000 aumentos. En las **Figuras 5.5, 5.6 y 5.7** se muestran las fotografías obtenidas a 5000 aumentos, donde se pueden observar los cambios morfológicos ocurridos con los diferentes tratamientos térmicos.



**Figura 5.5.** Micrografías de la microestructura del tubo de presión de Zr-2.5Nb con diferentes tratamientos térmicos, en dirección axial (A).



**Figura 5.6.** Micrografías de la microestructura del tubo de presión de Zr-2.5Nb con diferentes tratamientos térmicos, en dirección radial (R).

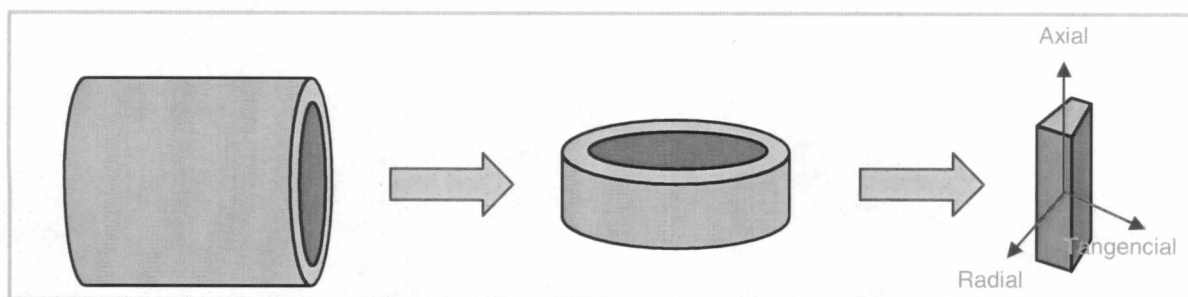


**Figura 5.7.** Micrografías de la microestructura del tubo de presión de Zr-2.5Nb con diferentes tratamientos térmicos, en dirección tangencial (T).

Como se observa en las micrografías, en los sets 1 y 2, la fase  $\beta$ -Zr comienza a perder continuidad, mientras que en el set 3, está prácticamente globulizada. La transformación de dicha fase a las fases estables  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb, no puede evidenciarse mediante MEB. Sin embargo, puede inferirse que el set 3 ya ha sufrido cierto grado de transformación, lo que se evidencia en el cambio que se encuentra en las curvas de solubilidad para las muestras con igual tratamiento térmico.

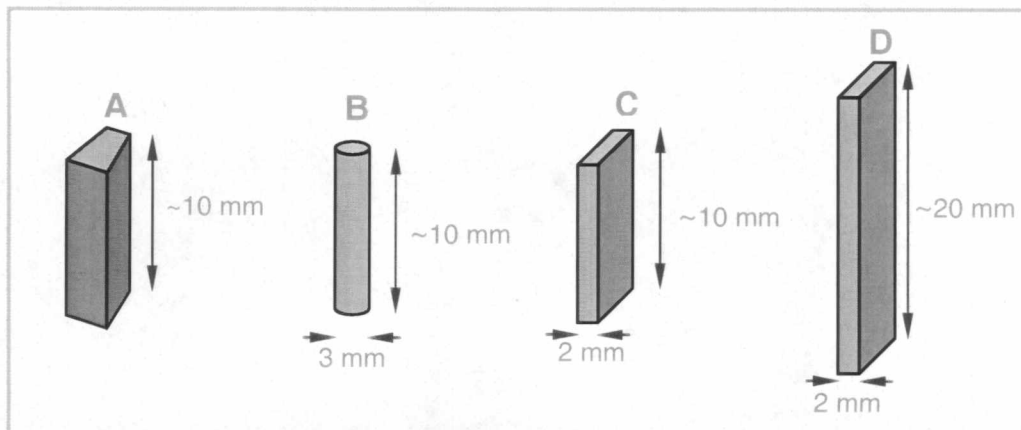
### ***Corte de las probetas:***

Las probetas se cortaron de dos anillos del off-cut, uno de aproximadamente 10 mm de ancho, y otro de aproximadamente 20 mm de ancho. A partir de los mismos, se cortaron las probetas haciendo cortes radiales, de modo que el eje longitudinal de las mismas coincidiera con la dirección axial del tubo, como se muestra en la **Figura 5.8**.



**Figura 5.8.** Corte de las probetas para dilatometría.

Se utilizaron diferentes geometrías de probetas, cada una de las cuales presentaba ventajas y desventajas. En la **Figura 5.9** se esquematizan las distintas probetas utilizadas, mientras que en la **Tabla 5.4** se comentan brevemente los factores que llevaron a su aceptación o rechazo para la continuación de las mediciones.



**Figura 5.9.** Geometría de las probetas para dilatometría.

**Tabla 5.4. Geometría de las probetas.**

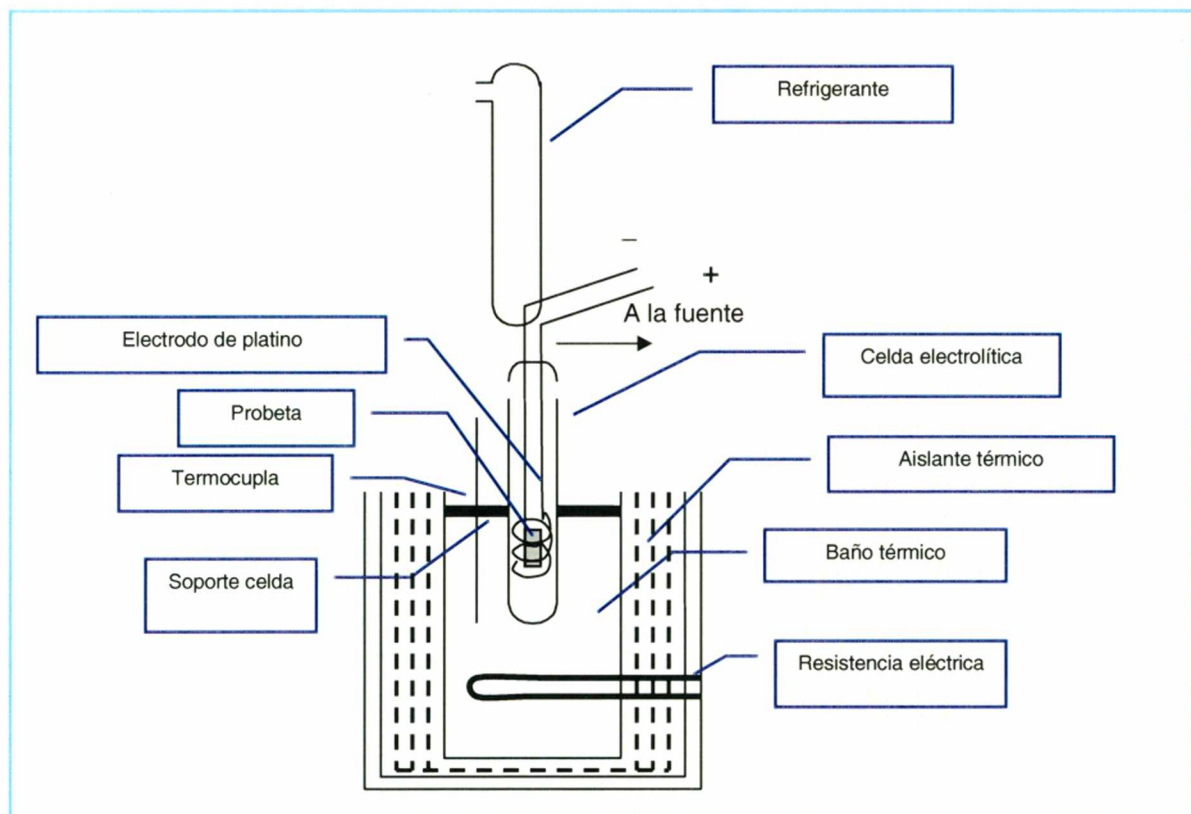
| Tipo de Probeta | Ventajas y Desventajas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A</b>        | Fáciles de cortar, pero al tener gran superficie de apoyo, es difícil prepararlas para dilatometría, ya que se requieren superficies paralelas. Además, por ser más voluminosas, requieren mayor tiempo de carga.                                                                                                                           |
| <b>B</b>        | Esta geometría facilita notablemente la obtención de caras paralelas para dilatometría, pero requieren no sólo el maquinado, sino también un tratamiento posterior de alivio de tensiones. Además, es muy difícil pulir la superficie cilíndrica para la posterior medición de la concentración de hidrógeno                                |
| <b>C y D</b>    | En este tipo de probeta es relativamente fácil conseguir superficies de apoyo paralelas, y no requieren maquinado. Las probetas más cortas (C) no son adecuadas para la determinación de la temperatura de solubilidad si la concentración de hidrógeno es muy baja, ya que no se detecta el cambio de pendiente en la curva dilatométrica. |

Una vez cortadas, las probetas fueron pulidas y lavadas, y sometidas al proceso de Carga de Hidrógeno.

#### **Hidruración:**

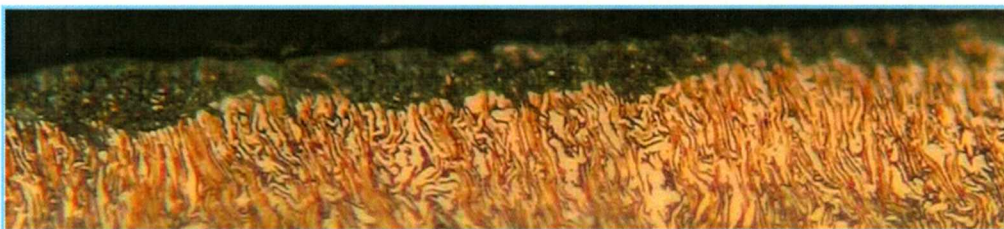
La hidruración de las probetas consiste en dos etapas: en la primera, se introduce el hidrógeno mediante la técnica de carga catódica, y en la segunda, mediante un tratamiento térmico se hace difundir el hidrógeno depositado en la superficie hacia la matriz.

- **Carga Catódica:** El proceso de carga se llevó a cabo a  $90 \pm 2$  °C, con una densidad de corriente de 15 a 25 mA/cm<sup>2</sup>, utilizando como electrolito una solución 0.1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>O, que era renovada cada 24 horas. El proceso se realizó en una celda electrolítica termostatzada, como se ilustra en la **Figura 5.10**.



**Figura 5.10.** Celda de carga catódica de hidrógeno.

Los tiempos de carga variaron entre 12 y 120 horas, a fin de conseguir diferentes contenidos de hidrógeno. Mediante esta técnica, se forma sobre la probeta una capa superficial de hidruros masivos, muy frágil y dura. La **Figura 5.11** muestra una fotografía en la que puede verse claramente dicha capa hidrurada.

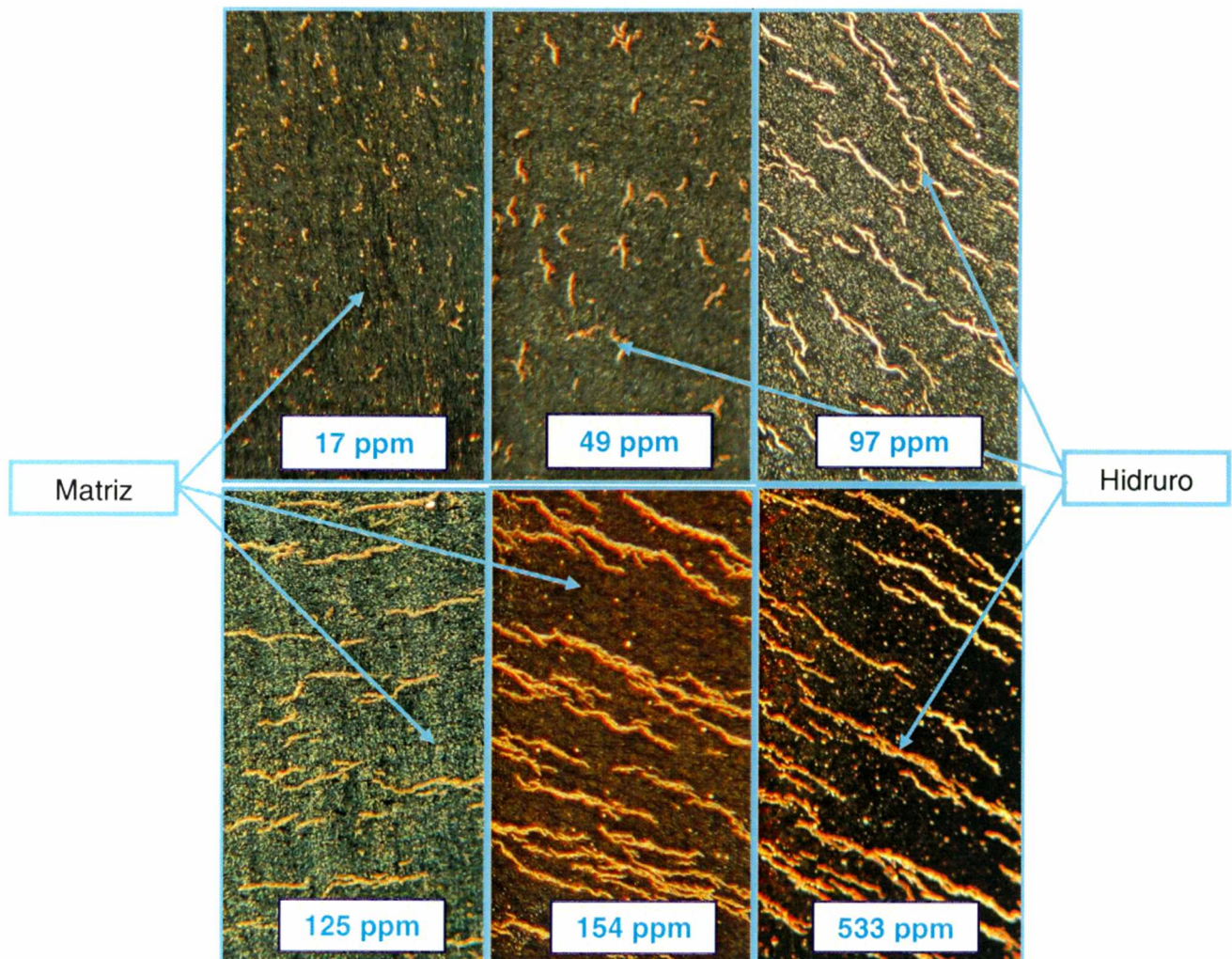


**Figura 5.11.** Capa de hidruros masivos formada en el proceso de carga catódica de hidrógeno.

- *Tratamiento Térmico de Difusión:* Con el objeto de disolver la capa de hidruros masivos y permitir el ingreso del hidrógeno hacia el interior del material para conseguir una distribución homogénea de los hidruros, se realizó un tratamiento térmico en un horno al aire durante 24 horas, a 400

°C. Esta temperatura se eligió teniendo en cuenta que a temperaturas superiores, la microestructura del tubo de presión comienza a descomponerse. De este modo se obtuvieron concentraciones inferiores a la de equilibrio a 400 °C. Luego del tratamiento térmico, las probetas fueron cuidadosamente pulidas, con el objeto de remover la capa de óxido formada durante el tratamiento térmico, así como también cualquier remanente de la capa de hidruro inicial que no se hubiera disuelto. Sin embargo, para lograr concentraciones mayores, una cierta cantidad de muestras fue sometido a un tratamiento dentro del dilatómetro hasta 550 °C durante 30 minutos, antes del pulido.

En las siguientes figuras puede observarse la distribución homogénea de los hidruros obtenida luego del proceso de carga catódica y del tratamiento de difusión.



**Figura 5.12.** Hidruros homogéneamente distribuidos en Zr-2.5Nb.

### ***Dilatometría:***

Los ensayos dilatométricos se realizaron en un Dilatómetro Diferencial TMA 60-H Shimadzu, mostrado en la **Figura 5.13**, aplicando una carga de 10 g, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 400 °C o hasta 550 °C, según el contenido de hidrógeno en la muestra, y manteniendo esta temperatura máxima por 30 minutos. Las corridas se realizaron en atmósfera de N<sub>2</sub>, haciendo circular una corriente de 25 ml/min de dicho gas. La velocidad de calentamiento y enfriamiento se eligió teniendo en cuenta el compromiso que surge entre dos situaciones: a velocidades altas, ocurre un apartamiento excesivo de las condiciones de equilibrio termodinámico con la generación de gradientes térmicos a lo largo de la muestra, mientras que a bajas velocidades la sensibilidad del equipo disminuye, sobre todo para bajas concentraciones de hidrógeno.

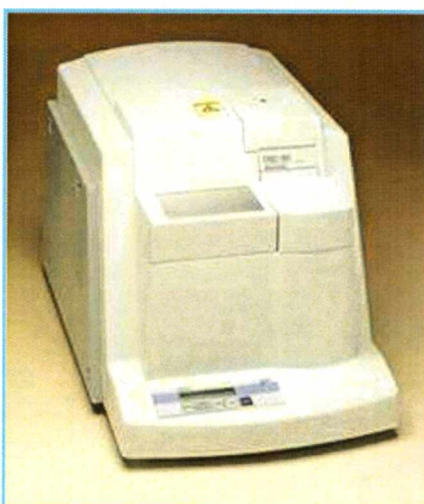


**Figura 5.13.** Dilatómetro Diferencial TMA 60-H Shimadzu.

Existen diferentes criterios en la determinación de las temperaturas de solubilidad terminal en disolución y en precipitación. En cuanto a la dilatometría, la temperatura de disolución se determinó en el punto de cambio de pendiente en la curva de expansión relativa versus temperatura durante el calentamiento, hecho que indica el fin de la disolución de la fase hidruro. Análogamente, la temperatura de precipitación se determinó en el cambio de pendiente que se observa durante el enfriamiento.

### **Calorimetría:**

Posteriormente, se llevaron a cabo los ensayos calorimétricos en un Calorímetro Diferencial DSC 60 Shimadzu, mostrado en la **Figura 5.14**. Para ello, las mismas probetas utilizadas en la dilatometría, fueron pulidas con el objeto de eliminar la película de óxido formada en la superficie debido a las altas temperaturas de ensayo, y cortadas de modo de obtener piezas de 4 mm x 4 mm. Se realizaron tres corridas: las dos primeras, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min, igual a la utilizada en dilatometría, con el objeto de tener datos comparables entre las dos técnicas y la tercera a 10 °C/min, puesto que en el calorímetro a esta velocidad se detectan mejor las transformaciones en muestras de baja concentración de hidrógeno. Todas las experiencias se realizaron desde temperatura ambiente hasta 400 °C o 550 °C, realizando un barrido con N<sub>2</sub> de alta pureza, con un caudal de 25 ml/min.



**Figura 5.14.** Calorímetro Diferencial DSC 60 Shimadzu.

En calorimetría, las temperaturas de disolución se determinaron según tres criterios. Se midió la temperatura de disolución en el punto mínimo de la curva potencia versus temperatura durante el calentamiento, que corresponde al inicio de la recuperación de la línea de base, en el máximo de la derivada de la curva calorimétrica, es decir, de la curva  $dQ/dT$  versus  $T$ , y en el punto de finalización de la recuperación de la línea de base. El proceso de precipitación, por estar alejado del equilibrio, ocurre luego de una saturación de la concentración de hidrógeno en el material, hecho que produce un pico abrupto en el inicio del proceso. En este caso simplemente se determinó la temperatura correspondiente al máximo.

### ***Determinación del contenido de hidrógeno:***

Finalmente, las probetas utilizadas en los ensayos térmicos fueron nuevamente pulidas, lavadas en acetona, y secadas con aire caliente, y sometidas al análisis de hidrógeno.

La medición del contenido total de hidrógeno se realizó con un equipo de cromatografía LECO RH-404, como el mostrado en la **Figura 5.15**. Dicho analizador determina el contenido de hidrógeno en muestras inorgánicas que requieren altas temperaturas de fusión para extraer todo el hidrógeno de la muestra. El análisis consiste en la fusión de la muestra, de modo que los gases contenidos en su interior sean liberados y arrastrados por un gas carrier, que posteriormente es analizado.

Luego de ser pesada, la muestra es colocada en un compartimiento situado sobre el crisol de grafito en un horno de electrodos. Antes de comenzar con las mediciones se realiza un corto ciclo de purgas donde una corriente eléctrica pasa a través del crisol calentándolo hasta temperaturas cercanas a los 2000 °C, mientras el gas 'carrier' (argón) fluye sobre él para eliminar los gases contaminantes fuera del crisol. Luego de este ciclo de purga, la temperatura del crisol disminuye por la reducción de la corriente y la muestra es transferida al crisol caliente por un mecanismo de goteo. La muestra se funde y los gases liberados por la misma se mezclan con el carrier. El oxígeno reacciona con el grafito del crisol formando CO; también puede generarse algo de CO<sub>2</sub> dependiendo de la muestra y de la temperatura del crisol. Cualquier material indeseable es removido de la muestra y del carrier haciéndolos pasar por una serie de filtros. El gas carrier pasa a través de cobre caliente para eliminar impurezas de oxígeno y a través de un filtro de anhídrida para remover el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O presentes. La mezcla de gases restante es pasada a través de virutas de vidrio para remover cualquier partícula de carbón o metal presente. Finalmente, la mezcla de gases pasa a través de un tamiz molecular donde los gases livianos (como el hidrógeno) pasan rápidamente quedando más retrasados gases de mayor peso molecular como el nitrógeno. Luego de que el hidrógeno es separado en la columna cromatográfica, es detectado en una celda de conductividad térmica (un puente de Wheastone) y los resultados son inmediatamente indicados en la pantalla e impresos. El error en las mediciones es de 2 ppm para concentraciones de hidrógeno menores a 100 ppm y del 2% para concentraciones mayores.



**Figura 5.15.** Cromatógrafo LECO RH-404.

## **CAPITULO VI**

### **Resultados obtenidos**

#### ***Determinación de las Temperaturas de Solubilidad Terminal:***

##### **Disolución:**

- **Dilatometría:**

La temperatura de solubilidad terminal en disolución se determinó en el punto de cambio de pendiente de la curva dilatométrica durante el calentamiento de la probeta, hecho que significa el fin de la disolución de la fase hidruro. Como en el caso del Zr-2.5Nb, dicho cambio de pendiente no es tan marcado como ocurre en otras aleaciones de circonio (por ejemplo Zircaloy-4), fue necesario derivar la curva dilatométrica ya corregida (es decir, luego de restarle la línea de base del dilatómetro), y determinar la temperatura correspondiente al escalón de la derivada. Las temperaturas medidas de esta forma se muestran en la **Tabla 6.1**.

**Tabla 6.1.** Temperaturas de solubilidad terminal en disolución medidas por dilatometría a 5 °C/min.

| Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>d</sub><br>[°C] | Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>d</sub><br>[°C] |
|---------|-------------------------|------------------------|---------|-------------------------|------------------------|
| 1       | 88                      | 328,2                  | 15      | 79                      | 300,6                  |
| 2       | 89                      | 316,5                  | 16      | 167                     | 363,1                  |
| 3       | 40                      | 279,5                  | 17      | 296                     | 444,9                  |
| 4       | 49                      | 296,0                  | 18      | 140                     | 361,2                  |
| 5       | 134                     | 370,3                  | 19      | 217                     | 401,1                  |
| 6       | 168                     | 382,1                  | 20      | 348                     | 441,3                  |
| 7       | 17                      | 180,3                  | 21      | 463                     | 477,7                  |
| 8       | 22                      | 219,8                  | 22      | 162                     | 388,2                  |
| 9       | 125                     | 354,3                  | 23      | 90                      | 291,8                  |
| 10      | 26                      | 243,0                  | 24      | 240                     | 406,9                  |
| 11      | 81                      | 324,2                  | 25      | 154                     | 361,0                  |
| 12      | 97                      | 342,2                  | 26      | 46                      | 246,5                  |
| 13      | 124                     | 356,1                  | 27      | 40                      | 253,4                  |
| 14      | 112                     | 347,8                  | 28      | 154                     | 386,6                  |

- **Calorimetría:**

Las temperaturas de disolución se determinaron según tres criterios. Se midió la temperatura de disolución en el punto mínimo de la curva potencia versus temperatura durante el calentamiento (*m*), que corresponde al inicio de la recuperación de la línea de base, en el punto de finalización de la recuperación de la línea de base (*c*), y también en el punto de inflexión de la curva, correspondiente al pico de la derivada de la curva calorimétrica (*d*). Los datos correspondientes a los tres puntos se muestran en las **Tablas 6.2 y 6.3**.

**Tabla 6.2.** Temperaturas de solubilidad terminal en disolución medidas por calorimetría a 5 °C/min.

| Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>m</sub><br>[°C] | T <sub>d</sub><br>[°C] | T <sub>c</sub><br>[°C] | Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>m</sub><br>[°C] | T <sub>d</sub><br>[°C] | T <sub>c</sub><br>[°C] |
|---------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1       | 88                      | 321,5                  | 345,3                  | 367,1                  | 15      | 79                      | 304,0                  | 315,2                  | 324,2                  |
| 2       | 89                      | 305,7                  | 320,1                  | 330,8                  | 16      | 167                     | 368,7                  | 388,4                  | 403,7                  |
| 3       | 40                      | 251,5                  | 260,9                  | 267,6                  | 17      | 296                     | 418,4                  | 433,6                  | 448,4                  |
| 4       | 49                      | 244,8                  | 248,7                  | 253,1                  | 18      | 140                     | 348,2                  | 364,8                  | 378,8                  |
| 5       | 134                     | 341,2                  | 360,37                 | 371,5                  | 19      | 217                     | 398,6                  | 414,7                  | 423,7                  |
| 6       | 168                     | 373,7                  | 387,0                  | 394,7                  | 20      | 348                     | 451,7                  | 466,7                  | 472,6                  |
| 7       | 17                      | 185,3                  | 197,9                  | 208,2                  | 21      | 463                     | 488,6                  | 507,3                  | 517,9                  |
| 8       | 22                      | 217,6                  | 224,5                  | 231,2                  | 22      | 162                     | 390,1                  | 407,4                  | 421,7                  |
| 9       | 125                     | 334,1                  | 343,6                  | 354,4                  | 23      | 90                      | 331,9                  | 347,2                  | 356,6                  |
| 10      | 26                      | 218,0                  | 224,4                  | 234,4                  | 24      | 240                     | 437,1                  | 452,0                  | 460,8                  |
| 11      | 81                      | 296,1                  | 306,5                  | 316,1                  | 25      | 154                     | 386,7                  | 402,0                  | 409,9                  |
| 12      | 97                      | 323,9                  | 335,4                  | 342,6                  | 26      | 46                      | 271,7                  | 290,9                  | 298,4                  |
| 13      | 124                     | 342,1                  | 355,9                  | 367,2                  | 27      | 40                      | 267,2                  | 281,2                  | 287,5                  |
| 14      | 112                     | 342,0                  | 359,9                  | 372,3                  | 28      | 154                     | 378,3                  | 402,9                  | 413,9                  |

**Tabla 6.3.** Temperaturas de solubilidad terminal en disolución medidas por calorimetría a 10 °C/min.

| Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>m</sub><br>[°C] | T <sub>d</sub><br>[°C] | T <sub>c</sub><br>[°C] | Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>m</sub><br>[°C] | T <sub>d</sub><br>[°C] | T <sub>c</sub><br>[°C] |
|---------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1       | 88                      | 324,0                  | 338,5                  | 358,6                  | 15      | 79                      | 304,0                  | 317,6                  | 330,0                  |
| 2       | 89                      | 309,2                  | 320,0                  | 328,9                  | 16      | 167                     | 378,3                  | 390,7                  | 401,9                  |
| 3       | 40                      | 249,0                  | 270,9                  | 272,6                  | 17      | 296                     | 424,2                  | 436,8                  | 445,9                  |
| 4       | 49                      | 245,4                  | 251,1                  | 254,7                  | 18      | 140                     | 354,0                  | 368,2                  | 385,0                  |
| 5       | 134                     | 340,7                  | 358,1                  | 373,8                  | 19      | 217                     | 404,7                  | 414,4                  | 426,9                  |
| 6       | 168                     | 378,9                  | 396,0                  | 402,9                  | 20      | 348                     | 450,4                  | 468,2                  | 476,8                  |
| 7       | 17                      | 192,2                  | 203,2                  | 212,8                  | 21      | 463                     | 494,6                  | 510,0                  | 518,9                  |
| 8       | 22                      | 223,2                  | 229,0                  | 238,8                  | 22      | 162                     | 395,8                  | 408,8                  | 421,4                  |
| 9       | 125                     | 335,2                  | 343,5                  | 352,0                  | 23      | 90                      | 338,7                  | 349,0                  | 356,3                  |
| 10      | 26                      | 219,9                  | 228,3                  | 236,4                  | 24      | 240                     | 441,5                  | 453,1                  | 465,3                  |
| 11      | 81                      | 302,9                  | 310,5                  | 315,5                  | 25      | 154                     | 389,0                  | 403,0                  | 411,0                  |
| 12      | 97                      | 327,6                  | 335,1                  | 343,7                  | 26      | 46                      | 278,9                  | 292,9                  | 302,1                  |
| 13      | 124                     | 344,4                  | 355,8                  | 372,7                  | 27      | 40                      | 269,6                  | 284,8                  | 290,6                  |
| 14      | 112                     | 343,0                  | 361,4                  | 375,0                  | 28      | 154                     | 390,6                  | 406,9                  | 416,8                  |

### **Precipitación:**

- **Dilatometría:**

Las temperaturas de solubilidad terminal en precipitación se midieron en el cambio de pendiente de la curva de expansión relativa versus temperatura, durante el ciclo de enfriamiento de la probeta. Nuevamente fue necesario derivar la curva corregida y determinar el escalón de la misma para poder ubicar con mayor exactitud el punto de comienzo de la precipitación. Los datos correspondientes se presentan en la **Tabla 6.4.**

**Tabla 6.4.** Temperaturas de solubilidad terminal en precipitación medidas por dilatometría a 5 °C/min.

| Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>p</sub><br>[°C] | T <sub>max</sub><br>[°C] | Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>p</sub><br>[°C] | T <sub>max</sub><br>[°C] |
|---------|-------------------------|------------------------|--------------------------|---------|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1       | 88                      | 272,7                  | 400                      | 15      | 79                      | 225,7                  | 400                      |
| 2       | 89                      | 245,0                  | 400                      | 16      | 167                     | 294,0                  | 400                      |
| 3       | 40                      | 177,4                  | 400                      | 17      | 296                     | 359,5                  | 550                      |
| 4       | 49                      | 188,4                  | 400                      | 18      | 140                     | 288,2                  | 400                      |
| 5       | 134                     | 297,4                  | 550                      | 19      | 217                     | 331,3                  | 550                      |
| 6       | 168                     | 306,5                  | 550                      | 20      | 348                     | 363,4                  | 550                      |
| 7       | 17                      | 100,3                  | 400                      | 21      | 463                     | 391,8                  | 550                      |
| 8       | 22                      | 142,6                  | 400                      | 22      | 162                     | 317,8                  | 550                      |
| 9       | 125                     | 284,2                  | 400                      | 23      | 90                      | 224,7                  | 400                      |
| 10      | 26                      | 137,2                  | 400                      | 24      | 240                     | 345,0                  | 550                      |
| 11      | 81                      | 243,7                  | 400                      | 25      | 154                     | 300,3                  | 400                      |
| 12      | 97                      | 260,5                  | 400                      | 26      | 46                      | 182,8                  | 400                      |
| 13      | 124                     | 287,2                  | 400                      | 27      | 40                      | 181,4                  | 400                      |
| 14      | 112                     | 262,5                  | 400                      | 28      | 154                     | 317,4                  | 550                      |

- **Calorimetría:**

La precipitación es un proceso alejado del equilibrio termodinámico, ya que es necesario que exista una cierta sobresaturación en solución sólida para que se inicie. Por esta razón el pico observado es más abrupto. Esto agrega precisión en la determinación de esta temperatura, y las diferencias entre los tres criterios se reducen a 6°C [174]. Por lo tanto, las temperaturas de solubilidad en precipitación se determinaron en el punto máximo del pico de la curva calorimétrica correspondiente al enfriamiento de las probetas. Los datos medidos se muestran en las **Tablas 6.5 y 6.6.**

**Tabla 6.5.** Temperaturas de solubilidad terminal en precipitación medidas por calorimetría a 5 °C/min.

| Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>p</sub><br>[°C] | T <sub>max</sub><br>[°C] | Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>p</sub><br>[°C] | T <sub>max</sub><br>[°C] |
|---------|-------------------------|------------------------|--------------------------|---------|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1       | 88                      | 282,3                  | 400                      | 15      | 79                      | 256,8                  | 400                      |
| 2       | 89                      | 272,5                  | 400                      | 16      | 167                     | 316,2                  | 550                      |
| 3       | 40                      | 200,4                  | 400                      | 17      | 296                     | 371,0                  | 550                      |
| 4       | 49                      | 184,5                  | 400                      | 18      | 140                     | 315,0                  | 550                      |
| 5       | 134                     | 304,7                  | 550                      | 19      | 217                     | 350,7                  | 550                      |
| 6       | 168                     | 324,8                  | 550                      | 20      | 348                     | 405,2                  | 550                      |
| 7       | 17                      | 128,5                  | 400                      | 21      | 463                     | 451,6                  | 550                      |
| 8       | 22                      | 158,0                  | 400                      | 22      | 162                     | 346,1                  | 550                      |
| 9       | 125                     | 294,2                  | 400                      | 23      | 90                      | 278,8                  | 400                      |
| 10      | 26                      | 157,5                  | 400                      | 24      | 240                     | 391,7                  | 550                      |
| 11      | 81                      | 249,3                  | 400                      | 25      | 154                     | 337,1                  | 550                      |
| 12      | 97                      | 280,6                  | 400                      | 26      | 46                      | 227,5                  | 400                      |
| 13      | 124                     | 303,5                  | 400                      | 27      | 40                      | 217,9                  | 400                      |
| 14      | 112                     | 297,1                  | 400                      | 28      | 154                     | 340,9                  | 550                      |

**Tabla 6.6.** Temperaturas de solubilidad terminal en precipitación medidas por calorimetría a 10 °C/min.

| Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>p</sub><br>[°C] | T <sub>max</sub><br>[°C] | C <sub>H</sub><br>[ppm] | Muestra | C <sub>H</sub><br>[ppm] | T <sub>p</sub><br>[°C] | T <sub>max</sub><br>[°C] |
|---------|-------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1       | 88                      | 280,8                  | 400                      |                         | 15      | 79                      | 255,5                  | 400                      |
| 2       | 89                      | 270,0                  | 400                      |                         | 16      | 167                     | 314,0                  | 550                      |
| 3       | 40                      | 197,7                  | 400                      |                         | 17      | 296                     | 368,5                  | 550                      |
| 4       | 49                      | 181,7                  | 400                      |                         | 18      | 140                     | 312,9                  | 550                      |
| 5       | 134                     | 301,6                  | 550                      |                         | 19      | 217                     | 347,6                  | 550                      |
| 6       | 168                     | 322,2                  | 550                      |                         | 20      | 348                     | 403,5                  | 550                      |
| 7       | 17                      | 124,5                  | 400                      |                         | 21      | 463                     | 445,5                  | 550                      |
| 8       | 22                      | 154,0                  | 400                      |                         | 22      | 162                     | 343,4                  | 550                      |
| 9       | 125                     | 293,7                  | 400                      |                         | 23      | 90                      | 274,8                  | 400                      |
| 10      | 26                      | 154,4                  | 400                      |                         | 24      | 240                     | 388,8                  | 550                      |
| 11      | 81                      | 247,6                  | 400                      |                         | 25      | 154                     | 334,0                  | 550                      |
| 12      | 97                      | 280,0                  | 400                      |                         | 26      | 46                      | 225,3                  | 400                      |
| 13      | 124                     | 302,0                  | 400                      |                         | 27      | 40                      | 215,4                  | 400                      |
| 14      | 112                     | 295,9                  | 400                      |                         | 28      | 154                     | 337,9                  | 550                      |

### ***Determinación de las Curvas de Solubilidad Terminal:***

Para hallar las curvas de solubilidad, se procedió en cada caso, a trazar el gráfico de van't Hoff correspondiente, es decir, que se graficaron los datos de logaritmo natural de la concentración de hidrógeno (dada en ppm) (medida según se explica en el *Capítulo V*) en función de la inversa de la temperatura (dada en K). De esta forma, se obtuvo una dispersión de puntos con tendencia lineal decreciente. Se calculó por cuadrados mínimos la recta que mejor ajusta los datos experimentales, que es de la forma:

$$\ln C_H = A + \frac{B}{T}$$

A partir de ella, puede hallarse la curva de solubilidad como:

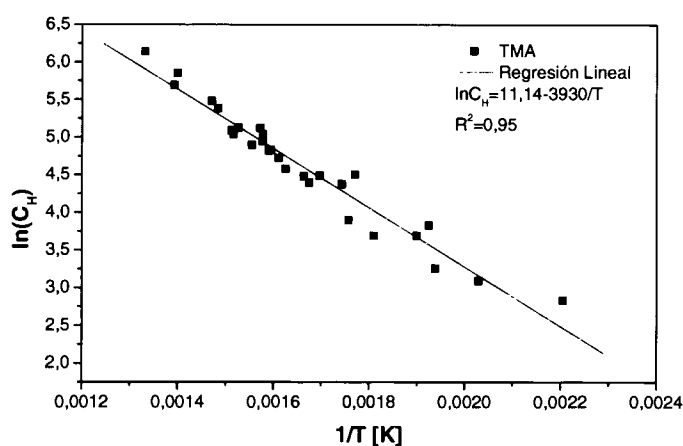
$$C_H = C_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

Siendo  $C_0 = \exp(A)$  y  $\frac{-\Delta H}{R} = B$ , con  $R = 8.3144 \text{ J/mol.K}$ .  $\Delta H$  representa la variación de entalpía en el proceso de disolución o precipitación de los hidruros en el material, según sean los datos analizados.

### **Disolución:**

- **Dilatometría:**

El gráfico de van't Hoff y la regresión lineal para los datos obtenidos para la disolución de los hidruros mediante dilatometría se muestran en la **Figura 6.1**.



**Figura 6.1.** Gráfico de van't Hoff para los datos de disolución obtenidos por dilatometría a 5 °C/min.

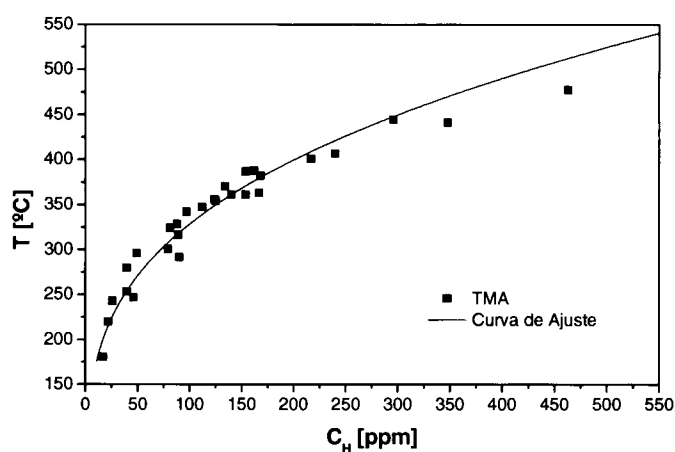
A partir de la ecuación del ajuste lineal, se obtuvo la expresión de la curva de solubilidad terminal:

$$C_H [ppm] = 6.89 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3930}{T[K]}\right)$$

El valor de la entalpía de disolución fue calculada como:

$$\Delta H = 33 \pm 1 \text{ KJ / molH}$$

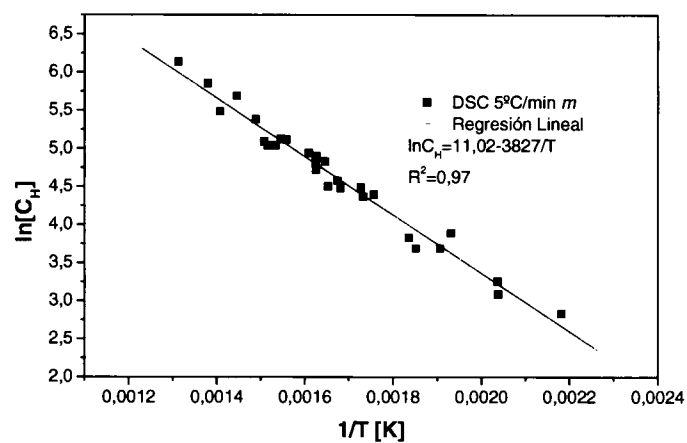
La **Figura 6.2** muestra los datos de temperatura graficados en función del contenido de hidrógeno, junto con la curva de ajuste para los mismos.



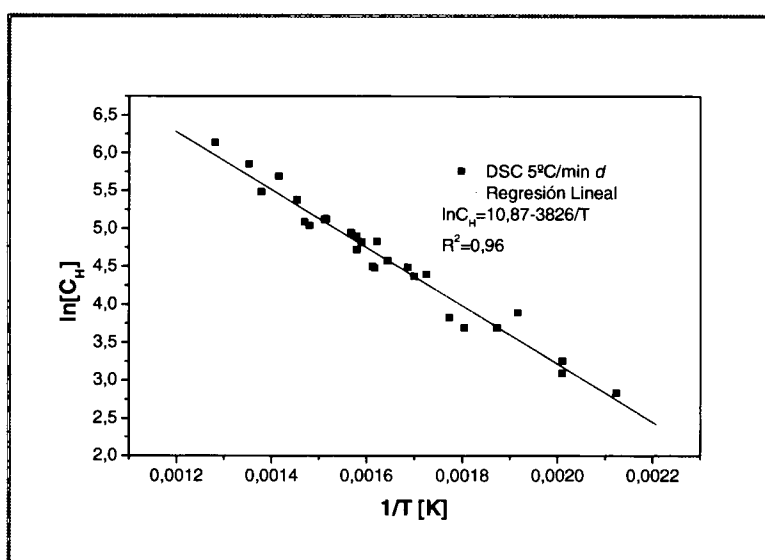
**Figura 6.2.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en disolución obtenidos por dilatometría a 5 °C/min.

- **Calorimetría:**

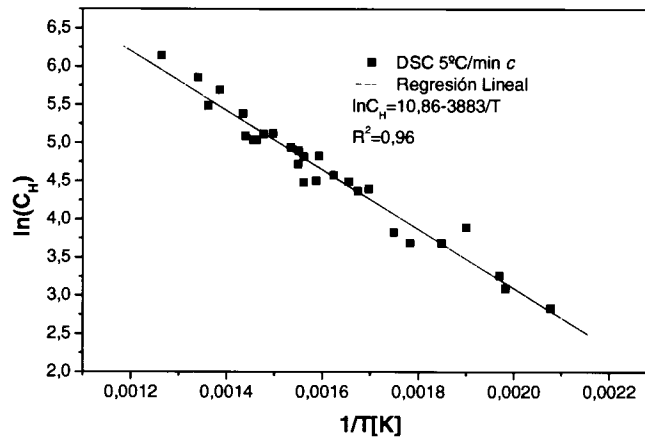
Las **Figuras 6.3 a 6.5** muestran los gráficos de van't Hoff y las regresiones lineales para los datos de solubilidad obtenidos mediante calorimetría a 5 °C/min para la disolución de hidruros, en los puntos *m*, *d* y *c*, respectivamente.



**Figura 6.3.** Gráfico de van't Hoff para los datos de disolución obtenidos por calorimetría a 5 °C/min, medidos en el punto *m*.



**Figura 6.4.** Gráfico de van't Hoff para los datos de disolución obtenidos por calorimetría a 5 °C/min, medidos en el punto *d*.



**Figura 6.5.** Gráfico de van't Hoff para los datos de disolución obtenidos por calorimetría a 5 °C/min, medidos en el punto c.

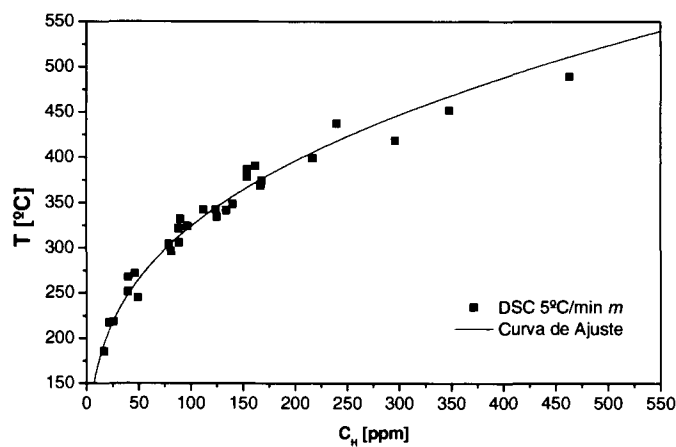
Las curvas de ajuste y los valores de entalpía correspondientes son:

Punto m:  $C_H [ppm] = 6,11 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3827}{T[K]}\right)$   $\Delta H = 32 \pm 1 KJ / molH$

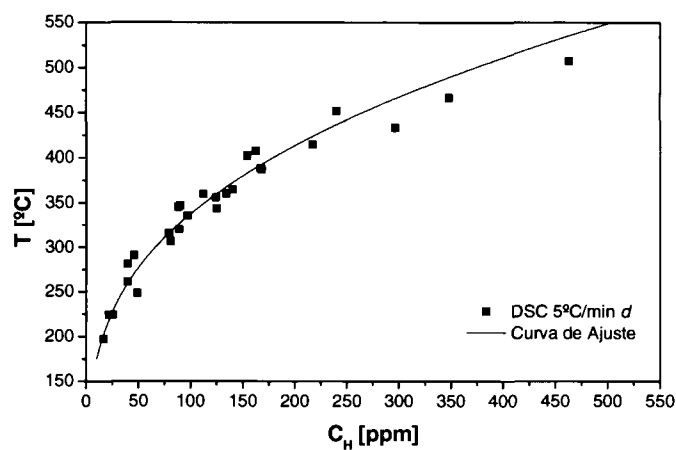
Punto d:  $C_H [ppm] = 5,26 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3826}{T[K]}\right)$   $\Delta H = 32 \pm 1 KJ / molH$

Punto c:  $C_H [ppm] = 5,21 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3883}{T[K]}\right)$   $\Delta H = 32 \pm 1 KJ / molH$

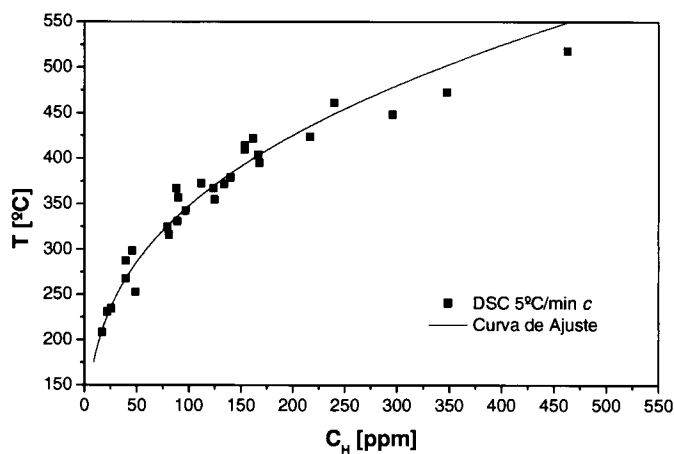
En las **Figuras 6.6 a 6.8** se han graficado los datos correspondientes a las mediciones calorimétricas realizadas a 5 °C/min y las curvas de ajuste correspondientes.



**Figura 6.6.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en disolución obtenidos por calorimetría a 5 °C/min, con los datos de temperatura del punto  $m$ .

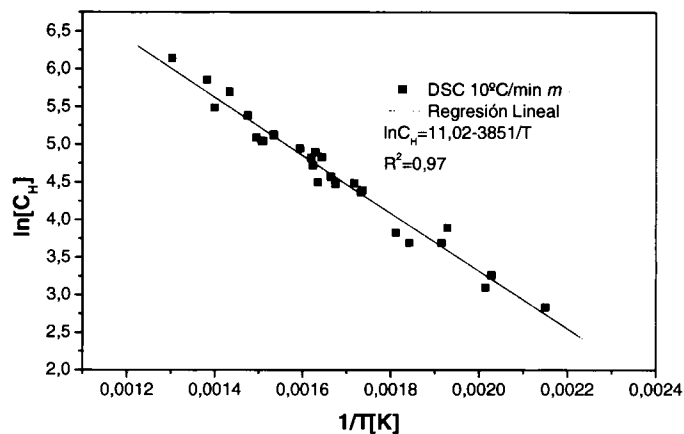


**Figura 6.7.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en disolución obtenidos por calorimetría a 5 °C/min, con los datos de temperatura del punto  $d$ .

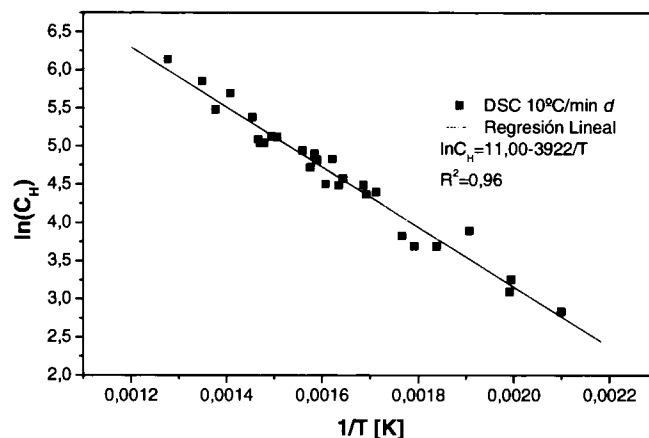


**Figura 6.8.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en disolución obtenidos por calorimetría a 5 °C/min, con los datos de temperatura del punto *c*.

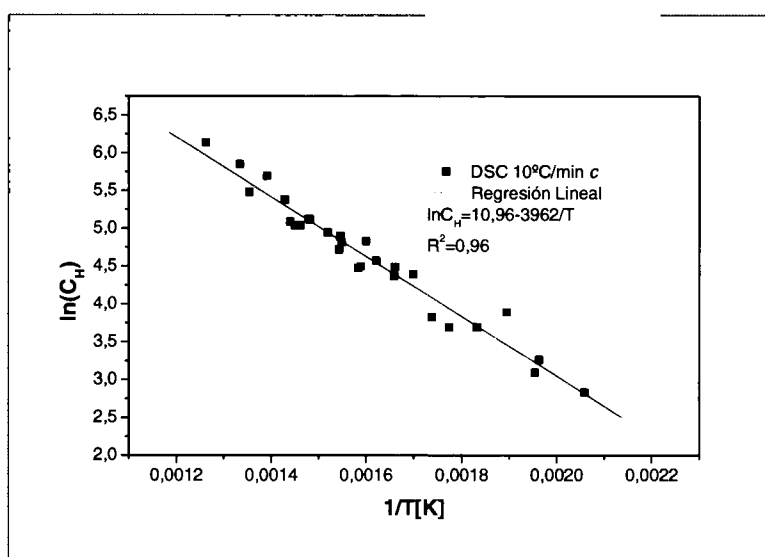
Los gráficos de van't Hoff correspondientes a las mediciones hechas en calorimetría a 10 °C/min se muestran en las **Figuras 6.9 a 6.11**, para los datos de los puntos *m*, *d* y *c* respectivamente.



**Figura 6.9.** Gráfico de van't Hoff para los datos de disolución obtenidos por calorimetría a 10 °C/min, medidos en el punto *m*.



**Figura 6.10.** Gráfico de van't Hoff para los datos de disolución obtenidos por calorimetría a 10 °C/min, medidos en el punto *d*.



**Figura 6.11.** Gráfico de van't Hoff para los datos de disolución obtenidos por calorimetría a 10 °C/min, medidos en el punto *c*.

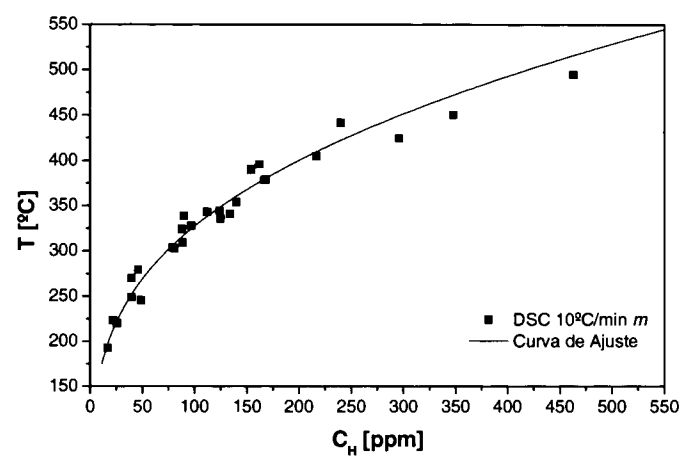
Las curvas de ajuste y los valores de entalpía correspondientes son:

Punto *m*:  $C_H [ppm] = 6.11 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3851}{T[K]}\right) \quad \Delta H = 32 \pm 1 \text{ KJ/molH}$

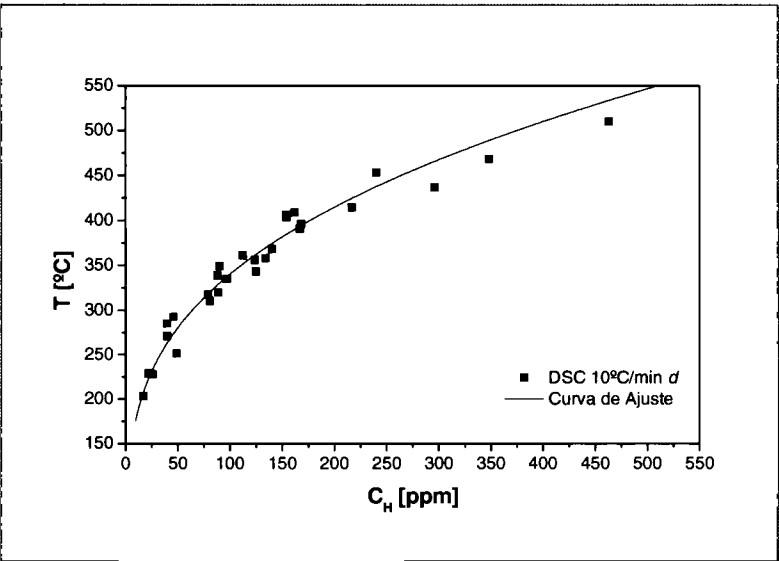
Punto *d*:  $C_H [ppm] = 5.99 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3922}{T[K]}\right) \quad \Delta H = 33 \pm 1 \text{ KJ/molH}$

Punto *c*:  $C_H [ppm] = 5.75 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3962}{T[K]}\right) \quad \Delta H = 33 \pm 1 \text{ KJ/molH}$

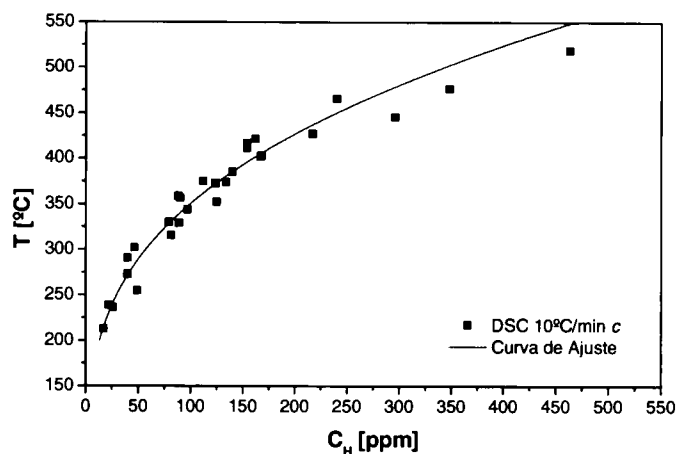
En las Figuras 6.12 a 6.14 se han graficado los datos correspondientes a las mediciones calorimétricas realizadas a 10 °C/min y las curvas de ajuste correspondientes.



**Figura 6.12.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en disolución obtenidos por calorimetría a 10 °C/min, con los datos de temperatura del punto *m*.



**Figura 6.13.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en disolución obtenidos por calorimetría a 10 °C/min, con los datos de temperatura del punto *d*.

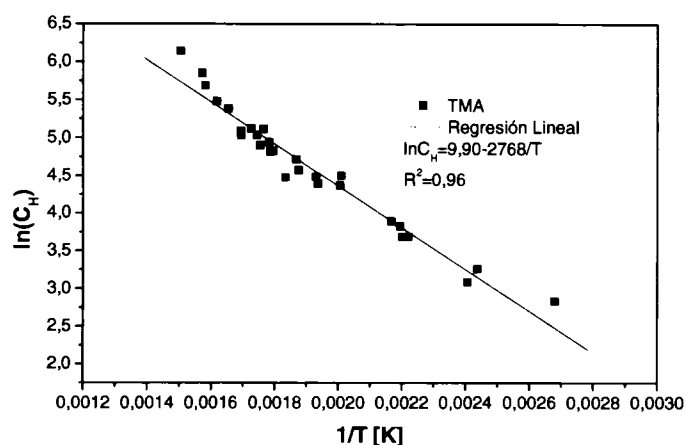


**Figura 6.14.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en disolución obtenidos por calorimetría a 10 °C/min, con los datos de temperatura del punto c.

### Precipitación:

- **Dilatometría:**

El gráfico de van't Hoff para las mediciones de solubilidad en precipitación por dilatometría se muestra en la **Figura 6.15** junto con la regresión lineal.



**Figura 6.15.** Gráfico de van't Hoff para los datos de precipitación obtenidos por dilatometría a 5 °C/min.

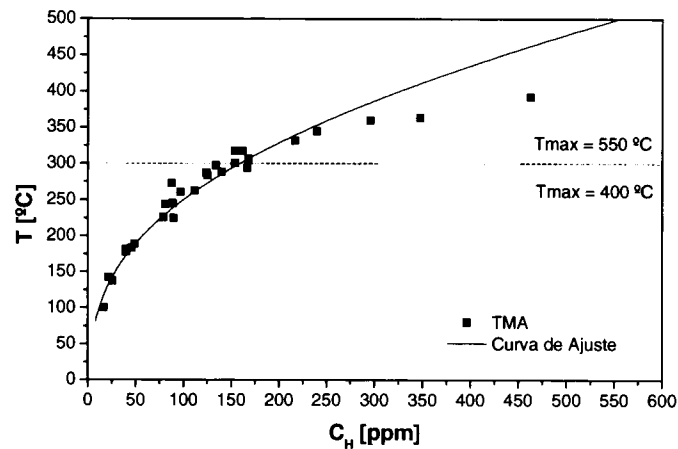
La expresión que representa la curva de solubilidad terminal en precipitación, obtenida a partir del ajuste lineal es:

$$C_H [ppm] = 1.99 \times 10^4 \exp\left(\frac{-2768}{T[K]}\right)$$

La entalpía calculada para este proceso es:

$$\Delta H = 23 \pm 1 \text{ KJ/molH}$$

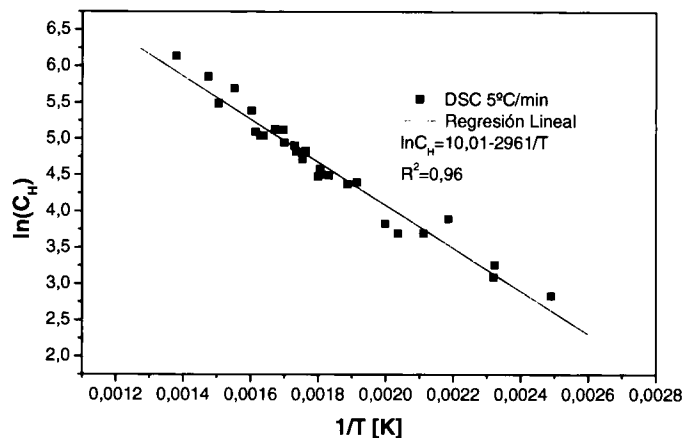
En la **Figura 6.16** se grafican los datos de precipitación medidos en el dilatómetro diferencial, junto con la curva de ajuste calculada.



**Figura 6.16.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en precipitación obtenida por dilatometría a 5 °C/min.

- **Calorimetría:**

La **Figura 6.17** muestra el gráfico de van't Hoff y el ajuste lineal de los datos de precipitación obtenidos a 5 °C/min con el calorímetro diferencial.

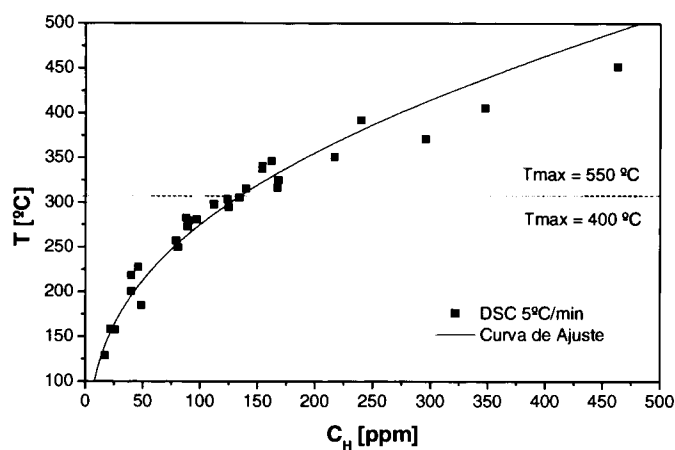


**Figura 6.17.** Gráfico de van't Hoff para los datos de precipitación obtenidos por calorimetría a 5 °C/min.

A partir de la expresión del ajuste lineal, se obtuvo la ecuación que representa la curva de solubilidad, y la entalpía correspondiente al proceso de precipitación:

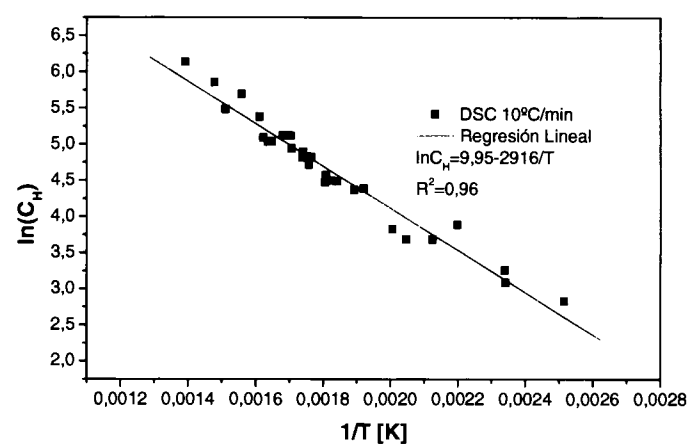
$$C_H [ppm] = 2.22 \times 10^4 \exp\left(\frac{-2961}{T[K]}\right) \quad \Delta H = 25 \pm 1 \text{ KJ / molH}$$

En la **Figura 6.18** se muestran los datos medidos y la curva de solubilidad terminal calculada.



**Figura 6.18.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en precipitación obtenida por calorimetría a 5 °C/min.

Para las mediciones de la temperatura de precipitación realizadas en el calorímetro a 10 °C/min, la **Figura 6.19** muestra el gráfico de van't Hoff y la regresión lineal obtenida.

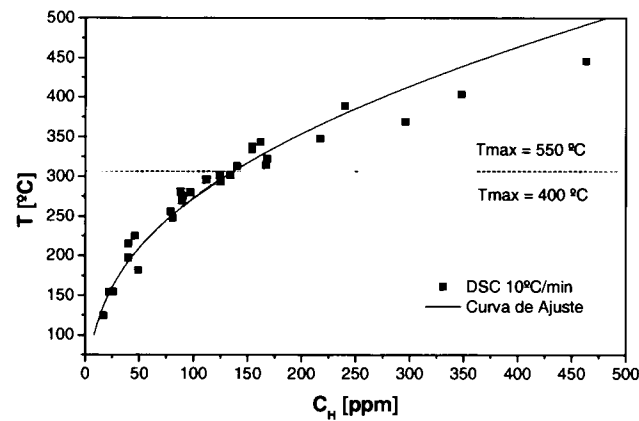


**Figura 6.19.** Gráfico de van't Hoff para los datos de precipitación obtenidos por calorimetría a 10 °C/min.

La ecuación hallada para la curva de solubilidad terminal y la entalpía calculada para el proceso son, en este caso:

$$C_H [ppm] = 2.10 \times 10^4 \exp\left(\frac{-2916}{T[K]}\right) \quad \Delta H = 24 \pm 1 \text{ KJ / molH}$$

En la **Figura 6.20** se muestran los datos obtenidos experimentalmente, y la curva de ajuste calculada.



**Figura 6.20.** Datos experimentales y curva de solubilidad terminal en precipitación obtenida por calorimetría a 10 °C/min.

## **CAPITULO VII**

### **Discusión**

#### ***Introducción:***

Como se ha comentado a lo largo del presente trabajo, el conocimiento preciso de la solubilidad del hidrógeno en las aleaciones base circonio utilizadas en la industria nuclear resulta de gran importancia para poder estimar la vida útil de los componentes que forman parte de los reactores de potencia.

En el grupo LMFAE, se realizan desde hace ya varios años, estudios de este tipo [148, 149]. Se han utilizado para ello dos técnicas de análisis térmico: Calorimetría Diferencial de Barrido y Dilatometría Diferencial.

En el presente trabajo, se determinaron las curvas de solubilidad terminal de hidrógeno en la aleación Zr-2.5Nb, tanto en disolución como en precipitación con ambas técnicas. Estos estudios tienen directa aplicación en la determinación de la vida residual de los tubos de presión de la Central Nuclear Embalse, que están contruidos con esta aleación.

#### ***Determinación de las Curvas de Solubilidad Terminal de Hidrógeno en Zr-2.5Nb:***

En el presente trabajo, se han medido las temperaturas de solubilidad terminal mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido y dilatometría diferencial, tanto en el proceso de disolución de los hidruros como en el proceso de precipitación. A partir de esos datos, y junto con las mediciones de concentración de hidrógeno realizadas mediante cromatografía luego de fundir las muestras, se han determinado las curvas de solubilidad terminal correspondientes.

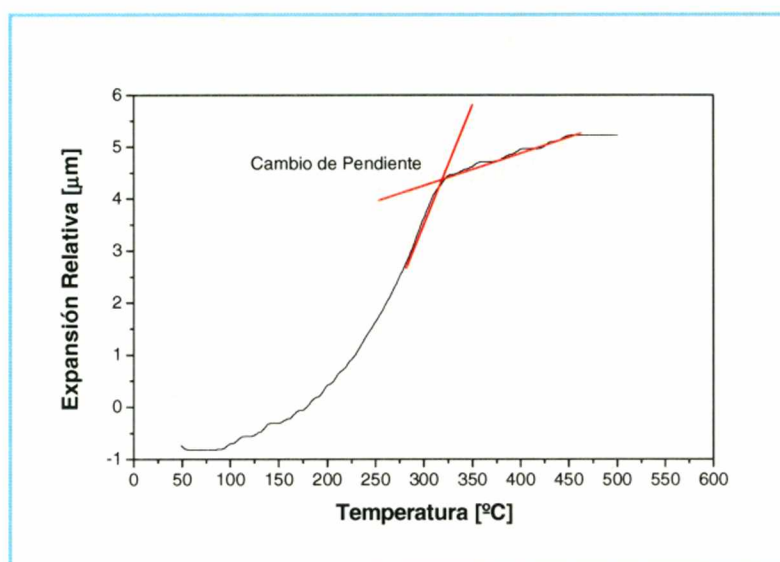
- **Disolución:**

Como resultado de los procesos de fabricación, los componentes estructurales de base circonio tienen un mínimo contenido de hidrógeno que no puede ser eliminado. Por ejemplo, en el caso de las vainas de elementos combustibles (Zircaloy-4), este contenido oscila entre 20 y 25 ppm. En el caso de los tubos de presión, debido a las extremas sollicitaciones a las que se encuentran sometidos (*Capítulo II*), las técnicas de fabricación se han mejorado para disminuir este contenido a sólo 5 ppm [115]. En

éstas, y en general en todas las aleaciones base circonio, la solubilidad del hidrógeno a temperatura ambiente es muy baja (menor a 1 ppm). El excedente se encuentra formando una fase intermetálica muy frágil: el hidruro de circonio. En el rango de concentraciones estudiado en el presente trabajo pueden aparecer hidruros con dos estructuras cristalinas diferentes, las fases  $\delta$  y  $\gamma$  (*Capítulo I*) [150]. Cuando se supera la concentración de hidrógeno de equilibrio a una dada temperatura, la matriz se sobresatura y el hidrógeno excedente precipita como hidruro.

En una muestra con una cierta concentración de hidrógeno a temperatura ambiente, este contenido se halla mayoritariamente formando hidruros. Si la muestra es sometida a un calentamiento, una rampa lineal por ejemplo, la fase hidruro comenzará a disolverse y la concentración en solución sólida aumentará hasta que el último hidruro se disuelva. Dicha temperatura se denomina Temperatura de Solubilidad Terminal en disolución,  $T_{TSSd}$ .

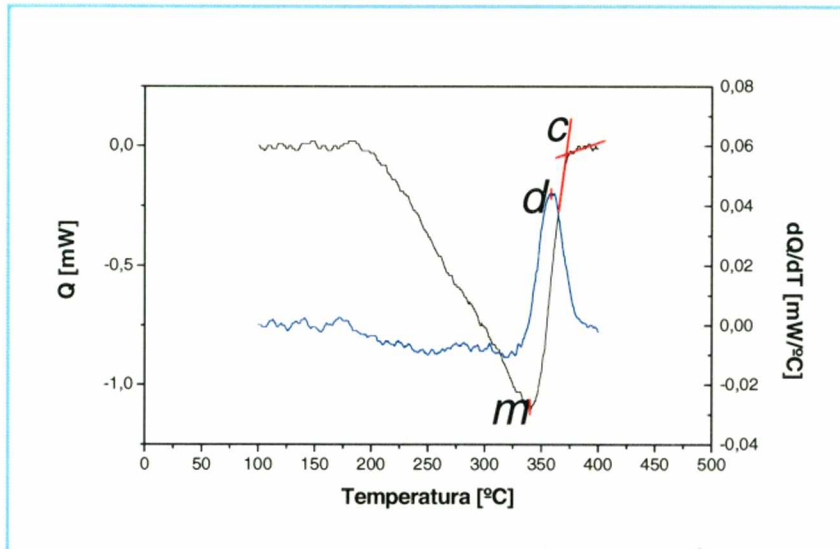
Este punto puede ser detectado mediante diferentes técnicas. En el caso de la dilatometría, el cambio de pendiente de la curva expansión relativa versus temperatura está asociado a la finalización del proceso de disolución (**Figura 7.1**).



**Figura 7.1.** Curva dilatométrica de disolución de hidruros para una muestra de Zr-2.5Nb con 81 ppm de H.

En calorimetría, en cambio, la temperatura de solubilidad terminal se relaciona con la recuperación de la línea de base. De hecho, la temperatura de solubilidad terminal se encuentra comprendida en el rango de temperaturas entre los puntos *m* y *c*, un

intervalo que abarca aproximadamente 25 a 30 °C (en las condiciones experimentales usadas en este trabajo), según la concentración total de hidrógeno en la muestra, como se muestra en la **Figura 7.2**.

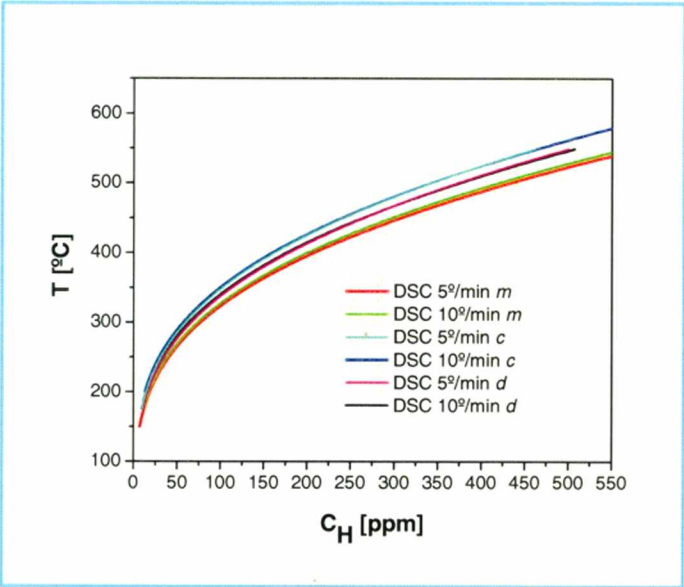


**Figura 7.2.** Curva calorimétrica de disolución de hidruros para una muestra de Zr-2.5Nb con 134 ppm de H.

Como se explicó en el *Capítulo IV*, existen tres criterios diferentes que asocian la temperatura de solubilidad terminal con diferentes puntos de la curva calorimétrica. En un caso, se determina el punto mínimo de la curva de potencia en función de la temperatura (*m*), y se asocia la temperatura correspondiente con el inicio de la recuperación de la línea de base, lugar donde algunos autores sostienen que finaliza el proceso de disolución. Khatamian, basándose en estudios de difracción de neutrones [151], sostiene que la temperatura de solubilidad terminal debe ser medida en este punto. Otro criterio indica que el punto que corresponde a la temperatura de solubilidad terminal es *c*, ya que es allí donde se recupera completamente la línea de base. Un tercer criterio se basa en que la temperatura de solubilidad terminal corresponde al punto de máxima pendiente de la curva calorimétrica, es decir, el máximo de la curva derivada (*d*), entre los puntos *m* y *c* [148, 95]. En este trabajo, se midieron las temperaturas de solubilidad terminal según los tres criterios.

Las determinaciones calorimétricas se realizaron a dos velocidades de calentamiento y enfriamiento diferentes: 5 °C/min y 10 °C/min. Como se observa en la **Figura 7.3**, las diferencias entre ambas determinaciones son pequeñas, razón por la cual sólo se utilizarán en la discusión los datos obtenidos a 5 °C/min, a fin de

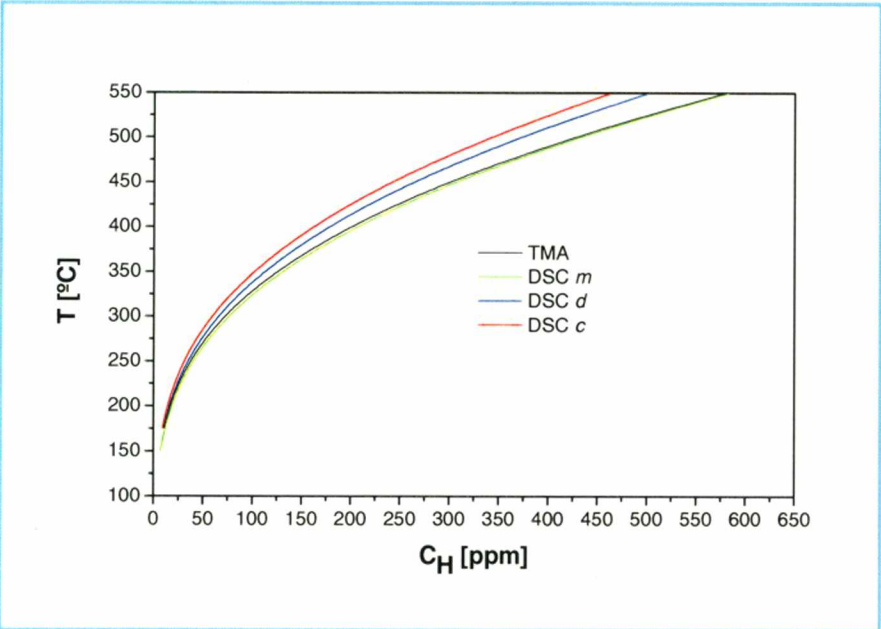
poder compararlos con los datos de dilatometría, que fueron obtenidos a igual velocidad.



**Figura 7.3.** Comparación entre las curvas de disolución obtenidas por calorimetría a 5 y a 10 °C/min.

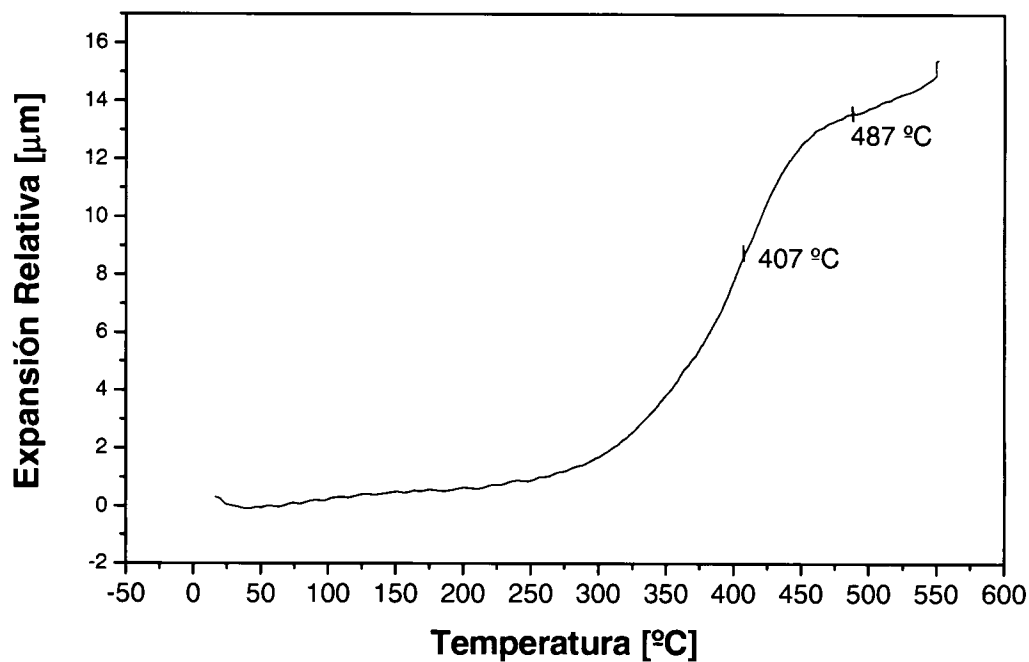
Una vez determinadas las temperaturas de solubilidad terminal para todas las muestras mediante las dos técnicas, y medidas las concentraciones de hidrógeno de las mismas, se construyeron las curvas de solubilidad terminal.

En la **Figura 7.4** se observan las curvas obtenidas por dilatometría y por calorimetría considerando los tres criterios mencionados.



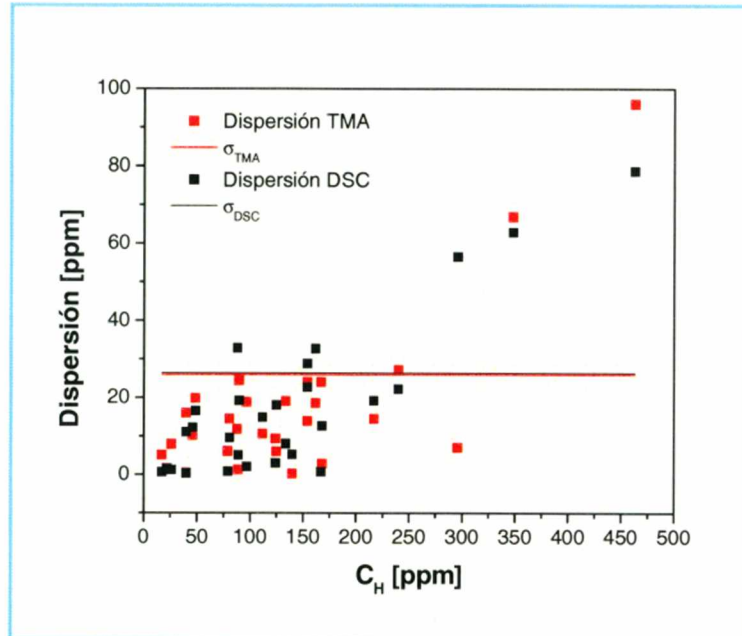
**Figura 7.4.** Comparación de las curvas de solubilidad terminal en disolución.

Como puede verse, la curva obtenida por dilatometría es muy cercana a la obtenida por calorimetría considerando el punto *m* como correspondiente a la temperatura de solubilidad terminal. Esto es consistente con lo publicado por Khatamian [151]. Las diferencias obtenidas entre ambas técnicas se deben principalmente a una mayor incerteza en la determinación de las temperaturas de solubilidad en las curvas dilatométricas. En las aleaciones Zr-Nb, el cambio de pendiente que se produce en las curvas dilatométricas al finalizar la disolución de los hidruros, se extiende en un amplio rango de temperaturas, incluso a concentraciones de hidrógeno elevadas, lo que dificulta la determinación de la temperatura de transformación. Esto se muestra claramente en la **Figura 7.5**.



**Figura 7.5.** Cambio de pendiente en la curva dilatométrica correspondiente a una muestra de Zr-2.5Nb con 348 ppm de hidrógeno.

En el caso de la calorimetría, en cambio, los picos son mucho más marcados. Sin embargo, con ambas técnicas se obtiene una dispersión similar en los datos, lo que se muestra en la **Figura 7.6**.



**Figura 7.6.** Dispersión de los datos experimentales para calorimetría y dilatometría.

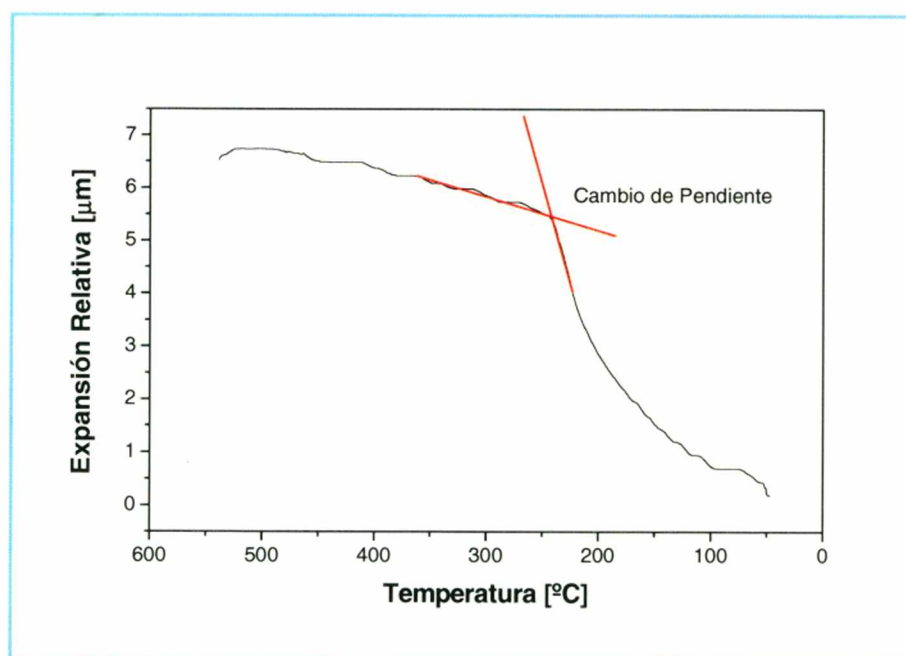
Como se puede observar, en ambos casos el comportamiento de los datos sigue una distribución gaussiana, con una dispersión de aproximadamente 26 ppm. Sin embargo, se observa que los datos obtenidos a altas concentraciones de hidrógeno (a partir de las 300 ppm) presentan mayores apartamientos que los de baja concentración. Esto se relaciona con el hecho de que para llegar a disolver esas cantidades de hidrógeno fue necesario llevar esas muestras a temperaturas superiores a los 400 °C, lo que afectó la microestructura del material, y por lo tanto, la solubilidad.

- **Precipitación:**

Cuando un metal que contiene hidrógeno disuelto se enfría, a medida que la temperatura desciende, el hidrógeno en exceso respecto a la solubilidad terminal a cada temperatura, precipita en forma de hidruro. La precipitación es un proceso más alejado del equilibrio que la disolución; para que ésta comience es necesario alcanzar una cierta sobresaturación de hidrógeno en el metal. Esta energía es utilizada para nuclear los primeros precipitados. Debido a esto, existe una histéresis entre la disolución y la precipitación, siendo las temperaturas de solubilidad en

precipitación unos 30 a 50 °C más bajas que para la disolución de una dada cantidad de hidruro. Esta diferencia es función de la historia termomecánica del material, es decir, depende de la velocidad de calentamiento y enfriamiento, de la temperatura máxima alcanzada durante el ensayo y del tiempo que permaneció el material a dicha temperatura. Una posible explicación a este fenómeno es el “*efecto memoria*” [60]. Cuando los hidruros se disuelven, dejan dislocaciones en la red cristalina. Estos sitios actúan como puntos más favorables para la precipitación de los nuevos hidruros al descender la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura alcanzada antes del nuevo enfriamiento, o más largo es el período de mantenimiento de la misma, las dislocaciones desaparecen por un efecto de recocido. Esto elimina los sitios preferenciales de nucleación, lo que lleva a la necesidad de mayor cantidad de energía para que comience el fenómeno de precipitación. Esto se traduce en menores temperaturas de precipitación.

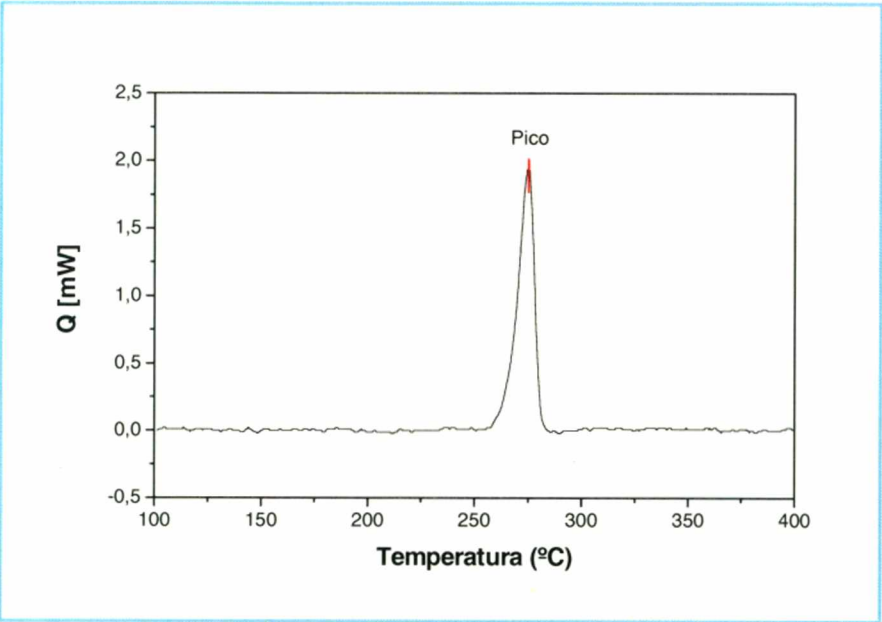
El inicio de la precipitación en la curva dilatométrica se observa como un marcado cambio de pendiente durante el enfriamiento, tal como se muestra en la **Figura 7.7**.



**Figura 7.7.** Curva dilatométrica de precipitación de hidruros para una muestra de Zr-2.5Nb con 240 ppm de H.

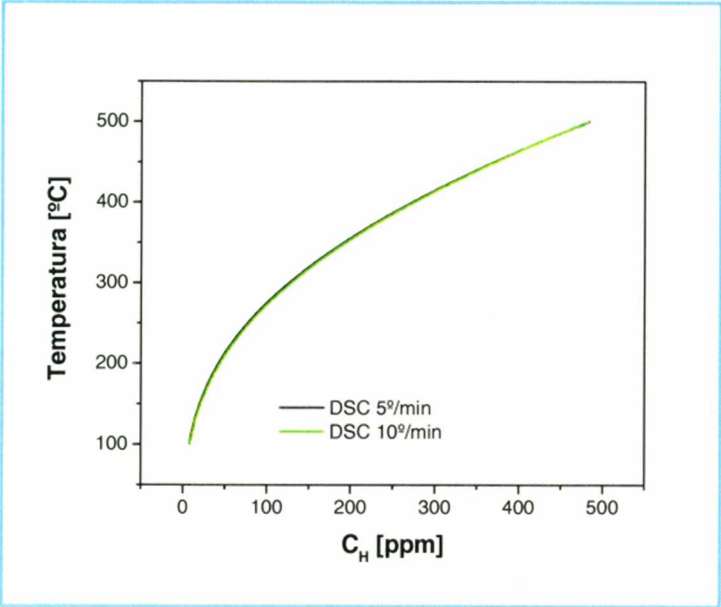
En calorimetría, el pico que se observa durante el enfriamiento se relaciona con el inicio del proceso de precipitación. En este caso, el pico que se obtiene es más

estrecho que en la disolución, con lo cual el criterio es determinar la temperatura del máximo (**Figura 7.8**).



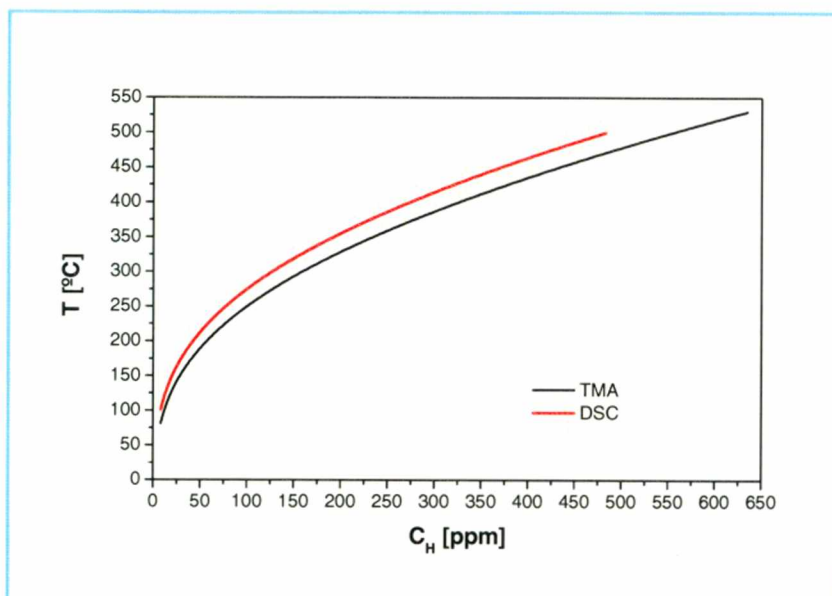
**Figura 7.8.** Curva calorimétrica de precipitación de hidruros de una muestra de Zr-2.5Nb con 90 ppm de H.

Al igual que en la disolución, las diferencias obtenidas entre las curvas determinadas por calorimetría a 5 y a 10 °C/min son despreciables, como se muestra en la **Figura 7.9**. Debido a ello, se consideró solamente la obtenida a 5 °C/min, a fin de poder compararla con la curva obtenida por dilatometría.



**Figura 7.9.** Comparación entre las curvas de precipitación obtenidas por calorimetría a 5 y a 10 °C/min.

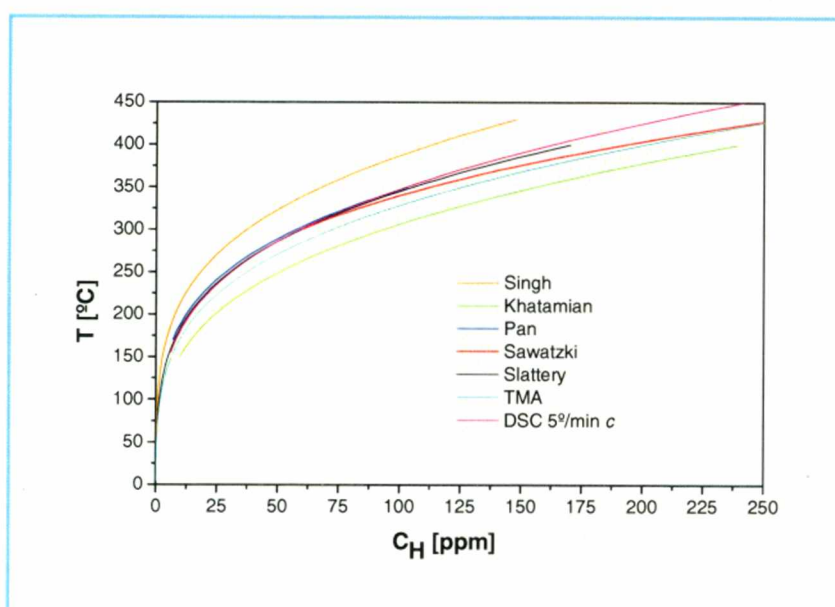
La **Figura 7.10** muestra la comparación de las curvas obtenidas con los datos de dilatometría y calorimetría a 5 °C/min.



**Figura 7.10.** Comparación de las curvas de solubilidad terminal en precipitación.

En el caso de la precipitación, las diferencias se adjudican nuevamente a la dificultad en la determinación de la temperatura de solubilidad terminal en las curvas dilatométricas, análogamente a lo que ocurre en disolución.

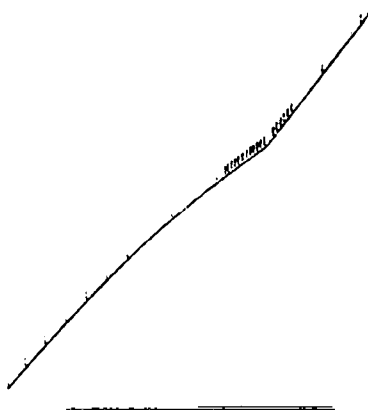
En el *Capítulo I* se han presentado las curvas de solubilidad para Zr-2.5Nb que se pueden encontrar en la literatura. En la **Figura 7.11** se muestran dichas curvas y se las compara con las obtenidas en el presente trabajo para disolución.



**Figura 7.11.** Comparación de las curvas de solubilidad terminal en disolución.

En la **Figura 7.11**, se muestra solamente el intervalo de bajas concentraciones de hidrógeno, la zona de interés desde un punto de vista tecnológico, que coincide con el rango de trabajo de los citados autores. Se muestran además las curvas de DSC (criterio punto *c*) y TMA que surgieron de los datos obtenidos en el presente trabajo que originan las curvas que más difieren entre sí. Esto permite correlacionar la incerteza en nuestras determinaciones con la dispersión de datos que se pueden encontrar en la literatura. Cualitativamente se observa que las diferencias en temperaturas entre nuestras curvas es sensiblemente menor que la dispersión que se observa en la literatura. El intervalo de temperaturas de solubilidad para un dado contenido de hidrógeno se reduce entre un 70 a 80% respecto a los valores publicados.

Como puede verse, la curva obtenida por dilatometría (y por lo tanto, también la de DSC medida en el punto *m*) difiere de las publicadas por los demás autores. Sin embargo, la obtenida por calorimetría en el punto *c*, es muy cercana a las curvas de Slattery y de Pan, y también a la de Sawatzky, hasta los 100 ppm de hidrógeno. Pan y col. explican en su trabajo que mediante la técnica que utilizaron (medición del cambio en el módulo elástico dinámico) no se observa un pico abrupto, sino un leve cambio de pendiente en las curvas de módulo de Young versus temperatura. También las curvas dilatométricas que se observan en el trabajo de Slattery muestran un leve cambio de pendiente en la temperatura correspondiente a la transformación. La **Figura 7.12** muestra una curva dilatométrica típica obtenida por Slattery [58].



**Figura 7.12.** Curva dilatométrica obtenida por Slattery (la ordenada al origen es la expansión, y la abscisa representa la temperatura) [58].

Además, como menciona Khatamian [69], Slattery utilizó un método experimental que generó diferentes grados de descomposición de la fase  $\beta$ -Zr en las probetas

medidas, ya que para obtener concentraciones elevadas de hidrógeno realizó en algunas probetas tratamientos térmicos a 500°C por períodos de hasta 70 horas. Por lo tanto a mayor cantidad de hidrógeno, mayor temperatura de tratamiento térmico de difusión de hidrógeno, y por lo tanto, mayor descomposición. Otro hecho que puede ocasionar diferencias con nuestros datos, consiste en la diferencia de velocidades de calentamiento (1.5 °C/min) y enfriamiento (2.8 °C/min) utilizadas en las experiencias de Slattery. Según Pan [60], este hecho puede afectar los resultados obtenidos.

Singh obtuvo las mayores temperaturas de solubilidad terminal para una dada concentración de hidrógeno. En su trabajo menciona esta diferencia, pero no da ninguna explicación al respecto [70].

Tecnológicamente, el rango de interés en las curvas de solubilidad alcanza hasta las 100 ppm de hidrógeno. En realidad, en los tubos de presión no se admite una concentración tan alta como 100 ppm. Sin embargo, el estudio de las curvas de solubilidad a mayores concentraciones reviste interés académico, ya que aporta información acerca del comportamiento termodinámico del hidrógeno en la aleación a temperaturas más altas. Por otro lado, cabe recordar que hasta hace algunos años sólo se admitían no más de 30 ppm de hidrógeno. En la actualidad este límite se está revisando y se evalúa la posibilidad de admitir concentraciones mayores.

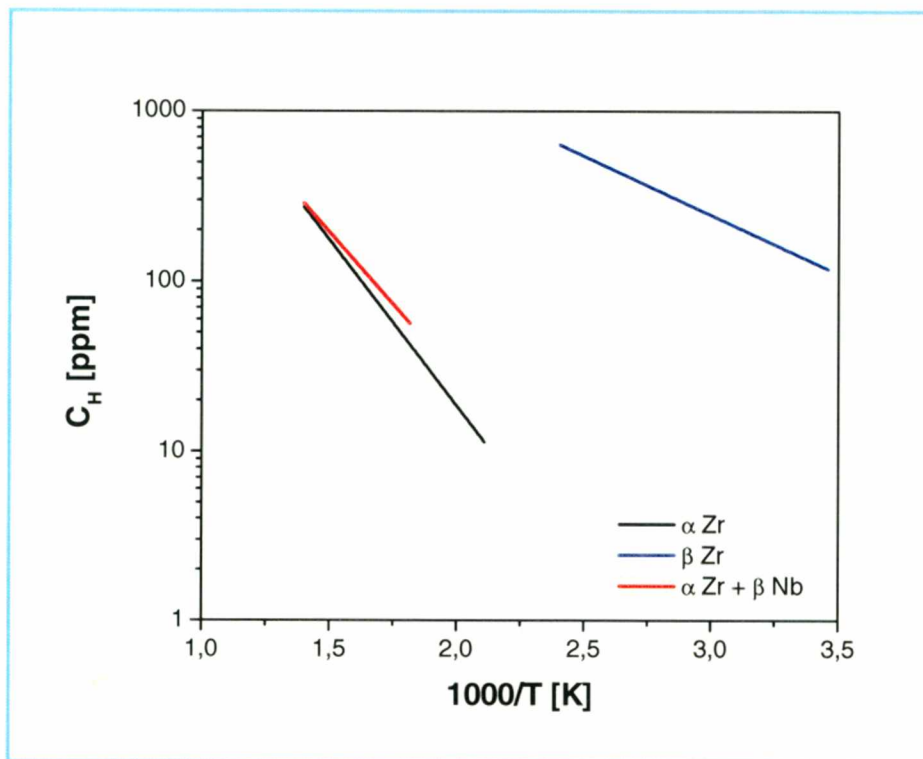
Debe tenerse en cuenta que a partir de los 400 °C, la microestructura del tubo comienza a sufrir alteraciones, puesto que la fase  $\beta$ -Zr presente no es estable, y se transforma progresivamente a  $\alpha$ -Zr y  $\beta$ -Nb.

Como consecuencia de este cambio de microestructura, la solubilidad de hidrógeno en la aleación se modifica en función de la capacidad de cada una de las fases involucradas de disolverlo y de la cantidad relativa de cada una de las mismas en la aleación.

La fase  $\beta$ -Zr (bcc) tiene una capacidad para disolver hidrógeno mucho mayor que la fase  $\alpha$ -Zr (hcp). A medida que la fase  $\beta$ -Zr desaparece, la solubilidad terminal de la aleación disminuye progresivamente.

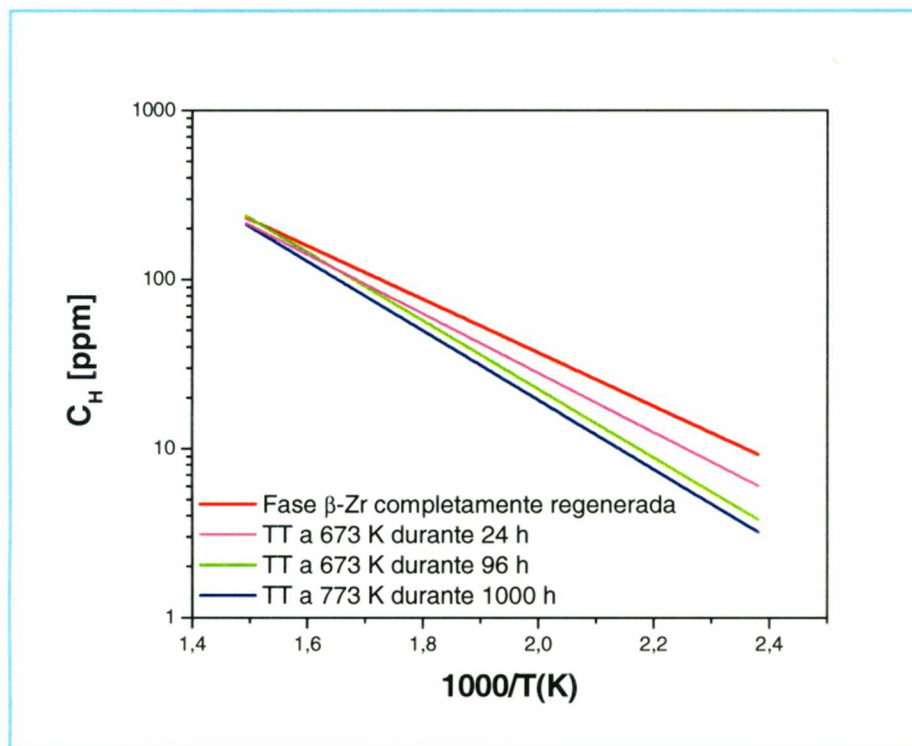
Khatamian [151] estudió los límites de solubilidad en circonio puro y en Zr-20Nb, ésta última con dos tratamientos térmicos para obtener distintas microestructuras,  $\beta$ -Zr (regenerada) y completamente transformada en  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb (descompuesta). En este estudio encontró que los límites de solubilidad en la fase  $\beta$ -Zr son dos órdenes de magnitud mayores que en  $\alpha$ -Zr, y que los valores obtenidos en la aleación Zr-

20Nb completamente transformada a  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb son muy similares a los obtenidos en  $\alpha$ -Zr. Esto puede observarse en la **Figura 7.13**, donde se muestran las curvas obtenidas por Khatamian.



**Figura 7.13.** Límites de solubilidad de hidrógeno en  $\alpha$ - y  $\beta$ -circonio.

En un trabajo posterior [69], estudió el efecto de la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr en la solubilidad terminal de hidrógeno, en aleaciones Zr-Nb con diferentes composiciones: 1%, 2.5%, 5%, 10% y 15% en peso de Nb. Para todos los casos, la mayor solubilidad se presenta con la fase  $\beta$ -Zr completamente regenerada. Además plantea que a mayor contenido de Nb en la aleación, mayor es la cantidad de esta fase, y por lo tanto, mayor es la solubilidad terminal. En el caso particular de la aleación Zr-2.5Nb, los resultados que obtuvo se muestran en la **Figura 7.14**.

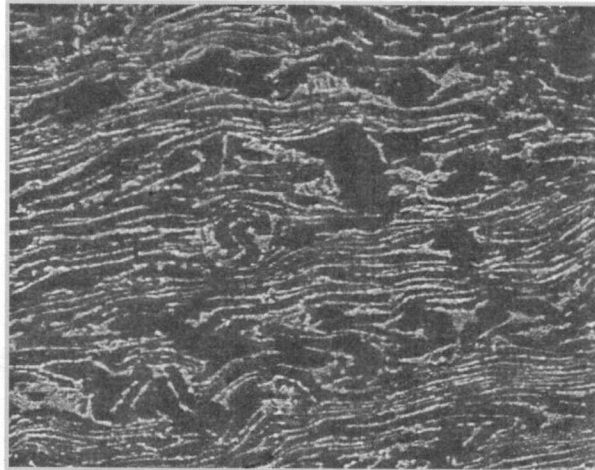


**Figura 7.14.** Efecto de la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr en la solubilidad terminal de hidrógeno en la aleación Zr-2.5Nb.

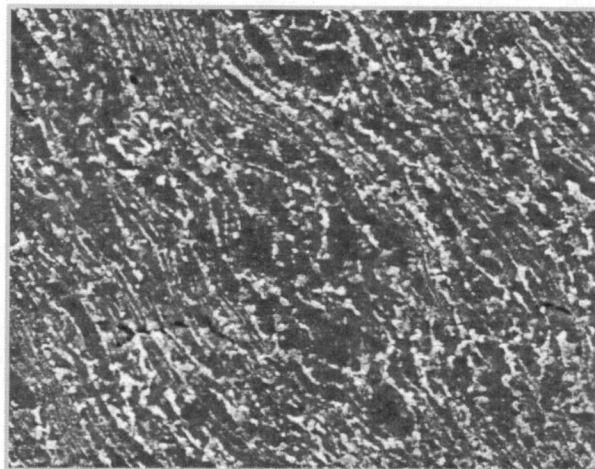
En el trabajo mencionado anteriormente, Khatamian trabajó con probetas a las que inicialmente les realizó un tratamiento térmico de regeneración de la fase  $\beta$ -Zr (calentamiento en vacío hasta 850 °C, mantenimiento por 1 hora, seguido de un enfriamiento hasta temperatura ambiente en 30 minutos), con el que obtuvo una microestructura consistente en granos equiaxiales de fase  $\alpha$ -Zr y precipitados de fase  $\beta$ -Zr en los puntos triples. En una publicación posterior [74], trabajó con probetas tomadas de un tubo de presión, con la microestructura propia de los mismos, y obtuvo resultados similares, con lo cual concluyó que la morfología de los granos tiene un efecto muy pequeño en la solubilidad terminal.

El intervalo de concentraciones de hidrógeno que se estudió en el presente trabajo llega a 463 ppm. La temperatura de solubilidad terminal en disolución para un contenido de hidrógeno de 463 ppm supera los 400 °C. Debido a ello, fue necesario realizar las experiencias dilatómetricas y calorimétricas a temperaturas mayores. Si bien en las micrografías tomadas por SEM no se observaron cambios de gran magnitud (**Figuras 7.15 y 7.16**), es posible que durante las corridas dilatómetricas y calorimétricas hasta 550 °C haya ocurrido cierta descomposición de la fase  $\beta$ -Zr.

Esto explica el cambio de pendiente que se observa en las curvas de solubilidad obtenidas en este trabajo alrededor de los 400 °C.

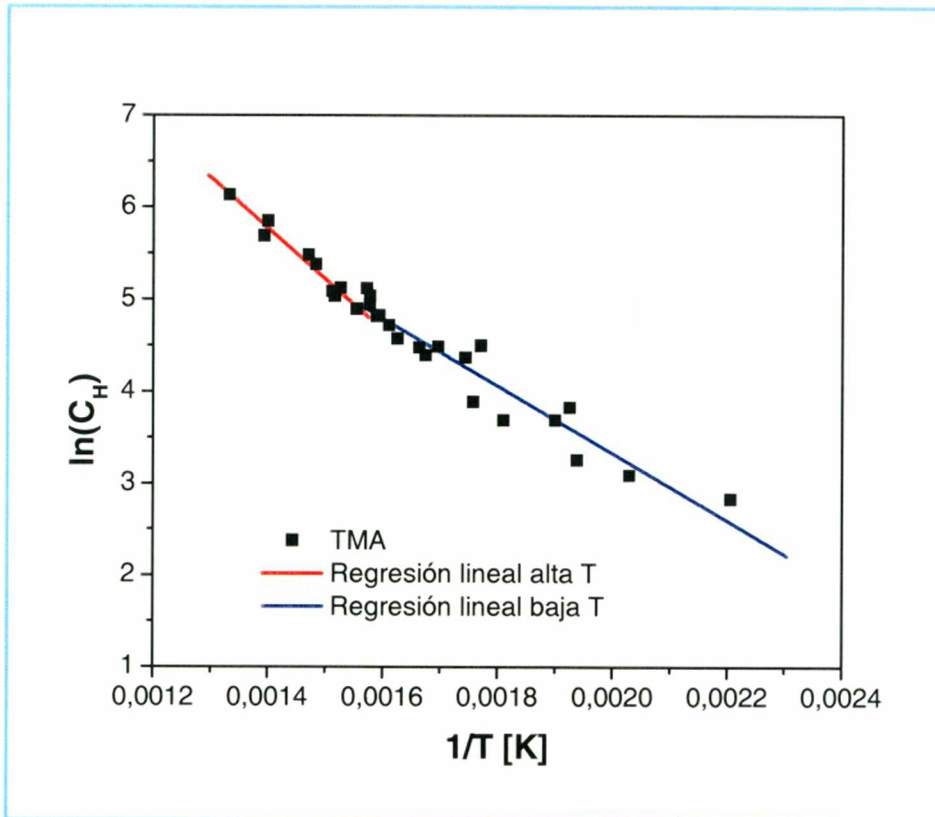


**Figura 7.15.** Fotografía SEM de la microestructura original del tubo de presión en dirección axial (5000X).



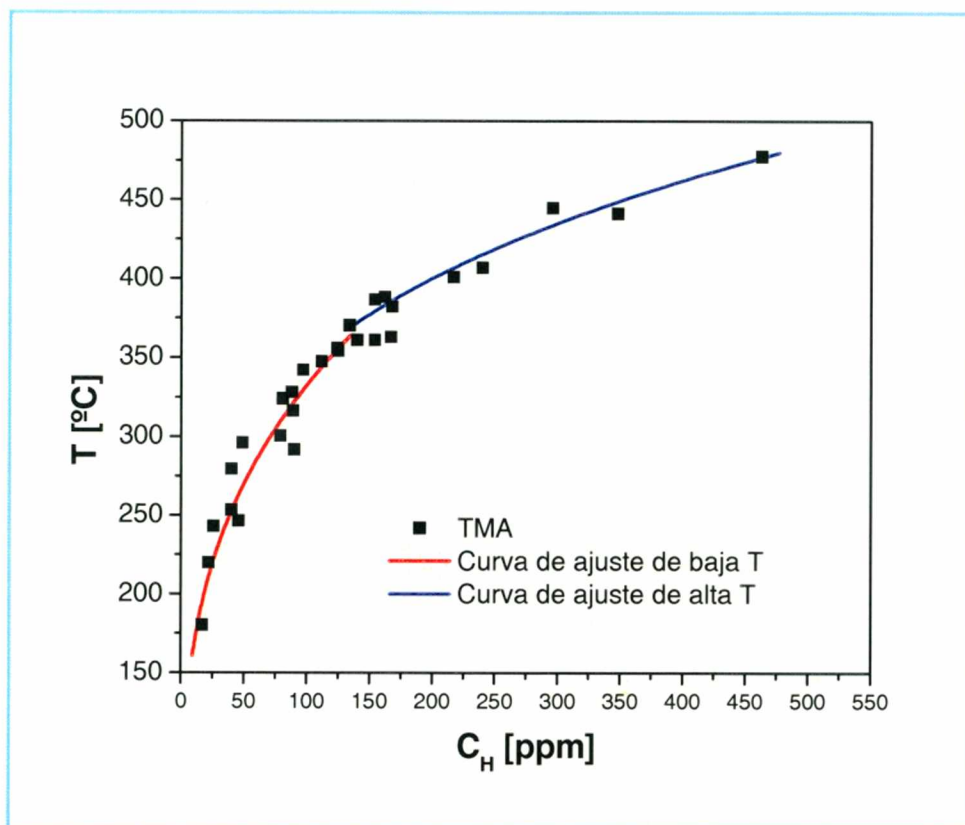
**Figura 7.16.** Fotografía SEM de la microestructura del tubo de presión luego de 3 corridas hasta 550 °C, en dirección axial (5000X).

Se decidió entonces partir las curvas en dos rangos, uno de baja temperatura, con concentraciones de hidrógeno menores a 150 ppm, y otro de alta temperatura, con concentraciones mayores. De este modo, se obtuvieron nuevas curvas de solubilidad. En la **Figura 7.17** se muestra el gráfico de van't Hoff obtenido para los datos medidos por TMA para el proceso de disolución, junto con las regresiones lineales, considerando separadamente los datos obtenidos a temperaturas mayores y menores a 400 °C.



**Figura 7.17.** Gráfico de van't Hoff para los datos de disolución obtenidos por TMA, y regresiones lineales de alta y baja temperatura.

En la **Figura 7.18** se muestran los datos experimentales correspondientes al gráfico anterior, junto con las curvas de solubilidad calculadas para los rangos de alta y baja temperatura.



**Figura 7.18.** Datos experimentales obtenidos por dilatometría en disolución y curvas de solubilidad terminal de alta y baja temperatura.

Para comparar el tratamiento térmico realizado a las probetas de alta temperatura de solubilidad con los realizados por Khatamian en sus trabajos, se utiliza el Parámetro de Annealing Acumulado (*CAP – Cumulative Annealing Parameter*), que se calcula mediante la fórmula siguiente:

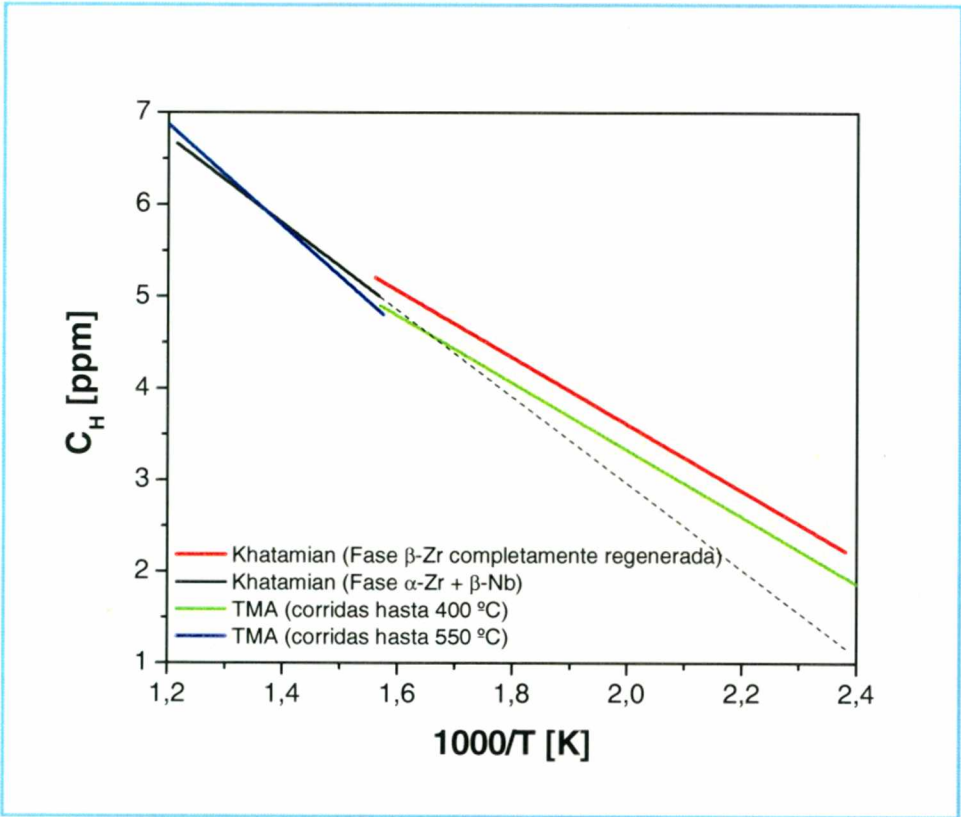
$$CAP = \sum_i t_i \exp\left(\frac{-Q}{RT_i}\right)$$

donde  $t_i$  representa el tiempo que la probeta estuvo a la temperatura  $T_i$ , y  $Q/R$  toma un valor de 40000 K para aleaciones base Zr. El CAP es una herramienta matemática que permite comparar diferentes tratamientos térmicos. Es principalmente utilizado para Zircaloy-4, aunque también para otras aleaciones base Zr [175, 176].

Para el tratamiento térmico realizado en las probetas durante la dilatometría hasta 550 °C, el CAP es de  $6.9 \times 10^{-20}$ . Esto lo asemeja al tratamiento realizado por Khatamian a 773 K (500 °C) durante 1000 horas ( $CAP = 3.4 \times 10^{-20}$ ). Para los tratamientos realizados por Slattery durante la homogeneización, el parámetro oscila

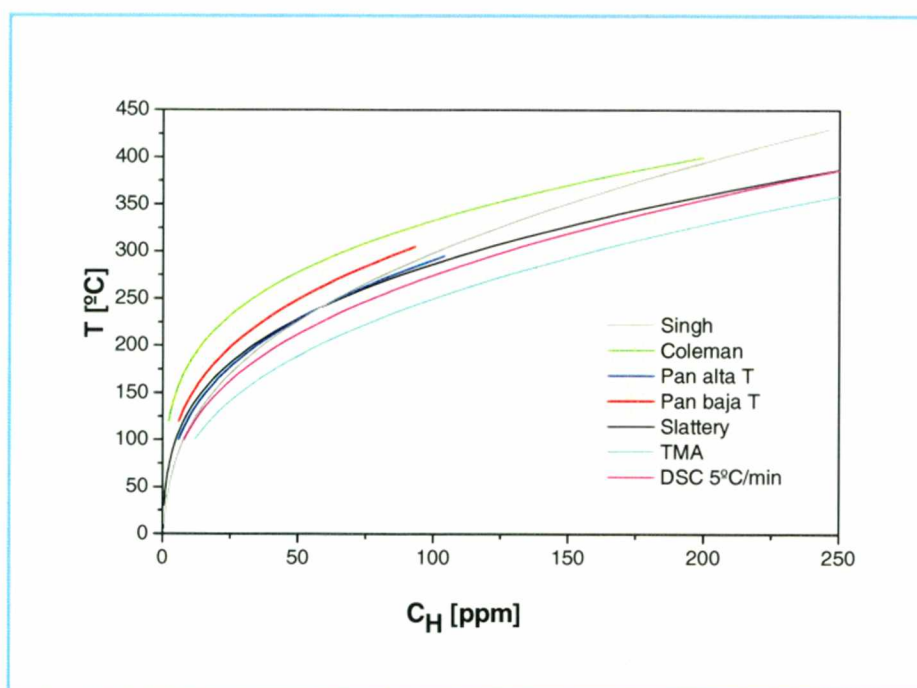
entre  $2.4 \times 10^{-21}$  (500 °C durante 70 horas + 480 °C durante 1 hora) y  $8.5 \times 10^{-24}$  (250 °C durante 100 horas + 480 °C durante 1 hora).

De hecho, extrapolando la curva de Khatamian obtenida para esas condiciones hasta mayores temperaturas de solubilidad, se obtiene un gráfico comparable con el obtenido en el presente trabajo, como se observa en la **Figura 7.19**.



**Figura 7.19.** Comparación con las curvas de Khatamian para Zr-2.5Nb con diferentes tratamientos térmicos.

En la **Figura 7.20** se muestra la comparación de las curvas de solubilidad terminal en precipitación obtenidas en este trabajo con las de otros autores. Al igual que con la disolución, se muestra solamente la zona de bajas concentraciones de hidrógeno.



**Figura 7.20.** Comparación de las curvas de solubilidad terminal en precipitación.

En este caso, la diferencia con las curvas de los demás autores es mayor. Esto se debe a que la temperatura de solubilidad terminal en precipitación es muy sensible a la historia térmica de las muestras, es decir, que se verá afectada por la temperatura máxima alcanzada en la corrida, el tiempo que se mantiene esa temperatura máxima y la velocidad de enfriamiento, y también es sensible a la microestructura del material. Un ejemplo de esto es la diferencia en las curvas obtenidas por Pan [60] cuando lleva las probetas hasta dos diferentes temperaturas máximas antes de comenzar el enfriamiento.

Singh trabajó con una microestructura similar a la utilizada en el presente trabajo (tubo de presión), pero realizó sus experiencias dilatométricas a una velocidad de enfriamiento de 2 °C/min. Esto explica que las temperaturas obtenidas sean más altas, ya que la sobresaturación necesaria para iniciar la precipitación disminuye al bajar la velocidad de enfriamiento, lo que permite comenzar el proceso a temperaturas mayores. Este efecto también se evidencia en las determinaciones hechas en el presente trabajo para calorimetría utilizando velocidades de 5 y 10 °C/min, donde a mayor velocidad de enfriamiento se miden temperaturas de solubilidad levemente menores para una misma muestra.

Las diferencias respecto a los resultados de Slattery, pueden deberse no sólo trabajó con diferentes grados de descomposición de la fase  $\beta$ -Zr para las diferentes

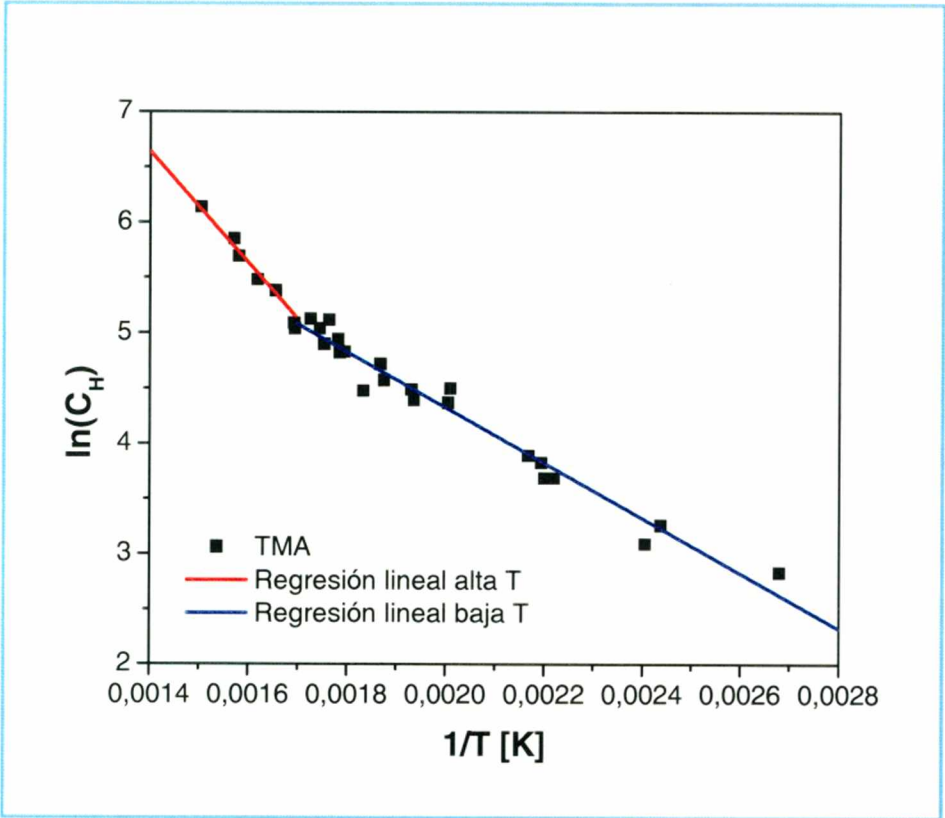
concentraciones de hidrógeno, sino que además utilizó una velocidad de enfriamiento de 1.5 °C/min, obteniendo mayores temperaturas de solubilidad.

Pan, si bien utilizó un material con una microestructura similar a la de nuestras muestras, utilizó una velocidad de enfriamiento menor (2 °C/min), por lo que también obtuvo temperaturas de solubilidad mayores. Además, trabajó con dos temperaturas máximas diferentes previas al enfriamiento, una cercana a los 300 °C y otra cercana a los 430 °C (los valores exactos varían para cada muestra). Por las razones explicadas anteriormente, a mayor temperatura, ocurre la eliminación de los sitios preferenciales de nucleación de hidruros, lo que provoca que la precipitación comience a menor temperatura. Nuestros datos se asemejan más a los de alta temperatura, debido a que la temperatura máxima alcanzada en nuestras experiencias es similar.

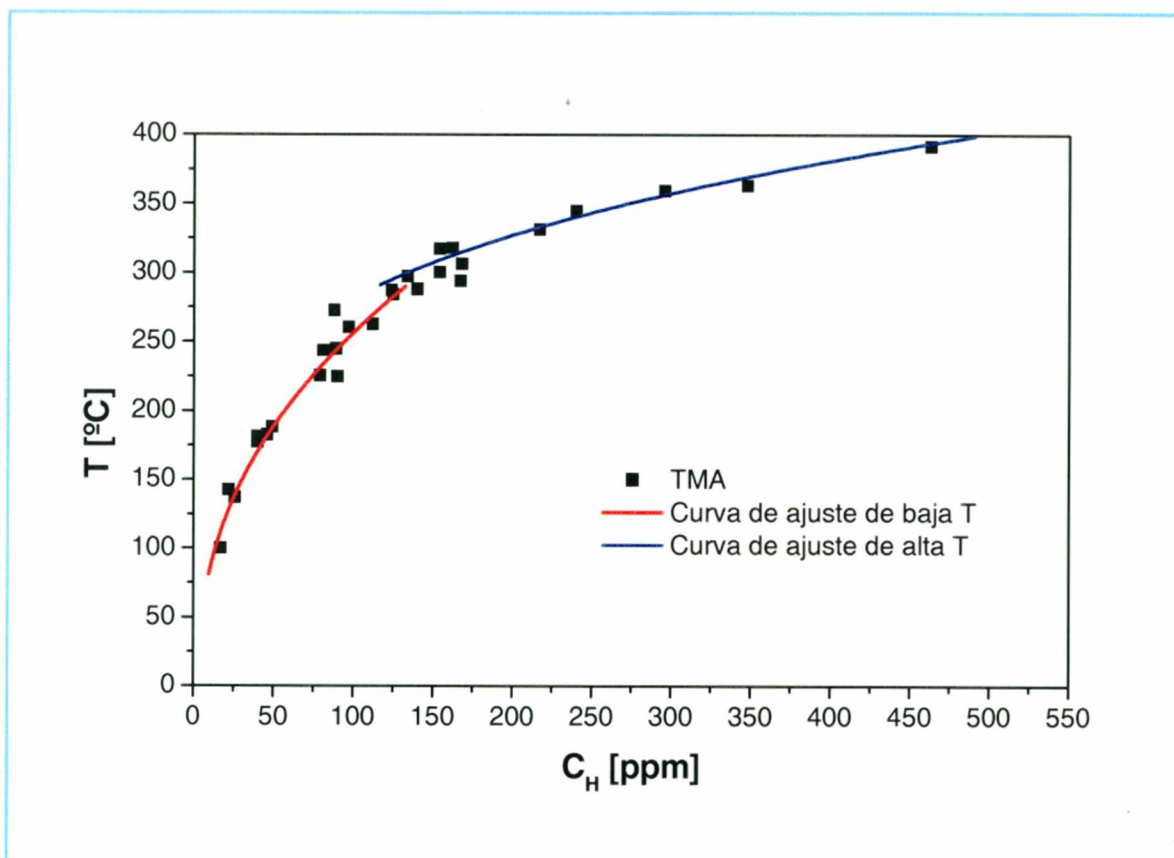
Otra de las razones por las que se observan diferencias es el uso de distintas técnicas experimentales. Por ejemplo, Coleman [61] utilizó emisión acústica y Pan [60], variaciones en el módulo elástico.

En el caso de las curvas obtenidas por Coleman, éstas indican la temperatura a la cual el tiempo de incubación previo a la fisuración retardada por hidrógeno disminuye abruptamente. En sus experiencias utilizó temperaturas máximas diferentes para los distintos contenidos de hidrógeno (50 °C por encima de la temperatura esperada de solubilidad), lo que puede generar diferencias con las temperaturas medidas en el presente trabajo.

Si se considera para el análisis que se trabajó con dos temperaturas máximas diferentes previas al enfriamiento (400 y 550 °C), y se recalculan las curvas considerando esta diferencia, se obtienen, en el caso de dilatometría, las curvas mostradas en las **Figura 7.21 y 7.22**.



**Figura 7.21.** Gráfico de van't Hoff para los datos de precipitación obtenidos por TMA, y regresiones lineales de alta y baja temperatura.



**Figura 7.22.** Datos experimentales obtenidos por dilatometría en precipitación y curvas de solubilidad terminal de alta y baja temperatura.

Como puede verse, la solubilidad terminal en precipitación está fuertemente influenciada por la temperatura máxima alcanzada durante el calentamiento previo, así como también por la microestructura del material.

### **Histéresis:**

Cuando un material que contiene hidruros es calentado, a medida que la temperatura aumenta los hidruros comienzan a disolverse. En un estado de equilibrio, a cada temperatura la cantidad de hidrógeno disuelto corresponde a la máxima solubilidad de hidrógeno en ese material a dicha temperatura. De manera análoga, al enfriar el material, el hidrógeno en exceso respecto a la solubilidad terminal precipita formando hidruros. En este caso ideal, la solubilidad terminal a una dada temperatura sería única, independientemente de si se alcanza mediante el calentamiento o el enfriamiento.

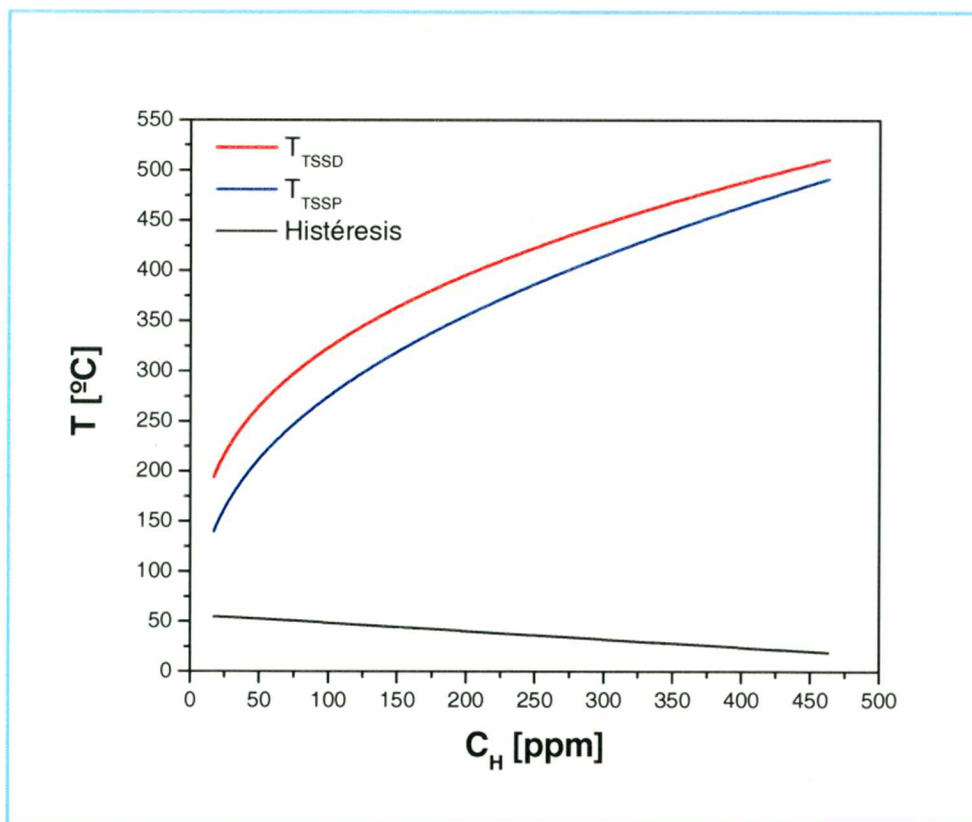
En la práctica, el equilibrio sólo puede alcanzarse en condiciones experimentales difíciles de lograr, y las curvas de solubilidad se apartan de lo mencionado

anteriormente. Cuando comienza a calentarse el material, es necesario un cierto sobrecalentamiento para alcanzar la fuerza impulsora que permita la disolución de los hidruros. Éste dependerá de diversos factores, como la cantidad de hidrógeno presente y el tamaño de los hidruros, pero también de la velocidad de calentamiento de la muestra. Asimismo, al enfriar el material, la precipitación no comienza hasta que haya una cierta sobresaturación de hidrógeno en la solución, lo que implica un sobreenfriamiento de la muestra. Esta diferencia en las temperaturas de solubilidad terminal en calentamiento y en enfriamiento se denomina histéresis.

Al igual que en la disolución, la temperatura de precipitación (y por lo tanto la histéresis) se verá afectada por factores como la temperatura máxima alcanzada, la velocidad de enfriamiento, y el tiempo en que la muestra permaneció a la máxima temperatura. Esto se debe a que a mayor temperatura máxima alcanzada, mayor cantidad de hidruros se habrán disuelto, y más difícil será el crecimiento de los mismos al enfriar. En caso de haberse disuelto por completo, a temperaturas superiores a los 400 °C se eliminan los defectos generados en la red cristalina por los antiguos hidruros (efecto de recocido), con lo que será necesario un mayor sobreenfriamiento para alcanzar la fuerza impulsora necesaria para la nucleación de los nuevos hidruros (efecto de memoria) [60].

Cabe destacar que en las condiciones de calentamiento que se manejan en los ensayos, las desviaciones de la temperatura de solubilidad terminal en disolución respecto al equilibrio son mínimas, puesto que la disolución es un proceso que no se aleja en gran medida del mismo.

En el presente trabajo, los valores de histéresis se encuentran en el rango de 40 a 60 °C a alta y baja concentración de hidrógeno respectivamente, según se muestra en la **Figura 7.23**. Este valor concuerda con la histéresis obtenida por Pan (50 °C) y Slattery (60 a 75 °C).



**Figura 7.23.** Histéresis entre las temperaturas de solubilidad terminal en disolución y precipitación.

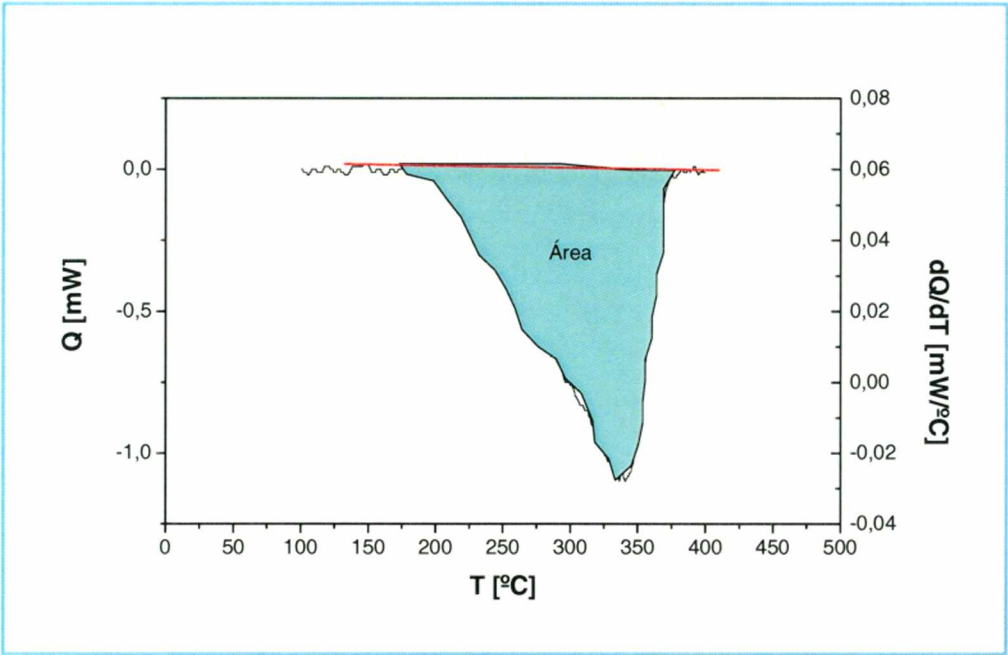
### ***Determinación de las Entalpías de Disolución y Precipitación:***

Cuando en un material se produce una transformación de fase, como por ejemplo, la disolución o la precipitación de hidruros, dicha transformación involucra una cierta cantidad de energía. Si el proceso implica la liberación de energía, se lo denomina exotérmico, mientras que si la energía es absorbida, el proceso es endotérmico. En el caso de las transformaciones estudiadas en este trabajo, la disolución es endotérmica, y la precipitación es exotérmica. La energía intercambiada en el proceso, por unidad de masa es la entalpía específica.

El cambio de entalpía puede ser determinado directamente a partir de las curvas calorimétricas [152] mediante la ecuación:

$$\Delta H = \frac{\text{Área(mJ)}}{m_H}$$

siendo el área considerada, aquella que queda determinada entre la curva calorimétrica y la extrapolación de la línea de base del calorímetro, y  $m_H$  los moles de hidrógeno que se disuelven o precipitan, como se muestra en la **Figura 7.24**.



**Figura 7.24.** Determinación directa de la entalpía de disolución.

En este trabajo, sin embargo, la entalpía no fue calculada de la forma mencionada, sino que se determinó indirectamente, a partir de la pendiente del gráfico de van’t Hoff, considerando que  $\ln C_H = \ln C_0 + \frac{-\Delta H}{RT}$ .

La **Tabla 7.1** muestra el resumen de las entalpías calculadas para los procesos de disolución y precipitación, mediante las dos técnicas utilizadas.

**Tabla 7.1.** Entalpías de disolución y precipitación.

| Técnica       | TMA                                     |           | DSC                                     |
|---------------|-----------------------------------------|-----------|-----------------------------------------|
| Disolución    | $\Delta H = 33 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ | $m$       | $\Delta H = 32 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |
|               |                                         | 5 °C/min  | $\Delta H = 32 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |
|               |                                         | $d$       | $\Delta H = 32 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |
|               |                                         | $c$       | $\Delta H = 32 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |
|               |                                         | $m$       | $\Delta H = 32 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |
|               |                                         | 10 °C/min | $\Delta H = 33 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |
| Precipitación | $\Delta H = 23 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ | $d$       | $\Delta H = 33 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |
|               |                                         | $c$       | $\Delta H = 33 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |
|               |                                         | 5 °C/min  | $\Delta H = 25 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |
|               |                                         | 10 °C/min | $\Delta H = 24 \pm 1 \text{ KJ / molH}$ |

Los valores obtenidos tanto para disolución como para precipitación son levemente más bajos comparados con los obtenidos por otros autores, aunque en los datos reportados se encuentra un amplio rango de valores. La **Tabla 7.2** muestra las entalpías de disolución y precipitación obtenidas por diferentes autores.

**Tabla 7.2.** Entalpías de disolución y precipitación reportadas por otros autores.

| Autor          | Disolución                                                      | Precipitación                              |
|----------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Slattery [58]  | $\Delta H = 34 \text{ KJ / molH}$                               | $\Delta H = 28 \text{ KJ / molH}$          |
| Singh [70]     | $\Delta H = 35 \text{ KJ / molH}$                               | $\Delta H = 23 \text{ KJ / molH}$          |
| Khatamian [69] | $\Delta H = 30 \text{ KJ / molH}$ ( $\beta$ -Zr)                | -----                                      |
|                | $\Delta H = 39 \text{ KJ / molH}$ ( $\alpha$ -Zr + $\beta$ -Nb) | -----                                      |
| Sawatzky [59]  | $\Delta H = 37 \text{ KJ / molH}$                               | -----                                      |
| Pan [60]       | $\Delta H = 35 \text{ KJ / molH}$                               | $\Delta H = 26 \text{ KJ / molH}$ (alta T) |
|                |                                                                 | $\Delta H = 28 \text{ KJ / molH}$ (baja T) |
| Coleman [61]   | $\Delta H = 35 \text{ KJ / molH}$                               | -----                                      |

En cuanto a la variación de entalpía durante el proceso de disolución de hidruros, la mayor diferencia se produce con los datos reportados por Khatamian. Sin embargo, esta diferencia puede deberse a que el valor obtenido en el presente trabajo fue calculado considerando la totalidad de los datos (alta y baja temperatura), que tienen diferentes grados de descomposición. Si se consideran sólo los datos de baja concentración de hidrógeno (temperaturas de solubilidad menores a 400 °C), se obtiene un valor de entalpía de  $30 \pm 2 \text{ KJ/molH}$ , en buen acuerdo con el valor de Khatamian para fase  $\beta$ -Zr completamente regenerada. Para el rango de alta temperatura, que corresponde a la microestructura con mayor grado de descomposición, el valor de entalpía calculado es de  $46 \pm 3 \text{ KJ/molH}$ , aunque la escasez y dispersión de los datos impide obtener un valor confiable de entalpía.

Respecto a la diferencia observada frente a Sawatzky, puede deberse a que en sus experiencias realizó la carga con hidrógeno a 750 °C, y además sometió las probetas a tratamientos térmicos a alta temperatura para producir la difusión de hidrógeno ( $\text{CAP} = 7.6 \times 10^{-20}$  y  $6.5 \times 10^{-17}$ ), razón por la cual la microestructura tuvo que haber variado, ocasionando la variación de la pendiente de las curvas de van't Hoff, y por lo tanto, el aumento de la entalpía de disolución.

Respecto a los valores reportados por los demás autores, están en buen acuerdo con los obtenidos en el presente trabajo para la disolución.

En cuanto a la entalpía de precipitación, los valores obtenidos están en concordancia con el valor publicado por Singh. En comparación con los valores dados por Pan, se logra mejor acuerdo con el valor de entalpía calculado para una temperatura máxima de 430 °C previa al enfriamiento (similar a la utilizada en el presente trabajo), mientras que se aleja más del valor dado para la temperatura máxima más baja.

Respecto a la entalpía publicada por Slattery, el valor más alto obtenido puede estar relacionado al hecho de que obtuvo diferentes grados de descomposición para las diferentes concentraciones de hidrógeno, lo que pudo alterar el cálculo de la entalpía.

## CONCLUSIONES

El presente trabajo contribuye al conocimiento de los procesos de disolución y precipitación en la aleación Zr-2.5Nb utilizada en la fabricación de los tubos de presión de las centrales nucleares de tipo CANDU. Para ello se determinaron las curvas de solubilidad terminal de hidrógeno tanto en disolución como en precipitación, mediante la utilización de dos técnicas de análisis térmico: Dilatometría Diferencial (TMA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Desde el punto de vista tecnológico, el intervalo de interés es el comprendido entre 1 y 100 ppm. Sin embargo, el estudio a mayores concentraciones reviste importancia académica. Por otro lado, resulta imprescindible el estudio de la solubilidad terminal a altas concentraciones frente a la eventual consideración de que los tubos de presión permanezcan en servicio durante tiempos más prolongados.

En este estudio se trabajó con concentraciones de hidrógeno de hasta 463 ppm, lo que permitió medir la curva de solubilidad hasta temperaturas superiores a los 400 °C.

Las ecuaciones de las curvas de solubilidad obtenidas mediante dilatometría son:

$$C_H [ppm] = 6.89 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3930}{T[K]}\right) \text{ para disolución}$$

$$C_H [ppm] = 1.99 \times 10^4 \exp\left(\frac{-2768}{T[K]}\right) \text{ para precipitación}$$

Para las mediciones realizadas con la técnica de calorimetría, considerando el punto *c* como el correspondiente a la finalización del proceso de disolución y el máximo del pico como el inicio de la precipitación, las curvas obtenidas son:

$$C_H [ppm] = 5.21 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3883}{T[K]}\right) \text{ para disolución}$$

$$C_H [ppm] = 2.22 \times 10^4 \exp\left(\frac{-2961}{T[K]}\right) \text{ para precipitación}$$

Las curvas obtenidas fueron comparadas entre sí y con las publicadas por otros autores, encontrándose en la mayoría de los casos sólo pequeñas diferencias debidas a la diversidad de técnicas experimentales.

También se encontró que para la aleación en estudio, si bien ambas técnicas resultaron aptas, la calorimetría es más adecuada que la dilatometría, ya que en las curvas obtenidas por este método la temperatura de transformación no puede ser determinada con tanta precisión.

Además se calculó la entalpía de solubilidad tanto en disolución como en precipitación, obteniéndose valores de 32 y 25 KJ / mol H respectivamente, que están en buen acuerdo con los de otros autores.

Es importante destacar que en este trabajo se verificó la influencia de la microestructura en la solubilidad, hecho mencionado por varios autores. Esto se evidenció en el cambio de pendiente encontrado en las curvas de solubilidad alrededor de los 400 °C, temperatura a partir de la cual comienza la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr (metaestable) en  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb, y fue corroborado por microscopía electrónica de barrido.

## **REFERENCIAS**

- [1] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, J. of Metals, 1(8) (1949) 515-526.<sup>(1)</sup>
- [2] M.N.A Hall, S.L.H. Martin, A.L.G. Rees, Trans. Faraday Soc., 41 (1945) 306.<sup>(1)</sup>
- [3] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 560.<sup>(1)</sup>
- [4] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, J. Metals 7, AIME Trans., 203 (1955) 136.<sup>(1)</sup>
- [5] D.J. Mitchell, J. Vac. Sci. and Technol. A, 2 (1984) 780.<sup>(1)</sup>
- [6] K. Une, Kinetics of reaction of Zirconium alloy with Hydrogen, Journal of the Less-Common Metals, 57 (1978) 93-101.
- [7] S. Naito, J. Chem. Phys., 79 (1983) 3113.<sup>(1)</sup>
- [8] D.F. Thomas, Proc. First Internat. Cong. Peaceful Uses Atomic Energy, 9 (1955) 407.<sup>(1)</sup>
- [9] A.A. Barkov, Zashch. Met., 19 (1983) 238.<sup>(1)</sup>
- [10] W.E. Kuhn, Corrosion, 15 (1959) 103t.<sup>(1)</sup>
- [11] T. Smith, J. the Electrochem. Soc., 107 (1960) 82.<sup>(1)</sup>
- [12] T.L. Yau, Industr. Appl. Titanium Zirconium, ASTM-STP-830 (1984).<sup>(1)</sup>
- [13] M.E. Straumanis, W.J. James, A.S. Neiman, Corrosion, 15 (1959) 286t.<sup>(1)</sup>
- [14] W.J. James, M.E. Straumanis, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 631.<sup>(1)</sup>
- [15] W.E. Berry, D.A. Vaughan, E.L. White, BMI-1380 (1959).<sup>(1)</sup>
- [16] D.W. Freer, D.R. Silvester, J.N. Wanklyn, Corrosion, 21 (1965) 137.<sup>(1)</sup>
- [17] J.N. Wanklyn, D.R. Silvester, J. Dalton, H.J.M. Wilkins, AERE-R-3768 (1961).<sup>(1)</sup>
- [18] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, Electrochem. Technol., 4 (1966) 99.<sup>(1)</sup>
- [19] R.S. Ambartsumyan, A.A. Kiselev, R.V. Grebennikov, V.A. Myshkin, L.J. Tsuprun, A.F. Nikulina, Proc. II Internat. Conf. for Peaceful Uses of the Atom. Energy, 5 (1958) 12.<sup>(1)</sup>
- [20] D.E. Thomas, S. Kass, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 261.<sup>(1)</sup>
- [21] H. Coriou, J. Gauduchau, L. Grail, J. Hure, M. Pelras, CEA-1387 (1959).<sup>(1)</sup>
- [22] V.H. Troutner, HW-58146 (1958).<sup>(1)</sup>
- [23] V.H. Troutner, Corrosion, 16 (1960) 281t.<sup>(1)</sup>
- [24] R.D. Misch, ANL-6232 (1961).<sup>(1)</sup>
- [25] J.E. Draley, W.E. Ruther, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 329.<sup>(1)</sup>
- [26] C. Hsu, R.E. Buxbaum, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 2419.<sup>(1)</sup>
- [27] G.P. Marino, Mater. Sci. and Eng. 7 (1971) 335.<sup>(1)</sup>

- [28] A. Aladjem, F.A. Lewis, *Zirconium-Hydrogen*, Hydrogen-Metal Systems I, Chapter 7, Balaban (1996) pp 281-329.
- [29] E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San Martín, F. D. Manchester, *H-Zr (Hydrogen – Zirconium)*, Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys, (2000) pp 309-322.
- [30] Handbook of Chemistry and Physics, 47<sup>th</sup> edition, CRC.
- [31] J. Fitzwilliam, A. Kaufmann, C. Squire, Journal of Chemistry and Physics, 9 (1941) 678.<sup>(1)</sup>
- [32] R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, K.K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, UCB, Berkeley, CA (1967).<sup>(1)</sup>
- [33] D.A. Vaughan, J.R. Bridge, Journal of Metals, 8 (1956) p 528.<sup>(1)</sup>
- [34] C.E. Ells, A.D. McQuillan, *A Study of the Hydrogen–Pressure Relationships in the Zirconium–Hydrogen System*, Journal of the Institute of Metals, 85(3) (1956) 89.
- [35] W.H. Erickson, D. Hardie, *The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in  $\alpha$ -zirconium*, Journal of Nuclear Materials, 13(2) (1964) 254-262.
- [36] R.L. Beck, Am. Soc. Met. Trans. Q, 55 (1962) 542 y 556.<sup>(1)</sup>
- [37] S.S. Shidu, N.S.S. Murthy, F.P. Campos, D.D. Zaubers, Avd. Chem. Ser., 39 (1963) 87.<sup>(1)</sup>
- [38] K.E. Moore, W.A. Young, J. Nucl. Mater., 27 (1968) 316.<sup>(1)</sup>
- [39] V.F. Petrunin, S.K. Dokukhanyan, M.G. Zemlyanov, S.V. Marchenko, P.P. Parshin, Fiz. Tverd. Tela, 23 (1981) 1926.<sup>(1)</sup>
- [40] P. Khoda-Bakhsh, D.K. Ross, *Determination of the Hydrogen Site Occupation in the  $\alpha$ -Phase of Zirconium Hydride and in the  $\alpha$  and  $\beta$  Phases of Titanium Hydride by Inelastic Neutron Scattering*, J. Phys. F, Met. Phys., 12 (1982) 15-24.<sup>(2)</sup>
- [41] R.C. Bowman Jr., B.D. Craft, *Effects of Thermal Treatments on Lattice Properties and Electronic Structure of ZrH*, Phys. Rev. B, 31 (1985) pp 5604-5615.<sup>(2)</sup>
- [42] M.N. Shety, 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. (1980) 201-213.<sup>(2)</sup>
- [43] S. Mishra, K.S. Sivaramakrishnan, M.K. Asundi, *Formation of the  $\gamma$  Phase by a Peritectoid Reaction in the Zirconium-Hydrogen System*, J. Nucl. Mater., 45 (1972/73) 235-244.<sup>(2)</sup>

- [44] I.O. Bashkin, V.Y. Malyshev, M.M. Myshlyaev, *Reversible  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \delta$  Transformation in Zirconium Deuteride*, Sov. Phys. Solid State, 34 (1992) 1182-1184.<sup>(2)</sup>
- [45] L. Espagno, P. Azou, P. Bastien, *X-Ray Study of the Zirconium-Hydrogen System*, C. R. Acad. Sci. (Paris), 249 (1959) 1105-1107.<sup>(2)</sup>
- [46] R.L. Beck, W.M. Mueller, Zirconium Hydrides and Hafnium Hydrides, *Metal Hydrides*, W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz, Ed., Academic Press, New York (1968) 241-335.<sup>(2)</sup>
- [47] P. Dantzer, W. Luo, T.B. Flanagan, J.D. Clewley, *Calorimetrically Measured Enthalpies for the Reaction of H<sub>2</sub> (g) with Zr and Zr Alloys*, Metallurgical Transactions A, 24A (1993) 1471-1479.
- [48] T.B. Flanagan, W.A. Oates, S. Kishimoto, *Solvus Thermodynamics of Metal-Hydrogen Interstitial Solutions*, Acta Metall., 31 (1983) 199-206.<sup>(2)</sup>
- [49] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, F.D. Manchester, The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11 (1990) 385-395.<sup>(2)</sup>
- [50] C.B. Alcock, K.T. Jacob, 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).<sup>(2)</sup>
- [51] G.G. Libowitz, *A Pressure-Composition-Temperature Study of the Zirconium-Hydrogen System at High Hydrogen Contents*, J. Nucl. Mater., 5 (1962) 228-233.<sup>(2)</sup>
- [52] K.E. Moore, W.A. Young, *Phase Studies of the Zr-H System at High Hydrogen Concentrations*, J. Nucl. Mater., 27 (1968) 316-324.<sup>(2)</sup>
- [53] H.L. Yakel Jr., *Thermocrystallography of Higher Hydrides of Titanium and Zirconium*, Acta Crystallogr., 11 (1958) 46-51.<sup>(2)</sup>
- [54] R.L. Beck, Zirconium-Hydrogen Phase System, Trans. ASM, 55 (1962) 542-564.<sup>(2)</sup>
- [55] I.O. Bashkin, V.Y. Malyshev, E.G. Ponyatovsky, *Phase Transformations in the Ti-H and Zr-H Systems at High and Atmospheric Pressures*, Z. Phys. Chem., 179 (1993) 289-299.<sup>(2)</sup>
- [56] I.O. Bashkin, A.I. Latynin, V.Y. Malyshev, *Phase Transformations in the System Zr-H (D) at High Pressures*, Phys. Solid State, 37 (1995) 1146-1151.<sup>(2)</sup>
- [57] W. Luo, T.B. Flanagan, *Correlations between Phase Diagrams and Thermodynamic Data for Metal Hydride Systems*, J. Phase Equilibria, 15 (1994) 20-34.<sup>(2)</sup>

- [58] G.F. Slattery, *The Terminal Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys between 30 and 400°C*, Journal of the Institute of Metals, 95 (1967) 43-47.
- [59] A. Sawatzky, B.J.S. Wilkins, *Hydrogen Solubility in Zirconium Alloys determined by Thermal Diffusion*, Journal of Nuclear Materials, 22 (1967) 304-310.
- [60] Z.L. Pan, I.G. Ritchie, M.P. Puls, *The terminal solid solubility of hydrogen and deuterium in Zr-2.5Nb alloys*, Journal of Nuclear Materials, 228 (1996) 226-237.
- [61] C.E. Coleman, J.F.R. Ambler, *Solubility of Hydrogen Isotopes in Stressed Hydride-Forming Metals*, Scripta Metallurgica, 17 (1983) 77-82.
- [62] C.E. Coleman, D. Hardie, J. Nucl. Mater., 19 (1966) 201.<sup>(1)</sup>
- [63] A.P. Young, C.M. Schwartz, Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958) 309.<sup>(1)</sup>
- [64] G.T. Muehlenkamp, A.D. Schwoppe, BMI-845 (1953).<sup>(1)</sup>
- [65] W.L. Mudge Jr, Zirconium and Zirconium Alloys, Proc. ASM Symp. (1953)146-167.<sup>(1)</sup>
- [66] P.V. Zubarev, P.A. Ryzhov, Neorg. Mater., 12 (1976) 768.<sup>(1)</sup>
- [67] G.F. Slattery, *Some dilatometric observations on the  $\alpha$ - $\beta$  transformation in Zirconium-2 ½ wt. % Niobium alloy*, Journal of the Less-Common Metals, 8 (1965) 195-208.
- [68] K.G. Barraclough, C.J. Beevers, J. Nucl. Mater., 34(2) (1970) 125.<sup>(1)</sup>
- [69] D. Khatamian, *Solubility and partitioning of hydrogen in metastable Zr-based alloys used in the nuclear industry*, Journal of Alloys and Compounds, 293-295 (1999) 893-899.
- [70] R.N. Singh, S. Mukherjee, A. Gupta, S. Banerjee, *Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials*, Journal of Alloys and Compounds, 389 (2005) 102-112.
- [71] W. Espe, Materials of High Vacuum Technology, Vol.1, Pergamon Press (1966).<sup>(1)</sup>
- [72] 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  $ZrH_2$* , Journal of Chemistry and Physics, 34 (1961) 1418-1425.
- [73] J.H. Root, R.W.L Fong, *Neutron diffraction study of the precipitation and dissolution of hydrides in Zr-2.5Nb pressure tube material*, Journal of Nuclear Materials, 232 (1996) 75-85.
- [74] D. Khatamian, *Effect of  $\beta$ -Zr decomposition on the solubility limits for H in Zr-2.5Nb*, Journal of Alloys and Compounds, 356-357 (2003) 22-26.

- [75] C.-S. Zhang, B.J. Flinn, P.R. Norton, J. Nucl. Mater., 199 (1993) 231.<sup>(3)</sup>
- [76] C.-S. Zhang, B. Li, P.R. Norton, J. Alloys Compd., 231 (1995) 354.<sup>(3)</sup>
- [77] C.-S. Zhang, B. Li, P.R. Norton, Surf. Sci., 346 (1996) 206.<sup>(3)</sup>
- [78] N.S. McIntyre, R.D. Davidson, C.G. Weisener, B.D. Warr, M.B. Elmoselhi, Surf. Interface Anal., 17 (1991) 757.<sup>(3)</sup>
- [79] D.A. Asbury, G.B. Hoflund, W.J. Peterson, R.E. Gilbert, R.A. Outlaw, Surf. Sci., 185 (1987) 213.<sup>(3)</sup>
- [80] N. Stojilovic, E.T. Bender, R.D. Ramsier, *Surface chemistry of zirconium*, Progress in Surface Science, 78 (2005) 101-184.
- [81] Y. Fukai, *The Metal Hydrogen System*, Springer Series in Materials Science, 21, Ed. H. K. V. Lotsch, Springer-Verlag (1993).
- [82] G.G. Libowitz, *Thermodynamics of Metal Hydrides*, The Solid-State Chemistry of Binary Metal Hydrides, W. A. Benjamin Inc. (1965) 50–90.
- [83] K.M. Mackey, *Hydrogen Compounds of Metallic Elements*, Spon (1966).
- [84] J.K. Fink, *Thermal Conductivity of Zr-2.5% Nb (Preliminary Recommendation)*, <http://www.insc.anl.gov>.
- [85] F. Ricca, T.A. Giorgi, *Equilibrium Pressures of Hydrogen Dissolved in  $\alpha$ -Zirconium*, J. Phys. Chem., 71 (1967) 3627–3631.
- [86] Y.V. Vionokurov, P.M. Mogutnov, *Thermodynamics of Solutions of Hydrogen and Deuterium in  $\alpha$ -Zr*, Russian Journal of Physics and Chemistry 53 (1979) 1273–1276.
- [87] M.W. Mallet, W.M. Albrecht, *Low Pressure Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium*, Journal of the Electrochemical Society, 104 (1957) 142–146.
- [88] V.K. Sinha, *The Thermodynamic Properties of the Zr-H<sub>2</sub> and Zr-Nb-H<sub>2</sub> Systems*, Metallurgical Transactions A, 7 (1976) 472-475.
- [89] 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*, Journal of Physics and Chemistry, 3 (1959) 2035-2041.
- [90] D.G. Westlake, *Enthalpy Data for the Zirconium-Hydrogen System*, Journal of Nuclear Materials, 7 (1962) 346-347.
- [91] A.G. Turnbull, *Heats of Formation of Zirconium Hydrides*, Aust. Chem., 17 (1964) 1063–1071.<sup>(2)</sup>
- [92] A. McMinn, E.C. Darby, J.S. Schofield, *The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys*, Zirconium in the Nuclear Industry: 12<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1354, (2000) 173-195.

- [93] D.R. Fredrickson, R.L. Nuttall, H.E. Flotow; W.N. Hubbard, *The Enthalpies of Formation of Zirconium Dihydride and Zirconium Dideuteride*, Journal of Physics and Chemistry, 67 (1963) 1506–1509.<sup>(2)</sup>
- [94] A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, *On the Properties of Some Metal Hydrides II*, Z. Anorg. Allg. Chem., 187 (1930) 155-164.<sup>(2)</sup>
- [95] P. Vizcaíno, A.D. Banchik, J.P. Abriata, Solubility of hydrogen in Zircaloy-4: irradiation induced increase and thermal recovery, Journal of Nuclear Materials, 304 (2002) 96-106.
- [96] R.B. Adamson, *Irradiation Growth of Zircaloy*, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633 (1977) 326-343.
- [97] M. Someno, J. Jpn. Soc. Met., 24 (1955) 136–140.<sup>(4)</sup>
- [98] E. Fromm, E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer–Verlag (1946).<sup>(4)</sup>
- [99] K. Watanabe, *Equilibrium pressures of hydrogen and deuterium dissolved in titanium, zirconium and hafnium at low concentrations*, Journal of Nuclear Materials, 136 (1985) 1–5.
- [100] S. Yamanaka, Ph.D. Thesis, Osaka University, Osaka, Japan (1989).<sup>(4)</sup>
- [101] A. Searcy, D. Meschi, *Thermodynamics of Nuclear Materials*, IAEA (1962).<sup>(4)</sup>
- [102] M. Griffiths, J.F. Mecke, J.E. Winegar, *Evolution of Microstructure in Zirconium Alloys During Irradiation*, Zirconium in the Nuclear Industry: 11<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1295 (1996) 580-602.
- [103] M. Someno, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 24 (1960) 249.<sup>(1)</sup>
- [104] A. Sawatzky, J. Nucl. Mater., 2 (1960) 62.<sup>(1)</sup>
- [105] C.R. Cupp, P. Flubacher, J. Nucl. Mater., 6 (1962) 213.<sup>(1)</sup>
- [106] J.J. Kearns, J. Nucl. Mater., 43 (1972) 330.<sup>(1)</sup>
- [107] J.K. Park, J.Y. Lee, Kumsok Akhoe Chi, 14(3) (1976) 279.<sup>(1)</sup>
- [108] K.E. Moore, J. Nucl. Mater., 32 (1969) 46.<sup>(1)</sup>
- [109] V.M. Katlinskii, Neorg. Mater., 13 (1978) 1674.<sup>(1)</sup>
- [110] G.P. Tiwari, B.D. Sharma, V.S. Raghunathan, R.V. Patil, *Self- and Solute-Diffusion in dilute Zirconium-Niobium Alloys in  $\beta$ -Phase*, Journal of Nuclear Materials, 46 (1973) 35-40.
- [111] R.V. Patil, G.B. Kale, S.P. Garg, *Chemical diffusion in Zr-Nb system*, Journal of Nuclear Materials, 223 (1995) 169-173.

- [112] T. Laursen, M. Leger, J.L. Whitton, *Nuclear Reaction Analysis of Deuterium Diffusion in Zr-2.5 wt% Nb Pressure Tube Material*, Journal of Nuclear Materials, 158 (1988) 49-56.
- [113] D. Khatamian, A. Shaddick, V.F. Urbanic, *Influence of neutron irradiation on H diffusion in Zr-2.5Nb alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 293-295 (1999) 324-328.
- [114] B. Cox, *Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials 336 (2005) 331-368.
- [115] IAEA-TECDOC-1037, *Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU pressure tubes* (1998).
- [116] IAEA-TECDOC-1197, *Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU reactor assemblies* (2001).
- [117] B.D. Warr, P.A.W. Van Der Heide, M.A. Maguire, *Oxide Characteristics and Corrosion and Hydrogen Uptake in Zr-2.5Nb CANDU Pressure Tubes*, Zirconium in the Nuclear Industry: 11<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1295 (1996) 265-291.
- [118] G. Lelièvre, D. Fruchart, P. Convert, F. Lefèvre-Joud, *Characterization by neutron diffraction in high temperature pressurised water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of zircaloy-4*, Journal of Alloys and Compounds, 347 (2002) 288-294.
- [119] Y.-P. Lin, J. DeLuca, *On the effects of heat treatment and surface orientation on corrosion and hydrogen ingress of Zr-2.5Nb pressure tube material*, Journal of Nuclear Materials, 265 (1999) 1-11.
- [120] Ward, Pataki, *Hydrogen absorption-desorption at metal surfaces*, Research Report, INFO 0379, Atomic Energy Control Board (Canada).
- [121] D. Khatamian, *Hydrogen traps in the oxide-alloy interface region of Zr-Nb alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 231 (1995) 722-729.
- [122] D. Khatamian, *Role of hydrides on the oxidation and deuterium pickup of Zr-2.5Nb in D<sub>2</sub>O at 573 K*, Journal of Alloys and Compounds 404-406 (2005) 297-302.
- [123] M. Oskarsson, E. Ahlberg, U. Södervall, U. Andersson, K. Pettersson, *Pre-transition oxidation behaviour of pre-hydrided Zircaloy-2*, Journal of Nuclear Materials, 289(3) (2001) 315-328.

- [124] B. Cox, *A mechanism for the hydrogen uptake process in zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials, 264 (1999) 283-294.
- [125] B. Cox, Y.-M. Wong, *A hydrogen uptake micro-mechanism for Zr alloys*, 270 (1999) 134-146.
- [126] F.J. Solís, *Influencia de los tratamientos térmicos en el comportamiento a la corrosión de las aleaciones de circonio*, Tesis de Maestría en Reactores Nucleares, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Buenos Aires (2001).
- [127] H.L. Yakel Jr., Acta Cryst., 11 (1958) 46.<sup>(1)</sup>
- [128] C.P. Kempter, R.O. Elliott, K.A. Schneider Jr., J. Chem. Phys. 33 (1960) 837.<sup>(1)</sup>
- [129] A.D. Lepage, W.A. Ferris, G.A. Ledoux, *Procedure for adding hydrogen to small sections of zirconium alloys*, FC-IAEA-03, T1.20.13-CAN-27363-03, AECL (1998).
- [130] R.B. Ross, *Metallic Materials*, Chapman and Hall, London, (1968).<sup>(1)</sup>
- [131] G.F. Slattery, *The effect of hydride on the thermal expansivity of zirconium alloys*, Journal of the Less-Common Metals, 11 (1966) 89-98.
- [132] J.B. Bai, *Nocivité des hydrures dans le Zircaloy-4*, Tesis Doctoral, Ecole Centrale Paris.
- [133] S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, M. Katsura, H. Anada, T. Matsuda, S. Kobayashi, *Thermal and mechanical properties of zirconium hydride*, Journal of Alloys and Compounds, 293-295 (1999) 23-29.
- [134] M. Kuroda, S. Yamanaka, D. Setoyama, M. Uno, K. Takeda, H. Anada, F. Nagase, H. Uetsuka, *Tensile test of hydrided Zircaloy*, Journal of Alloys and Compounds, 330-332 (2002) 404-407.
- [135] S. Yamanaka, K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, K. Takeda, H. Anada, T. Matsuda, S. Kobayashi, *Thermal properties of zirconium hydride*, Journal of Nuclear Materials, 294 (2001) 94-98.
- [136] M. Uno, K. Yamada, T. Maruyama, H. Muta, S. Yamanaka, *Thermophysical properties of zirconium hydride and deuteride*, Journal of Alloys and Compounds, 366 (2004) 101-106.
- [137] G. Bertolino, G. Meyer, J. Perez Ipiña, *Degradation of the mechanical properties of Zircaloy-4 due to hydrogen embrittlement*, Journal of Alloys and Compounds, 330-332 (2002) 408-413.
- [138] C.E. Coleman, *Susceptibility of cold-worked zirconium-2.5 wt% niobium alloy to delayed hydrogen cracking*, AECL-5260.

- [139] S. Sagat, C.K. Chow, M.P. Puls, C.E. Coleman, *Delayed hydride cracking in zirconium alloys in a temperature gradient*, Journal of Nuclear Materials, 279 (2000) 107-117.
- [140] R.N. Singh, N. Kumar, R. Kishore, S. Roychaudhury, T.K. Sinha, B.P. Kashyap, *Delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material*, Journal of Nuclear Materials, 304 (2002) 189-203.
- [141] G. Domizzi, G. Vigna, S. Bermúdez, J. Ovejero-García, *Hydride distribution around a blister in Zr-2.5Nb pressure tubes*, Journal of Nuclear Materials, 275 (1999) 255-267.
- [142] S.V. Ivanova, *Hydrogen effected defects evolution in zirconium items of light-water reactors*, International Journal of Hydrogen Energy 31(2) (2006) 295-300.
- [143] R.N. Singh, R. Kishore, S.S. Singh, T.K. Sinha, B.P. Kashyap, *Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr-2.5 wt% Nb pressure tube alloy*, Journal of Nuclear Materials, 325 (2004) 26-33.
- [144] R.N. Singh, S. Roychowdhury, V.P. Sinha, T.K. Sinha, P.K. De, S. Banerjee, *Delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material: influence of fabrication routes*, Materials Science and Engineering A, 374 (2004) 342-350.
- [145] J.P. Abriata, J.C. Bolcich, *Nb-Zr (Niobium-Zirconium)*, Binary alloy phase diagrams, (1990).
- [146] M. Griffiths, J.E. Winegar, *The transformation behaviour of the beta phase in Zr-2.5 wt% Nb pressure tubes*, AECL-10835 COG-93-179, (1994).
- [147] B.A. Cheadle, S.A. Aldridge, *The transformation and age hardening behaviour of Zr-19 wt% Nb*, Journal of Nuclear Materials, 47 (1973) 255-258.
- [148] P. Vizcaíno, *Determinación de la temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno y la entalpía de disolución de la fase hidruro en Zircaloy-4 irradiado con neutrones*, Tesis de Doctorado, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, UNSAM-CNEA (2003).
- [149] C.P. Fagundez, *Dilatometría del sistema Zr-H*, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, UNSAM-CNEA (2005).
- [150] L. Lanzani, M. Ruch, *Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy*, Journal of Nuclear Materials, 324 (2004) 165-176.
- [151] D. Khatamian, V.C. Ling, *Hydrogen solubility limits in  $\alpha$ - and  $\beta$ -zirconium*, Journal of Alloys and Compounds, 253-254 (1997) 162-166.

- [152] P. Vizcaíno, A.D. Banchik, J.P. Abriata, *Calorimetric Determination of the  $\delta$  Hydride Dissolution Enthalpy in ZIRCALOY-4*, Metallurgical and Materials Transactions A, 35A (2004) 2343-2349.
- [153] ASTM E 831-93, *Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis*.
- [154] ASTM E 228-95, *Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials with a Vitreous Silica Dilatometer*.
- [155] ASTM E 1363-97, *Standard Test Method for a Temperature Calibration of Thermomechanical Analyzers*.
- [156] E.L. Charsley, J.O. Hill, P. Nicholas, S.B. Warrington, *An investigation of the ICTA certified reference materials for DTA as potential standards for the temperature calibration of Thermomechanical Analysis equipment*, Thermochemica Acta, 195 (1992) 65-72.
- [157] Z.L. Pan, M.P. Puls, *Precipitation and dissolution peaks of hydride in Zr-2.5Nb during quasistatic thermal cycles*, Journal of Alloys and Compounds, 310 (2000) 214-218.
- [158] Z.L. Pan, M.P. Puls, *Internal Friction Peaks Associated with Hydrides in Zr and Zr-2.5Nb*, Journal de Physique IV, Colloque C8, supplement au Journal de Physique III, Volume 6 (1996).
- [159] R.W.L. Fong, S. Spooner, *Investigation of zirconium hydrides and hydrogen solubility limit in Zr-2.5Nb alloy by Small Angle Neutron Scattering*, Scripta Metallurgica et Materialia, 30 (1994) 649-654.
- [160] ASTM B 353-95, *Standard Specification for Wrought Zirconium and Zirconium Alloy Seamless and Welded Tubes for Nuclear Service (Except Nuclear Fuel Cladding)*.
- [161] ASTM E 473-94, *Standard Terminology Relating to Thermal Analysis*.
- [162] J.J. Kearns, *Terminal solubility and partitioning of Hydrogen in the alpha phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials, 22 (1967) 292-303.
- [163] S. Mishra, M.K. Asundi, *Determination of Solid Solubility Limit of Hydrogen in Alpha Zirconium by Internal Friction Measurements*, Zirconium in Nuclear Applications, ASTM STP 551 (1974) 63-71.
- [164] K. Une, S. Ishimoto, *Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy*, Journal of Nuclear Materials, 322 (2003) 66-72.

- [165] K. Une, S. Ishimoto, *Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Unalloyed Zirconium by Differential Scanning Calorimetry*, Journal of Nuclear Science and Technology, 41(9) (2004) 949-952.
- [166] B. Nath, G.W. Lorimer, N. Ridley, *Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in  $\alpha$ -zirconium*, Journal of Nuclear Materials, 58 (1975) 153-162.
- [167] J. Girolodi, P. Vizcaíno, D. Bianchi, A. Banchik, *Determinación de la Solubilidad Terminal de H en Zr-2.5Nb*, Actas Congreso Binacional SAM/CONAMET, (2005).
- [168] J.P. Girolodi, P. Vizcaíno, D. Bianchi, A.D. Banchik, *Solubilidad terminal de Hidrógeno en Titanio*, Actas Congreso Binacional SAM/CONAMET, (2004).
- [169] J. Girolodi, P. Vizcaíno, D. Bianchi, A. Banchik, *Determinación de la línea de solvus del sistema Ti-H*, Actas Congreso Binacional SAM/CONAMET, (2005).
- [170] D.A. Vaughan, J.R. Bridge, *High Temperature X-Ray Investigations of the Zirconium-Hydrogen System*, Roczn. Chem., 30 (1956) 691.
- [171] G.J.C. Carpenter, J.F. Watters, *An in-situ study of the dissolution of  $\gamma$ -zirconium hydride in zirconium*, Journal of Nuclear Materials, 73 (1978) 190-197.
- [172] R.A. Holt, A.R. Causey, *Volume conservation during irradiation growth of Zr-2.5Nb*, Journal of Nuclear Materials, 335 (2004) 529-533.
- [173] S. Yamanaka, M. Miyake, M. Katsura, *Study on the hydrogen solubility in zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials, 247 (1997) 315-321.
- [174] P. Vizcaíno, A.D. Banchik, J.P. Abriata, *Hydride precipitation in neutron irradiated Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials (artículo en revisión).
- [175] J.H. Baek, Y.H. Jeong, I.S. Kim, *Effects of the accumulated annealing parameter on the corrosion characteristics of a Zr-0.5Nb-1.0Sn-0.5Fe-0.25Cr alloy*, Journal of Nuclear Materials, 280 (2000) 235-245.
- [176] K.T. Erwin, O. Delaire, A.T. Motta, Y.S. Chu, D.C. Mancini, R.C. Birtcher, *Observation of second-phase particles in bulk zirconium alloys using synchrotron radiation*, Journal of Nuclear Materials, 294 (2001) 299-304.

<sup>(1)</sup> De Ref. [28]

<sup>(2)</sup> De Ref. [29]

<sup>(3)</sup> De Ref. [80]

<sup>(4)</sup> De Ref. [148]

## **TRABAJOS PRESENTADOS**

- J. Girolidi, P. Vizcaíno, D. Bianchi, A. Banchik, *Determinación de la Solubilidad Terminal de H en Zr-2.5Nb*, Congreso Binacional SAM/CONAMET, Mar del Plata, Argentina (2005).