

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Estudio de las variables que afectan la precipitación de hidruros
en aleaciones de circonio ^(*)**

por Lic. Sebastián Carlos Müller

Directora

Dra. Gladys Domizzi

Codirectora

Dra. María Inés Luppó

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

República Argentina

2024

Resumen

Palabras clave: circonio, hidruros, precipitación, textura cristalográfica, probabilidad de precipitación, plano de hábito, apilamientos, solubilidad de hidrógeno

La precipitación de hidruros en aleaciones de circonio afecta la integridad mecánica y la vida útil de estos materiales durante su operación en reactores nucleares. Esto ha motivado la investigación científica sobre esta temática durante los últimos ~ 50 años, en donde aun quedan aspectos a indagar en lo que hace a la comprensión de la precipitación de hidruros. Esta tesis presenta un estudio experimental de la precipitación de hidruros en dos tubos de presión CANDU: Zr-2,5Nb y Zircaloy-2. El trabajo de tesis se enfoca en el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la precipitación, en la determinación de los granos del material en los que precipitan los hidruros, en la solubilidad de hidrógeno y en la caracterización de hidruros mediante microscopía electrónica de transmisión. La hidruración de las muestras de ambas aleaciones estudiadas se llevó a cabo mediante las técnicas de carga gaseosa y carga catódica de hidrógeno. Para el análisis experimental se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: microscopía óptica, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos-X y de neutrones, y calorimetría diferencial de barrido. El análisis mediante las técnicas de difracción permitió estudiar los hidruros formados en las distintas familias de granos α -Zr que constituyen la textura cristalográfica de tubos de presión, la relación de orientación hidruro-matriz y la probabilidad de precipitación en las distintas familias. Para el Zr-2,5Nb, la máxima probabilidad de precipitación se atribuyó a los granos que tienen el polo $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$ paralelo a la dirección radial del tubo, mientras que los valores más bajos de probabilidad se obtuvieron para los granos que tienen dicho polo paralelo a la dirección hoop. Las observaciones de microscopía electrónica indicaron que la proyección de las placas de hidruro es compatible con un plano de hábito cercano a $\{1\ -1\ 0\ 7\}_\alpha$, en ambas aleaciones estudiadas. Los apilamientos de placas de hidruro se analizaron en función de una interpretación geométrica basada en conceptos postulados por otros autores, ofreciendo una posible explicación para la estructura de los hidruros metalográficos observados mediante microscopía óptica. Comparando la solubilidad de hidrógeno entre muestras enfriadas en horno y muestras templadas, se observó un corrimiento hacia mayor solubilidad al aumentar la velocidad de enfriamiento.

Abstract

Keywords: zirconium, hydrides, precipitation, crystallographic texture, precipitation probability, habit plane, stacks, hydrogen solubility

The precipitation of hydrides in zirconium alloys affects the mechanical integrity and life service of these materials during their service in nuclear reactors. This has motivated the scientific research on this subject during the last ~ 50 years, where some aspects still remain to be investigated as regards the understanding of hydride precipitation. This doctoral thesis presents an experimental study of hydride precipitation in two different CANDU pressure tubes: Zr-2.5Nb and Zircaloy-2. The thesis is focused on the effect of cooling rate on precipitation, the determination of the zirconium grains in which the hydrides precipitate, the hydrogen solubility and the characterization of hydrides through transmission electron microscopy. Hydriding of the samples from both studied alloys was performed by gaseous charging and electrolytic charging of hydrogen. For the experimental analysis, the following techniques were used: optical microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, neutron diffraction and differential scanning calorimetry. The use of diffraction techniques allowed studying the hydrides grown on the different α -Zr grain families which make up the crystallographic texture of pressure tubes, the hydride-matrix orientation relationship and the precipitation probability on the different families. In Zr-2.5Nb, the maximum precipitation probability was attributed to the grains which have the $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$ pole parallel to the radial direction of the tube, while the lowest probability values were obtained for grains having this pole parallel to the hoop axis. The observations from electron microscopy showed that the projection of hydride plates is consistent with a habit plane close to $\{1\ -1\ 0\ 7\}_\alpha$, in both studied alloys. The stacks of hydride plates were analyzed in terms of a geometric interpretation based on the concepts reported by other authors, offering a possible explanation of the structure of metallographic hydrides seen by optical microscopy. Comparison of the hydrogen solubility between furnace-cooled samples and quenched samples showed that there is a shift towards higher solubility when the cooling rate increases.

ÍNDICE

Capítulo 1 Introducción y revisión bibliográfica	7
1.1 Introducción	8
1.2 Tubos de presión	10
1.3 Precipitación de hidruros en circonio y sus aleaciones.....	13
Capítulo 2 Desarrollo experimental del trabajo	20
2.1 Materiales estudiados	21
2.2 Técnicas de hidruración	23
2.2.1 Hidruración mediante carga gaseosa	23
2.2.2 Hidruración mediante carga catódica.....	27
2.3 Técnicas de caracterización.....	29
2.3.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión	29
2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido	34
2.3.3 Difracción de rayos-X y de neutrones	37
2.4 Estudios realizados en el Zircaloy-2.....	40
2.4.1 Hidruración y condiciones iniciales	40
2.4.2 Estudios realizados en las muestras EH del Zircaloy-2.....	42
2.4.3 Estudios realizados en las muestras TA del Zircaloy-2	46
2.5 Estudios realizados en el Zr-2,5Nb	48
2.5.1 Hidruración y condiciones iniciales	48
2.5.2 Estudios realizados en las muestras EH del Zr-2,5Nb	49
2.5.3 Estudios realizados en las muestras TA del Zr-2,5Nb.....	50
Capítulo 3 Resultados en el Zircaloy-2	52
3.1 Análisis de hidruros en tubo de presión de Zircaloy-2, llevados a cabo en las muestras EH (enfriamiento en horno).....	53
3.1.1 Análisis mediante metalografía y microscopía TEM.....	53
3.1.2 Difracción de rayos-X	57
3.1.3 Difracción de neutrones.....	61
3.1.4 Calorimetría DSC	64
3.2 Análisis de hidruros en tubo de presión de Zircaloy-2, llevados a cabo en las muestras TA (templado en agua).....	75

3.2.1 Análisis mediante metalografía y microscopía TEM.....	75
3.2.2 Difracción de rayos-X	80
3.2.3 Calorimetría DSC	82
Capítulo 4 Resultados en el Zr-2,5Nb.....	85
4.1 Análisis de hidruros en tubo de presión de Zr-2,5Nb, llevados a cabo en las muestras EH (enfriamiento en horno).....	86
4.1.1 Análisis mediante metalografía y microscopía TEM.....	86
4.1.2 Difracción de rayos-X	89
4.1.3 Difracción de neutrones.....	93
4.2 Análisis de hidruros en tubo de presión de Zr-2,5Nb, llevados a cabo en las muestras TA (templado en agua).....	95
4.2.1 Análisis mediante metalografía y microscopía TEM.....	95
4.2.2 Difracción de rayos-X	100
4.2.3 Calorimetría DSC	101
Capítulo 5 Análisis y discusión de los resultados	105
5.1 Precipitación de hidruros en las familias de granos que constituyen la textura cristalográfica de tubos de presión	106
5.2 Difusión de hidrógeno involucrada en el proceso de precipitación	114
5.3 Análisis de la precipitación mediante microscopía TEM	121
5.4 Análisis de la solubilidad de hidrógeno	134
Conclusiones.....	144
Trabajos a futuro	146
Referencias	147

Publicaciones

S. Muller, M.E. De Las Heras, S. Alcantar, M.I. Luppó, J.I. Mieza. *Hydrogen redistribution during hydride precipitation in Zr-2.5Nb pressure tubes*. Journal of Nuclear Materials 543 (2021), DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152544

M.E. De Las Heras, S.A. Parodi, L.M.E. Ponzoni, J.I. Mieza, S. Muller, S.D. Alcantar, G. Domizzi. *Effect of thermal cycles on delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb alloy*. Journal of Nuclear Materials 509 (2018), p. 600-612.

S. Muller. *Estudio de disolución y precipitación de hidruros en Zircaloy-2 mediante DSC*. Reunión de Jóvenes Investigadores en Materiales (JIM), INTI, Buenos Aires, 17-18 de agosto de 2017.

S. Muller, S. Alcantar, J.I. Mieza, G. Domizzi. *Estudio de precipitación de hidruros en aleaciones de circonio*. Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN, Palacio San Martín, Buenos Aires, 23-27 de octubre de 2017.

S. Muller, S. Alcantar, J.I. Mieza, G. Domizzi. *Precipitación y solubilidad de hidruros delta y gamma en aleaciones de circonio*. Congreso SAM-CONAMET 2018, Centro Atómico Bariloche, Bariloche, 1-5 octubre de 2018.

S. Muller, M.E. De Las Heras, M.I. Luppó, J.I. Mieza, G. Domizzi. *Solubilidad de hidrógeno y su relación con la distribución de dislocaciones en la aleación Zr-2,5Nb*. SAM-CONAMET 2022, Mar del Plata, Argentina, 2-6 de mayo de 2022.

Agradecimientos

Principalmente, a mis directoras de tesis, Gladys Domizzi y María Inés Luppo, por su dedicación y por haberme transmitido el interés hacia el objeto de estudio.

A los compañeros/as del grupo Hidrógeno, especialmente a Ignacio Mieza por su intensa colaboración con el análisis de los resultados de difracción de rayos-X.

A Javier Santisteban y Miguel Vicente Alvarez por su valiosa colaboración con las mediciones de difracción de neutrones realizadas en Australia.

A Sandro Alcántar y Carolina Hurtado, compas de mis viajes al sincrotrón de Brasil.

A Alfredo Tolley por las observaciones de microscopía electrónica realizadas en el CAB.

A Pablo Reynoso por las mediciones de calorimetría, Ramón Castillo por las mediciones de microdureza, y Gonzalo Zbihlei por su asistencia técnica con el microscopio electrónico.

A Claudio Arenas por los ensayos de reorientación de hidruros, los cuales serán considerados como parte de trabajos a futuro.

Y finalmente, a mi familia, siempre presente

Capítulo 1

Introducción y revisión bibliográfica

1.1 Introducción

Las aleaciones de circonio representan uno de los principales materiales empleados en reactores nucleares. Estas aleaciones se utilizan mayormente en componentes nucleares para vainas de combustible, tubos de calandria y tubos de presión, donde estos dos últimos corresponden específicamente a reactores canadienses CANDU, desarrollados por AECL (Canadá). La Figura 1.1 muestra una representación esquemática de un reactor CANDU, donde se observa que los elementos combustibles se posicionan en forma horizontal para este tipo de reactor. Los tubos de presión también se ubican en forma horizontal, y contienen a los elementos combustibles junto con el agua pesada utilizada como refrigerante primario. Durante la operación en el reactor, las condiciones en el interior de los tubos de presión están dadas por una presión de ~ 10 MPa y una temperatura de ~ 300 °C. En Argentina, la Central Nuclear Embalse opera con un reactor CANDU.

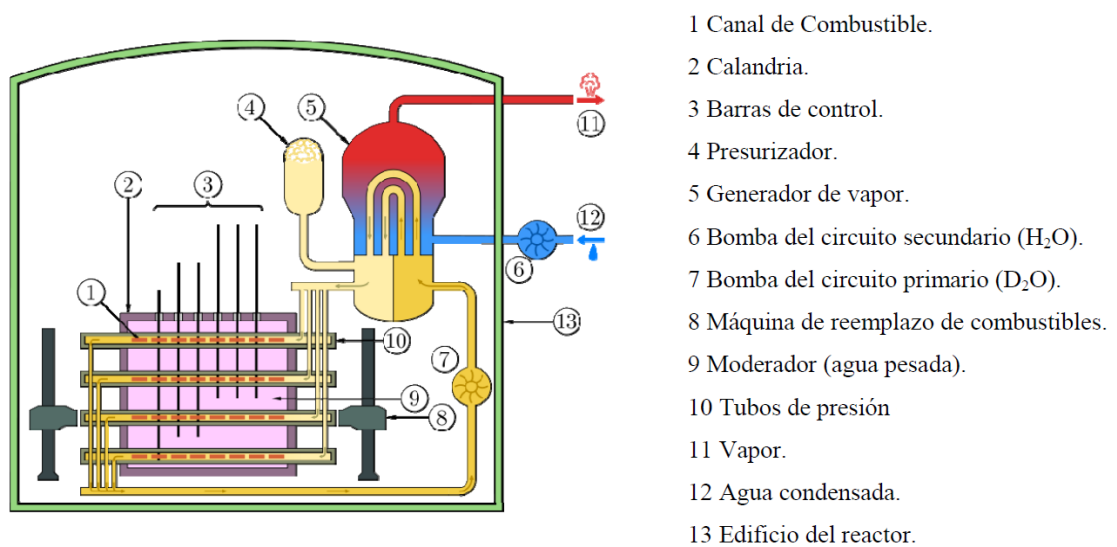


Figura 1.1. Esquema de un reactor CANDU.

Los tubos de presión de los primeros reactores CANDU [1] fabricados en Canadá eran de la aleación Zircaloy-2, material que satisfacía los requisitos deseados para tubos de presión en servicio: buena resistencia mecánica, buen comportamiento frente a la corrosión y baja captura neutrónica. Más adelante, los programas de desarrollo de aleaciones de AECL mostraron [1] que la aleación Zr-2,5Nb da lugar a una mayor resistencia mecánica que en el caso del Zircaloy-2, lo cual permite reducir el espesor de pared de los tubos y optimizar la economía neutrónica dentro del reactor mediante el uso del Zr-2,5Nb. Esto llevó a

que los tubos de presión de Zircaloy-2 fueran reemplazados por los de Zr-2,5Nb durante la década de 1980. Actualmente, la Central de Embalse opera con tubos de presión de Zr-2,5Nb, mientras que la aleación Zircaloy-2 se continúa utilizando para los tubos de calandria.

Durante la operación dentro del reactor, se produce una reacción de corrosión sobre la cara interna de los tubos de presión, la cual está en contacto con el refrigerante primario a ~ 300 °C. La reacción de corrosión genera óxido de circonio e hidrógeno, promoviendo un ingreso de hidrógeno como soluto intersticial en la matriz metálica y, por lo tanto, generando un aumento gradual del contenido de hidrógeno en el material con el tiempo en servicio. El ingreso de hidrógeno ocurre en los tubos de presión y también en las vainas de combustible de Zircaloy-4, dando lugar a mecanismos de degradación asociados al hidrógeno y a la precipitación de hidruros [2,3]: fragilización, formación de ampollas de hidruro y “rotura diferida inducida por hidruros”. El hidruro de circonio representa una fase enriquecida en hidrógeno que se forma por una transformación de fase de precipitación, en condiciones donde la concentración de hidrógeno excede al límite de solubilidad de hidrógeno de la aleación. Dado que la ductilidad del hidruro es mucho más baja que la de la matriz metálica, la precipitación de hidruros genera una fragilización de estas aleaciones de uso nuclear.

La formación de ampollas de hidruro se produce en presencia de un “punto frío” sobre la superficie de los tubos de presión o vainas, cuando ocurre un contacto, indeseado, del material con otro componente a menor temperatura o cuando se produce desprendimiento de óxido superficial. Esto da lugar a un gradiente térmico que promueve la difusión de hidrógeno hacia el punto frío, lo cual genera una concentración local de hidrógeno superior al límite de solubilidad y, consecuentemente, la formación de la ampolla. La presencia de la ampolla en el punto frío induce un estado de tensiones que puede generar reorientación de hidruros y propagación de fisuras, afectando la integridad mecánica del material. En el caso de la rotura diferida, la difusión de hidrógeno se produce hacia un concentrador de tensiones bajo un gradiente de tensión hidrostática. La acumulación de hidrógeno sobre el concentrador de tensiones induce la precipitación del hidruro, crecimiento del mismo y finalmente su rotura al alcanzarse condiciones críticas de fractura. La repetición de este fenómeno puede generar el avance de fisuras dentro de estos materiales.

Una de las variables más importantes a controlar durante la fabricación de los tubos de presión y vainas de combustible es la distribución y orientación de los hidruros. El efecto de los hidruros es mucho más dañino cuando precipitan alineados en la dirección radial ya que pueden inducir la fisuración a través del espesor de pared. Por esto, las aleaciones mencionadas se conforman aplicando una alta deformación de compresión en la dirección radial [4] durante las últimas etapas de fabricación, lo cual promueve la formación de hidruros alineados en la dirección circunferencial según la evidencia experimental.

La problemática descrita motiva el estudio de las variables que afectan la precipitación de hidruros en aleaciones de circonio. Si bien existe una vasta bibliografía publicada acerca de la precipitación de

hidruros y de los mecanismos de degradación relacionados, aun quedan aspectos a indagar en esta temática. Algunos de estos aspectos refieren a la comprensión del fenómeno de precipitación en si mismo, es decir estudiándolo en forma “desacoplada” (o descontextualizada) de los mecanismos de degradación mencionados previamente. El presente trabajo de tesis se desarrolló de acuerdo a este último marco de referencia, abordando el estudio de la formación de hidruros en dos aleaciones de tubo de presión CANDU: Zr-2,5Nb y Zircaloy-2. Además, el análisis experimental se enfocó principalmente en: el efecto de la velocidad de enfriamiento bajo la cual se induce la precipitación del hidruro, los granos de la matriz metálica en los que se produce la precipitación, la solubilidad de hidrógeno y, por último, la caracterización de hidruros mediante microscopía electrónica de transmisión.

En este primer capítulo de la tesis se presenta una revisión bibliográfica de las características de tubos de presión CANDU y de los aportes realizados por otros autores sobre la precipitación de hidruros en circonio y sus aleaciones. En el segundo capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas junto con el diseño experimental utilizado para analizar las muestras de cada material. Los capítulos 3 y 4 muestran los resultados obtenidos para el Zircaloy-2 y para el Zr-2,5Nb respectivamente, separando los resultados en cada capítulo de acuerdo con las técnicas de caracterización aplicadas. El análisis detallado y discusión de los resultados se presentan en el capítulo 5, en forma conjunta para ambos tubos de presión estudiados. Luego del capítulo 5, se presentan las conclusiones del presente trabajo y los trabajos a futuro.

1.2 Tubos de presión

La composición química aproximada de los tubos de presión de Zircaloy-2, en función de los aleantes de esta aleación, es $Zr_{(MATRIZ)}$ - 1,5 Sn - 0,1 Cr - 0,15 Fe - 0,06 Ni. La microestructura de esta aleación consiste de una matriz α -Zr con estructura hexagonal compacta (hcp), y una distribución homogénea de precipitados de $Zr(Fe,Cr)_2$ y $Zr_2(Fe,Ni)$ [5]. La fase α -Zr presenta parámetros de red $a = 3,232 \text{ \AA}$ y $c = 5,148 \text{ \AA}$. Respecto de los aleantes del Zircaloy-2, el estaño es un aleante alfégeno que se distribuye en solución sólida en los granos α -Zr, mientras que el cromo, hierro y níquel representan aleantes betágenos segregados en los precipitados mencionados.

Los tubos de presión de Zr-2,5Nb presentan una microestructura constituida por una matriz α -Zr, hcp, junto con fase β -Zr minoritaria [4,6,7]. La fase β -Zr presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con parámetro de red $a = 3,588 \text{ \AA}$, una fracción en volumen de $\sim 10 \%$ en el material, y se ubica en los bordes de grano de la matriz α -Zr. Además, la fase beta minoritaria es metaestable en los tubos de

Zr-2,5Nb a temperaturas menores a 600 °C, y representa la fase enriquecida en niobio ya que éste es un aleante betágeno. La Figura 1.2 muestra el diagrama de fases de equilibrio del sistema circonio-niobio.

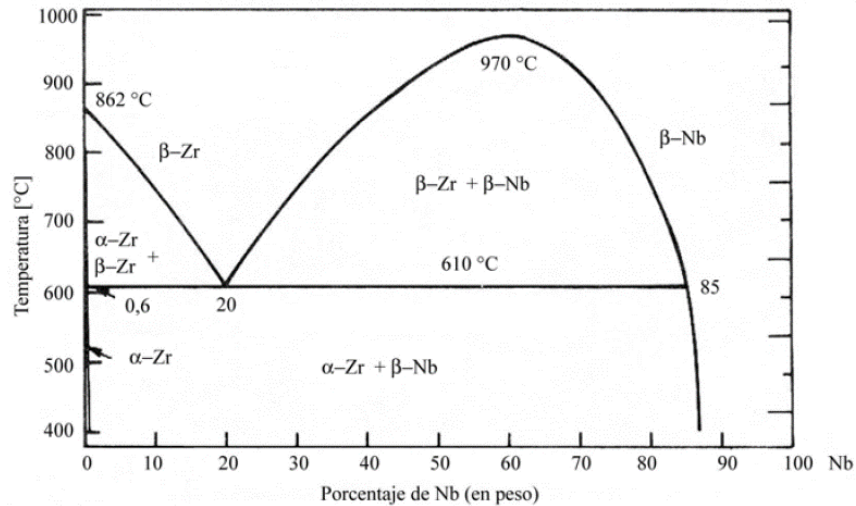


Figura 1.2. Diagrama de fases de equilibrio del sistema Zr-Nb.

La Figura 1.3 muestra la ruta de fabricación de los tubos de presión CANDU, en donde se destacan los pasos de extrusión a ~ 800 °C y de trefilado en frío que generan un grado de deformación significativo en el material, y determinan la textura cristalográfica característica de los tubos de presión. La textura cristalográfica está dada por la distribución de la orientación de los granos α-Zr respecto de las direcciones del tubo: radial, axial, y circunferencial. La Figura 1.4 presenta un esquema de las direcciones mencionadas junto con una figura de polos (0 0 0 1)_α [4] característica de la textura de tubos de presión. Esta figura de polos muestra la tendencia de los granos α-Zr a orientar el polo basal (0 0 0 1)_α sobre el plano radial-circunferencial.

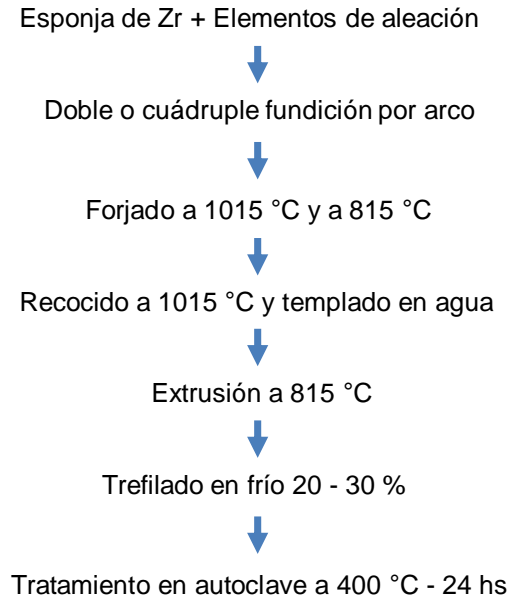


Figura 1.3. Ruta de fabricación de tubos de presión

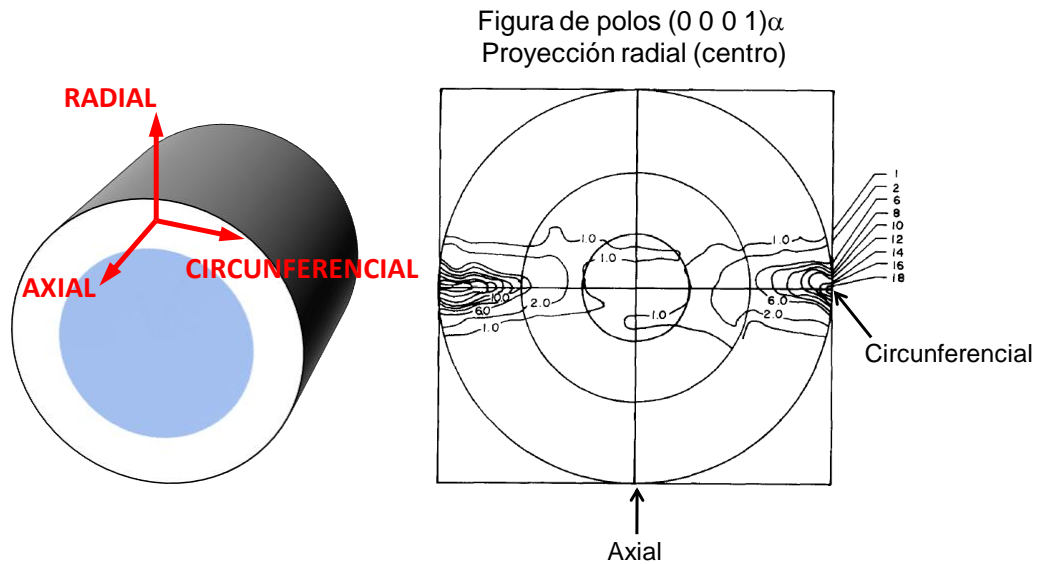
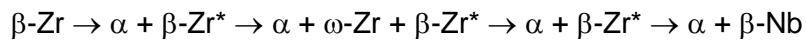


Figura 1.4. Esquema de direcciones del tubo de presión y figura de polos (0 0 0 1) α reportada [4] para tubo de presión.

La presencia de fase β -Zr en el Zr-2,5Nb se relaciona con el hecho de que el paso de extrusión a ~ 800 °C lleva al material al campo de fases α -Zr + β -Zr, obteniéndose la fase beta como producto metaestable, y minoritario, durante el enfriamiento pos-extrusión. En esta aleación, la fase β -Nb ($\sim 90\%$ Nb)

representa la fase de equilibrio a temperatura ambiente, aunque no se encuentra presente en la condición del tubo extrudido debido a la lenta cinética de descomposición de la fase β -Zr (~ 20% Nb). Además, la fase metaestable β -Zr comienza a descomponerse durante el tratamiento en autoclave a 400 °C que se aplica sobre el material luego del paso de trefilado. Esta descomposición genera un enriquecimiento gradual de niobio en la fase beta (β -Zr*), y se desarrolla según la ecuación [8]:



en donde aparece a su vez la fase ω -Zr como producto intermediario. A modo comparativo, la extrusión a ~ 800 °C de los tubos de Zircaloy-2 se mantiene en el campo monofásico α -Zr debido a que predomina el efecto alfégeno del estaño en esta última aleación.

1.3 Precipitación de hidruros en circonio y sus aleaciones

La Figura 1.5 presenta el diagrama de fases de equilibrio propuesto para el sistema circonio-hidrógeno, en donde se incluyó la fase γ -hidruro a fines ilustrativos ya que existen discrepancias en la bibliografía [9-14] acerca de si se trata o no de una fase termodinámicamente estable. La estructura cristalina de la fase γ -hidruro es tetragonal de caras centradas (fct) con parámetros de red $a = 4,586 \text{ \AA}$ y $c = 4,948 \text{ \AA}$, y representa una fase estequiométrica, con fórmula ZrH , en la que los átomos de hidrógeno ocupan la mitad de los intersticios tetraédricos de la red. La fase δ -hidruro tiene una estructura cúbica de caras centradas (fcc) con parámetro $a = 4,779 \text{ \AA}$, y representa una fase no estequiométrica (ZrH_x , $x \sim 1,66$) en la que los átomos de hidrógeno ocupan ~ 75 % de los intersticios tetraédricos en forma aleatoria. La fase ε -hidruro tiene estructura fct con $a = 4,969 \text{ \AA}$ y $c = 4,45 \text{ \AA}$, y es no estequiométrica con $x \approx 2$. Respecto de la estabilidad termodinámica de la fase γ -hidruro, el diagrama de fases reportado por Zuzek y col. [15] considera la posibilidad de ubicar esta fase como producto de la transformación peritectoide $\alpha\text{-Zr} + \delta \rightarrow \gamma$. Además, en los últimos años se han reportado evidencias de la fase ζ -hidruro de estructura trigonal y fórmula Zr_2H , la cual sería una fase metaestable [9].

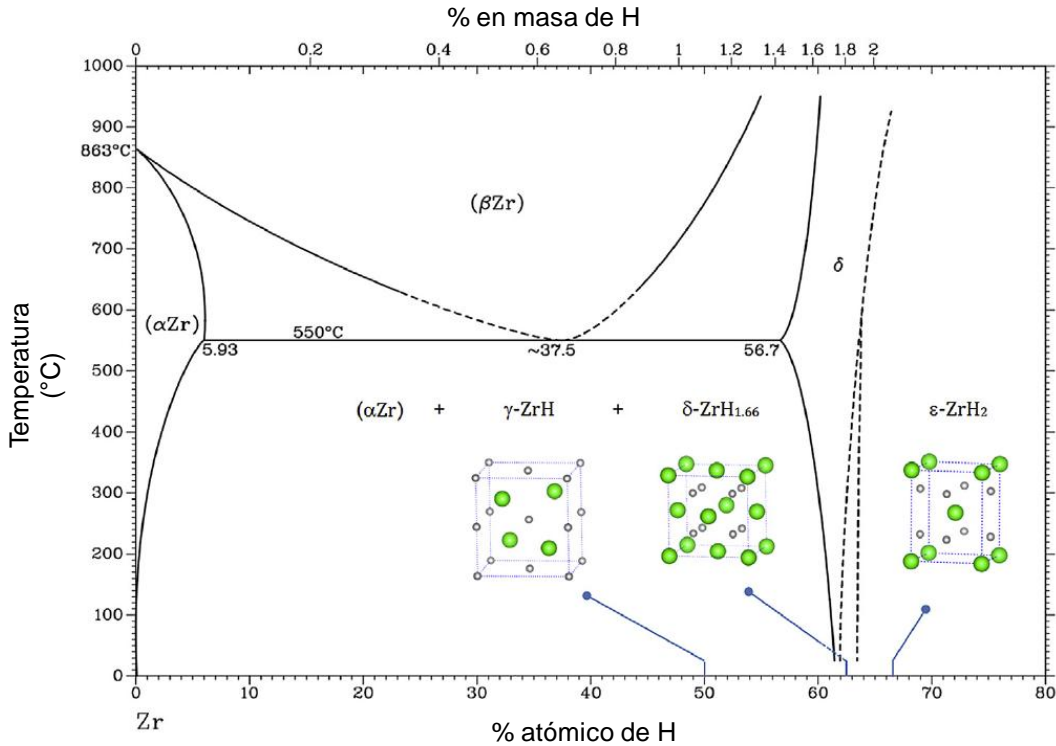


Figura 1.5. Diagrama de fases de equilibrio del sistema Zr-H [9] correspondiente a presión atmosférica.

La fase γ -hidruro se incluyó en el diagrama a fines ilustrativos.

Las fases δ -hidruro y γ -hidruro han sido reportadas con mayor frecuencia en estudios experimentales, en comparación con otras fases de hidruro. Carpenter y col. [16] y Carpenter [17] realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM), y reportaron la precipitación de γ -hidruros en Zr puro sometido a enfriamiento moderado y en Zircaloy-2 (chapa recocida) sometido a un templeado con alta velocidad de enfriamiento. Estos autores [16] mencionaron que los γ -hidruros pueden presentar morfología de aguja, aunque Carpenter [17] realizó observaciones de TEM más detalladas donde vio que la relación de aspecto de los precipitados no corresponde exactamente a agujas sino más bien a placas. Weatherly [18] analizó hidruros en Zr puro y mostró que los hidruros precipitan como placas con estructura γ , donde las placas crecen con dos tipos de plano de hábito: $\{1\ 0\ -1\ 7\}\alpha$ o $\{1\ 0\ -1\ 0\}\alpha$; según sus observaciones, para el primer tipo de plano de hábito la relación de orientación hidruro-matriz es $(1\ 1\ 1)\gamma // (0\ 0\ 0\ 1)\alpha$, $[1\ -1\ 0]\gamma // [2\ -1\ -1\ 0]\alpha$, mientras que para el segundo caso se observa la relación $(0\ 0\ 1)\gamma // (0\ 0\ 0\ 1)\alpha$, $[1\ -1\ 0]\gamma // [2\ -1\ -1\ 0]\alpha$. Teniendo en cuenta que estas dos relaciones de orientación también pueden ser encontradas para δ -hidruro [4], la Figura 1.6 muestra un esquema de ambas relaciones asumiendo hidruro con estructura cúbica.

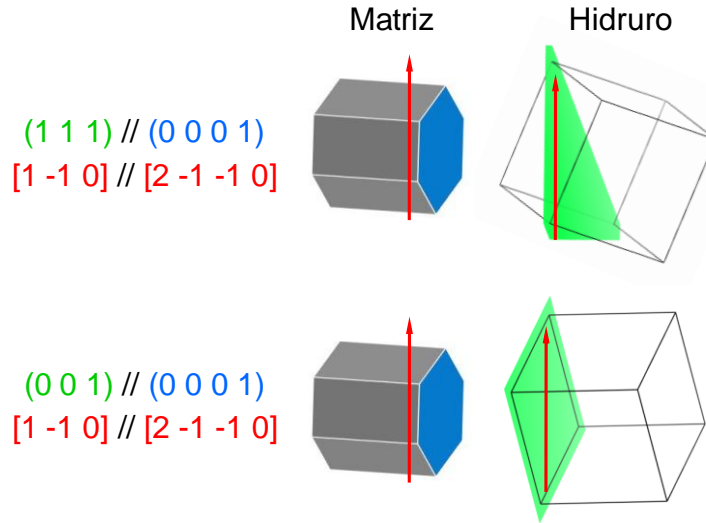


Figura 1.6. Esquema de las dos relaciones de orientación hidruro-matriz reportadas por Weatherly [18] y por Perovic y col. [4].

Perovic y col. [4] estudiaron la precipitación de hidruros en tubo de presión de Zr-2,5Nb mediante microscopía TEM. Estos autores resaltaron la importancia de diferenciar entre dos situaciones: por un lado, los estudios de precipitación de hidruros realizados en circonio puro y aleaciones no tecnológicas, con granos grandes y libres de deformación; y por el otro lado, los estudios propios de aleaciones tecnológicas, las cuales presentan una microestructura con menor tamaño de grano y con deformación generada en las rutas de fabricación. De acuerdo con lo reportado en dicho trabajo [4], los hidruros observados en tubo de presión mediante microscopía óptica están constituidos por apilamientos de hidruros “nanométricos” que se hacen visibles gracias a la resolución del microscopio electrónico. Los hidruros nanométricos observados mediante TEM por Perovic y col. [4] presentan morfología de placa con plano de hábito basal o cercano a basal, y corresponden a la fase δ -hidruro formada de acuerdo a las dos relaciones de orientación representadas en la Figura 1.6; además, estos autores postularon que la conformación de los apilamientos de placas de hidruro ocurre mediante un mecanismo de nucleación autocatalítica. Por otro lado, Perovic y col. [19] reportaron observaciones en una barra de Zircaloy-2, en donde observaron el mismo comportamiento de nucleación autocatalítica descrito para los tubos de Zr-2,5Nb; de acuerdo a lo reportado para Zircaloy-2, las placas de δ -hidruro adoptan un plano de hábito cercano a $\{1\ 0\ -1\ 7\}_\alpha$ y mantienen la relación de orientación $(1\ 1\ 1)_\delta // (0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$, $[1\ -1\ 0]_\delta // [2\ -1\ -1\ 0]_\alpha$.

Los trabajos de Vicente Alvarez y col. [20-22] y Vizcaino y col. [23] reportaron análisis de la precipitación de hidruros en tubo de presión de Zr-2,5Nb llevados a cabo mediante difracción de rayos-X de alta energía. Estos trabajos brindaron información acerca de la textura cristalográfica de δ -hidruros en esta

aleación, relacionada con la precipitación de los hidruros en los distintos tipos de grano α -Zr que constituyen la textura de la matriz. Vicente Alvarez y col. [21] analizaron la textura del hidruro para el caso del hidruro como fase mayoritaria (dentro de una ampolla), y a su vez para el caso de hidruros como fase minoritaria en el material; para este último caso, reportaron [21] la figura de polos $(1\ 1\ 1)\delta$ mostrada en la Figura 1.7, y verificaron que la relación de orientación predominante en tubo de Zr-2,5Nb es $(1\ 1\ 1)\delta // (0\ 0\ 0\ 1)\alpha$, $[1\ -1\ 0]\delta // [2\ -1\ -1\ 0]\alpha$. Además, estos autores corroboraron que el grado de precipitación de hidruros presenta un máximo valor en aquellos granos α -Zr que tienen el polo basal inclinado, sobre el plano radial-circunferencial, a $\sim 15^\circ$ de la dirección circunferencial del tubo. Esta última observación fue interpretada [21] en base a la posibilidad de que estos granos con el polo basal inclinado $\sim 15^\circ$ representen sitios preferenciales para la formación del hidruro. Por otro lado, sus estudios [23] de difracción con ciclos térmicos aplicados in-situ en el difractómetro mostraron que la formación de los hidruros durante los ciclos de enfriamiento involucra un proceso de difusión de hidrógeno a través de las distintas componentes de textura de la matriz α -Zr.

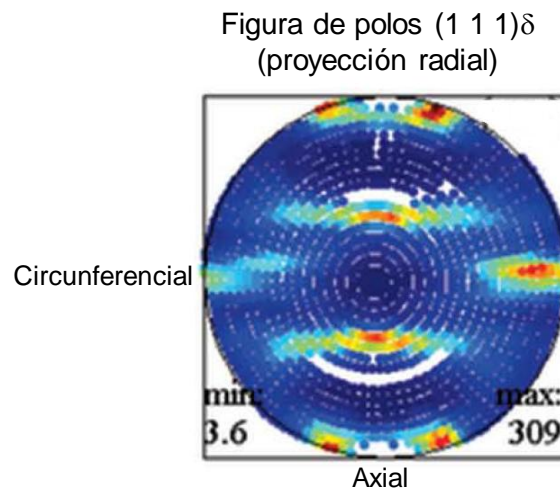


Figura 1.7. Figura de polos $(1\ 1\ 1)$ reportada por Vicente Alvarez y col. [21] para hidruros precipitados como fase minoritaria en el Zr-2,5Nb.

Los estudios publicados acerca del efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la formación de hidruros indican mayoritariamente que la fase γ -hidruro se favorece a medida que se aumenta la velocidad de enfriamiento, mientras que la fase δ -hidruro se favorece a medida que se reduce dicho parámetro. Bradbrook y col. [12] reportaron, para circonio puro y Zircaloy-2, la formación de γ -hidruros en muestras sometidas a un templeado y de δ -hidruros en muestras sometidas a una baja velocidad de enfriamiento, $\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$. Sin embargo, Weatherly [18] observó γ -hidruros en Zr puro para una baja velocidad de enfriamiento

y con un contenido de 40 ppm de hidrógeno en el material, lo cual sugiere que la fase gamma también puede favorecerse si la concentración de hidrógeno es relativamente baja, independientemente de la velocidad de enfriamiento aplicada. Esta última observación fue corroborada a su vez por Northwood y col. [24] para tubo de presión de Zr-2,5Nb, quienes encontraron que la fase gamma se favorece tanto para altas velocidades de enfriamiento como para bajas concentraciones de hidrógeno, observándose el efecto opuesto [24] para la fase delta. Tulk y col. [25] verificaron que, en Zircaloy-2 y en tubo de presión de Zr-2,5Nb, la fase δ -hidruro representa la fase predominante cuando el material se somete a un enfriamiento en horno, con velocidad de 1 °C/min.

La solubilidad de hidrógeno, o solubilidad sólida terminal (“SST”), en aleaciones de circonio está dada por la capacidad de la matriz metálica de retener hidrógeno en solución sólida, lo cual depende fundamentalmente de la temperatura del sistema. De acuerdo a lo observado experimentalmente en circonio, la solubilidad de hidrógeno aumenta al aumentar la temperatura, lo cual se puede explicar en base a que la reacción de precipitación del hidruro es exotérmica; al entregar energía térmica al sistema, se favorece la reacción inversa, es decir la transformación hacia el estado termodinámico en que el hidrógeno se encuentra en solución sólida en la matriz metálica. En este contexto, las “curvas de solubilidad” indican el valor de concentración de hidrógeno en solución sólida que está en equilibrio con hidruros precipitados en el material, y en función de la temperatura del sistema. Las curvas de solubilidad, o SST, se describen mediante una ecuación tipo Arrhenius [26-28]:

Ec. 1.1

$$SST = A \exp(-Q/RT)$$

en donde el parámetro Q representa una diferencia de energía asociada a la precipitación del hidruro, A el factor preexponencial, R la constante 8,314 J/(K mol) y T la temperatura. Para el sistema circonio-hidrógeno, se ha verificado la existencia de una histéresis (Figura 1.8) entre la SST medida cuando se aumenta la temperatura del material y la que se obtiene cuando se reduce la temperatura. Para el caso del calentamiento, la curva de solubilidad se asocia a la disolución del hidruro y se define como “SSTD”, mientras que para el caso del enfriamiento, la curva se vincula con la precipitación del hidruro y se define como “SSTP”. De acuerdo con lo reportado por Puls y col. [28-30], la histéresis disolución-precipitación se atribuye a una diferencia entre el Q asociado a la disolución del hidruro, Q_{SSTD} , y el Q asociado a la precipitación, Q_{SSTP} . La expresión propuesta [30] para el Q_{SSTD} es:

$$Q_{SSTD} = Q^0 - W_{el} + W_{pl}$$

en donde Q^Q representa la energía química de la transformación $\alpha\text{-Zr} \rightarrow$ hidruro, W_{el} la contribución de deformación elástica de precipitación, y W_{pl} la contribución de deformación plástica. Para el caso de la energía de precipitación, se puede escribir una expresión generalizada [26]:

$$Q_{SSTP} = Q^Q - W_{el} - W_{pl} - W_{int}$$

en donde W_{int} representa una energía de interacción entre el campo de tensiones del hidruro y las tensiones externas. Puls y col. [28,30] consideran la posibilidad de escribir expresiones más detalladas para la energía de precipitación del hidruro, distinguiendo entre la SSTP asociada a la etapa de nucleación del hidruro y la asociada a la etapa de crecimiento del mismo.

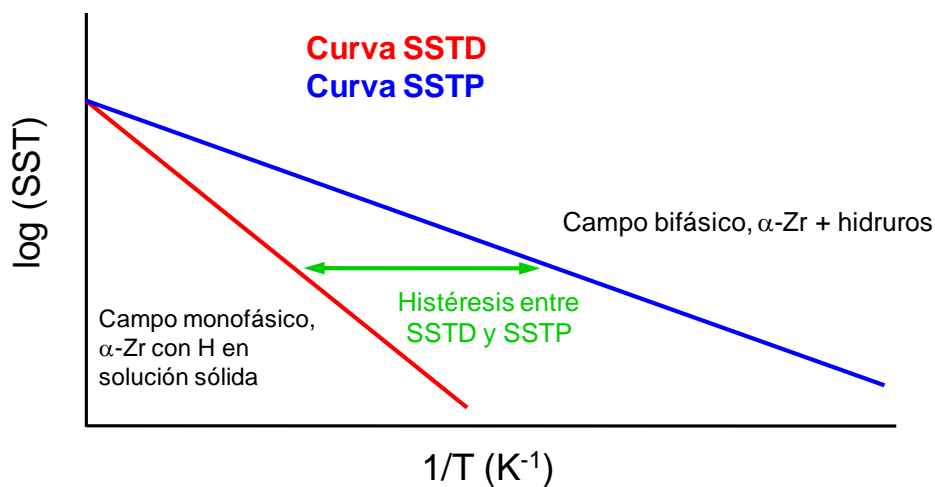


Figura 1.8. Ilustración esquemática de la histéresis entre la solubilidad en disolución (SSTD) y la solubilidad en precipitación (SSTP) para el sistema circonio-hidrógeno.

Puls [30] y Leitch y col. [31] postularon que la histéresis disolución-precipitación, asociada a la diferencia entre Q_{SSTD} y Q_{SSTP} , se debe fundamentalmente al trabajo de deformación plástica de la transformación $\alpha\text{-Zr} \rightarrow$ hidruro. La formación del hidruro genera un estado de tensiones de corte y de volumen debido al “cambio de forma” de la transformación de fase, en donde la fase hija (hidruro) ocupa un volumen mayor que la fase madre ($\alpha\text{-Zr}$). En la bibliografía se suele considerar que la deformación debida a este cambio de volumen representa la componente principal de la energía de acomodamiento, estimándose un desajuste volumétrico de 17 % para δ -hidruros a partir de lo reportado por Carpenter [32]. Este desajuste volumétrico genera deformación elástica y deformación plástica en la matriz circundante al hidruro, dando lugar a la creación y movimiento de dislocaciones en el sitio de precipitación. Además, estas componentes de deformación dan lugar a los términos W_{el} y W_{pl} mostrados previamente en las expresiones de Q_{SSTD} y Q_{SSTP} .

La generación de deformación plástica en los sitios de precipitación del hidruro es responsable de la histéresis SSTD-SSTP y a su vez del efecto memoria asociado a la precipitación. Este efecto memoria fue reportado por Cameron y col. [33] quienes observaron que, durante ciclos térmicos de disolución-precipitación, los hidruros tienden a precipitar luego de un ciclo térmico en los mismos sitios en donde estaban originalmente. De acuerdo con lo mencionado por Pan y col. [34] y McMinn y col. [35], los “nuevos” hidruros precipitan favorablemente en los sitios de hidruros “previos” debido a que la deformación plástica generada por estos últimos en los sitios de precipitación reduce la energía de acomodamiento de los hidruros “nuevos”. Además, el efecto memoria se verifica experimentalmente en mediciones de solubilidad de hidrógeno [34-36], en donde se observa que la SSTP varía dependiendo de la temperatura máxima (T_{MAX}) alcanzada durante ciclos de disolución-precipitación. En condiciones donde la T_{MAX} alcanza a disolver los hidruros pero no es lo suficientemente alta como para relevar la deformación plástica del efecto memoria, se obtienen experimentalmente temperaturas de precipitación más altas (es decir menor SSTP) durante el enfriamiento, obteniéndose las curvas definidas como “SSTP-2” según Pan y col. [34]. En cambio, en condiciones donde la T_{MAX} alcanza tanto para disolver los hidruros como también para relevar totalmente la deformación del efecto memoria, se obtienen las temperaturas de precipitación más bajas (mayor SSTP), asociadas en este caso con las curvas definidas como “SSTP-1” [34]. La evidencia indica que la SSTP varía en función de un rango de temperaturas T_{MAX} en que se produce gradualmente un distinto grado de relevamiento del efecto memoria, en donde las condiciones de SSTP-2 y SSTP-1 corresponden a los dos casos extremos (Figura 1.9 [37]).

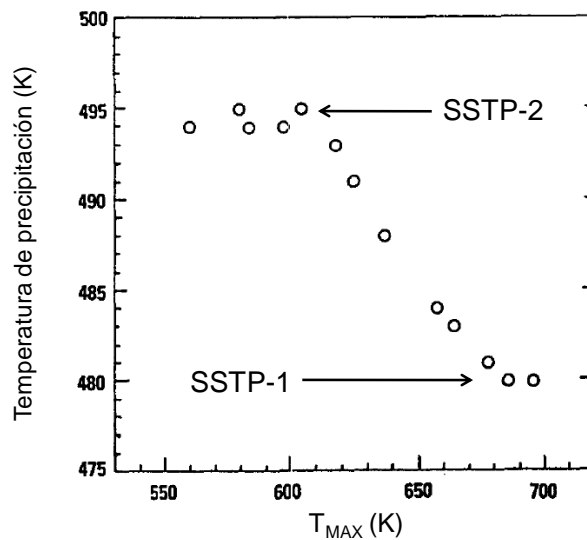


Figura 1.9. Datos reportados por [37] mostrando la dependencia de la temperatura de precipitación con la temperatura máxima aplicada durante ciclos de disolución-precipitación.

Capítulo 2

Desarrollo experimental del trabajo

2.1 Materiales estudiados

El trabajo experimental de esta tesis se realizó estudiando dos aleaciones de tubo de presión CANDU: Zr-2,5Nb y Zircaloy-2. Ambos materiales fueron obtenidos a partir de recortes de tubo de presión representativos de la ruta de fabricación mostrada en la Figura 1.3.

Las dimensiones del recorte de tubo de Zircaloy-2 son: diámetro externo 114 mm, diámetro interno 104 mm, espesor de pared 5,2 mm. La Tabla 2.1 muestra la composición química de esta aleación, según la cual se obtiene la composición aproximada $Zr_{(matriz)} - 1,5$ Sn - 0,12 Fe - 0,11 Cr - 0,06 Ni en función de los aleantes metálicos. La Figura 2.1 presenta un esquema de las direcciones del tubo junto con la definición de la nomenclatura que se utilizará para hacer referencia a las caras del material; en el caso de la cara correspondiente al plano radial-axial, se adopta el término en inglés “hoop” para generar una asociación más “familiar” a la nomenclatura encontrada en la bibliografía [20,23], y se utilizará a su vez para referir a la dirección “circunferencial = hoop”.

Estaño (% m/m)	Hierro (% m/m)	Cromo (% m/m)	Níquel (% m/m)	Oxígeno (ppm)	Hidrógeno (ppm)
$1,47 \pm 0,08$	$0,12 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$	$0,057 \pm 0,006$	1010 ± 10	5 ± 1

Tabla 2.1. Composición química del tubo de presión de Zircaloy-2 estudiado en este trabajo.

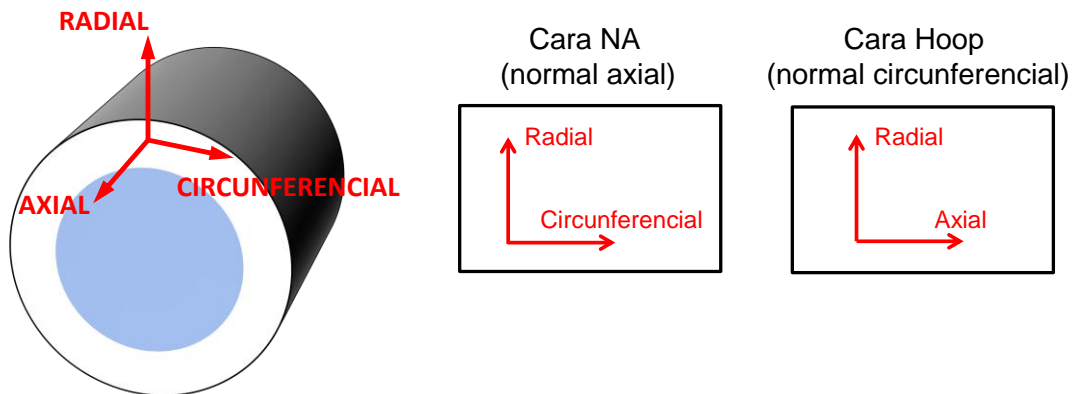


Figura 2.1. Esquema de las direcciones y de las caras del tubo de presión. Se utilizará la nomenclatura “cara NA” y “cara hoop” para referir a las caras normal axial y normal circunferencial, respectivamente.

La microestructura del tubo de Zircaloy-2 está constituida por una matriz de granos α -Zr y una distribución homogénea de precipitados de $Zr(Fe,Cr)_2$ y $Zr_2(Fe,Ni)$ [5]. La Figura 2.2 muestra imágenes ópticas de la microestructura del tubo estudiado, donde se observa una mezcla de granos relativamente equiaxiados y granos alargados en la dirección axial del tubo de presión; esto indica una estructura de granos con distinto grado de deformación y con un tamaño de grano de $\sim 10 \mu m$ sobre la cara NA, lo cual es acorde a lo reportado por Holt [38] para tubo de presión de Zircaloy-2. A partir de mediciones de microdureza HV, se determinó una dureza de 214 kgf/mm^2 para la cara NA de este material.

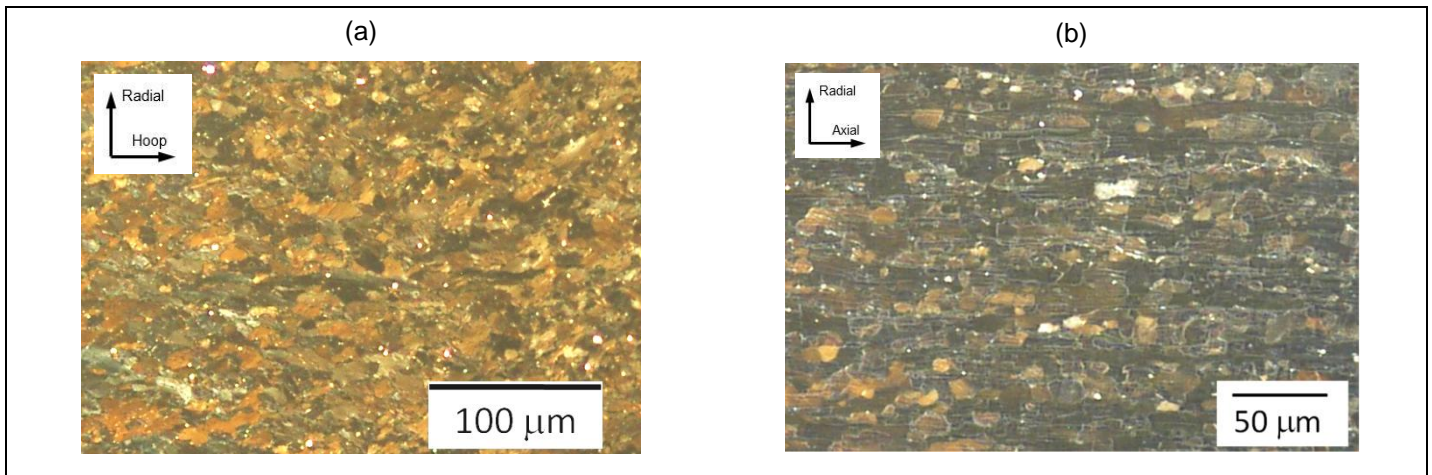


Figura 2.2. Imágenes ópticas de la microestructura del tubo de presión de Zircaloy-2 estudiado en esta tesis. (a) Cara NA; (b) Cara hoop. Las imágenes fueron obtenidas en el microscopio óptico con luz polarizada.

Las dimensiones del recorte de tubo de Zr-2,5Nb son: diámetro externo 113 mm, diámetro interno 104 mm, espesor de pared 4,3 mm. La Tabla 2.2 presenta la composición química de esta aleación. Las direcciones del tubo y la nomenclatura de las caras para el Zr-2,5Nb se definen en forma análoga a lo mostrado en la Figura 2.1. La microestructura de esta aleación está constituida por una matriz de granos α -Zr junto con una fracción minoritaria de β -Zr ubicada sobre los límites de los granos α -Zr. La Figura 2.3 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión del Zr-2,5Nb estudiado en este trabajo, donde puede observarse la presencia de β -Zr en los límites de grano. En la imagen correspondiente a la cara hoop (Figura-b), la dirección del alargamiento de los granos α -Zr corresponde a la dirección axial del tubo de presión. La microestructura de esta aleación es significativamente más fina en comparación con la del tubo de Zircaloy-2, con un tamaño de grano aproximado de $15 \mu m$ (axial) - $3 \mu m$ (hoop) - $0,4 \mu m$ (radial) de acuerdo con [7] para tubos de Zr-2,5Nb. A partir de mediciones de microdureza HV, se determinó una dureza de 222 kgf/mm^2 para la cara NA de este material.

Niobio (% m/m)	Oxígeno (ppm)	Hidrógeno (ppm)
2,7 ± 0,1	820 ± 82	16 ± 4

Tabla 2.2. Composición química del tubo de presión de Zr-2,5Nb estudiado en este trabajo.

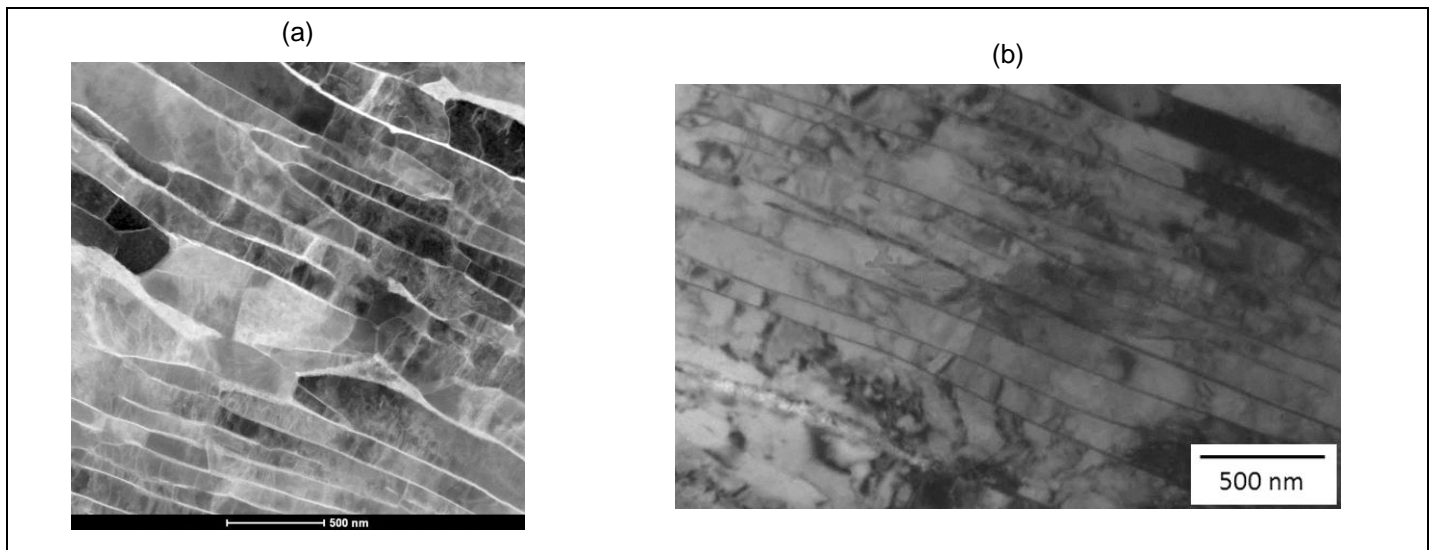


Figura 2.3. Imágenes de la microestructura del tubo de presión de Zr-2,5Nb obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión. (a) Cara NA; (b) Cara hoop. La imagen (a) fue registrada utilizando el microscopio electrónico en modo STEM, lo cual invierte la relación de contraste entre las fases α -Zr y β -Zr.

2.2 Técnicas de hidruración

2.2.1 Hidruración mediante carga gaseosa

La técnica de carga gaseosa se basa en poder generar las condiciones experimentales para que una muestra, en este caso base circonio, absorba hidrógeno desde fase gaseosa. Esta técnica permite determinar con buena precisión el valor de la concentración de hidrógeno incorporada en una dada muestra, controlando así la cantidad de hidruros introducida en el material. Las cargas gaseosas realizadas en esta tesis se llevaron a cabo mediante un equipo tipo Sieverts perteneciente a la División Hidrógeno en Materiales (Gerencia Materiales, CNEA), el cual se muestra en la Figura 2.4.

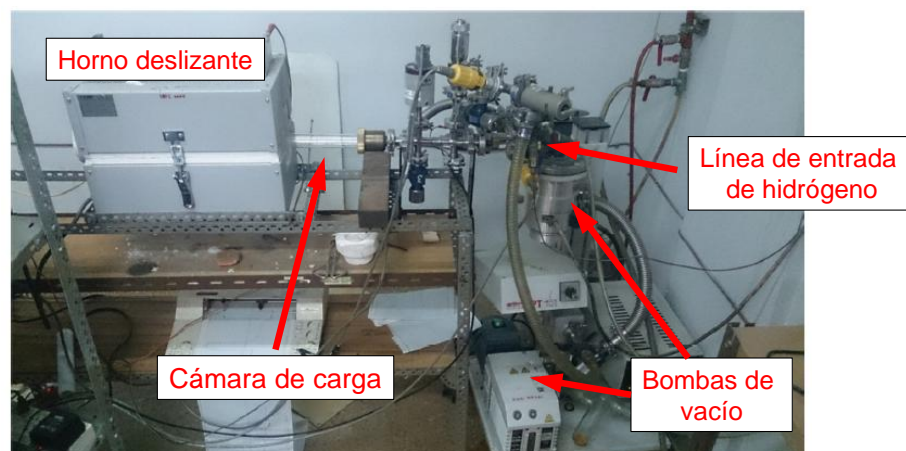


Figura 2.4. Equipo tipo Sieverts utilizado para la hidruración mediante carga gaseosa.

El equipo Sieverts está constituido, resumidamente, por un sistema de bombas de vacío acoplado a la cámara de carga hecha de cuarzo, un horno eléctrico deslizante y una línea de gas de hidrógeno. La muestra que se desea hidrurar se introduce dentro de la cámara, y se trabaja con un horno deslizante que permite llevar el sistema cámara-muestra a la temperatura requerida para la carga gaseosa, y/o para otros tipos de tratamientos térmicos. El sistema de vacío permite controlar adecuadamente el nivel de oxígeno dentro del equipo una vez que la muestra ya fue introducida en la cámara, siendo esto fundamental para que la absorción de hidrógeno dentro del material se desarrolle en forma correcta. El sistema de vacío consiste en una bomba mecánica (vacío de $1 \cdot 10^{-3}$ Torr) y una bomba turbo-molecular (vacío de $1 \cdot 10^{-7}$ Torr). El alto vacío logrado por la bomba turbo-molecular permite bajar el nivel de oxígeno lo suficiente como para limitar el crecimiento de la capa de óxido de circonio que se forma sobre la superficie de las muestras de circonio durante el procedimiento de hidruración. Respecto de la fuente de hidrógeno, se utiliza una línea de entrada de gases suministrada por un tubo presurizado de hidrógeno con 99,999 % de pureza. El control de la presión de hidrógeno introducida en la cámara se realiza con un medidor de presión conectado a un barómetro digital en rango de 0-100 Torr o de 0-1000 Torr, mientras que el control de la temperatura de la muestra durante la hidruración se realiza con una termocupla tipo K colocada dentro de la cámara y conectada a un termómetro digital.

La técnica de hidruración descrita en esta sección permite determinar la masa de hidrógeno introducida en una dada muestra, y obtener así la concentración de hidrógeno ("CH") generada en el material. Dado que el material estudiado puede tener un contenido inicial de hidrógeno, la masa de hidrógeno incorporada durante la carga debe sumarse a dicha masa inicial. En general, el error experimental de los valores de CH obtenidos es del orden de $\pm 5\%$. La siguiente secuencia de pasos experimentales describe resumidamente el procedimiento:

- a) Se introduce la muestra dentro de la cámara, se conecta la cámara al sistema de vacío, y se procede a generar un alto vacío dentro del equipo ($\sim 1 \cdot 10^{-7}$ Torr).
- b) Se introduce la cámara dentro del horno a una temperatura que sea 20 °C más alta que la temperatura a la cual se desea realizar la carga de hidrógeno, procurando que la temperatura utilizada no genere cambios significativos en la microestructura del material. Se mantiene la cámara en línea de alto vacío, lo cual permite desgasificar el sistema cámara-muestra a alta temperatura. Se retira del horno luego de ~ 15 minutos.
- c) Se aísla la línea de vacío, se introduce luego una dada cantidad de hidrógeno dentro de la cámara, y se registra la presión de hidrógeno (p_0) dentro de la cámara a temperatura ambiente (T_0).
- d) Se introduce la cámara dentro del horno a la temperatura de la carga, en general 360 °C. Se observa detenidamente el descenso gradual en la presión a medida que ocurre la absorción de hidrógeno en la muestra. Se deja el sistema dentro del horno durante el tiempo que sea suficiente para que la presión descienda hasta la magnitud deseada en función de la masa de hidrógeno que se desea cargar en el material.
- e) Se extrae la cámara del horno, se deja enfriar el sistema, y se registra el valor de presión (p_F) a temperatura ambiente (T_F). La diferencia entre p_F y p_0 es proporcional a la masa de hidrógeno absorbida por la muestra durante el procedimiento.

De esta forma, y utilizando la relación de gases ideales, es posible calcular la CH (ppm) incorporada en la muestra mediante:

Ec. 2.1

$$CH \text{ (ppm)} = \frac{m_H \text{ (g)}}{m_{Zr} \text{ (g)} + m_H \text{ (g)}} * 10^6 \approx \frac{m_H \text{ (g)}}{m_{Zr} \text{ (g)}} * 10^6$$

$$= \frac{\left(\frac{p_0}{T_0} - \frac{p_F}{T_F}\right) * V * PM_{H_2} * 10^6}{R * m_{Zr}}$$

donde se expresan los siguientes parámetros:

m_H (g): masa de hidrógeno incorporada en la muestra, expresada en gramos

m_{Zr} (g): masa de la muestra expresada en gramos

V : volumen de la cámara (dm^3)

R : constante de los gases ($62,364 \text{ dm}^3 \text{ Torr K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

p_0, p_F : presión de hidrógeno inicial y final respectivamente (Torr)

T_0, T_F : temperatura (cercana a ambiente) del sistema inicial y final respectivamente (K)

PM_{H_2} : peso molecular del gas hidrógeno ($2,016 \text{ g/mol}$)

Finalmente, la concentración total de hidrógeno en cada muestra se obtiene sumando la CH de la carga (Ec. 2.1) y la concentración inicial del material.

Un aspecto importante es que, bajo las condiciones experimentales en que se realizaron las cargas en esta tesis, la masa de hidrógeno incorporada en la muestra no se encuentra distribuida homogéneamente en el volumen del material, sino que se obtiene una fracción significativa sobre la región superficial en forma de aglomerados de hidruros y/o de capa de hidruro. Esta segregación superficial está asociada a una limitación difusional de hidrógeno a través de la matriz de Zr durante la carga [39,40]. Dado que se desea generar una distribución de hidrógeno/hidruros homogénea en el volumen, se hace necesario realizar un tratamiento térmico de homogenización posterior a la carga.

A lo largo del presente trabajo de tesis, las muestras iniciales fueron generadas mediante corte mecánico a partir de los recortes de tubo de presión descritos en la sección 2.1, con un tamaño de $\sim 20 \times 20 \times 4,3 \text{ mm}^3$ para las muestras de Zr-2,5Nb, y de $\sim 20 \times 20 \times 5,2 \text{ mm}^3$ para las de Zircaloy-2 (diferenciadas por la dimensión del espesor de pared de cada tubo). Para la realización de las cargas gaseosas, las probetas se desbastaron con papel abrasivo hasta malla 1200, procurando eliminar las posibles rayaduras superficiales. El siguiente paso consistió de la aplicación de un anodizado con solución de ácido sulfúrico 4 %, lo cual permitió generar una capa homogénea de óxido de Zr sobre la superficie de cada muestra, siendo el espesor del óxido menor a 100 nm. Luego, se pulió el óxido formado sobre la cara axial-hoop (normal radial) de las probetas, de forma de dejar el anodizado únicamente sobre las caras restantes. Esto último favoreció que el ingreso de hidrógeno durante las cargas realizadas ocurriese mayormente sobre la superficie axial-hoop de cada muestra, ya que la absorción a través de las otras caras quedó restringida por la capa de óxido. Finalmente, se registró la masa de las probetas, se limpiaron estas con tricloroetileno para desengrasar y se procedió con el método de carga.

Una vez realizadas las cargas gaseosas de las probetas, se realizaron los tratamientos térmicos de homogenización para distribuir el hidrógeno acumulado cerca de la superficie y obtener así una distribución homogénea de hidruros en el volumen de cada muestra, como se mencionó previamente. Estos tratamientos térmicos consistieron en llevar cada muestra a una temperatura que favoreciese la disolución de los hidruros superficiales y asegurase la difusión de hidrógeno a lo largo del espesor de pared del material en el término de 24 horas. De acuerdo con lo esquematizado en la Figura 2.5, el anodizado

aplicado sobre las probetas promovió el ingreso de hidrógeno únicamente sobre la cara axial-hoop, lo cual facilitó la estimación de las condiciones de temperatura-tiempo necesarias para completar la homogenización. Los tratamientos de homogenización fueron realizados mediante el equipo Sieverts. Es importante mencionar que se procuró trabajar con temperaturas de homogenización que no generasen cambios significativos en la microestructura de las muestras hidruradas, de forma de no alterar las características microestructurales de los tubos de presión estudiados. En las secciones 2.4.1 y 2.5.1 se darán más detalles sobre los tratamientos de homogenización utilizados en este trabajo.

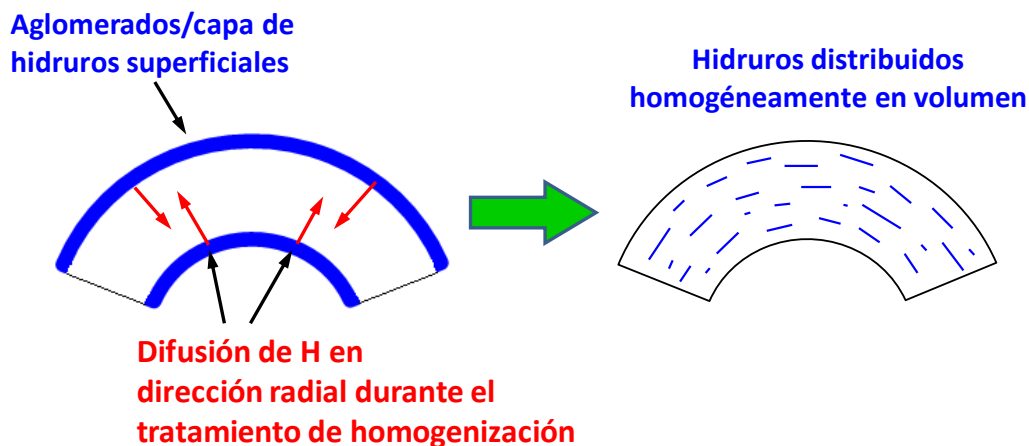


Figura 2.5. Representación esquemática del tratamiento de homogenización de hidrógeno/hidruros realizado en forma posterior a la carga gaseosa.

2.2.2 Hidruración mediante carga catódica

La otra técnica de hidruración utilizada en este trabajo fue la de carga catódica de hidrógeno. La carga catódica se basa en la absorción de hidrógeno dentro de una muestra base circonio mediante un mecanismo redox, en donde la muestra actúa de cátodo dentro de una celda electrolítica. A diferencia de la carga gaseosa, la carga catódica se realiza a bajas temperaturas, por debajo de 100 °C, y con un equipamiento mucho más simple; una desventaja comparativa sería que no permite calcular, en forma directa, la CH incorporada en una dada probeta. En esta tesis, la carga catódica fue utilizada únicamente para la preparación experimental de un análisis específico: difracción de neutrones (sección 2.3.3).

La Figura 2.6 presenta un esquema de la configuración experimental de esta técnica de hidruración. La celda electrolítica está constituida por una fuente eléctrica, la muestra (cátodo), un electrodo de platino (ánodo), y una solución acuosa de ácido sulfúrico 0,05 M (electrolito) contenida dentro de una cuba de vidrio. La cuba se ubica dentro de un baño térmico de silicona, y además se agrega un condensador para

disminuir la evaporación del electrolito durante la carga. La corriente eléctrica se controla de forma tal que la densidad de corriente a través de la probeta sea superior a 200 mA/cm^2 , mientras que la temperatura de la carga se controla dentro del rango $70\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$.

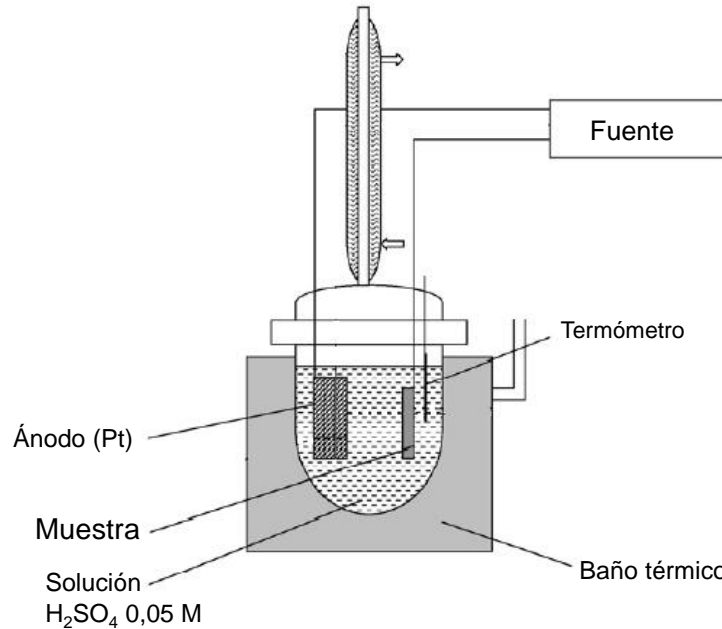


Figura 2.6. Esquema del equipamiento de carga catódica.

El hidrógeno incorporado dentro de una probeta durante una carga catódica se obtiene en forma de capa superficial de hidruro (Figura 2.7). Esto implica que el hidrógeno no se encuentra distribuido homogéneamente en el volumen del material debido a la limitación difusional durante la carga, análogamente a lo que ocurre con las cargas gaseosas. La realización de un tratamiento térmico posterior a la carga catódica permite generar una disolución gradual de la capa de hidruro y difusión del hidrógeno a través de la muestra, generando así una distribución de hidruros homogénea en volumen. La temperatura a la cual se realiza el tratamiento térmico se elige de acuerdo a la CH que se desea obtener en el material empleando curvas de solubilidad de hidrógeno que aproximen la solubilidad en la interfaz capa-circonio [27], mientras que la duración del tratamiento térmico se controla de forma tal de asegurar la difusión del hidrógeno a través del volumen de la probeta. Una vez terminado el tratamiento térmico, se remueve el posible excedente de capa superficial mediante desbaste.

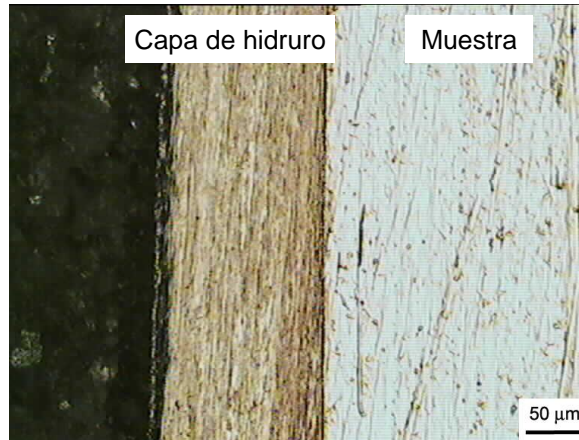


Figura 2.7. Capa de hidruro formada sobre la superficie de una muestra durante una carga catódica.

Como se mencionó previamente, la técnica de carga catódica fue utilizada en este trabajo únicamente para la preparación de las muestras analizadas mediante difracción de neutrones. El detalle distintivo de estas muestras fue la necesidad de cargarlas con deuterio en lugar de hidrógeno, lo cual se llevó a cabo utilizando un electrolito a base de agua pesada (D_2O). La necesidad de modificar el isótopo de hidruación se fundamentó en ciertas diferencias en la interacción física entre los distintos isótopos y el haz de neutrones de esta técnica específica; en el caso del deuterio, se obtiene una interacción más favorable que mejora la calidad de los difractogramas obtenidos. De esta forma, esta técnica de hidruación permitió generar una capa superficial de deuteruro sobre las muestras y una distribución de deuteruros en el volumen luego de la aplicación del tratamiento de homogenización. En el presente contexto referido al análisis de la precipitación en aleaciones de circonio, es válido considerar que las propiedades fisicoquímicas de los deuteruros son semejantes a las de los hidruros.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión

La microscopía óptica permite visualizar la distribución espacial de los hidruros generados en aleaciones de circonio. Las observaciones de esta técnica requieren de una preparación metalográfica de la muestra analizada, comenzando con un proceso de desbaste y pulido grueso con papeles abrasivos, llegando hasta papel de malla ~ 1200 . Luego, se realiza el pulido fino final mediante un ataque químico con una solución de ácidos con la siguiente composición en volumen: 47 % de ácido láctico, 47 % de ácido

nítrico y 6 % de ácido fluorhídrico. Esta solución de ácidos promueve una disolución parcial de los hidruros durante el ataque, generando así el contraste óptico que visibiliza los sitios de precipitación. En el presente trabajo, se definen los hidruros observados mediante imágenes ópticas como “hidruros metalográficos”, en referencia a la técnica metalográfica descrita y al poder de resolución que aporta un microscopio óptico.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) permite visualizar los hidruros con mayor resolución espacial que la microscopía óptica, y a su vez analizar detalles más específicos asociados a la precipitación. El microscopio TEM puede operarse fundamentalmente en dos modos distintos: en modo “imagen”, el cual permite obtener imágenes del material estudiado generadas a partir de contraste por difracción; y en modo “difracción”, mediante el cual se obtienen los diagramas de difracción generados por las estructuras cristalinas presentes en el material. La Figura 2.8 presenta un esquema del diagrama de rayos a lo largo de la columna del microscopio, para ambos modos de operación. Trabajando en modo imagen, se utiliza la “apertura de objetivo” la cual se inserta en el plano focal imagen de la lente objetivo en donde se forma el diagrama de difracción; con la apertura de objetivo se puede seleccionar el haz transmitido para obtener las imágenes de “campo claro”, o algún haz difractado para obtener las imágenes de “campo oscuro”. Trabajando en cambio en modo difracción, se introduce la “apertura de difracción” en el plano donde se forma la primera imagen generada por la lente objetivo, lo cual permite seleccionar una región reducida de la muestra analizada y obtener el diagrama de difracción generado por dicha región [41].

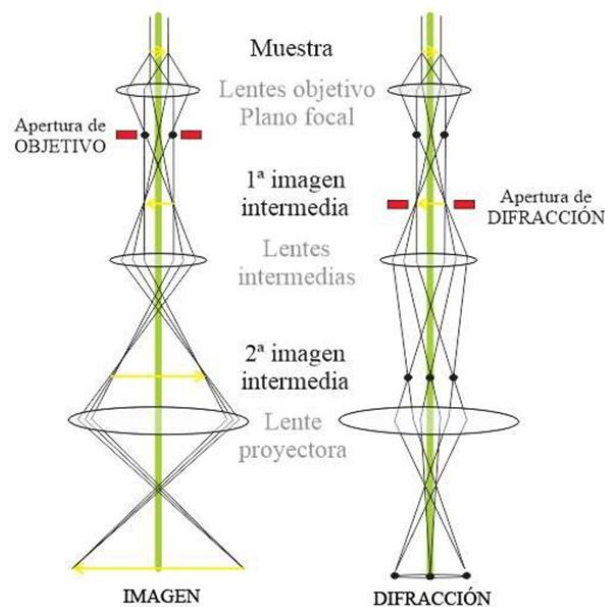


Figura 2.8. Diagramas de rayos del microscopio TEM. Los rayos representan cualitativamente la trayectoria de los electrones a lo largo del equipo.

La Figura 2.9-a muestra un esquema simplificado de la generación de un diagrama de difracción a partir de la incidencia del haz de electrones del microscopio sobre la muestra. De acuerdo con la conceptualización abstracta de red recíproca [42], la “esfera de Ewald” (definida por la longitud de onda recíproca) interseca ciertos nodos recíprocos correspondientes a aquellas familias de planos cristalográficos que se encuentran en condición de Bragg, dando lugar así a los haces difractados que se proyectan sobre el plano focal definido por la lente objetivo. Los diagramas de difracción en “condición de eje de zona” (Z) se obtienen orientando la muestra de forma tal que el haz de electrones sea paralelo a una dada zona de la estructura cristalina, es decir una dirección cristalográfica contenida en las familias de planos que se encuentran en condición de Bragg. La Figura 2.9-b muestra a modo de ejemplo una simulación del diagrama de difracción de la fase α -Zr correspondiente a $Z = \langle 2 \ -1 \ -1 \ 0 \rangle_{\alpha}$, en donde se señalan la posición del haz transmitido (haz sin difractar) y las familias de planos (h k l) que se encuentran en condición de Bragg para este Z.

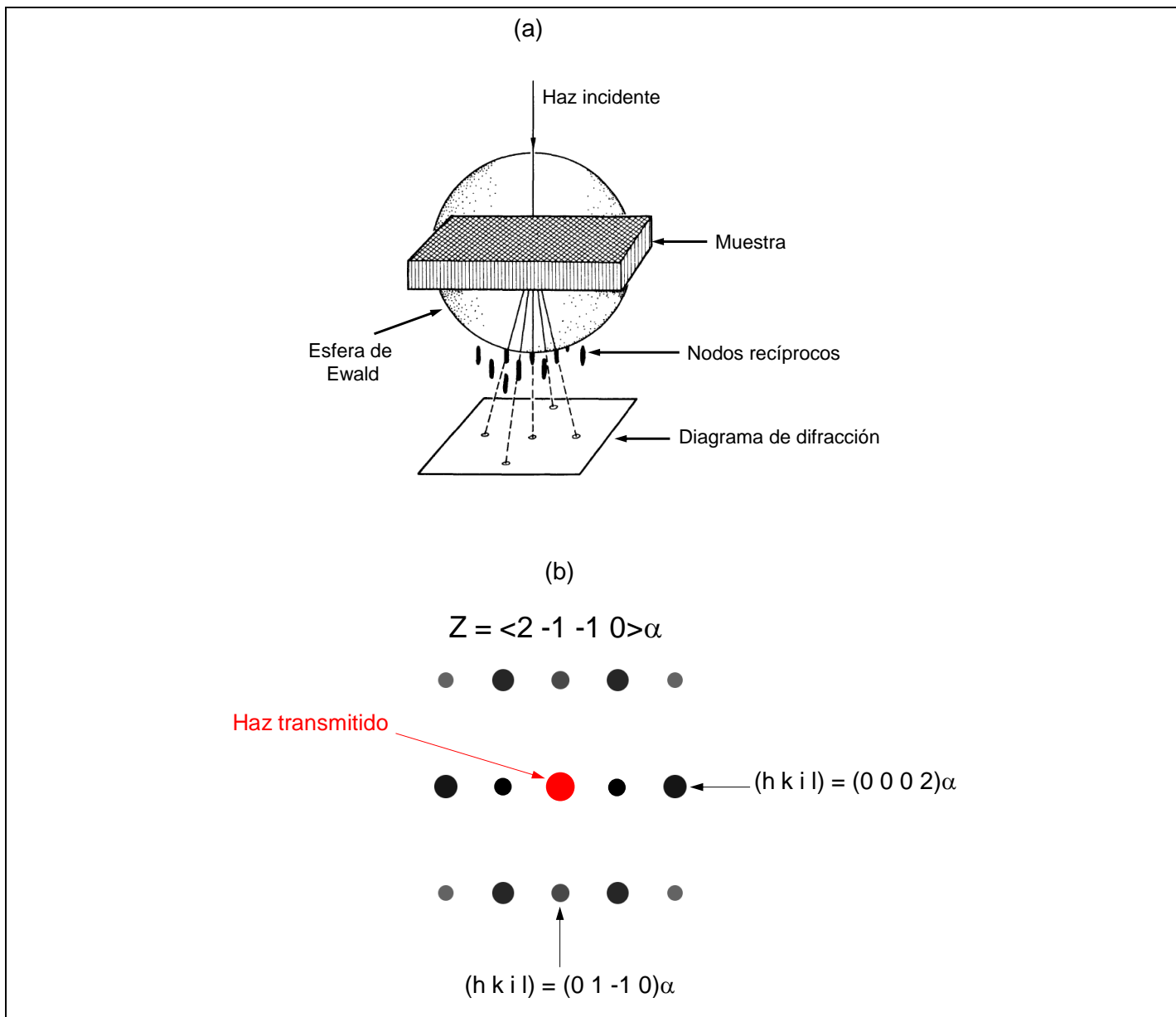


Figura 2.9. (a) Esquema de la generación de un diagrama de difracción de TEM a partir de la interacción del haz de electrones con la muestra [42]. (b) Diagrama de difracción de la fase α -Zr con $Z = \langle 2 -1 -1 0 \rangle_{\alpha}$, simulado mediante el software *Jems* (Z: eje de zona).

El análisis de los diagramas de difracción obtenidos permite obtener información sobre la estructura y orientación cristalográfica de las fases presentes en el material. En este trabajo, se utilizó para dicho análisis el software *Jems*, el cual permite determinar el Z para un dado diagrama a partir de una base de datos cristalográficos de las fases de interés, procedimiento referido como “indexación” del diagrama. La Tabla 2.3 muestra los datos cristalográficos de las fases cristalinas estudiadas en esta tesis. Los diagramas

de difracción obtenidos experimentalmente se generaron, en general, haciendo incidir el haz sobre la fase hidruro junto con la matriz α -Zr circundante al precipitado, dando lugar así a una superposición de los diagramas de ambas estructuras sobre una misma imagen. Este tipo de análisis permitió determinar el Z correspondiente a cada fase sobre una misma imagen, y a su vez la relación de orientación hidruro-matriz dada por una relación de planos $(h\ k\ l)_{\text{hidruro}} // (h\ k\ l)_{\alpha}$ y de direcciones $[u\ v\ w]_{\text{hidruro}} // [u\ v\ t\ w]_{\alpha}$. Teniendo en cuenta las estructuras cristalinas de las fases mostradas en la Tabla 2.3, se presentarán los resultados de indexación de diagramas en los Capítulos 3 y 4 utilizando una notación de 3 índices $(h\ k\ l)$ para la fase hidruro, δ o γ , y de 4 índices $(h\ k\ i\ l)$ para la fase α -Zr.

Fase	Fórmula química	Estructura	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)
α -Zr	-	Hexagonal compacta (hcp)	194, P $6_3/mmc$	a = 3,232 c = 5,148
δ -hidruro	Zr H _x (x ~ 1,6)	Cúbica centrada en las caras (fcc)	225, F m-3m	a = 4,779
γ -hidruro	Zr H	Tetragonal centrada en las caras (fct)	86, P $4_2/n$	a = 4,586 c = 4,948

Tabla 2.3. Datos cristalográficos [43] de las fases estudiadas en este trabajo.

Las observaciones de hidruros mediante TEM requirieron de la preparación de “láminas delgadas” a partir de las muestras de tubo de presión hidruradas. El procedimiento se realizó, en primer lugar, generando una pequeña sección, con un espesor de no más de ~ 0,5 mm, a partir de una dada cara de la muestra hidrurada. Esta sección inicial se pre-adelgazó mediante pulido con papel abrasivo reduciéndola a un espesor de 0,15 mm aproximadamente. Con la muestra pre-adelgazada se generaron discos de 3 mm de diámetro, y luego se procedió a realizar un pulido electroquímico mediante un equipo de doble jet *TenuPol* (Figura 2.10) utilizando un electrolito de metanol 90 % (v/v) - ácido perclórico 10 % (v/v), con un voltaje de ~ 20 Volt y una temperatura de ~ -30 °C. De esta forma, se obtuvieron las láminas delgadas las cuales tienen una zona de observación, conocida como “playa”, con un espesor de ~ 200 nm. Las láminas se conservaron en vacío para reducir el crecimiento de óxido sobre la superficie metálica. Finalmente, los estudios de TEM de esta tesis se llevaron a cabo en tres microscopios pertenecientes a CNEA: el microscopio *Philips CM200* del grupo de Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales (CAC), y los microscopios *Philips CM200* y *TEM FEI Tecnai* del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la división Física de Metales (CAB).

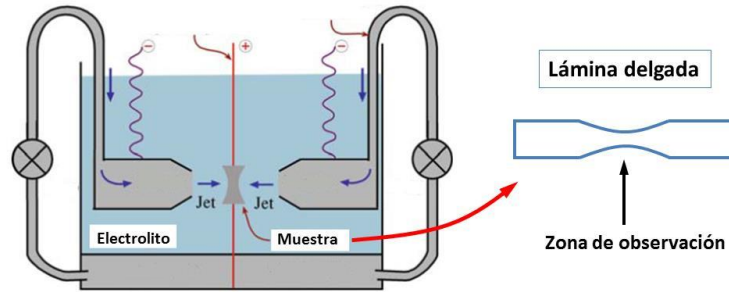


Figura 2.10. Esquema del pulido electroquímico que permite generar las láminas delgadas. El esquema de la lámina representa una vista transversal para ilustrar cualitativamente el adelgazamiento generado en la zona de observación.

2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) representa una técnica que permite detectar señales asociadas a transformaciones de fase en materiales metálicos, entre otros, que involucran absorción o liberación de energía en forma de calor. Esta técnica ha probado su utilidad en el estudio de hidruros en aleaciones de circonio debido a que permite detectar, en condiciones experimentales adecuadas, señales asociadas a la disolución y a la precipitación de los hidruros.

La Figura 2.11 presenta un esquema simplificado del calorímetro *Setaram LabSys* utilizado a lo largo de este trabajo, perteneciente a la División Transformaciones de Fases de la Gerencia Materiales (CAC). La preparación previa de una muestra calorimétrica se realiza mediante corte mecánico para generar una sección de $\sim 2 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$ a partir de una muestra hidruada, seguido de pulido con papel malla 600 y limpieza en alcohol etílico. Para el ensayo calorimétrico, la muestra se coloca dentro de un crisol de alúmina de $\sim 4 \text{ mm}$ (diámetro) $\times 7 \text{ mm}$ (altura), el cual se ubica a su vez sobre un pequeño plato metálico de platino junto con un crisol de referencia. Dos termocuplas se encuentran integradas sobre la cara inferior del plato metálico, y cada una de ellas registra la temperatura de uno de los crisoles. Todo este sistema experimental está contenido durante los ensayos dentro de un tubo de alúmina que es rodeado por el elemento calefactor. La diferencia de temperatura entre los dos crisoles representa la temperatura diferencial " ΔT ", parámetro que es leído y procesado por el software del equipo convirtiéndolo en una señal de "flujo de calor diferencial" ($\Delta\phi \text{ (mW)} \sim \Delta T$) mediante factores de calibración del calorímetro. De esta forma, se obtiene a partir del ensayo una curva calorimétrica que muestra la evolución del flujo diferencial durante el transcurso de los ciclos térmicos realizados (Figura 2.12), y que permite apreciar las señales asociadas a los hidruros sobre el fondo de medición de la curva.

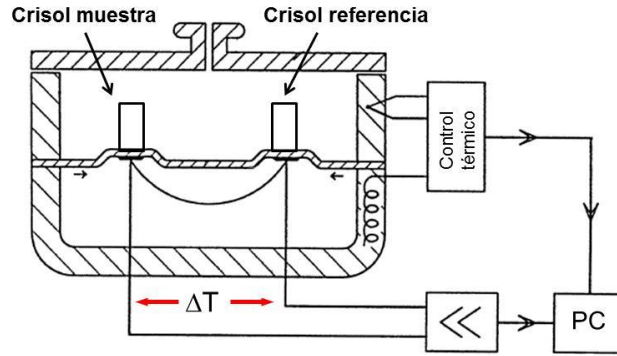


Figura 2.11. Esquema del calorímetro utilizado en esta tesis.

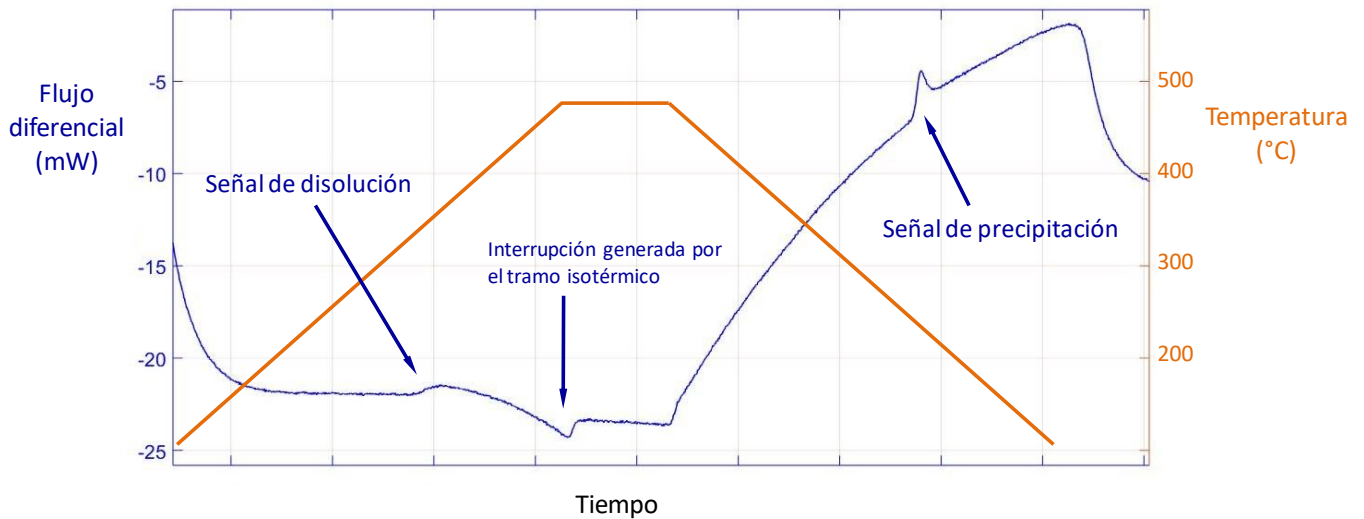


Figura 2.12. Curva calorimétrica de DSC obtenida para una muestra hidruada.

El estudio de hidruros en circonio mediante calorimetría DSC se suele llevar a cabo aplicando una dada secuencia de ciclos térmicos que generan un proceso de disolución-precipitación durante el ensayo. Como se muestra en la Figura 2.12, se detecta una señal endotérmica asociada a la disolución de los hidruros durante los tramos de calentamiento, y por el otro lado una señal exotérmica asociada a la precipitación durante los tramos de enfriamiento. La temperatura del segmento isotérmico ubicado entre el tramo de calentamiento y el de enfriamiento se define como temperatura máxima, T_{MAX} . En el presente trabajo, las señales de disolución y precipitación se analizaron y ajustaron mediante software ad-hoc programado con *MATLAB*, lo cual permitió determinar los distintos parámetros mostrados en la Figura 2.13. Para las señales de disolución, se obtuvieron los parámetros T_{pico} (temperatura pico), T_{MD} (temperatura de máxima derivada) y T_{fin} (temperatura de finalización); para la señal de disolución mostrada, la evolución de

la curva experimental es hacia la derecha, de acuerdo al sentido de temperatura creciente del calentamiento. En el caso de las señales de precipitación, se obtuvieron los parámetros T_{inicio} (temperatura de inicio), T_{MD} , T_{pico} , y T_{fin} ; en este caso, el curso de los datos experimentales es hacia la izquierda, siguiendo el sentido de temperatura decreciente del enfriamiento.

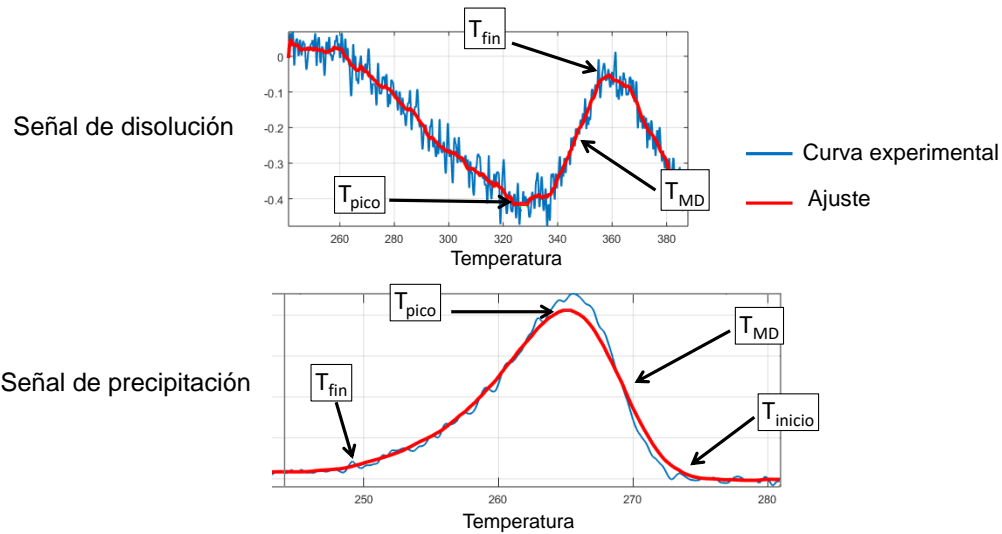


Figura 2.13. Parámetros obtenidos a partir de las señales calorimétricas de disolución y precipitación de hidruros. Las curvas en color rojo corresponden al ajuste realizado mediante *MATLAB*.

En el contexto de las técnicas que involucran ciclos térmicos de disolución-precipitación de hidruros [34,35,44,45], las señales de disolución se asocian con la SSTD (solubilidad de hidrógeno de disolución), asociada esta última a su vez con un cierto “instante” en el que se disuelven completamente los hidruros presentes en el material durante el tramo de calentamiento. Así, esta disolución completa de hidruros se caracteriza determinando la temperatura de disolución (T_D), la cual puede asignarse en principio a los distintos parámetros presentados para la disolución en la Figura 2.13 [36]. Análogamente, las señales de precipitación se relacionan con la SSTP (solubilidad de precipitación), caracterizada esta última por un “instante” en el que comienza la transformación de precipitación en el material durante el tramo de enfriamiento. En este caso, la temperatura de precipitación (T_P) puede asignarse a los parámetros mostrados para la señal de precipitación, Figura 2.13. Para analizar los resultados de SSTD y SSTP en esta tesis, se considerarán principalmente el parámetro T_{MD} para evaluar la T_D -SSTD, y los parámetros T_{MD} y T_{inicio} para el caso de T_P -SSTP.

2.3.3 Difracción de rayos-X y de neutrones

Las técnicas de difracción permiten analizar las señales de difracción relacionadas con las fases presentes en el material estudiado y con su estructura cristalina. La Figura 2.14 presenta un esquema de la generación de los haces difractados a partir de una muestra policristalina; al analizar un conjunto grande de granos del material, los haces difractados adoptan una geometría cónica debido a que el haz incide sobre granos con distinta orientación cristalográfica en este tipo de análisis. Los distintos conos de difracción esquematizados corresponden a las distintas familias de planos cristalográficos $\{h\ k\ l\}$ de las estructuras presentes, y su ángulo de apertura 2θ puede describirse mediante la ley de Bragg: $2 d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda$, donde d_{hkl} representa el espaciado interplanar y λ la longitud de onda. La lectura experimental de intensidad difractada en función del ángulo 2θ (diffractograma) se obtiene mediante el uso de detectores que registran una proyección unidimensional de cada uno de los conos, barriendo el rango de apertura angular que se desea analizar.

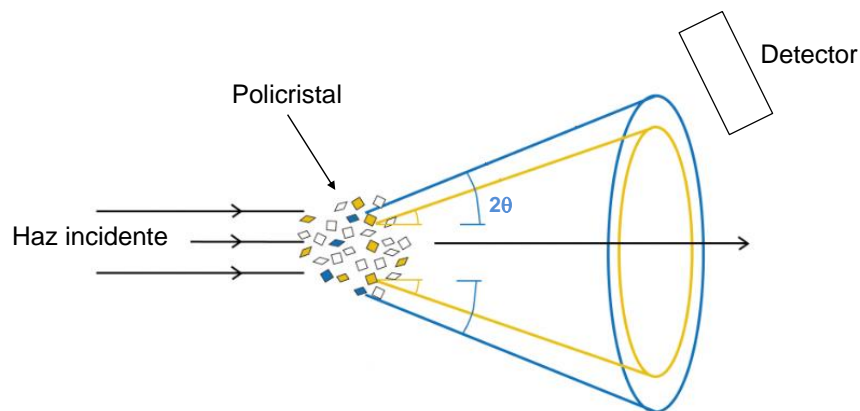


Figura 2.14. Esquema de generación de haces difractados a partir de una muestra policristalina.

Los experimentos de difracción de rayos-X se realizaron en la línea XPD del *Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón* (Campinas, Brasil). La Figura 2.15-a muestra un esquema de la configuración del difractómetro utilizado. Se trabajó con una longitud de onda de $1,24 \text{ \AA}$ ($E = 10 \text{ keV}$), geometría de reflexión θ - 2θ , y con un detector lineal de $\sim 3^\circ$ de apertura. Para la longitud de onda utilizada se estimó una penetración de haz de $\sim 12 \text{ }\mu\text{m}$ dentro de las probetas analizadas. Además, se trabajó con una cámara térmica y una placa calefactora con control de temperatura, lo cual permitió realizar ciclos térmicos in-situ durante las mediciones. Para minimizar la oxidación de las probetas durante los ciclos térmicos, se trabajó con un flujo dinámico de helio dentro de la cámara térmica. Mayores detalles experimentales serán descritos en las secciones 2.4.2 y 2.5.2. Para analizar los difractogramas obtenidos, se utilizó un

refinamiento tipo cuadrados mínimos con una función lineal para el fondo, funciones de Voigt para las señales, y una deconvolución para las señales correspondientes a los hidruros. La Figura 2.15-b muestra los parámetros obtenidos para cada señal mediante este procesamiento, mientras que la Figura 2.15-c muestra, a modo de ejemplo, un ajuste realizado sobre las señales $(1\ 0\ -1\ 0)\alpha$ y $(1\ 1\ 1)\delta$ en una de las muestras analizadas mediante esta técnica.

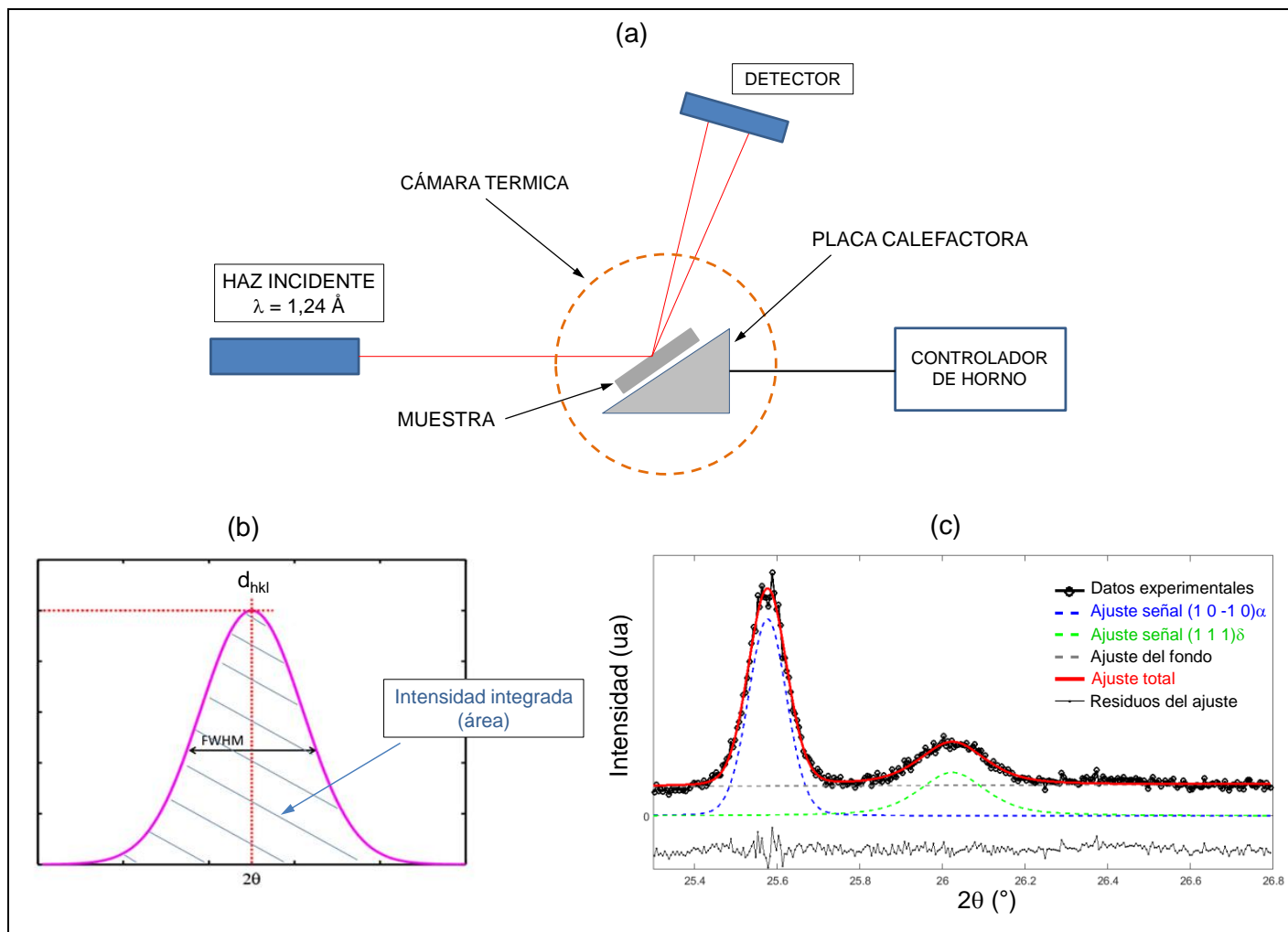


Figura 2.15. Detalles experimentales de las mediciones de difracción de rayos-X realizadas en el sincrotrón.

a) Esquema de la configuración del difractómetro; b) Parámetros evaluados para el ajuste de las señales de difracción; c) Ajuste de un difractograma obtenido en una de las muestras analizadas mediante esta técnica.

Los experimentos de difracción de neutrones se realizaron en el instrumento KOWARI perteneciente a la Organización Australiana de Ciencia y Tecnología Nuclear (ANSTO, Australia). En este caso, las mediciones fueron llevadas a cabo por personal científico de la institución australiana, en el marco de una

propuesta experimental aprobada por ANSTO. Las mediciones se realizaron con una longitud de onda de 1,73 Å, con geometría θ - 2θ , y utilizando una cuna de Euler para analizar la textura cristalográfica de los hidruros (deuteruros, ver sección 2.2.2) y de la matriz α -Zr. La Figura 2.16 presenta la geometría angular utilizada con la cuna de Euler para explorar las distintas orientaciones del material, y la representación de los ángulos experimentales ψ y χ sobre una proyección de polos orientada según la dirección radial de los tubos de presión. La variación de los ángulos se llevó a cabo con una grilla de 3 x 3 grados dentro de los rangos $-90^\circ/+90^\circ$ para ψ , y $-90^\circ/+90^\circ$ para χ . Además, las mediciones se llevaron a cabo irradiando el volumen total de cada una de las muestras analizadas, lo cual se consiguió gracias a la configuración del haz y al alto grado de penetración que caracteriza a los haces neutrónicos. Esto último permitió registrar intensidad difractada generada por el volumen total del material estudiado, y optimizar así la detección de las señales de difracción de los hidruros sin tener que recurrir a tiempos de conteo excesivamente altos.

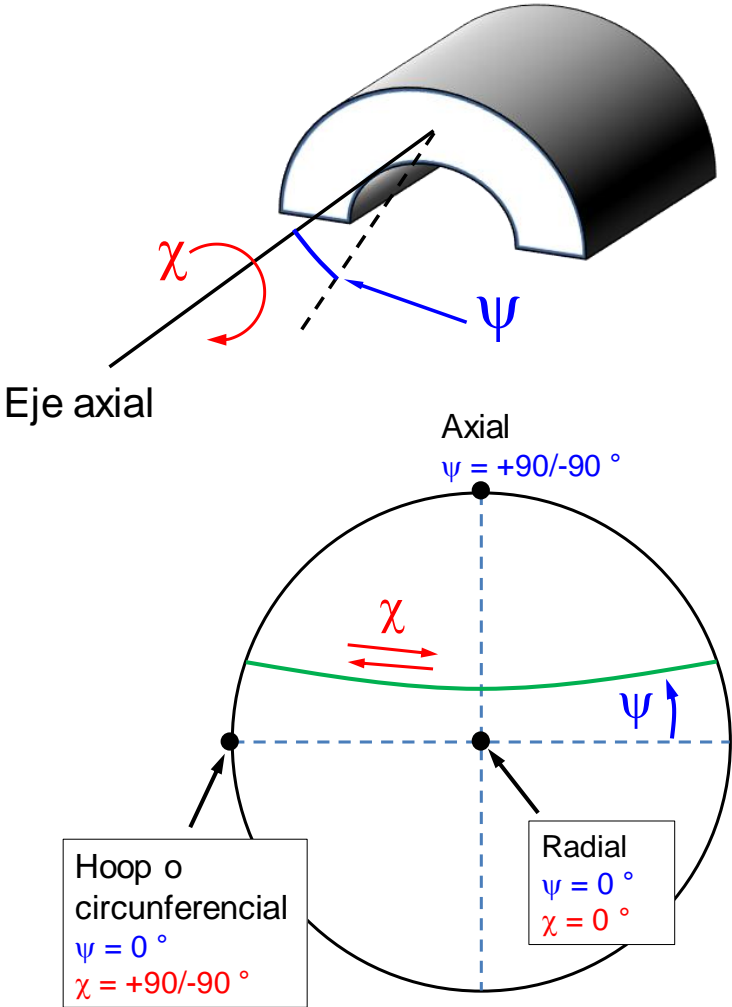


Figura 2.16. Esquema de la geometría experimental de las mediciones de difracción de neutrones.

2.4 Estudios realizados en el Zircaloy-2

2.4.1 Hidruración y condiciones iniciales

La hidruración de las muestras del tubo de presión de Zircaloy-2 se realizó mediante carga gaseosa, de acuerdo a lo descrito en la sección 2.2.1. Esta técnica de hidruración se utilizó de forma tal de generar muestras con distinto valor de CH, teniendo en cuenta el contenido de hidrógeno del tubo en condición de suministro, igual a 5 ppm. La Tabla 2.4 muestra la nomenclatura utilizada para las distintas muestras y definida de forma tal de reflejar el valor de CH junto con las siglas asociadas a los tratamientos térmicos aplicados posteriormente a la carga de hidrógeno, indicados también en la Tabla. Más aún, las siglas “EH” y “TA” se utilizan para definir las dos condiciones iniciales de precipitación abordadas en este trabajo de tesis: por un lado, la condición de hidruros formados bajo un enfriamiento en horno (EH), definidos como “hidruros EH” generados bajo el “enfriamiento EH”; y por el otro lado, la condición de hidruros precipitados bajo un templado en agua (TA), definidos como “hidruros TA” generados bajo el “enfriamiento TA”. En los análisis de este trabajo, estas dos condiciones iniciales se establecieron como condiciones de referencia en cuanto al “estado de precipitación de hidruros” en el material.

	Nomenclatura de cada muestra	CH (ppm)	Tratamiento térmico de homogenización	Tratamiento de templado posterior
Muestras EH del Zircaloy-2	EH-49	49 (2)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	-
	EH-78	78 (1)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	-
	EH-96	96 (2)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	-
	EH-94	94 (5)	440 °C - 24 h, enfriamiento en horno	-
	EH-205	205 (4)	440 °C - 24 h, enfriamiento en horno	-
Muestras TA del Zircaloy-2	TA-44	44 (2)	440 °C - 24 h, enfriamiento en horno	440 °C - 1 h, templado en agua
	TA-94	94 (5)	440 °C - 24 h, enfriamiento en horno	440 °C - 1 h, templado en agua
	TA-205	205 (4)	440 °C - 24 h, enfriamiento en horno	440 °C - 1 h, templado en agua

Tabla 2.4. Muestras de Zircaloy-2 hidruradas mediante carga gaseosa, y tratamientos térmicos aplicados luego de las cargas. Para la CH se indica el error entre paréntesis.

La condición definida como “EH” o “hidruros EH” corresponde a un estado de precipitación generado a partir de la hidruración, aplicación del tratamiento térmico de homogenización y enfriamiento controlado a 0,1 °C/min desde la temperatura de homogenización. De esta forma, la condición EH estudiada en este trabajo representó una condición asociada a hidruros crecidos en tubo de presión de Zircaloy-2 bajo un enfriamiento moderado. Como se mencionó en la sección 2.2.1, los tratamientos de homogenización se realizaron en condiciones de temperatura-tiempo que no generasen cambios significativos en la microestructura del material.

El objetivo de estudiar la condición de “hidruros TA” se fundamentó en poder modificar el estado de precipitación en el material utilizando una velocidad de enfriamiento significativamente más alta que en el caso del enfriamiento EH. De acuerdo con lo mencionado en el Capítulo 1, la variable “velocidad de enfriamiento” representa un parámetro experimental de interés en la bibliografía [24,46,47], lo cual motivó su estudio en esta tesis. La condición TA se generó experimentalmente a partir de la hidruración, tratamiento de homogenización con enfriamiento EH, y aplicación posterior de una temperatura de solubilización de 440 °C seguida de un templado en agua con hielo. Este tratamiento final se realizó mediante una malla metálica para contener a las probetas dentro del horno y realizando la inmersión dentro del agua en un intervalo de aproximadamente dos segundos, lo cual permitió estimar una velocidad de ~ 200 °C/s para el enfriamiento TA. La temperatura de solubilización de 440 °C fue lo suficientemente alta como para disolver los hidruros preexistentes en estas muestras. Así, la condición de hidruros TA representó una condición asociada a un estado de precipitación inducido bajo un enfriamiento severo.

Como se mencionó en la sección 2.3.3, el análisis mediante difracción de neutrones requirió de una preparación experimental diferente debido a la necesidad de cargar el material con deuterio, en lugar de hidrógeno. En este caso, se preparó una única probeta a partir del tubo de Zircaloy-2, con tamaño de ~ 20 mm (axial) - 12 mm (circunferencial) - 5 mm (radial), y se realizó la hidruración mediante carga catódica con solución de ácido sulfúrico en agua pesada. Luego de la carga, se aplicó un tratamiento de 345 °C - 48 h con enfriamiento en horno, a fines de generar una distribución homogénea de deuterio en el volumen de la muestra y con una fracción atómica de deuterio que fuese equivalente a 100 ± 10 ppm de hidrógeno (200 ppm de deuterio). El valor de temperatura de 345 °C para este tratamiento de homogenización se eligió a partir de los datos de solubilidad reportados por Kearns [27]. Luego de remover el excedente de capa superficial de deuteruro, se realizó un tratamiento térmico final de 380 °C - 30 min con enfriamiento en horno, generando así un estado de precipitación semejante al de las muestras EH preparadas mediante carga gaseosa; es decir, un estado de precipitación de hidruros/deuteruros en el Zircaloy-2 formados bajo un enfriamiento moderado. Para referir a esta probeta se utilizará la nomenclatura EH-100-DN, donde las siglas DN refieren a difracción de neutrones.

2.4.2 Estudios realizados en las muestras EH del Zircaloy-2

Las observaciones de metalografía se realizaron en las muestras EH-78, EH-96, EH-94 y EH-205 (Tabla 2.4), analizando la distribución de hidruros EH sobre las caras NA y hoop de la aleación, principalmente sobre la cara NA. En el caso de microscopía TEM, las observaciones se llevaron a cabo en las muestras EH-96 y EH-94, preparando las láminas delgadas a partir de la cara NA de estas probetas.

Para el análisis de difracción de rayos-X (sección 2.3.3), se trabajó con las muestras EH-94 y EH-205. El análisis se realizó de forma tal que la superficie analizada con el haz coincidiese con la cara hoop del tubo, lo cual se fundamentó en la textura cristalográfica de los tubos de presión [1,38,48]. Para optimizar esta geometría, se prepararon secciones rectangulares de $\sim 11 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ a partir de las dos muestras mencionadas mediante corte mecánico, utilizando una mordaza diseñada específicamente para generar un plano de corte paralelo a la cara hoop. La superficie correspondiente a la cara hoop de cada sección fue luego pulida con papel abrasivo malla 1200 y con la misma solución de láctico-nítrico-fluorhídrico que se utiliza para análisis metalográfico. Respecto de las mediciones de difracción, y teniendo en cuenta que se analizó esta técnica en geometría de reflexión sobre la cara hoop del Zircaloy-2, las señales de difracción detectadas corresponden a planos cristalográficos, de las distintas fases, paralelos a la cara hoop; en otras palabras, planos cristalográficos orientados con sus polos paralelos a la dirección hoop del tubo de presión.

Los difractogramas obtenidos fueron registrados en cada probeta a temperatura ambiente, y a lo largo de un ciclo térmico aplicado in-situ. El ciclo térmico aplicado en cada probeta se realizó con una temperatura máxima (T_{MAX}) de 440 °C, con tiempo de residencia de 5 minutos a T_{MAX} , y con rampas de 10 °C/min. Los difractogramas obtenidos durante el ciclo térmico se registraron cubriendo el rango 2θ que contiene a las reflexiones $(1\ 0\ -1\ 0)\alpha$, $(1\ 1\ 1)\delta$, $(1\ 1\ 1)\gamma$, $(0\ 0\ 0\ 2)\alpha$ y $(1\ 0\ -1\ 1)\alpha$, equivalente a un rango de espaciado interplanar de $\sim 2,4 - 2,9 \text{ \AA}$. El objetivo de analizar la difracción durante el ciclo térmico se fundamentó en poder hacer un seguimiento de la señal de los hidruros (espaciado $\approx 2,75 \text{ \AA}$) durante un ciclo de disolución-precipitación, en forma semejante a lo que se suele hacer con los ensayos de calorimetría DSC (sección 2.3.2). Así, este tipo de análisis implicó un cambio en la historia térmica del material estudiado, generándose una modificación del estado de precipitación al aplicar el ciclo térmico. En el caso de los hidruros EH de la condición inicial, éstos se caracterizaron en cada probeta a partir del difractograma inicial registrado a temperatura ambiente; en el caso del estado de precipitación generado pos-ciclo, se agrega aquí la nomenclatura “hidruros EH + un ciclo de 440 °C” para referir a los hidruros crecidos luego del ciclo térmico con un enfriamiento de 10 °C/min.

Para el análisis de las muestras EH mediante calorimetría DSC, se llevaron a cabo ensayos de acuerdo con dos contextos experimentales distintos. En primer lugar, y principalmente, se realizaron ensayos orientados hacia la determinación de curvas de solubilidad de hidrógeno con distintas T_{MAX} ; el

detalle de los ciclos calorimétricos de este primer contexto se muestra en la Tabla 2.5, donde puede verse que se agregó una nomenclatura más específica utilizando las siglas “DSC-A” para identificar a las muestras de este primer contexto experimental. De acuerdo con lo mencionado previamente, la aplicación de los ciclos térmicos generó un proceso de disolución-precipitación de hidruros en cada probeta, modificándose en cierta medida el estado de precipitación en el material; en base a esto, se utilizará la nomenclatura “hidruros EH + ciclos” para referir a los hidruros formados durante los ensayos de DSC bajo una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.

Muestra	N° ciclo	Rampa de calentamiento (°C/min)	T _{MAX} (°C)	Tiempo a T _{MAX} (min)	Rampa de enfriamiento (°C/min)	Temperatura mínima (°C)
EH-49-DSC-A	1	10	280	10	10	100
	2	10	300	10	10	100
	3	10	320	10	10	100
	4	10	340	10	10	100
	5	10	360	10	10	100
	6	10	380	10	10	100
	7	10	400	10	10	100
	8	10	420	10	10	100
	9	10	440	10	10	100
	10	10	450	10	10	100
	11	10	470	10	10	100
	12	10	500	10	10	100
	13	10	530	10	10	100
	14	10	550	10	10	100
	15	10	580	10	10	100
	16	10	600	10	10	-
EH-78-DSC-A	1	10	300	10	10	50
	2	10	320	10	10	50
	3	10	340	10	10	50
	4	10	360	10	10	50
	5	10	380	10	10	50
	6	10	400	10	10	50
	7	10	420	10	10	50
	8	10	440	10	10	50
	9	10	450	10	10	50
	10	10	470	10	10	50
	11	10	500	10	10	50
	12	10	530	10	10	50
	13	10	550	10	10	50
	14	10	600	10	10	50
	15	10	700	10	10	-
EH-96-DSC-A	1	10	360	10	10	100
	2	10	380	10	10	100
	3	10	400	10	10	100
	4	10	430	10	10	100
	5	10	450	10	10	100
	6	10	470	10	10	100
	7	10	500	10	10	100
	8	10	530	10	10	100
	9	10	550	10	10	100
	10	10	580	10	10	100
	11	10	600	10	10	-
EH-205-DSC-A	1	10	300	10	10	50
	2	10	320	10	10	50
	3	10	340	10	10	50
	4	10	360	10	10	50
	5	10	380	10	10	50
	6	10	400	10	10	50
	7	10	420	10	10	50
	8	10	440	10	10	50
	9	10	450	10	10	50
	10	10	470	10	10	50
	11	10	500	10	10	50
	12	10	530	10	10	50
	13	10	550	10	10	50
	14	10	600	10	10	50
	15	10	700	10	10	-

Tabla 2.5. Ensayos de DSC de muestras EH del Zircaloy-2, orientados hacia la determinación de curvas de solubilidad de hidrógeno para distintas T_{MAX}.

El otro contexto de ensayos de DSC fue orientado hacia la determinación de la temperatura de disolución T_D asociada a la solubilidad SSTD de hidruros EH en el Zircaloy-2. Para ello, se procuró optimizar la detección de la señal de disolución en el primer tramo de calentamiento aplicado, de forma de poder detectar la señal calorimétrica asociada directamente con la disolución de los hidruros del estado EH. Así, la característica particular de este análisis es que se utilizó una T_{MAX} relativamente alta en todos los ciclos térmicos aplicados. La Tabla 2.6 presenta el detalle de estos ensayos, en donde las muestras EH-78-DSC-B y EH-205-DSC-B corresponden a un muestreo distinto del indicado en la Tabla 2.5; es decir, distintas secciones generadas a partir de la misma muestra original. Estos ensayos permitieron a su vez comparar las T_D -SSTD asociadas a la disolución de los hidruros EH con las T_D -SSTD asociadas a la disolución de los “hidruros EH + ciclos”.

Muestra	N° ciclo	Rampa de calentamiento (°C/min)	T_{MAX} (°C)	Tiempo a T_{MAX} (min)	Rampa de enfriamiento (°C/min)	Temperatura mínima (°C)
EH-78-DSC-B	1	10	540	10	10	100
	2	10	540	10	10	100
	3	10	540	10	10	-
EH-94-DSC-B	1	10	500	5	10	100
	2	10	500	5	10	100
	3	10	500	5	10	-
EH-205-DSC-B	1	10	500	5	10	100
	2	10	500	5	10	100
	3	10	500	5	10	-

Tabla 2.6. Ensayos de calorimetría de muestras EH del Zircaloy-2, orientados hacia la determinación de las temperaturas de disolución de hidruros EH.

La técnica de difracción de neutrones se utilizó para caracterizar la muestra EH-100-DN, con un estado de precipitación inducido bajo un enfriamiento en horno en el Zircaloy-2. Como se mencionó en la sección 2.3.3, las mediciones de neutrones se realizaron de forma tal de analizar la textura cristalográfica de los hidruros y de la matriz α -Zr de esta aleación, lo cual implicó registrar difractogramas para todas las orientaciones posibles del material. Los difractogramas se registraron abarcando el rango angular de las reflexiones $(1\ 0\ -1\ 0)_\alpha$, $(1\ 1\ 1)_{hidruro}$, $(0\ 0\ 0\ 2)_\alpha$ y $(1\ 0\ -1\ 1)_\alpha$, en orden de espaciado d_{hkl} decreciente. Es importante mencionar que, a diferencia del análisis de difracción de rayos-X, el análisis de neutrones no permitió discriminar entre las señales $(1\ 1\ 1)_\delta$ de δ -hidruros y $(1\ 1\ 1)_\gamma$ de γ -hidruros debido a la limitación de la resolución angular, por lo cual la intensidad $(1\ 1\ 1)_{hidruro}$ registrada experimentalmente representó una superposición de ambas señales. Los difractogramas obtenidos fueron procesados mediante ajuste para

obtener los valores de intensidad integrada de cada una de estas reflexiones en función de las distintas orientaciones cristalográficas, y se construyeron las figuras de polos para analizar la textura de acuerdo a la geometría angular indicada en la Figura 2.16. Finalmente, la Tabla 2.7 presenta a modo de resumen las técnicas de caracterización utilizadas para cada una de las muestras EH del Zircaloy-2 a lo largo del presente trabajo.

Muestra	Microscopía óptica	Microscopía TEM	Difracción de rayos-X	Calorimetría DSC	Difracción de neutrones
EH-49				X	
EH-78	X			X	
EH-96	X	X		X	
EH-94	X	X	X	X	
EH-205	X		X	X	
EH-100-DN	X				X

Tabla 2.7. Tabla esquemática para indicar, a modo de resumen, las técnicas de caracterización utilizadas con cada una de las muestras EH del Zircaloy-2.

2.4.3 Estudios realizados en las muestras TA del Zircaloy-2

Las observaciones de metalografía de los hidruros TA del Zircaloy-2 se realizaron en las tres muestras TA presentadas en la Tabla 2.4, analizando la distribución de hidruros sobre la cara NA del tubo de presión. En el caso de microscopía TEM, las observaciones se llevaron a cabo en la muestra TA-94, preparando las láminas delgadas sobre la cara NA de esta probeta.

Para los experimentos de difracción de rayos-X, se trabajó con las muestras TA-94 y TA-205. La preparación experimental para esta técnica se hizo en forma análoga a lo explicado en la sección 2.4.2, analizándose así la difracción sobre la cara hoop de la aleación. Los difractogramas fueron registrados en cada probeta a temperatura ambiente, y a lo largo de un ciclo térmico in-situ con $T_{MAX} = 440\text{ °C}$, tiempo de residencia de 5 minutos a T_{MAX} , y rampas de 10 °C/min . Los difractogramas obtenidos durante el ciclo térmico se registraron cubriendo el mismo rango 2θ mencionado previamente, de forma de hacer un seguimiento de la señal de los hidruros durante un ciclo de disolución-precipitación. De esta forma, los hidruros TA de cada muestra se caracterizaron a partir del difractograma inicial a temperatura ambiente, mientras que la aplicación del ciclo térmico permitió caracterizar el estado de precipitación de “hidruros TA + un ciclo de 440 °C ”, asociado este último a los hidruros formados luego del ciclo bajo una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min .

Los ensayos de DSC de las muestras TA se orientaron hacia la determinación de temperaturas T_D y T_P . La Tabla 2.8 muestra el detalle de los ciclos calorimétricos realizados. Como puede verse, se trabajó fijando el valor de T_{MAX} en 440 °C para los distintos ciclos. De acuerdo con lo mencionado respecto de la modificación del estado de precipitación en el material durante estos ensayos, se define aquí la nomenclatura “hidruros TA + un ciclo de 440 °C” para referir a los resultados de T_D -SSTD y T_P -SSTP asociados específicamente a los hidruros crecidos luego del primer ciclo calorimétrico, y equivalente al estado de precipitación analizado con la aplicación del ciclo térmico durante el análisis de difracción de rayos-X. Finalmente, la Tabla 2.9 presenta las técnicas utilizadas para cada una de las muestras TA.

Muestra	N° ciclo	Rampa de calentamiento (°C/min)	T_{MAX} (°C)	Tiempo a T_{MAX} (min)	Rampa de enfriamiento (°C/min)	Temperatura mínima (°C)
TA-44-DSC-A	1	10	440	30	10	50
	2	10	440	30	0,1	50
	3	10	440	5	10	-
TA-94-DSC-A	1	10	440	30	10	50
	2	10	440	30	0,1	50
	3	10	440	5	10	-
TA-205-DSC-A	1	10	440	30	10	50
	2	10	440	30	0,1	50
	3	10	440	5	10	-

Tabla 2.8. Ensayos de calorimetría de muestras TA del Zircaloy-2, orientados hacia la determinación de temperaturas T_D y T_P .

	Microscopía óptica	Microscopía TEM	Difracción de rayos-X	Calorimetría DSC
TA-44	X			X
TA-94	X	X	X	X
TA-205	X		X	X

Tabla 2.9. Tabla esquemática para indicar, a modo de resumen, las técnicas utilizadas con cada una de las muestras TA del Zircaloy-2.

2.5 Estudios realizados en el Zr-2,5Nb

2.5.1 Hidruración y condiciones iniciales

La hidruración de las muestras del tubo de presión de Zr-2,5Nb se realizó mediante carga gaseosa, generándose muestras con distinta CH y teniendo en cuenta el contenido de hidrógeno de la condición de suministro, 16 ppm. La Tabla 2.10 muestra las distintas muestras generadas, con su nomenclatura, valor de CH y tratamientos térmicos posteriores a la hidruración. La nomenclatura de las probetas sigue la misma línea que se describió para las muestras de Zircaloy-2, marcando así las dos condiciones iniciales de precipitación estudiadas en este trabajo para el Zr-2,5Nb: “hidruros EH” generados bajo un enfriamiento en horno e “hidruros TA” generados bajo un templado en agua. De acuerdo a lo explicado previamente, estas dos condiciones se establecieron como condiciones de referencia en cuanto al estado de precipitación de hidruros en el material, diferenciadas entre sí por la velocidad de enfriamiento bajo la cual se indujo la precipitación.

	Nomenclatura de cada muestra	CH (ppm)	Tratamiento térmico de homogenización	Tratamiento de templado posterior
Muestras EH del Zr-2,5Nb	EH-73	73 (5)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	-
	EH-118	118 (7)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	-
	EH-122	122 (3)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	-
Muestras TA del Zr-2,5Nb	TA-40	40 (6)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	380 °C - 30 min, templado en agua
	TA-73	73 (5)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	380 °C - 30 min, templado en agua
	TA-98	98 (4)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	380 °C - 30 min, templado en agua
	TA-122	122 (3)	380 °C - 24 h, enfriamiento en horno	380 °C - 30 min, templado en agua

Tabla 2.10. Muestras de Zr-2,5Nb hidruradas mediante carga gaseosa, y tratamientos térmicos aplicados luego de las cargas. Para las CH se indica el error entre paréntesis.

La condición EH en el Zr-2,5Nb corresponde a un estado de precipitación generado a partir de la hidruración, aplicación del tratamiento térmico de homogenización y enfriamiento determinado por la curva de inercia térmica del horno utilizado. A partir de la curva de enfriamiento del horno se determinó que la

velocidad de este “enfriamiento EH” fue menor a $0,7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ por debajo de $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, lo cual permitió estimar que la precipitación de hidruros en las muestras de Zr-2,5Nb durante este enfriamiento se desarrolló a una velocidad de enfriamiento $v_{\text{enf}} \leq 0,7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En el caso de la condición TA, se procedió mediante la hidruración, tratamiento de homogenización con enfriamiento EH, y aplicación posterior de una temperatura de solubilización de $380 \text{ }^\circ\text{C}$ seguida del templado. El templado se llevó a cabo según lo mencionado en la sección 2.4.1, estimándose una $v_{\text{enf}} \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$.

En el contexto del análisis mediante difracción de neutrones, se preparó una única muestra a partir del tubo de Zr-2,5Nb, con tamaño de $\sim 20 \text{ mm}$ (axial) - 12 mm (circunferencial) - 4 mm (radial), y se realizó la hidruración mediante carga catódica en agua pesada. Luego de la carga, se aplicó un tratamiento de $345 \text{ }^\circ\text{C}$ - 48 h con enfriamiento en horno, a fines de generar una distribución homogénea de deuterio en el volumen de la muestra y con una fracción atómica equivalente a una CH de $100 \pm 10 \text{ ppm}$ de acuerdo a los datos de Jovanovic y col. [49]. De esta forma, se generó un estado de precipitación de hidruros/deuteruros en el Zr-2,5Nb semejante al de las muestras EH preparadas mediante carga gaseosa. Para referir a esta probeta se utilizará la nomenclatura EH-100-DN.

2.5.2 Estudios realizados en las muestras EH del Zr-2,5Nb

Las observaciones de metalografía de los hidruros EH se realizaron en las muestras EH de la Tabla 2.10, analizando la distribución de los hidruros sobre las caras NA y hoop del material, principalmente sobre la cara NA. En el caso de microscopía TEM, se realizaron las observaciones en la probeta EH-122, preparando las láminas delgadas sobre la cara NA del tubo.

Para el análisis de difracción de rayos-X se trabajó con las muestras EH-73 y EH-118. La preparación experimental se llevó a cabo según lo explicado en la sección 2.4.2, de forma de analizar la difracción sobre la cara hoop del tubo de presión. Los difractogramas fueron registrados en cada probeta a temperatura ambiente y a lo largo de un ciclo térmico con una T_{MAX} de $380 \text{ }^\circ\text{C}$, con tiempo de residencia de 5 minutos a T_{MAX} , y con rampas de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, registrando las señales de difracción dentro del mismo rango 2θ mencionado previamente para esta técnica. De acuerdo a lo mencionado, la caracterización experimental obtenida luego del ciclo térmico aplicado en estas muestras corresponde a un estado de precipitación de “hidruros EH + un ciclo de $380 \text{ }^\circ\text{C}$ ”, formados bajo una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Respecto de la determinación de curvas de solubilidad de hidrógeno, se abordará el análisis de muestras EH de Zr-2,5Nb a partir de los datos experimentales reportados previamente por nuestro grupo de trabajo [36,50], los cuales fueron obtenidos para el mismo tubo de presión de Zr-2,5Nb estudiado en esta tesis y a partir de una condición de hidruración equivalente a la de los hidruros EH analizados aquí.

El análisis mediante difracción de neutrones se utilizó para caracterizar la muestra EH-100-DN del Zr-2,5Nb, con un estado de precipitación inducido bajo un enfriamiento en horno. Como se mencionó previamente para esta técnica, se registraron los difractogramas abarcando el rango angular de las señales $(1\ 0\ -1\ 0)_\alpha$, $(1\ 1\ 1)_{\text{hidruro}}$, $(0\ 0\ 0\ 2)_\alpha$ y $(1\ 0\ -1\ 1)_\alpha$, en orden de espaciado d_{hkl} decreciente. Los difractogramas obtenidos fueron procesados mediante ajuste para obtener los valores de intensidad integrada de estas reflexiones en función de las distintas orientaciones del tubo, y se construyeron las figuras de polos con estos valores de intensidad para cada reflexión. Finalmente, la Tabla 2.11 presenta a modo de resumen las técnicas de caracterización utilizadas para cada una de las muestras EH del Zr-2,5Nb a lo largo del presente trabajo.

Muestra	Microscopía óptica	Microscopía TEM	Difracción de rayos-X	Difracción de neutrones
EH-73	X		X	
EH-118			X	
EH-122	X	X		
EH-100-DN	X			X

Tabla 2.11. Tabla indicando, a modo de resumen, las técnicas de caracterización utilizadas en cada una de las muestras EH del Zr-2,5Nb.

2.5.3 Estudios realizados en las muestras TA del Zr-2,5Nb

Las observaciones de metalografía de hidruros TA en el Zr-2,5Nb se realizaron en las probetas TA presentadas en la Tabla 2.10, analizando la distribución de los hidruros sobre la cara NA de la aleación. En el caso de microscopía TEM, se realizaron las observaciones en la probeta TA-98, preparando las láminas delgadas a partir de la cara NA del tubo.

Para el análisis de difracción de rayos-X se trabajó con la muestra TA-73, realizando la preparación experimental en forma análoga a lo descrito previamente (difracción sobre la cara hoop). Los difractogramas de esta muestra fueron registrados a temperatura ambiente para caracterizar a los hidruros TA, y a lo largo de un ciclo térmico in-situ con $T_{\text{MAX}} = 380\text{ °C}$, tiempo de residencia de 5 minutos a T_{MAX} , y rampas de 10 °C/min . La caracterización experimental obtenida para esta muestra en la condición pos-ciclo corresponde a un estado de precipitación de “hidruros TA + un ciclo de 380 °C ” en el Zr-2,5Nb.

Para los ensayos de DSC se trabajó con las muestras TA-40, TA-98 y TA-122, y se realizaron ensayos orientados hacia la determinación de temperaturas T_D y T_P manteniendo la $T_{\text{MAX}} = 380\text{ °C}$

(Tabla 2.12). El estado de precipitación asociado a estos ciclos calorimétricos se define como “hidruros TA + ciclos de 380 °C”, siendo la T_{MAX} y la rampa de enfriamiento equivalentes a las aplicadas en el análisis de difracción de rayos-X para el Zr-2,5Nb. Finalmente, la Tabla 2.13 muestra a modo de resumen las técnicas utilizadas para cada una de las muestras TA.

Muestra	N° ciclo	Rampa de calentamiento (°C/min)	T_{MAX} (°C)	Tiempo a T_{MAX} (min)	Rampa de enfriamiento (°C/min)	Temperatura mínima (°C)
TA-40-DSC-A	1	10	380	5	10	50
	2	10	380	5	10	50
	3	10	380	5	10	-
TA-98-DSC-A	1	10	380	5	10	50
	2	10	380	5	10	50
	3	10	380	5	10	-
TA-122-DSC-A	1	10	380	5	10	50
	2	10	380	5	10	50
	3	10	380	5	10	-

Tabla 2.12. Ensayos de calorimetría de muestras TA del Zr-2,5Nb, orientados hacia la determinación de T_D y T_P manteniendo la $T_{MAX} = 380$ °C.

Muestra	Microscopía óptica	Microscopía TEM	Difracción de rayos-X	Calorimetría DSC
TA-40	X			X
TA-73	X		X	
TA-98	X	X		X
TA-122	X			X

Tabla 2.13. Tabla esquemática para indicar, a modo de resumen, las técnicas utilizadas para cada una de las probetas TA del Zr-2,5Nb.

Capítulo 3

Resultados en el Zircaloy-2

3.1 Análisis de hidruros en tubo de presión de Zircaloy-2, llevados a cabo en las muestras EH (enfriamiento en horno)

3.1.1 Análisis mediante metalografía y microscopía TEM

Las Figuras 3.1 y 3.2 presentan imágenes ópticas de los hidruros EH formados en las muestras EH del Zircaloy-2, correspondientes al estado de precipitación generado bajo el enfriamiento EH. Las Figuras muestran, respectivamente, imágenes de las caras NA y hoop del material, y con distintos valores de CH. Los hidruros metalográficos observados sobre ambas caras del tubo presentan cierta forma de placas entrecruzadas o apiladas [3,6], aunque también se distinguen algunos casos de hidruros aislados, sin entrecruzamientos. Las observaciones sobre la cara NA indican que los hidruros corresponden a hidruros metalográficos “circunferenciales” [4,20,51], ya que tienden a estar alineados mayoritariamente con la dirección hoop/circunferencial del material. En el caso de la cara hoop, los hidruros se alinean con la dirección axial y presentan un largo que tiende a ser mayor que el largo de los hidruros observado en la cara NA. Por otro lado, las distancias que separan a los hidruros metalográficos en este estado de precipitación están dentro del rango ~ 50 - 200 μm , dependiendo en parte del contenido de hidrógeno del material.

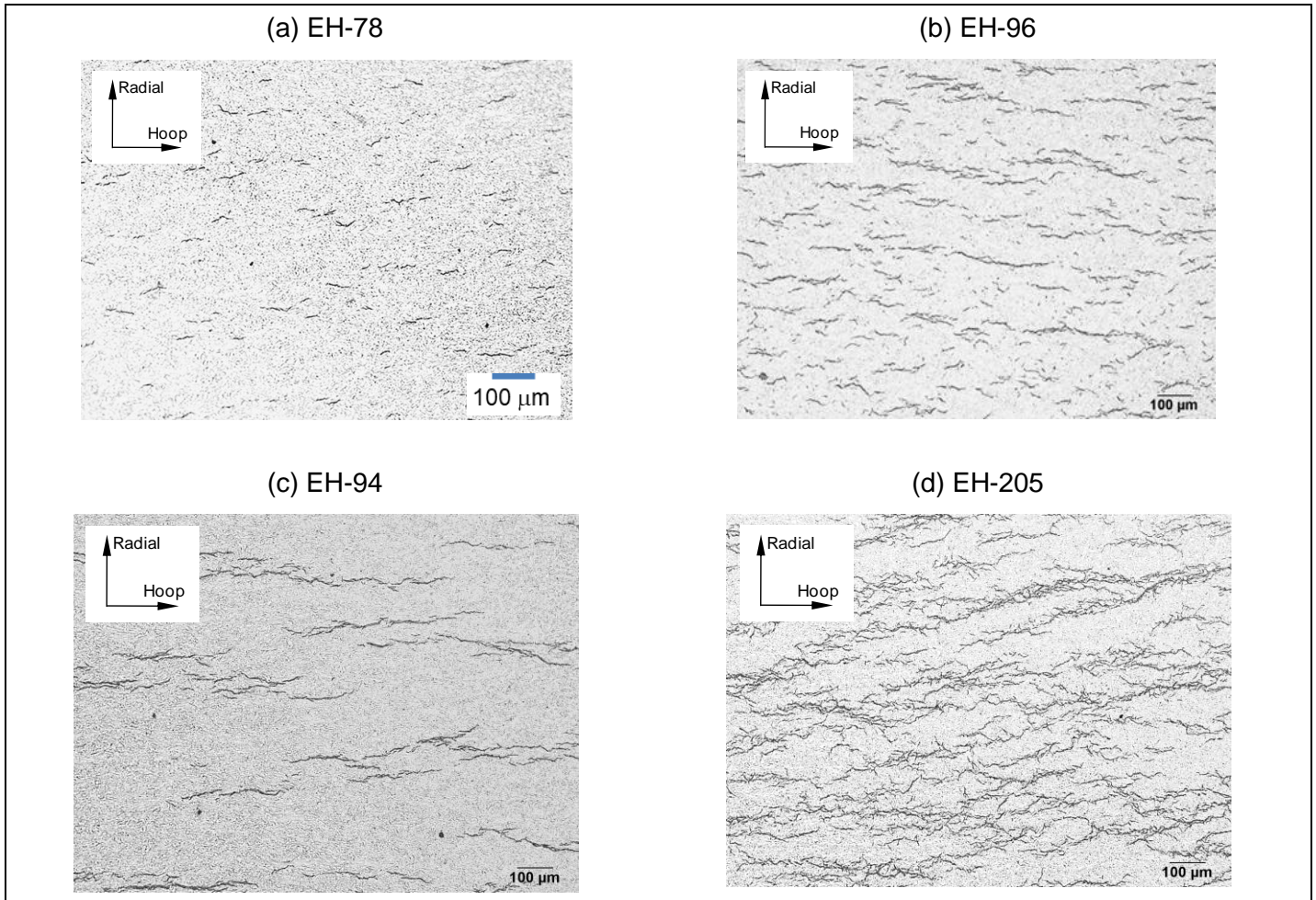


Figura 3.1. Imágenes ópticas de los hidruros EH formados en tubo de presión de Zircaloy-2, sobre la cara NA del material.

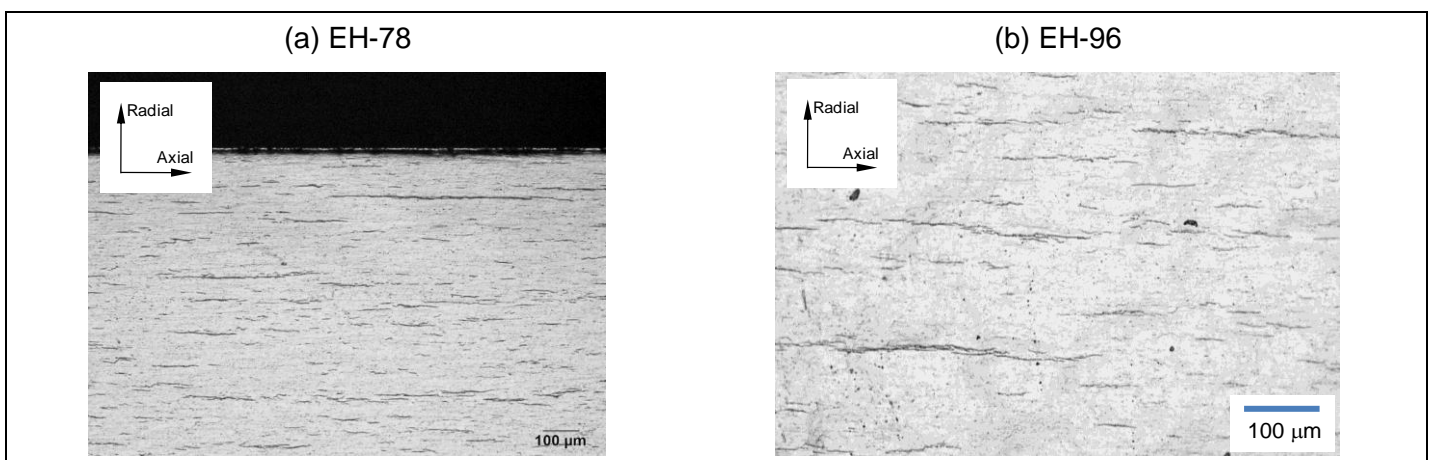


Figura 3.2. Imágenes ópticas de hidruros EH formados en tubo de presión de Zircaloy-2, sobre la cara hoop del tubo.

La Figura 3.3 presenta imágenes de TEM de los hidruros EH del Zircaloy-2. Las observaciones sugieren que los hidruros nanométricos, visibles gracias a la resolución del microscopio TEM, crecen con una morfología de placa con cierto aspecto lenticular (lenteja) o acicular (aguja) de acuerdo a la forma que se observa hacia los extremos del precipitado. Resulta importante considerar que esta morfología observada representa apenas una proyección bidimensional de la verdadera morfología tridimensional del hidruro, proyectada sobre el plano de cada imagen experimental. En algunos casos se observaron apilamientos de hidruros, formados por placas de hidruro que crecieron cercanas entre sí (Figuras (b), (c) y (d)) y manteniendo una orientación semejante. De acuerdo con lo postulado por Perovic y col. [4,19], los hidruros metalográficos mostrados en las Figuras 3.1 y 3.2 están constituidos por estos apilamientos de hidruros nanométricos. Por otro lado, el análisis de los diagramas de difracción hizo emerger una dificultad para poder distinguir entre las fases δ -hidruro y γ -hidruro, ya que la indexación resultó en general compatible con ambas estructuras cristalinas, δ y γ . Esto se debe a la semejanza entre las estructuras de ambas fases [52] en cuanto a su parámetro de red y a la baja desviación tetragonal de la fase gamma respecto de la red cúbica de delta, y a su vez a los márgenes de error experimental de la indexación y de los diagramas de difracción. Teniendo en cuenta esto, los diagramas mostrados en las Figuras 3.3-(a) y -(d) resultaron compatibles con $Z = [2\ 1\ 1]_{\delta}$ y con $Z = [2\ 1\ 1]_{\gamma}$, por lo cual se denota esta ambigüedad cristalográfica utilizando la notación $(h\ k\ l)_{\text{HID}}$ en la indexación y $[u\ v\ w]_{\text{HID}}$ para el eje de zona. Como se verá en la siguiente sección, los resultados de difracción de rayos-X indicaron la presencia de fase δ -hidruro para los hidruros EH del Zircaloy-2, sin evidencias de fase γ -hidruro para este estado de precipitación.

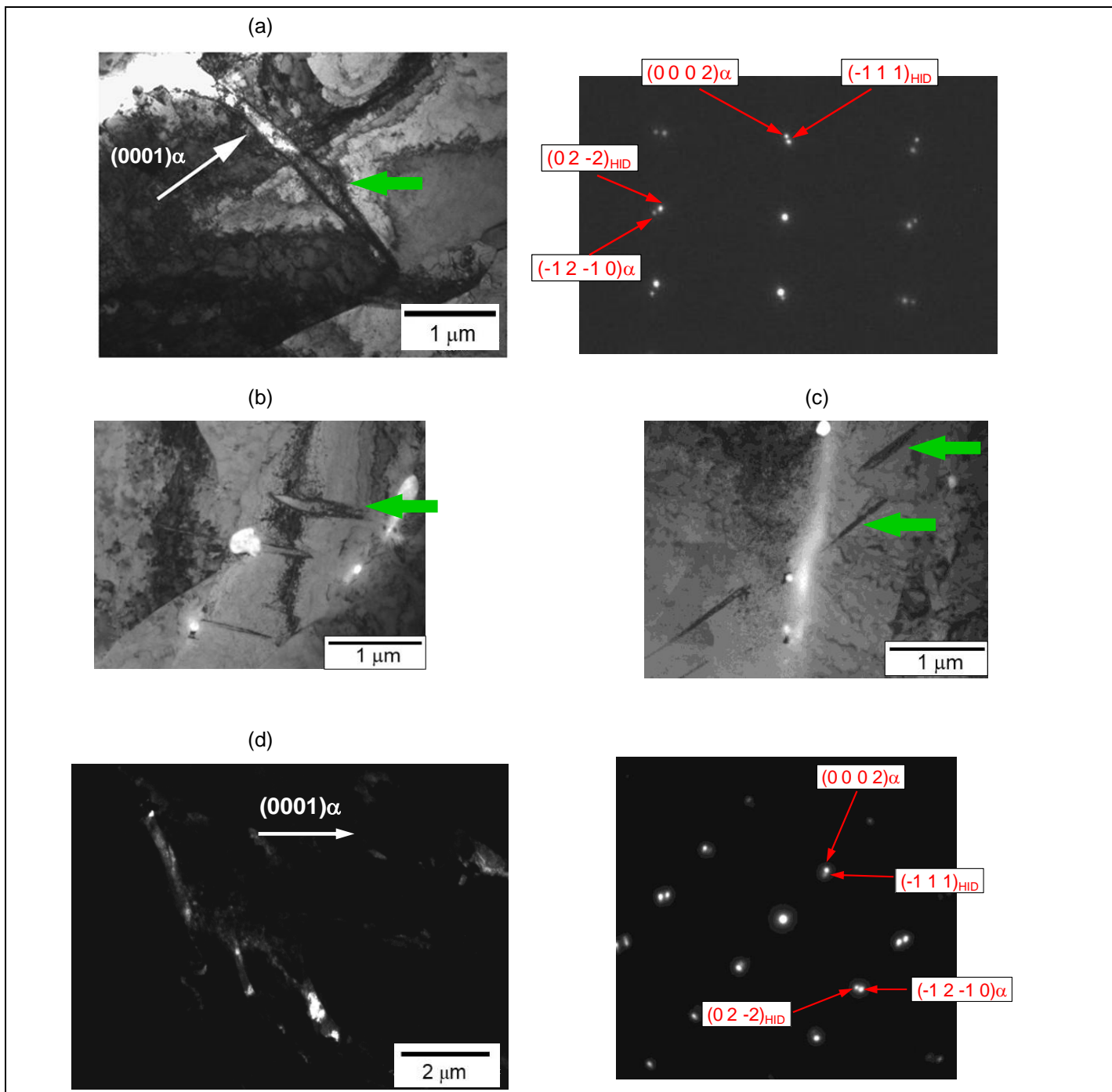


Figura 3.3. Micrografías de TEM de hidruros EH formados en el Zircaloy-2, cara NA. (a) Muestra EH-94: imagen de campo claro de un hidruro junto con su diagrama de difracción, con $Z = [-1\ 0\ 1\ 0]_{\alpha}$ // $Z = [2\ 1\ 1]_{\text{HID}}$; (b)-(c) Muestra EH-96: imágenes de campo claro de apilamientos de hidruros; (d) Muestra EH-94: imagen de campo oscuro y diagrama de difracción de un apilamiento de hidruros con $Z = [1\ 0\ -1\ 0]_{\alpha}$ // $Z = [2\ 1\ 1]_{\text{HID}}$. Las flechas verdes marcan la ubicación de los hidruros.

Respecto del aspecto morfológico de las placas de hidruro, se puede agregar que, en algunos de los hidruros observados, una de las caras de la placa parece ser relativamente más plana que la cara opuesta (ver Figura 3.3-b y -c). Esto podría llegar a dar cierta idea de la dirección de crecimiento en el espesor de las placas durante la precipitación. A partir de las imágenes de TEM, se realizó una estimación aproximada del tamaño de los hidruros obteniéndose valores dentro del rango 600 - 3000 nm para el largo de las placas, y dentro del rango 70 - 300 nm para el espesor. Por otro lado, los diagramas de difracción resultaron coherentes con la relación de orientación $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}} // (0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$, $[1\ -1\ 0]_{\text{HID}} // [2\ -1\ -1\ 0]_{\alpha}$, la cual se refleja en la alineación entre los polos de ambas fases en las Figuras 3.3-a y -d, considerando las equivalencias entre polos y direcciones de estas estructuras cristalinas. Como puede verse en estas últimas Figuras, las placas de hidruro se orientan con un plano de hábito “aparente” orientado a $\sim 70/80^\circ$ de la dirección del polo $(0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$ de la matriz circundante. Esto no permitió inferir ninguna certeza respecto del plano de hábito “real” de los hidruros observados, ya que ello requiere de la determinación del diagrama de difracción en dos ejes de zona distintos [42] para poder reconstruir la orientación tridimensional completa de un precipitado. Así, el plano de hábito aparente está dado por la intersección entre el plano de hábito real y el plano de la imagen obtenida experimentalmente. En el Capítulo 5 se discutirá con mayor detalle la orientación cristalográfica del hidruro que emerge de estas imágenes de TEM.

3.1.2 Difracción de rayos-X

La Figura 3.4 muestra los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para las probetas EH analizadas mediante difracción de rayos-X: EH-94 y EH-205. Las Figuras -a y -b permiten ver las señales $(1\ 0\ -1\ 0)_{\alpha}$, $(0\ 0\ 0\ 2)_{\alpha}$ y $(1\ 0\ -1\ 1)_{\alpha}$ correspondientes a la matriz α -Zr del Zircaloy-2. La mayor intensidad obtenida para la reflexión $(0\ 0\ 0\ 2)_{\alpha}$ se relaciona con la textura cristalográfica de los tubos de presión, la cual se caracteriza por una componente significativa de polos basales paralelos a la dirección hoop del material. La señal $(1\ 1\ 1)$ de δ -hidruros se hace visible en ambas probetas al amplificar los diagramas alrededor de $d_{hkl} \approx 2,75\ \text{\AA}$ (Figura-c). En la Figura-d se incluyó un patrón de las posiciones teóricas de estas reflexiones correspondientes a mediciones de difracción de polvos de las fases α -Zr, δ -hidruro y γ -hidruro (Tabla 2.3).

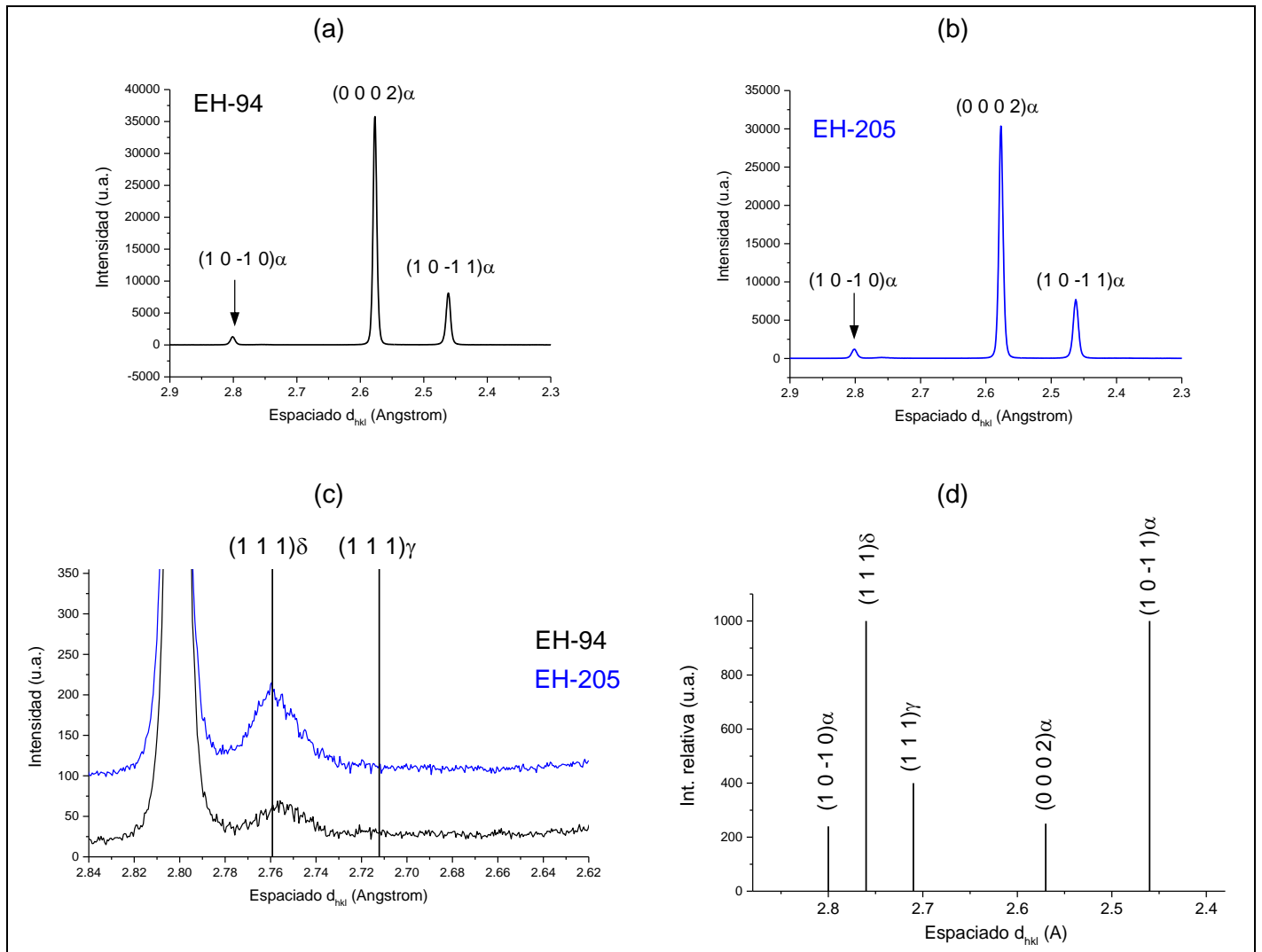


Figura 3.4. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente en las muestras EH del Zircaloy-2. En la figura (c) se desplazó la escala de intensidad para la muestra EH-205 a efectos comparativos. La figura (d) muestra las posiciones teóricas de las reflexiones para el rango angular analizado.

La Tabla 3.1 muestra los resultados obtenidos a partir del ajuste de las señales $(1\ 1\ 1)\delta$ y $(0\ 0\ 0\ 2)\alpha$ en las dos muestras analizadas y correspondientes a la condición EH. De acuerdo con la geometría de difracción utilizada en estas mediciones (ver sección 2.4.2), el valor de intensidad integrada $I_{(hkl)}$ de la señal $(0\ 0\ 0\ 2)\alpha$ ($I_{(0002)}$) es proporcional a la cantidad o “población” de granos de la matriz α -Zr que se orientan con el polo basal paralelo a la dirección hoop del tubo de Zircaloy-2. Análogamente, la intensidad integrada de la señal $(1\ 1\ 1)\delta$ ($I_{(111)}$) es proporcional a la “población” de δ -hidruros que se orientan con un polo $(1\ 1\ 1)\delta$ paralelo al eje hoop. En términos de la textura cristalográfica de la matriz α -Zr, los granos que contribuyen con la intensidad $I_{(0002)}$ pueden ser definidos como granos “ α -hoop-Zr” de forma

de remarcar que se orientan con el polo basal paralelo a la dirección hoop del tubo de presión. Los granos α -hoop-Zr representan una dada componente de la textura α -Zr dentro de lo que es la distribución estadística de todas las posibles orientaciones que adquieren los granos que conforman el material. Además, las mediciones de textura obtenidas mediante difracción de neutrones (ver siguiente sección) indican, en buen acuerdo con las típicas texturas de tubo de presión, que los granos α -hoop-Zr representan una fracción en volumen estadísticamente mayoritaria en el tubo de Zircaloy-2, lo cual se ve reflejado en la marcada diferencia de intensidad observada en la Figura 3.4 entre las reflexiones de α -Zr.

EH-94	Intensidad (0 0 0 2) α ($I_{(0002)}$, u.a.)	Espaciado (0 0 0 2) α ($d_{(0002)}$, Å)	Ancho FWHM (0 0 0 2) ($^\circ$, 2θ)
	3020 (20)	2,57729 (3×10^{-5})	$7,44 \times 10^{-2}$ (2×10^{-4})
	Intensidad (1 1 1) δ ($I_{(111)}$, u.a.)	Cociente $I_{(111)} / I_{(0002)}$ (x 1000)	
	10,7 (0,4)	3,5 (0,1)	
EH-205	Intensidad (0 0 0 2) α ($I_{(0002)}$, u.a.)	Espaciado (0 0 0 2) α ($d_{(0002)}$, Å)	Ancho FWHM (0 0 0 2) ($^\circ$, 2θ)
	2788 (8)	2,57558 (7×10^{-5})	$8,069 \times 10^{-2}$ (7×10^{-5})
	Intensidad (1 1 1) δ ($I_{(111)}$, u.a.)	Cociente $I_{(111)} / I_{(0002)}$ (x 1000)	
	25 (1)	9,0 (0,5)	

Tabla 3.1. Parámetros obtenidos a partir del ajuste de las señales (1 1 1) δ y (0 0 0 2) α en las muestras EH del Zircaloy-2. El error de los resultados se indica entre paréntesis.

Respecto de la interrelación entre las señales (1 1 1) δ y (0 0 0 2) α , se puede decir que la relación de orientación hidruro-matriz que se reporta con mayor frecuencia en la bibliografía [4,19-21] es (1 1 1) $_{\text{HID}}$ // (0 0 0 1) α , [1 -1 0] $_{\text{HID}}$ // [2 -1 -1 0] α . Esta relación de orientación coincide con la que se encontró mediante TEM para hidruros EH en el Zircaloy-2, y plantea, precisamente, la relación mutua entre el polo basal de la matriz y un polo de la forma {1 1 1} δ del hidruro (existen a su vez polos {1 1 1} δ en otras direcciones debido a la multiplicidad de familias de planos en la estructura cúbica). En base a esto, es válido considerar que existe una interrelación espacial directa entre las reflexiones (1 1 1) δ y (0 0 0 2) α detectadas en estas mediciones de difracción de rayos-X; es decir, los hidruros que producen la intensidad difractada $I_{(111)}$ corresponden a hidruros precipitados específicamente en los granos (α -hoop-Zr) que producen la intensidad $I_{(0002)}$. Descartando la posible incidencia de otras relaciones de orientación minoritarias, se obtiene que, para una dada muestra, la población de hidruros en granos α -hoop-Zr es directamente

proporcional a la intensidad $I_{(111)}$ de la reflexión $(1\ 1\ 1)\delta$, en buen acuerdo con el análisis reportado por Vizcaino y col. [23] y Shiman y col. [46]. Además, el cálculo del cociente de intensidades, $I_{(111)}/I_{(0002)}$, permite normalizar la intensidad de la reflexión $(1\ 1\ 1)\delta$ en función de la población de granos α -Zr que contribuyen con la señal $(0\ 0\ 0\ 2)\alpha$ en cada difractograma, y a su vez en función de las mínimas diferencias que pudiesen existir, entre distintas muestras, en cuanto a las características del haz de rayos-X. La normalización en función de la población de granos α -Zr también es importante para poder comparar los resultados entre distintas muestras, ya que permite descartar las mínimas diferencias que pueda haber en cuanto a la textura de la matriz α -Zr entre una muestra y otra; es decir, las diferencias que pueda haber en la cantidad exacta de granos α -hoop-Zr que contribuyen para cada difractograma.

La Figura 3.5 presenta la evolución del cociente $I_{(111)}/I_{(0002)}$ durante los ciclos térmicos realizados en el difractómetro, en donde el comportamiento del cociente está asociado con los cambios en la población de hidruros precipitados en granos α -hoop-Zr en función de la temperatura. Los perfiles del calentamiento muestran mayormente un descenso gradual de la población de hidruros, lo cual se relaciona con el proceso de disolución de los hidruros EH y con la solubilidad SSTD; la intensidad de la señal $(1\ 1\ 1)\delta$ va disminuyendo a medida que los hidruros se van disolviendo, y finalmente desaparece cuando los hidruros dejan de ser detectables mediante esta técnica experimental. En el caso de la muestra EH-205, no se observó la desaparición completa de la señal $(1\ 1\ 1)\delta$ durante el calentamiento, ni siquiera para la $T_{MAX} = 440\ ^\circ\text{C}$ aplicada en estos ciclos; esto podría haber estado relacionado con la elevada CH presente en esta probeta. En los perfiles del enfriamiento se observa el efecto opuesto, es decir un aumento gradual de la población de hidruros relacionado con la aparición de la señal $(1\ 1\ 1)\delta$ durante el enfriamiento y con el aumento gradual de $I_{(111)}$. Estos datos experimentales del enfriamiento se relacionan con la solubilidad SSTP, y a su vez con la precipitación de los hidruros definidos como “hidruros EH + un ciclo de $440\ ^\circ\text{C}$ ” de acuerdo con lo explicado en la sección 2.4.2. Finalmente, los datos de ambas muestras muestran que la población de hidruros en granos α -hoop-Zr resulta mayor en el estado pos-ciclo en comparación con el estado de precipitación EH (estado inicial).

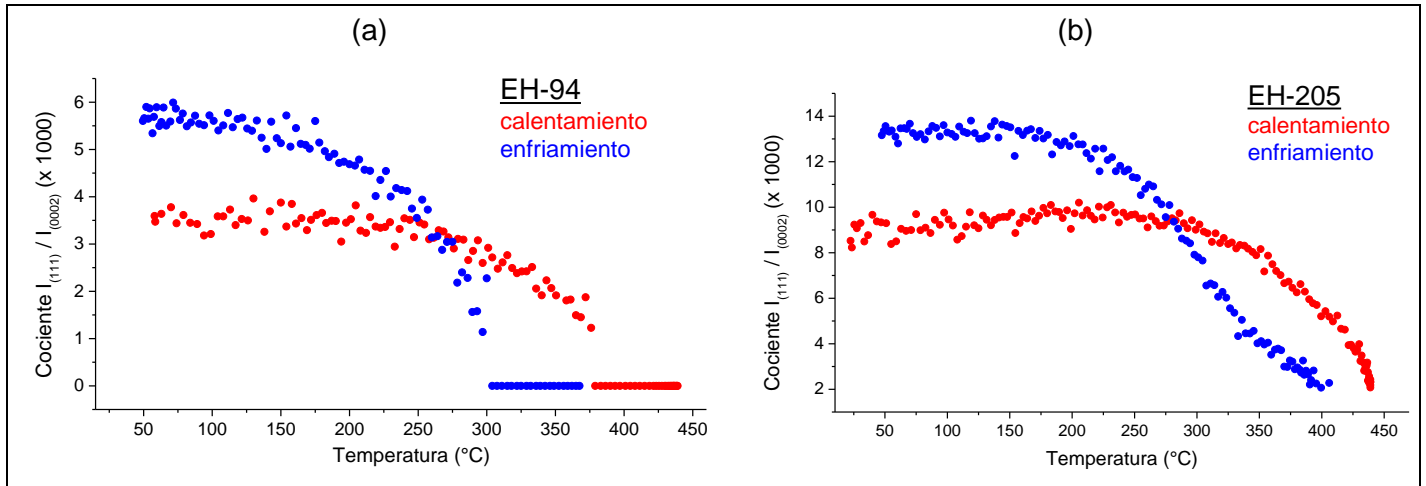


Figura 3.5. Evolución del cociente de intensidades asociado a la señal $(1\ 1\ 1)_\delta$, durante los ciclos térmicos aplicados en las muestras EH.

3.1.3 Difracción de neutrones

La Figura 3.6 presenta las figuras de polos construidas con los valores experimentales de intensidad integrada de las señales $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$, $(1\ 0\ -1\ 0)_\alpha$ y $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$, a partir del análisis de difracción de neutrones. Las figuras de polos se obtuvieron utilizando la herramienta MTEX de MATLAB. En la Figura 3.6 se incluyó el esquema de coordenadas angulares experimentales definido previamente. De acuerdo con lo explicado en la sección 2.4, la figura de polos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ corresponde a la probeta EH-100-DN con un estado de precipitación inducido bajo enfriamiento en horno en el tubo de Zircaloy-2. La figura $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ presenta una estructura dispersa, con una relación de escala que no permite visualizar máximos de intensidad $I_{(111)}$ definidos en forma precisa. Para el caso de las señales de la matriz α -Zr, se realizó un análisis de la “función de distribución de orientaciones” (ODF, [53]) mediante MTEX, en donde la ODF representa una función matemática que describe la distribución de probabilidad de orientaciones del hexágono α -Zr; esta función se obtiene mediante un ajuste matemático de las figuras de polos experimentales, y permite así generar figuras de polos recalculadas para las distintas reflexiones. La Figura 3.7 muestra las figuras de polos de la matriz obtenidas mediante este último análisis.

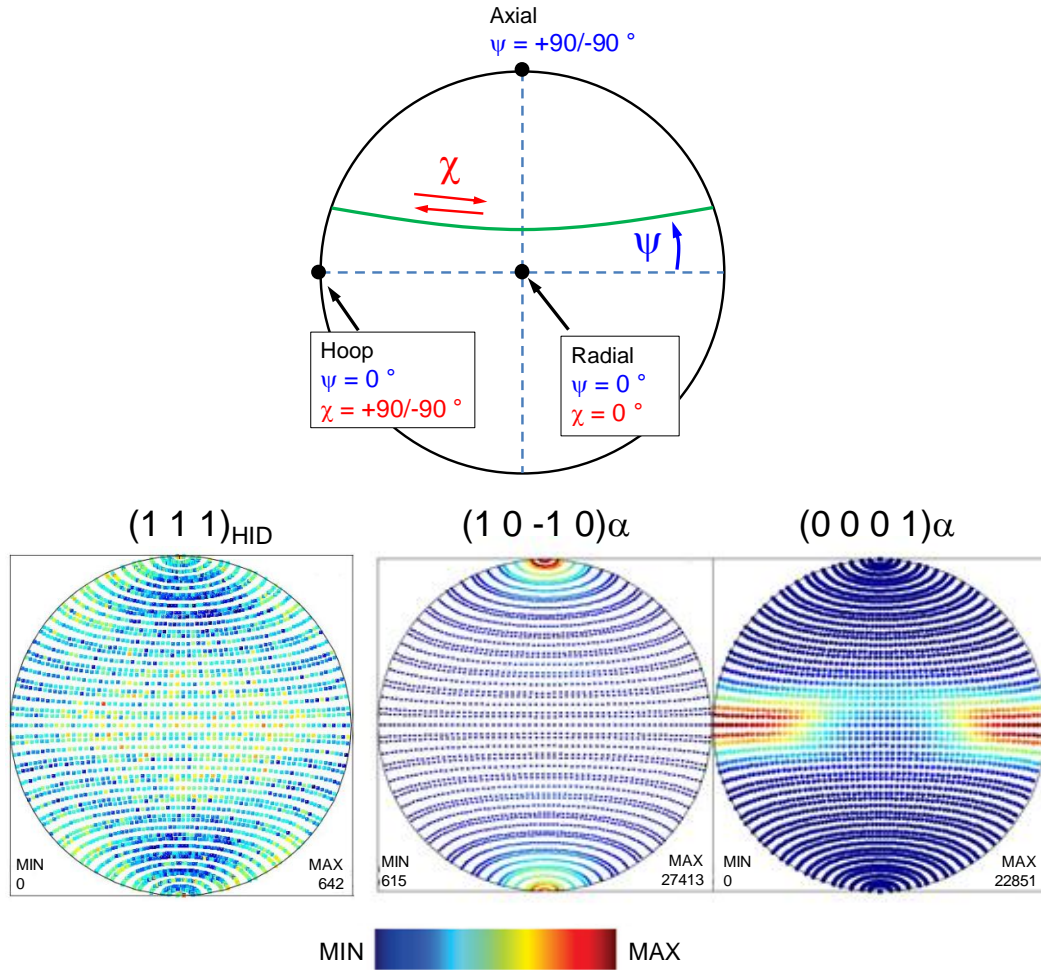


Figura 3.6. Figuras de polos de las señales $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$, $(1\ 0\ -1\ 0)_\alpha$ y $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$, construidas a partir de los datos experimentales de todas las orientaciones analizadas en la muestra EH-100-DN mediante difracción de neutrones.

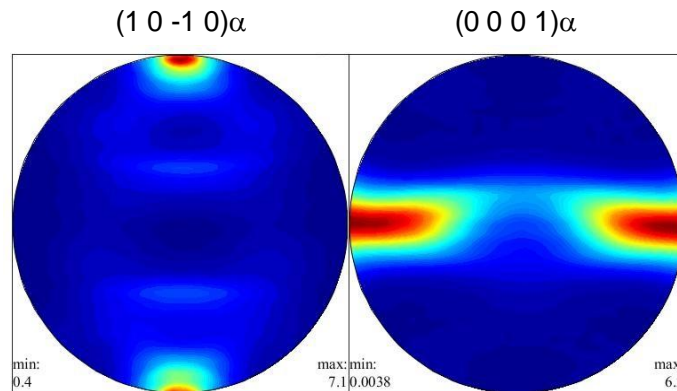


Figura 3.7. Figuras de polos $(1\ 0\ -1\ 0)_\alpha$ y $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$ obtenidas mediante análisis de ODF.

La textura de los granos α -Zr que emerge de los resultados obtenidos indica que la distribución de los polos de la forma $\{0\ 0\ 0\ 1\}_\alpha$ está centrada simétricamente en el plano radial-hoop del tubo de presión, y que un polo de la forma $\{1\ 0\ -1\ 0\}_\alpha$ se alinea en forma cercana al eje axial. Esto está de acuerdo con las típicas texturas reportadas y analizadas para tubos de presión [20,23] y permite hacer un análisis estadísticamente significativo en base a los granos que presentan su polo $\{0\ 0\ 0\ 1\}_\alpha$ distribuido sobre el plano radial-hoop y un polo $\{1\ 0\ -1\ 0\}_\alpha$ paralelo a la dirección axial. Las Figuras 3.8-a, -b y -c muestran respectivamente los resultados de $I_{(111)}$, $I_{(0002)}$ y cociente de intensidades $I_{(111)}/I_{(0002)}$ expresados en función del ángulo χ , el cual permite representar la posición sobre el plano radial-hoop. Este plano corresponde a las coordenadas angulares $\psi = 0^\circ$, y χ entre 0° (posición radial) y 90° (posición hoop) según la geometría experimental utilizada. La Figura-a muestra que los valores de $I_{(111)}$ no siguen ninguna tendencia definida sobre este plano, aunque se aprecia una menor intensidad en torno a la posición hoop. En el caso de la matriz α -Zr, la Figura 3.8-b muestra que la mayor población de granos α -Zr corresponde a aquellos granos cuyo polo basal se alinea en forma cercana a la dirección hoop, o sea componentes de textura cercanas a la componente “ α -hoop-Zr” descrita en la sección anterior. En el otro extremo, la población minoritaria se atribuye a los granos cuyo polo basal es cercano al eje radial. Por lo tanto, las componentes de la textura α -Zr que resultan estadísticamente significativas en el Zircaloy-2 corresponden a los granos orientados con el polo $(0\ 0\ 0\ 1)$ sobre el eje hoop o relativamente cerca de este eje, en un rango de χ de aproximadamente 50 - 90° . Finalmente, el comportamiento observado para la población de hidruros (Figura-a) y para el cociente de intensidades (Figura-c) se discutirán en el Capítulo 5 en función del análisis de la relación de orientación entre hidruros y matriz.

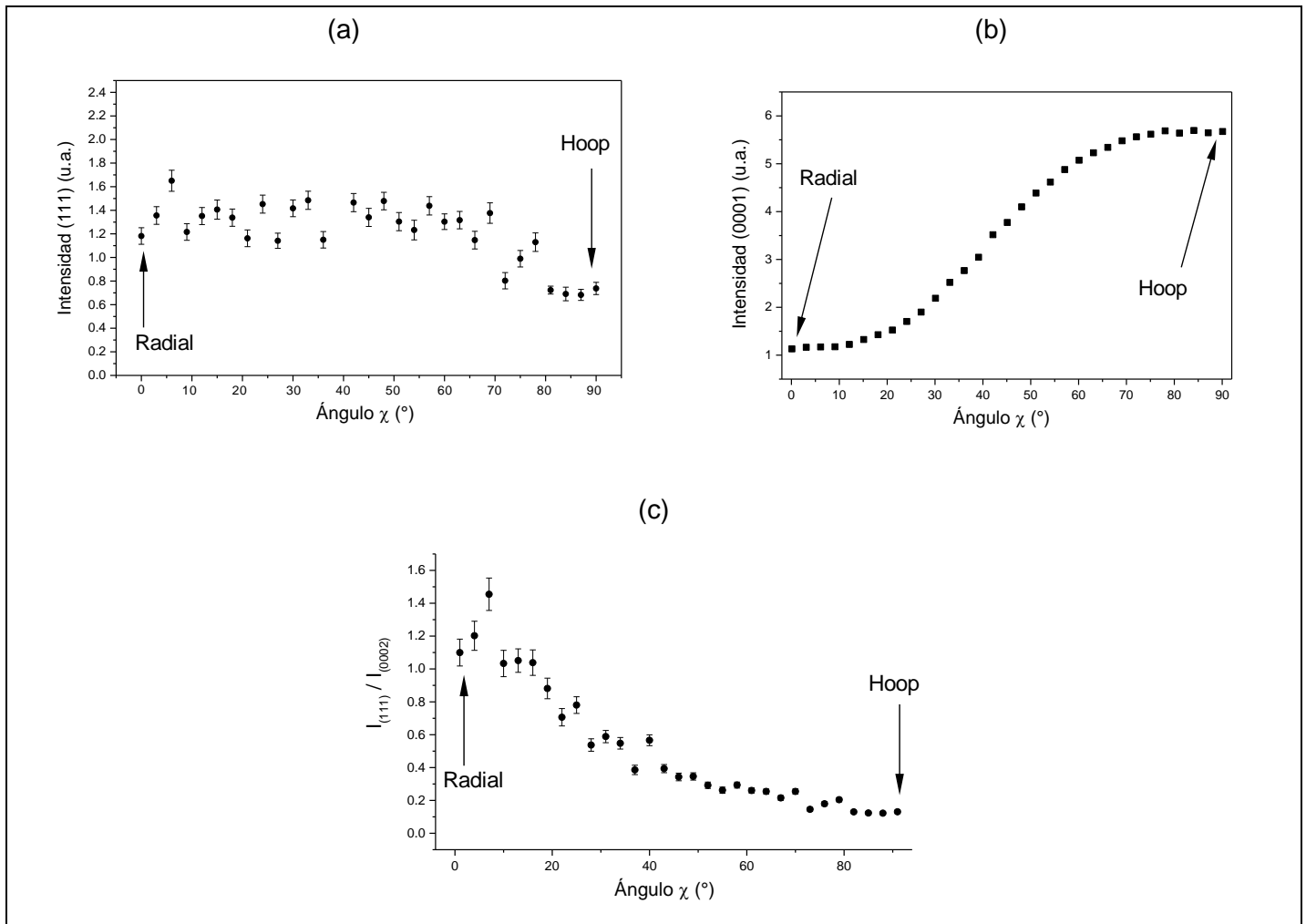


Figura 3.8. Resultados de difracción de neutrones obtenidos en la muestra EH-100-DN del Zircaloy-2, expresados en función del ángulo sobre el plano radial-hoop del tubo; (a) Intensidad integrada de la señal $(111)_{HID}$. (b) Intensidad integrada de la señal $(0001)_{\alpha}$. (c) Cociente $I_{(111)}/I_{(0002)}$.

3.1.4 Calorimetría DSC

Análisis de las señales calorimétricas, y de las temperaturas de disolución y de precipitación

El análisis mediante DSC permitió analizar las señales de disolución y precipitación de hidruros obtenidas a partir de los ensayos de las muestras EH del Zircaloy-2, lo cual conllevó un análisis visual de las curvas calorimétricas registradas durante los ensayos. La Figura 3.9 muestra, a modo de ejemplo, curvas calorimétricas correspondientes a dos ciclos distintos de la muestra EH-78-DSC-A, y obtenidas a partir de los ensayos orientados hacia la determinación de curvas de solubilidad con distinta T_{MAX} . Las dos

curvas corresponden al primer ciclo con $T_{MAX} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, y al ciclo número 9 con $T_{MAX} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para cada curva, se marcaron los tramos correspondientes al calentamiento, al tramo isotérmico (T_{MAX}) y al enfriamiento de cada ciclo térmico. Respecto del perfil general del fondo de medición de estas curvas, se puede decir que este está determinado principalmente por efectos instrumentales que son propios del calorímetro utilizado.

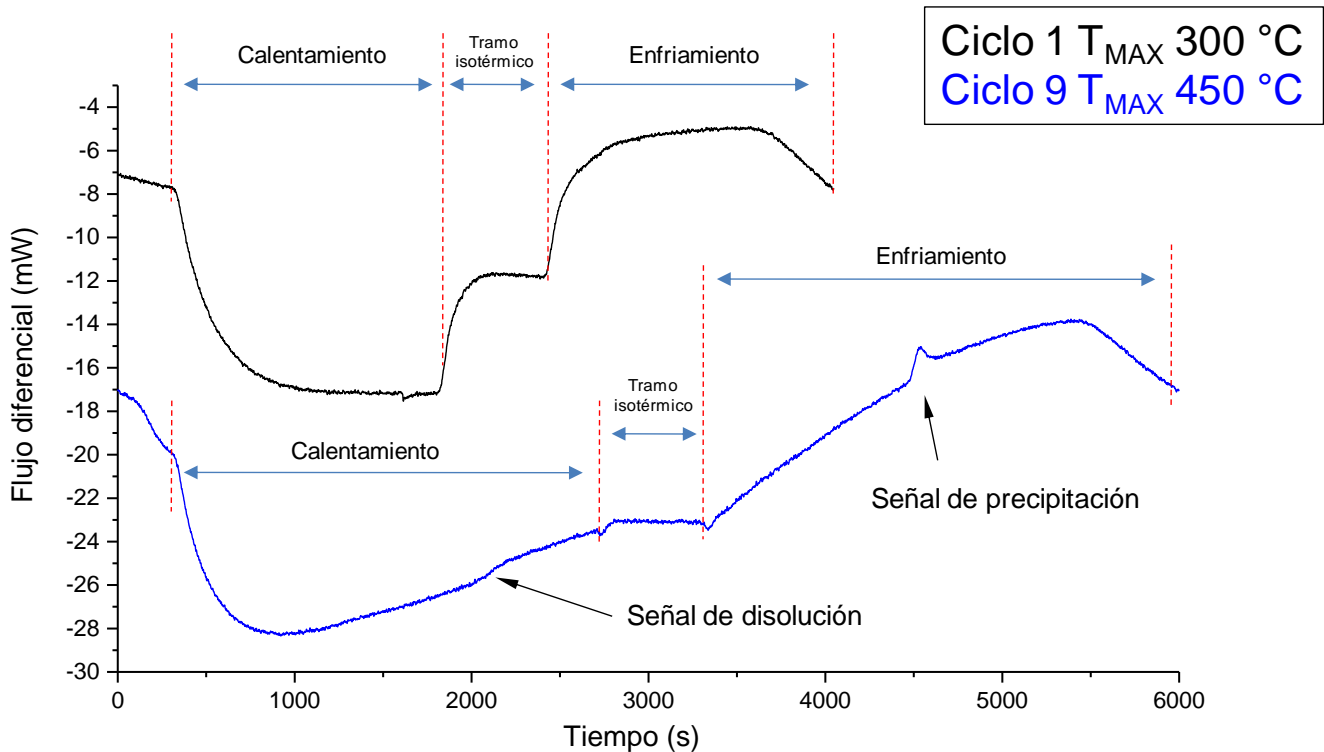


Figura 3.9. Curvas calorimétricas obtenidas para la muestra EH-78-DSC-A a partir de los ensayos orientados hacia la determinación de curvas de solubilidad con distinta T_{MAX} . Las escalas de flujo diferencial y tiempo fueron modificadas manualmente a efectos comparativos.

Al observar el tramo de calentamiento del ciclo 1 mostrado en la Figura 3.9, no se observa la presencia de señal calorimétrica de disolución de hidruros; la perturbación del fondo de medición que aparece a $\sim 1600\text{ s}$ para este ciclo se debe a una perturbación instrumental del equipo, ya que se corroboró experimentalmente que aparece también en curvas obtenidas con “crisol sin muestra”, es decir curvas “blanco”. Para la muestra EH-78-DSC-A, la $T_{MAX} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ del ciclo 1 fue insuficiente para inducir la señal de disolución y, a su vez, no se observó señal de precipitación durante el tramo de enfriamiento posterior. A modo de contraejemplo, se incluyó en la Figura la curva de $T_{MAX} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el fin de comparar con un ciclo en el que sí se lograron definir las señales calorimétricas. En este caso el valor de T_{MAX} fue suficiente para generar la señal de disolución, lo cual podría atribuirse en principio a que se logró

inducir una disolución completa de los hidruros de la muestra analizada. En forma general para las distintas muestras analizadas con los ensayos detallados en la Tabla 2.5 (sección 2.4.2), no se lograron detectar señales de disolución y precipitación durante los primeros ciclos calorimétricos, es decir en aquellos ciclos en los que se aplicaron las T_{MAX} más bajas durante cada secuencia.

La Figura 3.10 muestra una comparación de las señales calorimétricas observadas en las probetas EH-78-DSC-A y EH-205-DSC-A, para ciclos con distinta temperatura T_{MAX} . A efectos comparativos, la escala de flujo diferencial de estos gráficos fue modificada manualmente. En el caso de las señales de disolución, la detección de la señal se ve afectada cuando el valor de T_{MAX} se acerca a la posición térmica de la señal sobre la curva, en donde la posición se define en principio según el valor de T_D de cada muestra. Esto puede verse cualitativamente en la curva de $T_{MAX} = 360$ °C para la muestra EH-78-DSC-A (Figura-a) y en la de $T_{MAX} = 420$ °C para la muestra EH-205-DSC-A (Figura-c). De acuerdo con lo observado experimentalmente, el grado de definición de la señal de disolución tiende a mejorar en la medida que la T_{MAX} supere a la posición térmica de la señal en ~ 60 °C, lo cual también parece incidir en el grado de definición de las señales de precipitación para los distintos ciclos (Figuras -b y -d).

Las Tablas 3.2 y 3.3 presentan los resultados obtenidos a partir de los ajustes de las señales de disolución y de precipitación obtenidas en los ensayos orientados hacia la determinación de curvas de solubilidad de hidrógeno. La falta de datos para los primeros ciclos en las distintas muestras se debe a que no se detectaron señales calorimétricas durante esos ciclos particulares, como se mencionó previamente respecto de los casos donde la T_{MAX} no alcanza a inducir una disolución completa de los hidruros. Además, se observan algunos ciclos en estas Tablas en los cuales falta algún/os parámetro/s, lo cual se debe a que el menor grado de resolución de las señales correspondientes a esos ciclos particulares afectó la calidad de los ajustes realizados. De acuerdo a lo mencionado y lo mostrado en la Figura 3.10, estas señales de menor resolución corresponden a aquellos ciclos donde la T_{MAX} resultó superior aunque relativamente cercana al valor de T_D de cada una de las probetas.

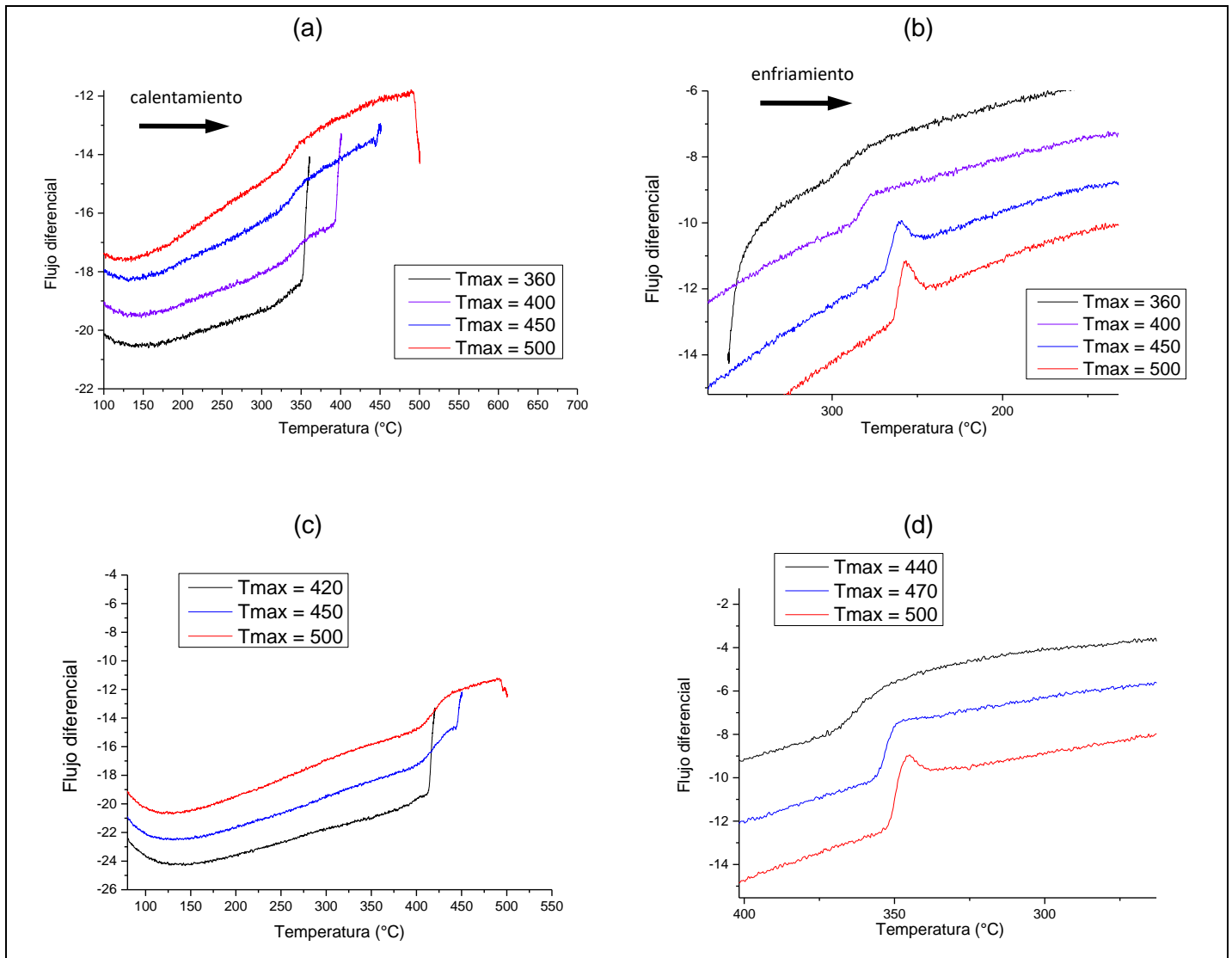


Figura 3.10. Señales calorimétricas de disolución y precipitación de hidruros en muestras EH del Zircaloy-2; (a, b) Señales de disolución y precipitación, respectivamente, de la muestra EH-78-DSC-A. (c, d) Señales de disolución y precipitación de la muestra EH-205-DSC-A.

Muestra	Ciclos DSC	CALENTAMIENTO				
		T _{MAX} previa (°C)	T _{pico} (°C)	T _{MD} (°C)	T _{fin} (°C)	T _{MAX} ciclo (°C)
EH-49-DSC-A	1	380 (enfriamiento EH)	X	X	X	280
	2	280	X	X	X	300
	3	300	X	X	X	320
	4	320	X	X	X	340
	5	340	286	289	-	360
	6	360	286	306	332	380
	7	380	286	302	326	400
	8	400	283	300	315	420
	9	420	281	300	318	440
	10	440	290	299	319	450
	11	450	284	303	315	470
	12	470	289	300	316	500
	13	500	289	301	308	530
	14	530	286	303	312	550
	15	550	289	302	316	580
	16	580	290	302	309	600
EH-78-DSC-A	1	380 (enfriamiento EH)	X	X	X	300
	2	300	X	X	X	320
	3	320	X	X	X	340
	4	340	X	X	X	360
	5	360	-	-	-	380
	6	380	340	-	355	400
	7	400	323	345	352	420
	8	420	323	336	349	440
	9	440	319	339	352	450
	10	450	323	343	353	470
	11	470	322	343	348	500
	12	500	324	340	348	530
	13	530	321	337	348	550
	14	550	326	340	353	600
	15	600	318	337	348	700
EH-96-DSC-A	1	380 (enfriamiento EH)	X	X	X	360
	2	360	342	-	-	380
	3	380	328	347	364	400
	4	400	328	351	366	430
	5	430	330	350	364	450
	6	450	331	348	362	470
	7	470	331	346	363	500
	8	500	332	346	362	530
	9	530	330	345	358	550
	10	550	327	346	360	580
	11	580	329	346	359	600
EH-205-DSC-A	1	440 (enfriamiento EH)	X	X	X	300
	2	300	X	X	X	320
	3	320	X	X	X	340
	4	340	X	X	X	360
	5	360	X	X	X	380
	6	380	X	X	X	400
	7	400	-	-	-	420
	8	420	392	-	-	440
	9	440	397	418	-	450
	10	450	396	419	431	470
	11	470	403	419	438	500
	12	500	402	420	434	530
	13	530	404	421	432	550
	14	550	405	421	431	600
	15	600	406	423	433	700

Tabla 3.2. Resultados del análisis de las señales de disolución de hidruros a partir de los ensayos de DSC detallados en la Tabla 2.5, en muestras EH del Zircaloy-2.

* (X) ciclos en los que no se observó señal. ** (-) parámetros que no pudieron ser obtenidos debido a baja resolución

Muestra	ENFRIAMIENTO					
	Ciclo	T _{MAX} previa (°C)	T _{inicio} (°C)	T _{MD} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{fin} (°C)
EH-49-DSC-A	1	280	X	X	X	X
	2	300	X	X	X	X
	3	320	260	-	-	-
	4	340	253	-	-	-
	5	360	254	-	-	-
	6	380	251	246	241	-
	7	400	244	239	234	-
	8	420	236	233	227	215
	9	440	232	228	222	211
	10	450	229	225	220	209
	11	470	226	222	216	205
	12	500	225	221	216	205
	13	530	225	221	216	205
	14	550	225	222	217	206
	15	580	226	223	218	206
	16	600	226	223	218	206
EH-78-DSC-A	1	300	X	X	X	X
	2	320	X	X	X	X
	3	340	X	X	X	X
	4	360	301	-	-	-
	5	380	297	-	-	-
	6	400	288	283	278	-
	7	420	279	275	270	255
	8	440	273	269	264	249
	9	450	270	266	260	245
	10	470	266	262	258	244
	11	500	265	261	257	243
	12	530	265	262	257	242
	13	550	265	262	257	245
	14	600	265	262	258	243
	15	700	264	260	256	242
EH-96-DSC-A	1	360	X	X	X	X
	2	380	302	-	-	-
	3	400	297	293	-	-
	4	430	284	280	275	264
	5	450	278	275	269	258
	6	470	273	270	266	256
	7	500	272	269	265	255
	8	530	272	269	265	256
	9	550	271	269	265	257
	10	580	272	270	265	256
	11	600	272	270	265	256
EH-205-DSC-A	1	300	X	X	X	X
	2	320	X	X	X	X
	3	340	X	X	X	X
	4	360	X	X	X	X
	5	380	X	X	X	X
	6	400	X	X	X	X
	7	420	372	-	-	-
	8	440	370	-	-	-
	9	450	366	364	-	-
	10	470	356	353	349	-
	11	500	352	350	346	327
	12	530	352	349	346	334
	13	550	351	349	346	332
	14	600	352	350	346	336
	15	700	349	346	343	332

Tabla 3.3. Resultados del análisis de las señales de precipitación de hidruros a partir de los ensayos detallados en la Tabla 2.5, en muestras EH del Zircaloy-2.

La Figura 3.11 presenta los gráficos de T_D y T_P en función de la T_{MAX} previa para las muestras EH del Zircaloy-2. Para graficar las temperaturas de disolución se tomaron los valores de T_{MD} de las señales de disolución (Tabla 3.2), mientras que para las temperaturas de precipitación se usaron los datos de T_{inicio} y T_{MD} de las señales de precipitación (Tabla 3.3). Para un dado valor de T_{MAX} previa en estos gráficos, el dato de T_P corresponde a la señal de precipitación observada en el ciclo térmico número “n”, mientras que el dato de T_D corresponde a la señal de disolución observada en el ciclo “n+1”. Como puede verse, las T_P disminuyen dentro del rango de T_{MAX} de ~ 370 - 470 °C, marcando un rango de temperaturas en el que se produce un relevamiento de la deformación de efecto memoria para este material, de acuerdo con lo mostrado en la Figura 1.9 del Capítulo 1. Respecto de los valores de T_D , no se observa una dependencia con la T_{MAX} que pueda ser significativa considerando el error experimental de los datos. El único dato de T_D que parece algo anómalo es el obtenido en el ciclo 5 de la probeta EH-49-DSC-A, lo cual podría explicarse por la cercanía entre la T_{MAX} y la posición térmica de la señal durante ese ciclo particular; de acuerdo a lo explicado previamente, esto afectó la calidad del ajuste de la señal de disolución del ciclo 5.

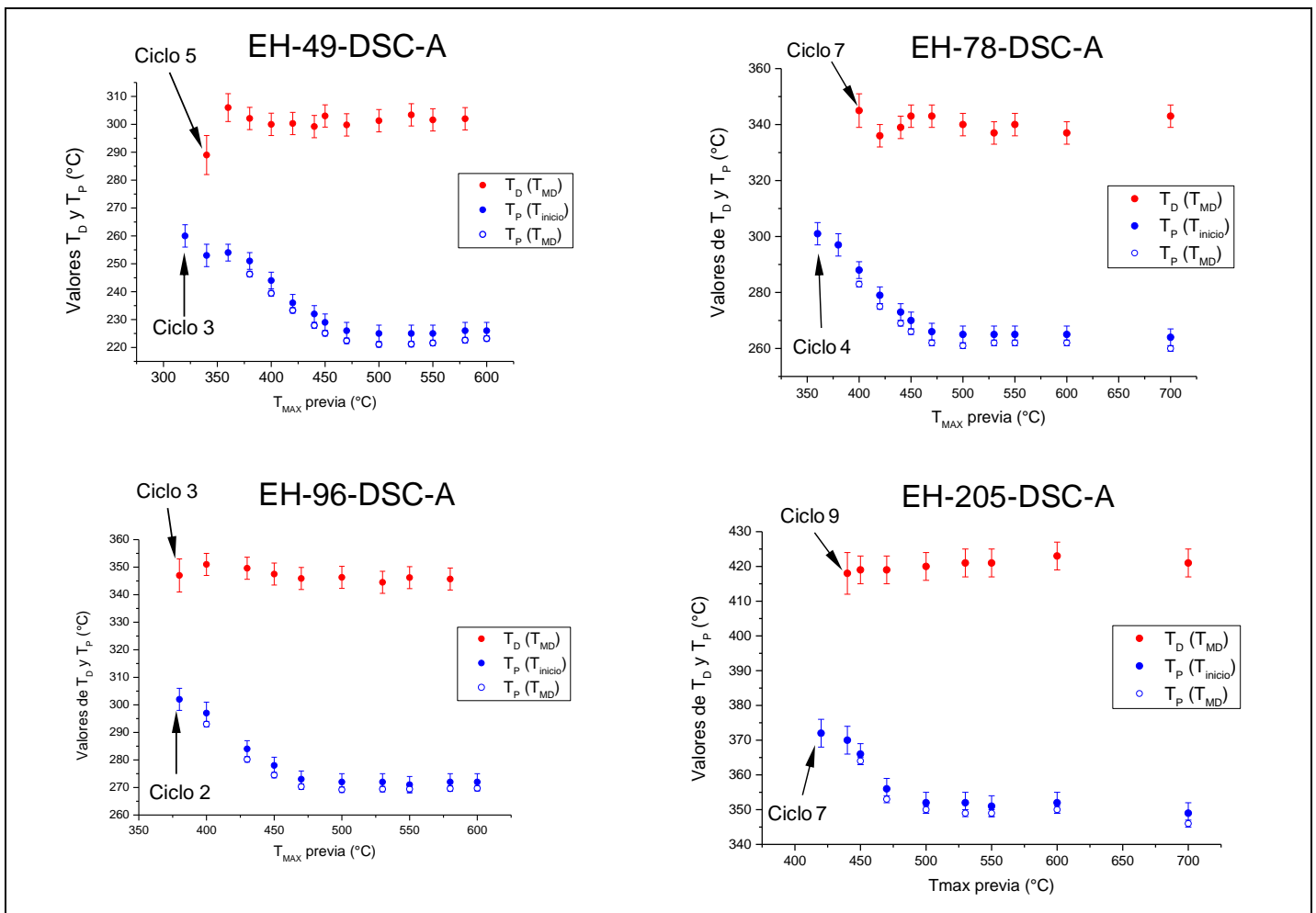


Figura 3.11. Resultados de T_D y T_P en función de la temperatura T_{MAX} , para muestras EH del Zircaloy-2.

La Figura 3.12 presenta los datos de T_P en función de T_{MAX} incluyendo en este caso las cuatro muestras juntas para cada gráfico, para resaltar la comparación entre las distintas CH; la Figura-a corresponde a los valores de T_{inicio} mientras que la Figura-b corresponde a los valores de T_{MD} . En ambos gráficos se verifica que la solubilidad SSTP aumenta dentro del rango de T_{MAX} de $\sim 370 - 450$ °C, y se estabiliza en un valor máximo para $T_{MAX} \approx 470$ °C en las probetas de 49 ppm, 78 ppm y 96 ppm. Los datos correspondientes a la probeta de 205 ppm sugieren que la SSTP se estabiliza en esta muestra para $T_{MAX} \approx 500$ °C. De acuerdo con lo reportado en bibliografía, la T_{MAX} de 470/500 °C representa la temperatura a la cual se releva en forma completa el efecto memoria en el Zircaloy-2, dando lugar a la solubilidad tipo SSTP-1 [34] asociada a los valores más bajos de T_P obtenidos experimentalmente.

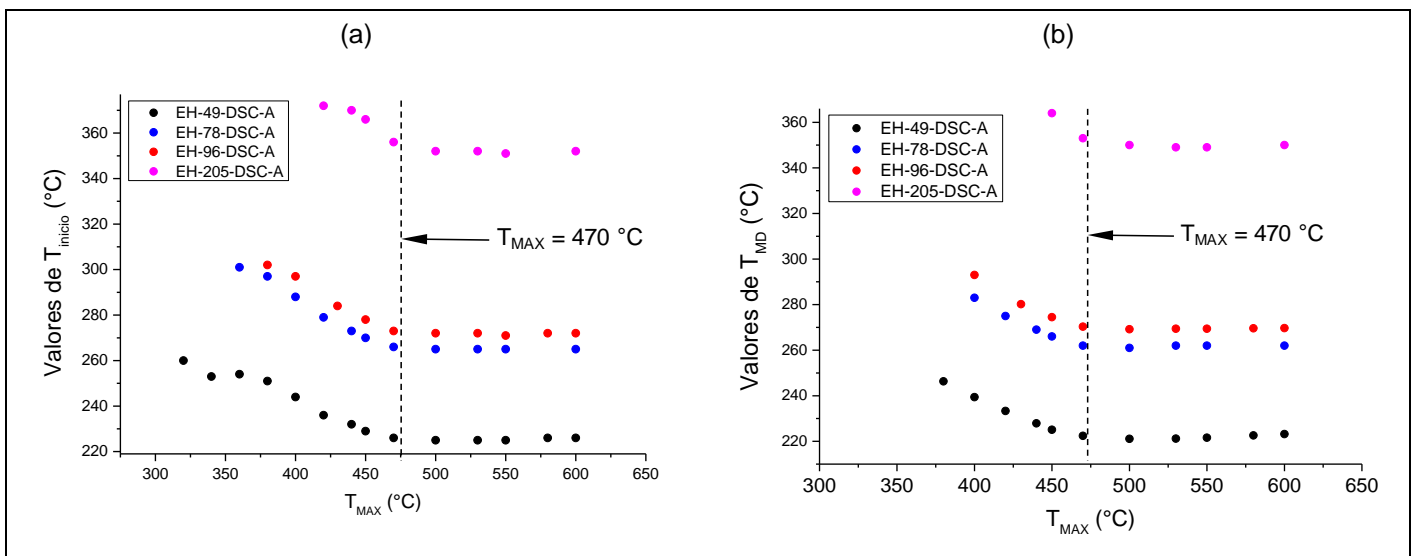


Figura 3.12. Efecto de la T_{MAX} sobre la T_P en las muestras EH del Zircaloy-2. (a) Valores de T_{inicio} ; (b) Valores de T_{MD} .

La Figura 3.13 muestra los resultados de T_D obtenidos para las muestras EH-78-DSC-B, EH-94-DSC-B y EH-205-DSC-B a partir de los ensayos de DSC orientados hacia la determinación de T_D de los hidruros EH del Zircaloy-2 (Tabla 2.6, sección 2.4.2). Los datos muestran que la T_D asociada al primer calentamiento se corre hacia un valor mayor a los valores que se obtienen en los ciclos 2 y 3. El efecto se observa más claramente en las probetas de 78 ppm y 94 ppm, y en forma menos marcada para la probeta de 205 ppm. Este resultado experimental marca la importancia de considerar las posibles diferencias en solubilidad de hidrógeno entre los distintos estados de precipitación estudiados; la disolución de hidruros del ciclo 1 de estos ensayos corresponde a la disolución de los hidruros EH generados bajo el enfriamiento EH en el Zircaloy-2, mientras que la disolución detectada en los ciclos 2 y 3 corresponde a la disolución de los

“hidruros EH + ciclos” que se regeneran en el material durante los ciclos calorimétricos bajo una rampa de 10 °C/min.

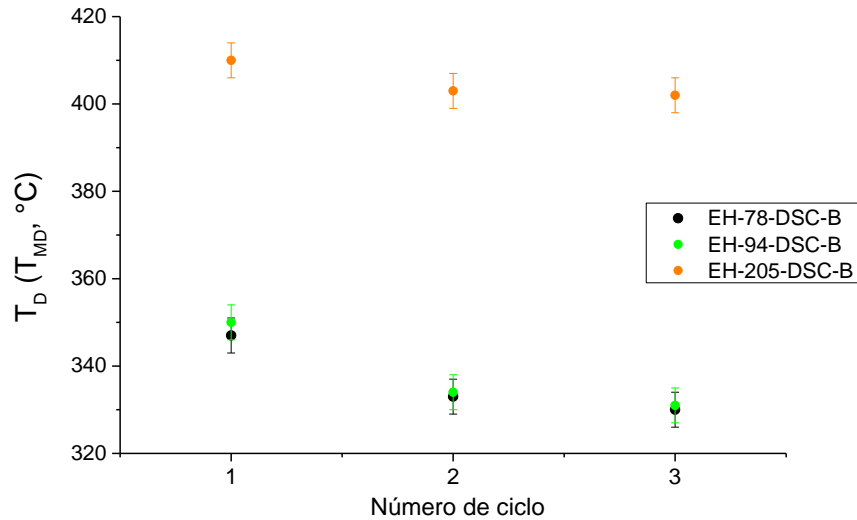


Figura 3.13. Datos de T_D obtenidos a partir de los ensayos orientados hacia la determinación de T_D de los hidruros EH en el Zircaloy-2.

Solubilidad de hidrógeno SSTD y SSTP

La Figura 3.14 muestra los resultados de solubilidad de hidrógeno presentados en las Tablas 3.2 y 3.3, representados aquí en un gráfico de solubilidad y correspondientes al estado de precipitación de “hidruros EH + ciclos”. El gráfico de solubilidad o SST se construye con escalas de logaritmo de CH (ppm) versus temperatura recíproca (Kelvin^{-1}). Para el caso de los resultados de T_D -SSTD, se muestran en el gráfico los valores de T_{pico} , T_{MD} y T_{fin} , los cuales corresponden a valores promediados a partir de los resultados de los ciclos con T_{MAX} dentro del rango 340-500 °C. El cálculo de estos valores promedio se fundamentó en el hecho que no se observaron diferencias significativas para los datos de T_D entre los distintos ciclos, como se mostró en la Figura 3.11. En la Figura 3.14, los valores de T_{MD} se representan con “círculos llenos”, y las dos rectas en color rojo marcan el rango térmico comprendido dentro de las señales de disolución, entre los parámetros T_{pico} y T_{fin} ; cada recta se determinó mediante un ajuste de Arrhenius (Ec. 1.1, sección 1.3), y el rango comprendido entre ambas rectas da una idea cualitativa del rango térmico abarcado por las señales calorimétricas de disolución. Para el caso de los resultados de T_P -SSTP, se muestran en el gráfico los valores de T_{inicio} , T_{MD} y T_{fin} correspondientes a los ciclos con $T_{MAX} = 500$ °C. Se

eligió este valor de T_{MAX} simplemente para comparar con los datos de disolución y visualizar la histéresis disolución-precipitación característica de la formación de hidruros en aleaciones de circonio. Al igual que en el caso anterior, las T_{MD} se representan con “círculos llenos”, y las dos rectas en color azul marcan el rango abarcado por las señales de precipitación, entre los parámetros T_{inicio} y T_{fin} .

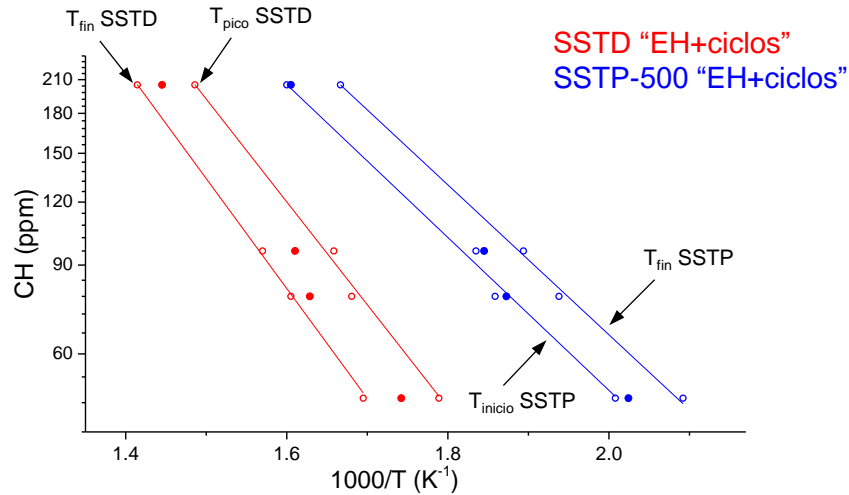


Figura 3.14. Resultados de solubilidad obtenidos para las muestras EH del Zircaloy-2 (serie DSC-A). Los datos en color rojo corresponden a los parámetros T_{pico} , T_{MD} y T_{fin} de las señales de disolución obtenidas dentro del rango de T_{MAX} previa 340 - 500 °C. Los datos en color azul corresponden a los parámetros T_{inicio} , T_{MD} y T_{fin} de las señales de precipitación obtenidas para $T_{MAX} = 500$ °C. Los valores de T_{MD} se representan con “círculos llenos”.

La Figura 3.15 muestra las curvas de SST obtenidas para “hidruros EH + ciclos” en el Zircaloy-2, determinadas mediante ajustes de Arrhenius y correspondientes a las curvas de SSTD, SSTP-420/430 ($T_{MAX} = 420/430$ °C) y SSTP-500 ($T_{MAX} = 500$ °C). En este caso se utilizaron los parámetros T_{MD} para las T_D -SSTD y T_{inicio} para las T_P -SSTP. La Figura-a muestra las curvas que se obtienen al realizar los ajustes en forma independiente para cada serie de datos, mientras que la Figura-b muestra los ajustes que se obtienen al fijar el valor del factor preexponencial, A , para las tres series de datos. En este último caso, el A se calculó como el valor promedio entre el A propio de los datos de SSTD (200.000 ppm) y el A promedio que emerge de las dos curvas de SSTP analizadas aquí (55.000 ppm), dando un A promedio global de 130.000 ppm. Este último método de ajuste fue considerado a partir de lo mencionado por Puls y col. [2,28], quienes postulan que los ajustes de Arrhenius realizados sobre datos de SSTD y SSTP se deben llevar a cabo igualando el factor preexponencial, lo cual aporta consistencia termodinámica a esta metodología. La Tabla 3.4 presenta los resultados obtenidos para ambos métodos de ajuste. De acuerdo con lo explicado en el Capítulo 1 y lo mostrado en la Figura 3.12, la curva de SSTP-420/430 corresponde a una condición de

precipitación con efecto memoria presente, dando una solubilidad más baja que la de la curva de SSTD-500; en esta última, se obtienen las T_P más bajas debido a que la T_{MAX} alcanza a relevar completamente el efecto memoria.

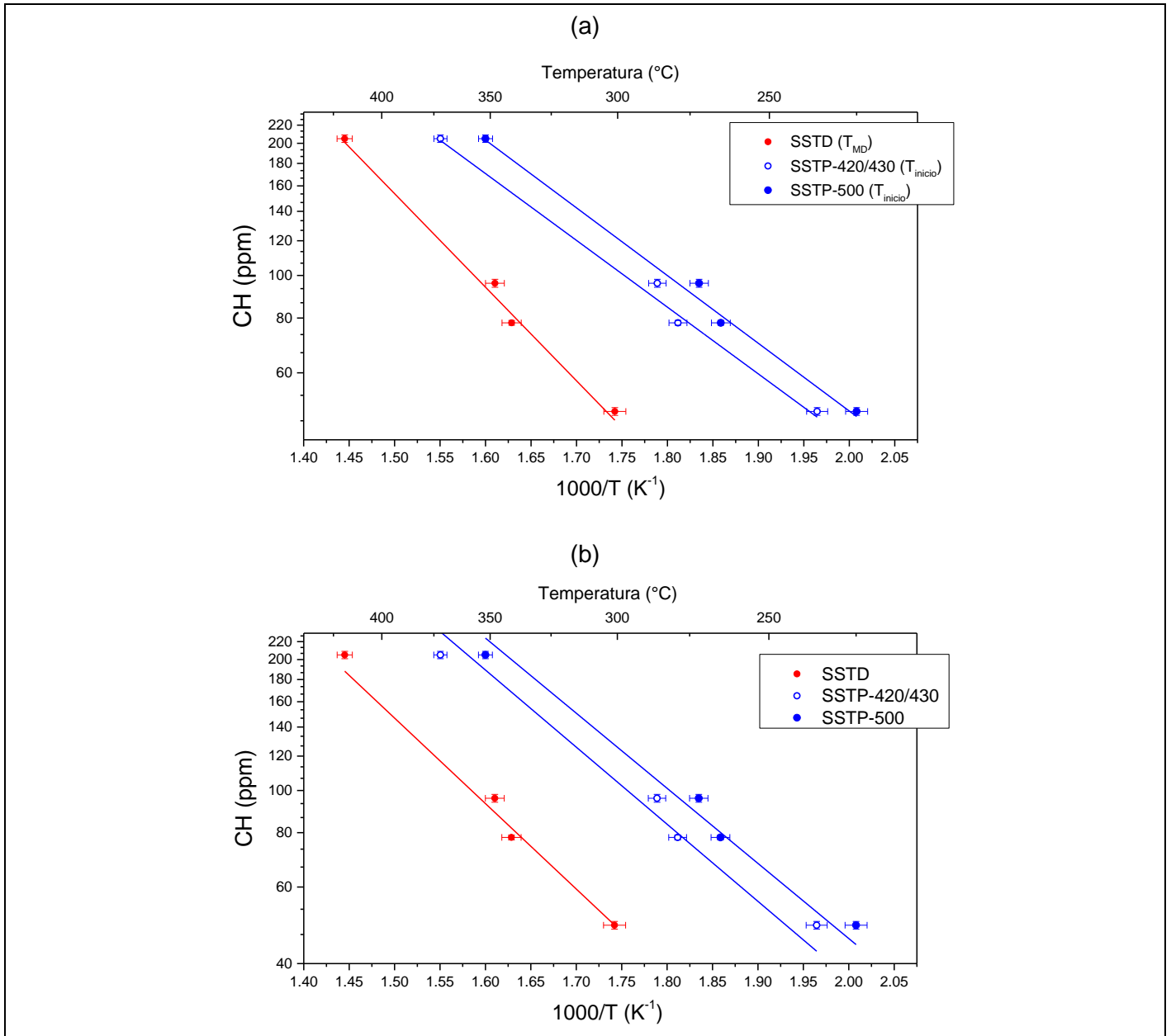


Figura 3.15. Curvas de SST asociadas a disolución/precipitación de “hidruros EH + ciclos” en el Zircaloy-2.

(a) Ajustes independientes de los datos de SSTD, SSTD-420/430 y SSTD-500. (b) Ajustes obtenidos a partir de fijar el factor preexponencial para las tres series de datos.

	SSTD		SSTP-420/430		SSTP-500	
	A (ppm)	Q (J/mol)	A (ppm)	Q (J/mol)	A (ppm)	Q (J/mol)
Ajustes independientes	200.000 (80.000)	41.600 (800)	50.000 (10.000)	28.000 (1000)	60.000 (20.000)	28.700 (800)
Ajustes fijando el A	130.000 (50.000)	37.600 (200)	130.000 (50.000)	33.900 (300)	130.000 (50.000)	33.100 (100)

Tabla 3.4. Parámetros de Arrhenius obtenidos a partir de los ajustes de los datos de solubilidad. El error de los resultados se indica entre paréntesis.

3.2 Análisis de hidruros en tubo de presión de Zircaloy-2, llevados a cabo en las muestras TA (templado en agua)

3.2.1 Análisis mediante metalografía y microscopía TEM

La Figura 3.16 presenta imágenes ópticas de los hidruros TA formados en las muestras TA del Zircaloy-2, correspondientes al estado de precipitación generado bajo el enfriamiento TA estudiado en este trabajo. Las observaciones sugieren que los hidruros TA presentan una distribución espacial más fina y homogénea en comparación con los hidruros EH precipitados en esta aleación (Figura 3.1). Este cambio entre ambos estados de precipitación, EH y TA, puede interpretarse en términos de la difusión de hidrógeno involucrada en el proceso de precipitación durante los enfriamientos aplicados, lo cual se analizará en el Capítulo 5.

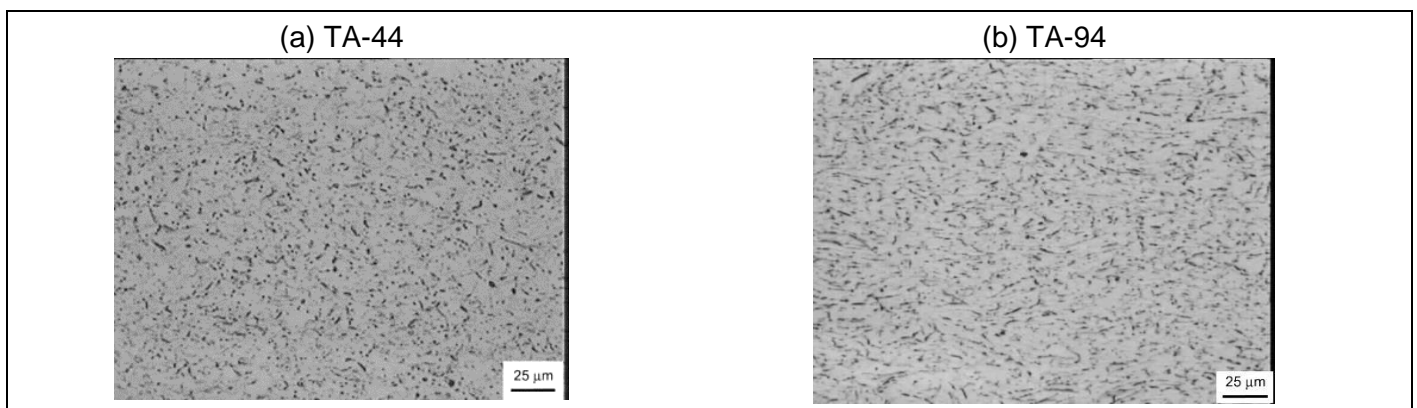


Figura 3.16. Imágenes ópticas de los hidruros TA formados en el tubo de presión de Zircaloy-2, correspondientes a la cara NA del material.

La Figura 3.17 presenta imágenes de TEM de hidruros TA precipitados en el Zircaloy-2. Los hidruros nanométricos no aparecen conformando apilamientos de placas sino más bien en forma de placas aisladas y crecidas a lo largo de bordes de grano de la matriz α -Zr; en la Figura-c se marcaron sobre la imagen los bordes de grano. Respecto de la identificación de la estructura cristalina, las indexaciones de los diagramas de difracción resultaron compatibles con las fases δ -hidruro y γ -hidruro, $Z = [-1 -1 0]_{\text{HID}}$, de acuerdo con la ambigüedad cristalográfica mencionada previamente. En el caso de los hidruros TA, esta ambigüedad entre delta y gamma se vio reforzada por los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X, como se verá en la siguiente sección; mediante esta última técnica, se detectó presencia de ambas fases de hidruro en forma simultánea para esta condición de precipitación. Estas observaciones experimentales motivaron la posibilidad de realizar observaciones adicionales de TEM en esta tesis, las cuales se realizaron en la muestra TA-94 y preparando láminas delgadas sobre la cara hoop del tubo de presión. El objetivo de estas mediciones adicionales se fundamentó en la posibilidad de obtener diagramas de difracción del hidruro correspondientes a $Z = <1 1 1>_{\text{HID}}$, ya que este tipo de Z permite “romper” la ambigüedad entre las fases delta y gamma gracias a la presencia de reflexiones de super-red asociadas al ordenamiento del hidrógeno en la estructura γ -hidruro [52,54]; estas reflexiones de super-red no están presentes en los diagramas de la estructura δ -hidruro debido a que la distribución atómica de hidrógeno es desordenada en esta fase.

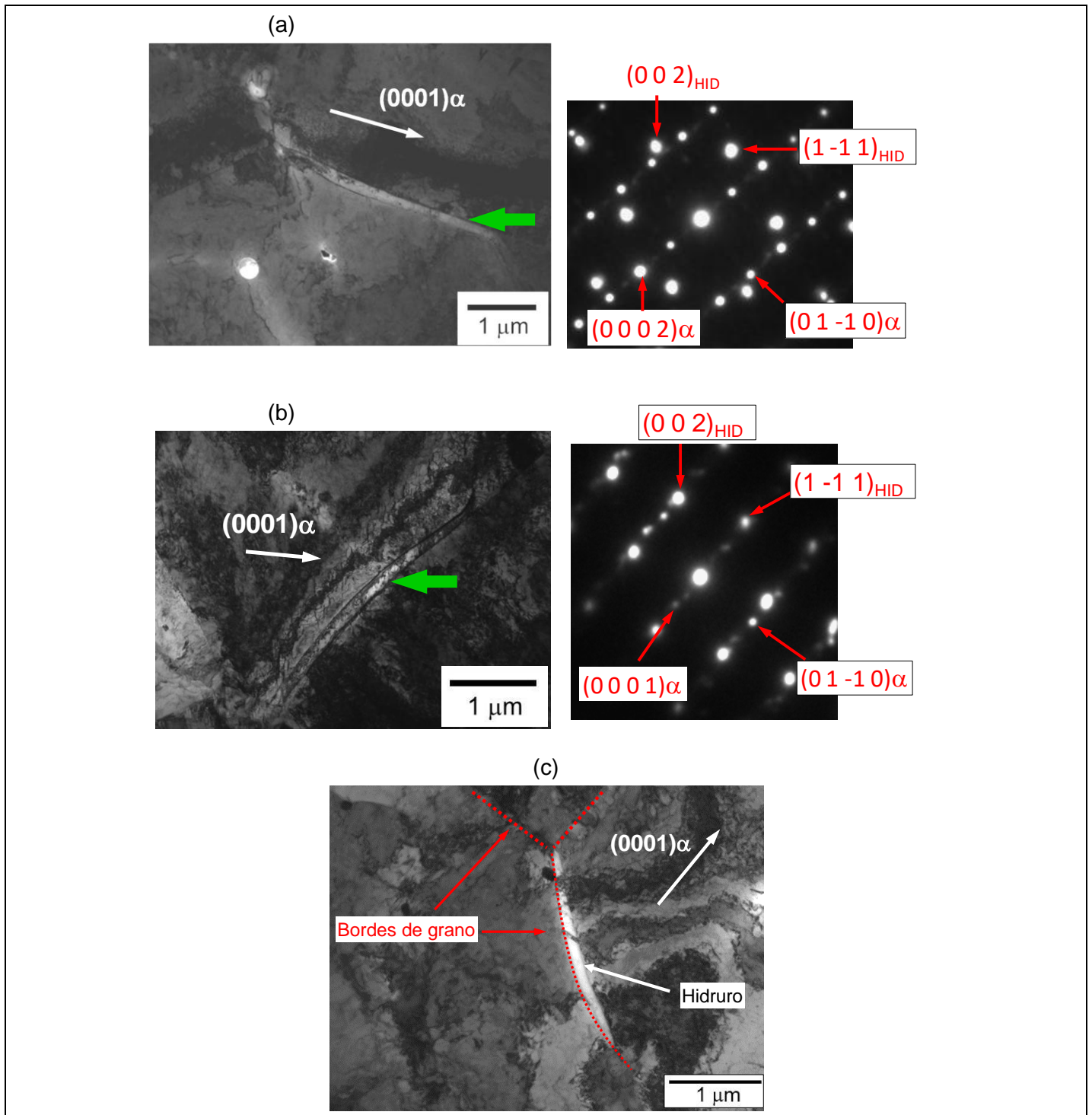


Figura 3.17. Micrografías de TEM obtenidas para hidruros TA en el Zircaloy-2, correspondientes a la muestra TA-94 y a la cara NA del tubo. (a),(b) Imágenes de campo claro de hidruros crecidos a lo largo de bordes de grano, junto con los correspondientes diagramas de difracción, con $Z = [-2\ 1\ 1\ 0] // Z = [-1\ -1\ 0]_{\text{HID}}$. (c) Imagen de campo claro de un hidruro, en donde se marcaron los bordes de grano α -Zr. Las flechas verdes marcan la ubicación de los hidruros.

La Figura 3.18 presenta las observaciones de TEM obtenidas para hidruros TA sobre la cara hoop del material. La Figura-a muestra imágenes de una placa de hidruro identificada como δ -hidruro con $Z = [1\ 1\ 1]_{\delta}$, mientras que la Figura-b muestra un hidruro identificado como γ -hidruro con $Z = [1\ 1\ 0]_{\gamma}$. En este último caso, se indican en el diagrama las reflexiones de super-red, relacionadas con la distribución ordenada de hidrógeno en esta estructura. Si bien el eje de zona $Z = [1\ 1\ 0]_{\gamma}$ no coincide con el $Z = [1\ 1\ 1]$ esperado a priori para la cara hoop del tubo [52], se pudo verificar la presencia de reflexiones de super-red para identificar a la fase gamma en este caso. Es importante mencionar que, para identificar al cristal γ , no resulta lo mismo detectar un $Z = [1\ 1\ 0]_{\gamma}$ que un $Z = [1\ 0\ 1]_{\gamma}$; esto se debe no solamente al hecho que las relaciones geométricas de estos dos ejes de zona son levemente distintas debido a la estructura tetragonal de gamma, sino también a que los nodos de super-red están presentes únicamente para $Z = [1\ 1\ 0]_{\gamma}$, no así para $Z = [1\ 0\ 1]_{\gamma}$. Estas consideraciones reflejan lo sutil que puede resultar diferenciar entre los cristales γ y δ mediante diagramas de difracción de TEM. Por otro lado, la estimación del tamaño de los hidruros presentó valores dentro del rango 1200 - 3300 nm para el largo de las placas, y valores de 60 - 170 nm para su espesor. Respecto de la orientación de las placas de hidruro respecto de la matriz α -Zr, se puede decir que las placas observadas sobre la cara NA (Figura 3.17) presentan un ángulo variable respecto del polo (0 0 0 1), dándose el caso en que la placa se orienta prácticamente paralela a dicho polo (Figura 3.17-a).

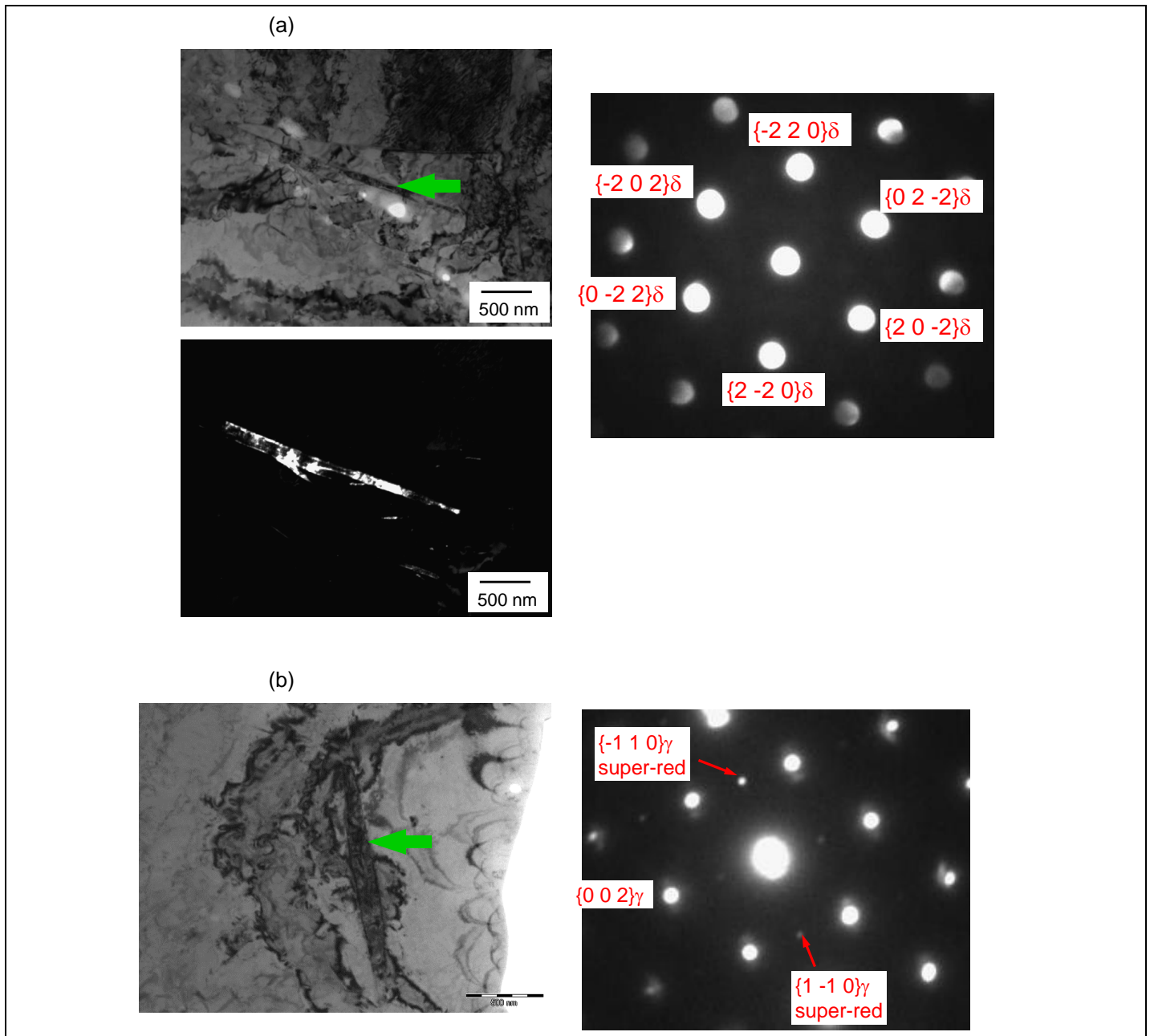


Figura 3.18. Micrografías de TEM obtenidas para hidruros TA en el Zircaloy-2, correspondientes a la muestra TA-94 y a la cara hoop del tubo. (a) Imágenes de campo claro y campo oscuro de un δ -hidruro junto con el diagrama, $Z = [1\ 1\ 1]\delta$. En este caso, el diagrama fue obtenido mediante condición de microdifracción. (b) Imagen de campo claro de un γ -hidruro junto con el diagrama de difracción, $Z = [1\ 1\ 0]\gamma$.

3.2.2 Difracción de rayos-X

La Figura 3.19 muestra los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para las muestras TA del Zircaloy-2 analizadas mediante difracción de rayos-X: TA-94 y TA-205. En esta Figura, se amplificaron los datos alrededor de $d_{hkl} \approx 2,75 \text{ \AA}$, de forma de visualizar las señales $(1\ 1\ 1)_\delta$ y $(1\ 1\ 1)_\gamma$ detectadas en ambas muestras. La detección de la fase γ -hidruro para los hidruros TA coincide con la tendencia observada experimentalmente respecto de la formación de esta fase para altas velocidades de enfriamiento. La Tabla 3.5 muestra los resultados obtenidos a partir del ajuste de las reflexiones $(1\ 1\ 1)_\delta$, $(1\ 1\ 1)_\gamma$ y $(0\ 0\ 0\ 2)_\alpha$. De acuerdo con lo explicado previamente, el cálculo del cociente de intensidades de δ -hidruros ($I_{(111)_\delta}/I_{(0002)_\alpha}$) y de γ -hidruros ($I_{(111)_\gamma}/I_{(0002)_\alpha}$) permite estimar la población de δ/γ -hidruros en granos α -hoop-Zr y comparar los resultados entre distintas muestras. Para la fase gamma, la interrelación espacial hidruro-matriz se deduce en forma análoga a la fase delta, ya que se cumple análogamente la relación de orientación $(1\ 1\ 1)_\gamma // (0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$, $[1\ -1\ 0]_\gamma // [2\ -1\ -1\ 0]_\alpha$ [18].

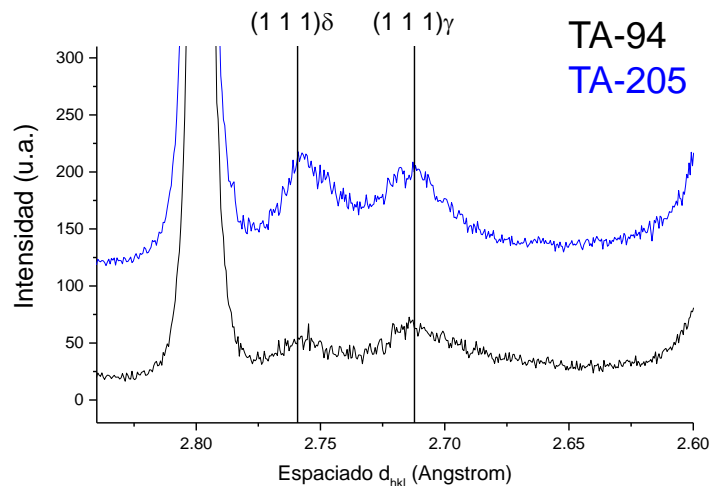


Figura 3.19. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente en las probetas TA del Zircaloy-2, en donde se amplificó la escala alrededor de las señales de hidruro. La escala de intensidad de la probeta TA-205 se desplazó a efectos comparativos.

TA-94	Intensidad (0 0 0 2) α ($I_{(0002)}$, u.a.)	Espaciado (0 0 0 2) α ($d_{(0002)}$, Å)	Ancho FWHM (0 0 0 2) α ($^\circ$, 2 θ)
	2800 (9)	2,5757 (1×10^{-4})	$7,60 \times 10^{-2}$ (1×10^{-4})
	Intensidad (1 1 1) δ ($I_{(111)\delta}$, u.a.)	Cociente $I_{(111)\delta}/I_{(0002)}$ (x 1000)	
	7,6 (0,7)	2,7 (0,2)	
	Intensidad (1 1 1) γ ($I_{(111)\gamma}$, u.a.)	Cociente $I_{(111)\gamma}/I_{(0002)}$ (x 1000)	
17 (1)	6,1 (0,3)		
TA-205	Intensidad (0 0 0 2) α ($I_{(0002)}$, u.a.)	Espaciado (0 0 0 2) α ($d_{(0002)}$, Å)	Ancho FWHM (0 0 0 2) α ($^\circ$, 2 θ)
	2950 (6)	2,57552 (8×10^{-5})	$8,22 \times 10^{-2}$ (2×10^{-4})
	Intensidad (1 1 1) δ ($I_{(111)\delta}$, u.a.)	Cociente $I_{(111)\delta}/I_{(0002)}$ (x 1000)	
	19 (2)	6,4 (0,6)	
	Intensidad (1 1 1) γ ($I_{(111)\gamma}$, u.a.)	Cociente $I_{(111)\gamma}/I_{(0002)}$ (x 1000)	
37,3 (0,6)	12,6 (0,2)		

Tabla 3.5. Resultados obtenidos a partir del ajuste de las señales (1 1 1) δ , (1 1 1) γ y (0 0 0 2) α en las muestras TA del Zircaloy-2.

La Figura 3.20 muestra la evolución del cociente $I_{(111)}/I_{(0002)}$ asociado a la evolución de las señales (1 1 1) δ y (1 1 1) γ durante los ciclos térmicos aplicados sobre ambas muestras. De acuerdo con lo mencionado previamente, los perfiles de calentamiento se relacionan con la disolución gradual de los δ -hidruros y γ -hidruros detectados para la condición TA. La precipitación de “hidruros TA + un ciclo de 440 $^\circ\text{C}$ ” (sección 2.4.3) durante el tramo de enfriamiento fue evidenciada por la aparición de la señal (1 1 1) δ en ambas muestras, sin haberse observado la aparición de (1 1 1) γ en este caso; así, los perfiles del enfriamiento mostrados en la Figura corresponden al aumento gradual de la población de δ -hidruros en granos α -hoop-Zr. Cabe mencionar que no se pudo completar el ciclo de enfriamiento de la muestra TA-94 debido a problemas técnicos con el difractómetro; es por esto que los datos del enfriamiento aparecen interrumpidos a aproximadamente 200 $^\circ\text{C}$ para esta probeta.

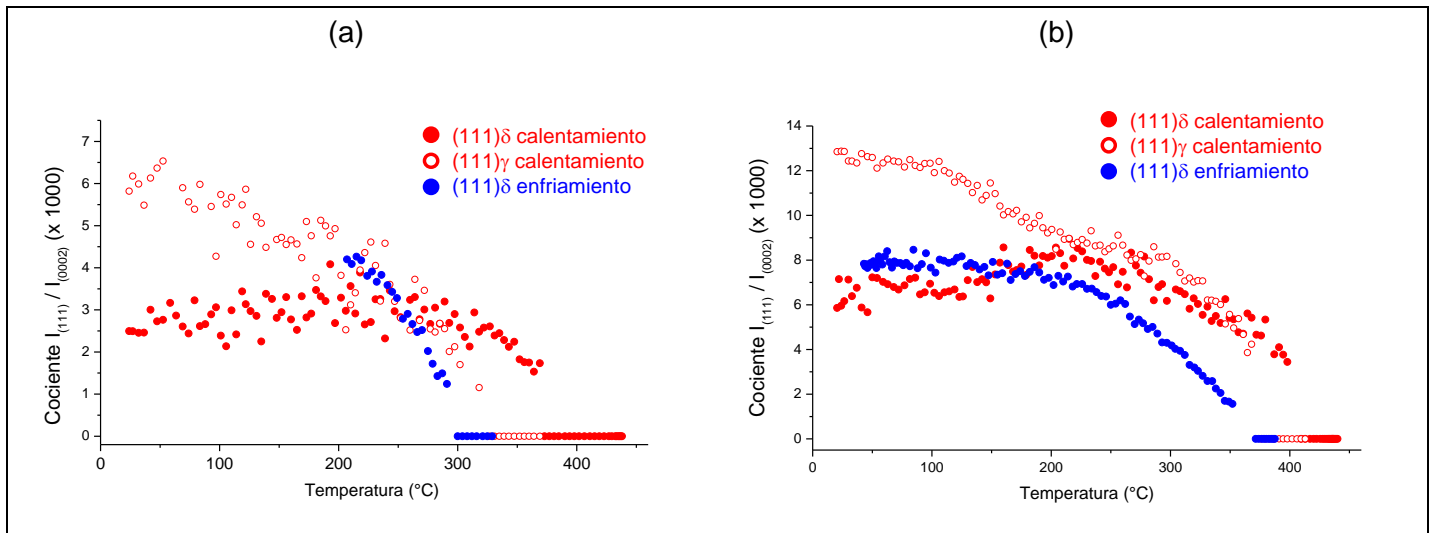


Figura 3.20. Evolución del cociente $I_{(111)}/I_{(0002)}$ asociado a las señales $(1\ 1\ 1)\delta$ y $(1\ 1\ 1)\gamma$ durante los ciclos térmicos, en las muestras TA del Zircaloy-2. (a) Muestra TA-94. (b) Muestra TA-205. En a), los datos del enfriamiento aparecen interrumpidos a ~ 200 °C debido a un inconveniente instrumental del difractómetro.

3.2.3 Calorimetría DSC

Las Tablas 3.6 y 3.7 muestran los resultados de DSC obtenidos en las muestras TA del Zircaloy-2. En el caso de los resultados de T_D -SSTD, se indican en la Tabla algunos ciclos en los que no se logró detectar la señal de disolución sobre la curva calorimétrica. Esta última dificultad experimental se puede explicar en base a que se utilizaron muestras calorimétricas demasiado pequeñas en estos ensayos particulares, haciendo que la detección de la señal pudiese caer por debajo del límite de detección del calorímetro. Para el caso de los datos de T_P -SSTP, no se observó señal de precipitación durante los ciclos con rampa de 0,1 °C/min, lo cual se relaciona en este caso con la cinética de medición del equipo. La Figura 3.21 muestra los resultados en un gráfico de SST en donde se consideraron únicamente los valores de T_D (T_{MD}) y T_P (T_{inicio}) correspondientes a "hidruros TA + un ciclo de 440 °C", de forma de simplificar el análisis. Además, este último estado de precipitación es equivalente al analizado mediante difracción de rayos-X en la condición pos-ciclo, por lo cual se hará más adelante una correlación entre los resultados de ambas técnicas. La Figura-a muestra los ajustes independientes, mientras que la Figura-b muestra los ajustes obtenidos fijando $A = 130.000$ ppm, valor este último que se tomó a partir del A obtenido para las muestras EH (Tabla 3.4) de forma de unificar el factor preexponencial para muestras EH y TA. Los parámetros de Arrhenius obtenidos se muestran en la Tabla 3.8.

	CALENTAMIENTO					
	N° ciclo	T _{MAX} ciclo (°C)	v _{enf} previa	T _{pico} (°C)	T _{MD} (°C)	T _{fin} (°C)
TA-44-DSC-A	1	440	Enfriamiento TA (200 °C/s)	260	-	-
	2	440	10 °C/min	274	284	291
	3	440	0,1 °C/min	X	X	X
TA-94-DSC-A	1	440	Enfriamiento TA (200 °C/s)	X	X	X
	2	440	10 °C/min	320	331	-
	3	440	0,1 °C/min	340	354	-
TA-205-DSC-A	1	440	Enfriamiento TA (200 °C/s)	X	X	X
	2	440	10 °C/min	396	411	-
	3	440	0,1 °C/min	-	-	-

Tabla 3.6. Resultados del análisis de las señales de disolución de hidruros a partir de los ensayos de DSC detallados en la Tabla 2.8, en muestras TA del Zircaloy-2.

* (X) ciclos donde no se observó señal. ** (-) parámetros que no pudieron ser obtenidos debido a baja resolución

*** v_{enf} = velocidad de enfriamiento

	ENFRIAMIENTO					
	N° ciclo	v _{enf} ciclo (°C/min)	T _{inicio} (°C)	T _{MD} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{fin} (°C)
TA-44-DSC-A	1	10	210	204	201	185
	2	0,1	X	X	X	X
	3	10	211	204	198	182
TA-94-DSC-A	1	10	257	254	248	-
	2	0,1	X	X	X	X
	3	10	-	257	247	-
TA-205-DSC-A	1	10	341	338	333	-
	2	0,1	X	X	X	X
	3	10	354	348	337	-

Tabla 3.7. Resultados del análisis de las señales de precipitación de hidruros a partir de los ensayos de DSC detallados en la Tabla 2.8, en muestras TA del Zircaloy-2.

	SSTD (hidruros TA + un ciclo de 440 °C)		SSTP (hidruros TA + un ciclo de 440 °C)	
	A (ppm)	Q (J/mol)	A (ppm)	Q (J/mol)
Ajuste independiente	150.000 (60.000)	38.000 (1.000)	50.000 (10.000)	27.700 (900)
Ajuste fijando el factor A	130.000 (50.000)	36.700 (100)	130.000 (50.000)	32.700 (300)

Tabla 3.8. Parámetros de Arrhenius obtenidos a partir de los ajustes de los datos de SST asociados a “hidruros TA + un ciclo de 440 °C” en el Zircaloy-2. En el caso de los ajustes con A fijo, se tomó el valor obtenido a partir de las muestras EH de esta aleación.

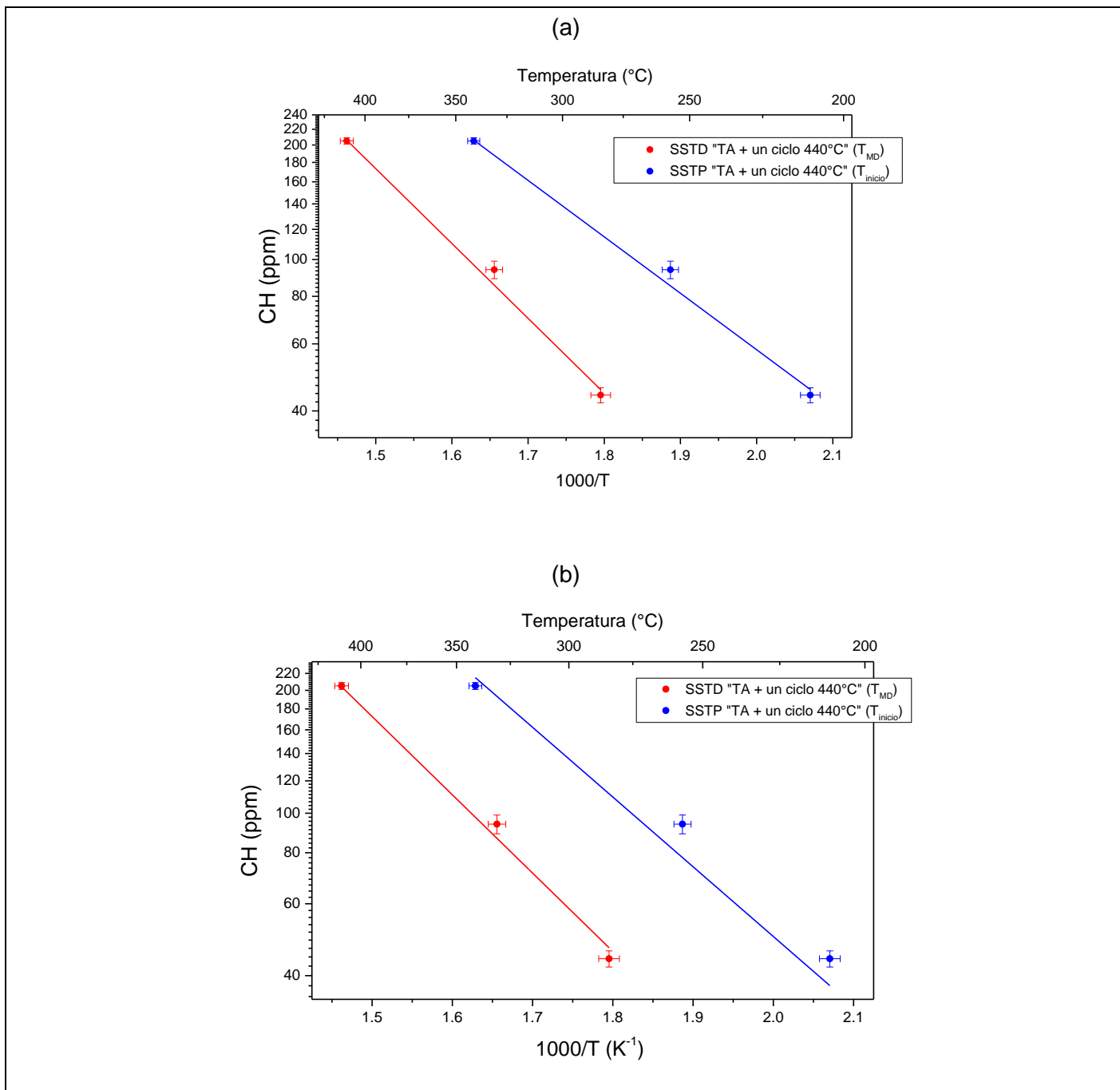


Figura 3.21. Resultados de SST de las muestras TA del Zircaloy-2, asociados específicamente a la disolución/precipitación de "hidruros TA + un ciclo de 440 °C". (a) Ajustes independientes; (b) Ajustes con A fijo.

Capítulo 4

Resultados en el Zr-2,5Nb

4.1 Análisis de hidruros en tubo de presión de Zr-2,5Nb, llevados a cabo en las muestras EH (enfriamiento en horno)

4.1.1 Análisis mediante metalografía y microscopía TEM

Las Figuras 4.1 y 4.2 presentan imágenes ópticas de los hidruros EH precipitados en las muestras EH del tubo de presión de Zr-2,5Nb, correspondientes al estado de precipitación generado bajo el enfriamiento en horno. Las imágenes corresponden a muestras con distintos valores de CH, y para las caras NA y hoop del tubo; cabe aclarar que la imagen de CH = 35 ppm (Figura 4.1-a) fue obtenida en el trabajo de Parodi [50], en donde se analizó un estado de precipitación equivalente para el mismo tubo de Zr-2,5Nb estudiado aquí. Las imágenes permiten apreciar que los hidruros metalográficos tienen cierta forma de placas entrecruzadas o apiladas, verificándose la tendencia a estar alineados con la dirección hoop/circunferencial del tubo, de acuerdo a lo observado en la cara NA, y con la dirección axial del material, de acuerdo a lo observado sobre la cara hoop. Las distancias que separan a los hidruros metalográficos en este estado de precipitación están dentro del rango ~ 50 - 200 μm , dependiendo del contenido de hidrógeno del material.

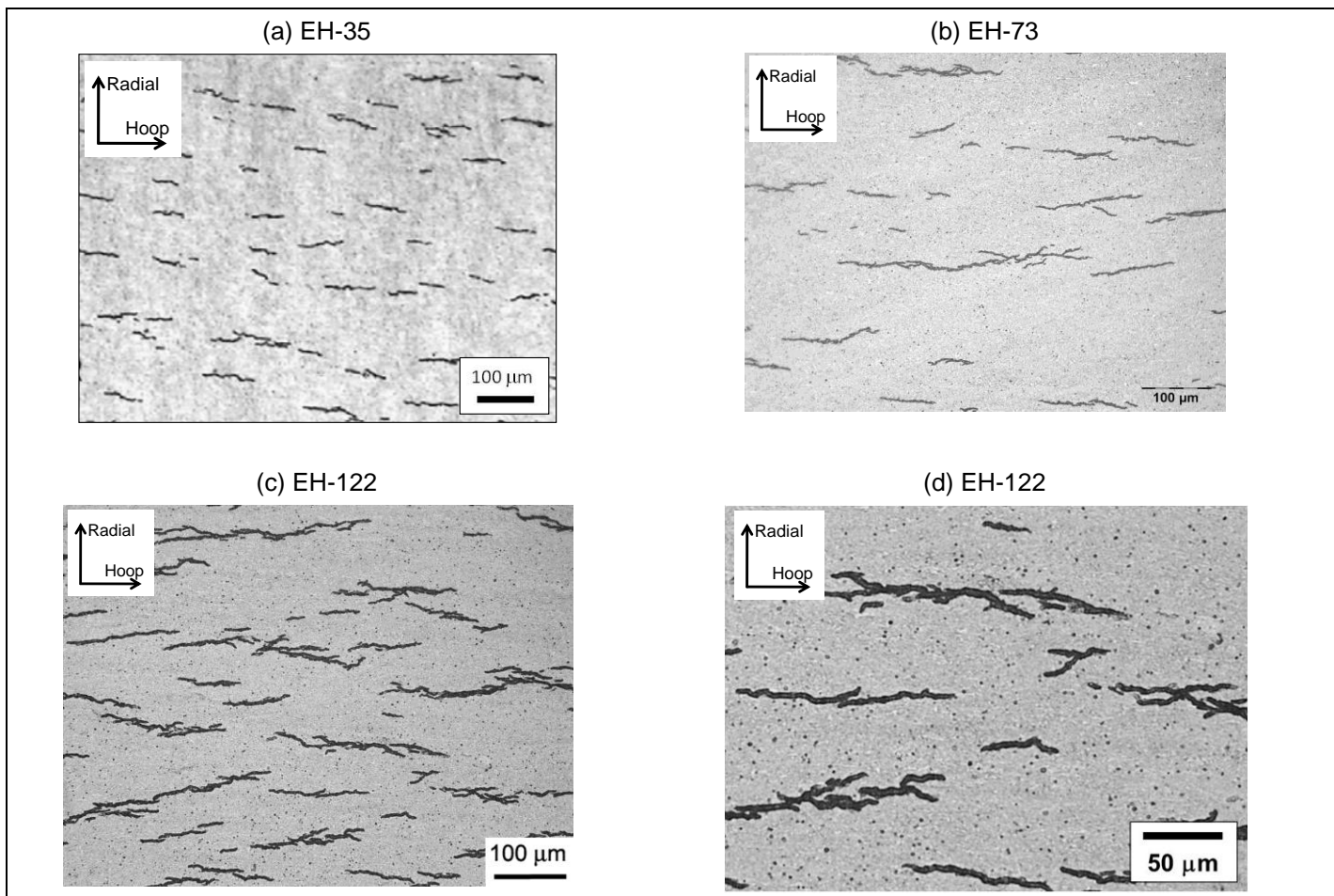


Figura 4.1. Imágenes ópticas de hidruros EH formados en las muestras EH del Zr-2,5Nb, correspondientes a la cara NA del tubo de presión. Las imágenes c) y d) corresponden a la muestra EH-122 con distinta magnificación.

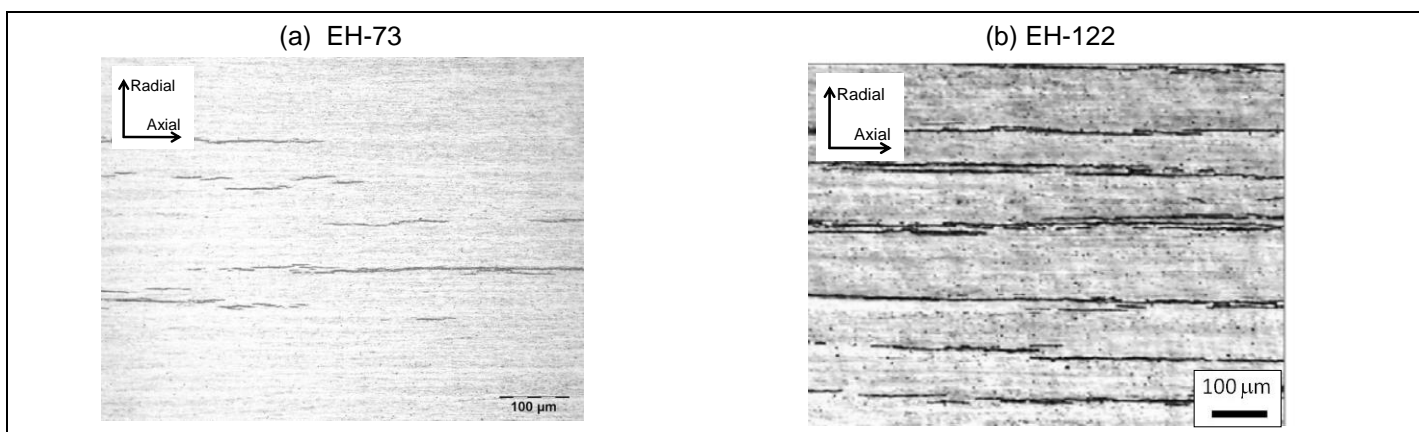


Figura 4.2. Imágenes ópticas de hidruros EH precipitados en el Zr-2,5Nb, correspondientes a la cara hoop del tubo de presión.

La Figura 4.3 presenta una imagen de TEM y el diagrama de difracción de un apilamiento de hidruros EH precipitados en el tubo de Zr-2,5Nb. La imagen sugiere que estos hidruros nanométricos adquieren forma de placa con cierto aspecto lenticular, y que la conformación del apilamiento ocurre mediante una precipitación en granos α -Zr vecinos entre sí. El alineamiento de las placas de hidruro observado en esta imagen resulta semejante a los apilamientos analizados por Perovic y col. [4] para tubo de presión. La información obtenida del diagrama de difracción es compatible con la relación de orientación $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}} // (0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$, $[1\ -1\ 0]_{\text{HID}} // [2\ -1\ -1\ 0]_{\alpha}$, manteniéndose la ambigüedad cristalográfica entre las fases delta y gamma explicada previamente para un eje de zona de la forma $\langle 2\ 1\ 1 \rangle_{\text{HID}}$. Cabe mencionar que las observaciones de las láminas delgadas de hidruros EH en el Zr-2,5Nb presentaron dificultades para poder detectar a los hidruros en este estado de precipitación. Aparentemente, esta dificultad se origina en el tamaño relativamente pequeño de la zona de observación de una lámina delgada en comparación con las distancias entre los hidruros metalográficos apreciadas en la Figura 4.1. La técnica utilizada para preparar las láminas genera una "playa" de $\sim 5\ \mu\text{m}$ en torno al agujero central de la lámina (Figura 4.4-a), dando así una zona de observación de $\sim 10\ \mu\text{m}$ representada esquemáticamente en la Figura 4.4-b. Esto justificaría las limitaciones estadísticas de esta técnica en función de la distribución espacial de los hidruros EH en el material.

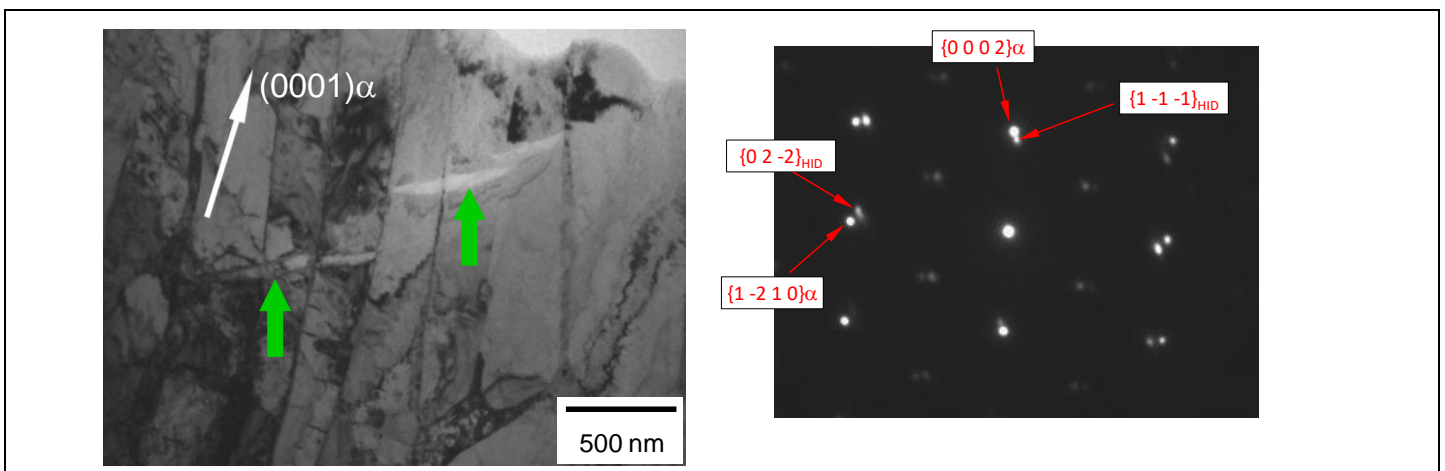


Figura 4.3. Micrografías de TEM de hidruros EH formados en el Zr-2,5Nb, cara NA. Se muestra una imagen de campo claro de un apilamiento de hidruros junto con el diagrama de difracción con $Z = [1\ 0\ -1\ 0]_{\alpha} // Z = [2\ 1\ 1]_{\text{HID}}$.

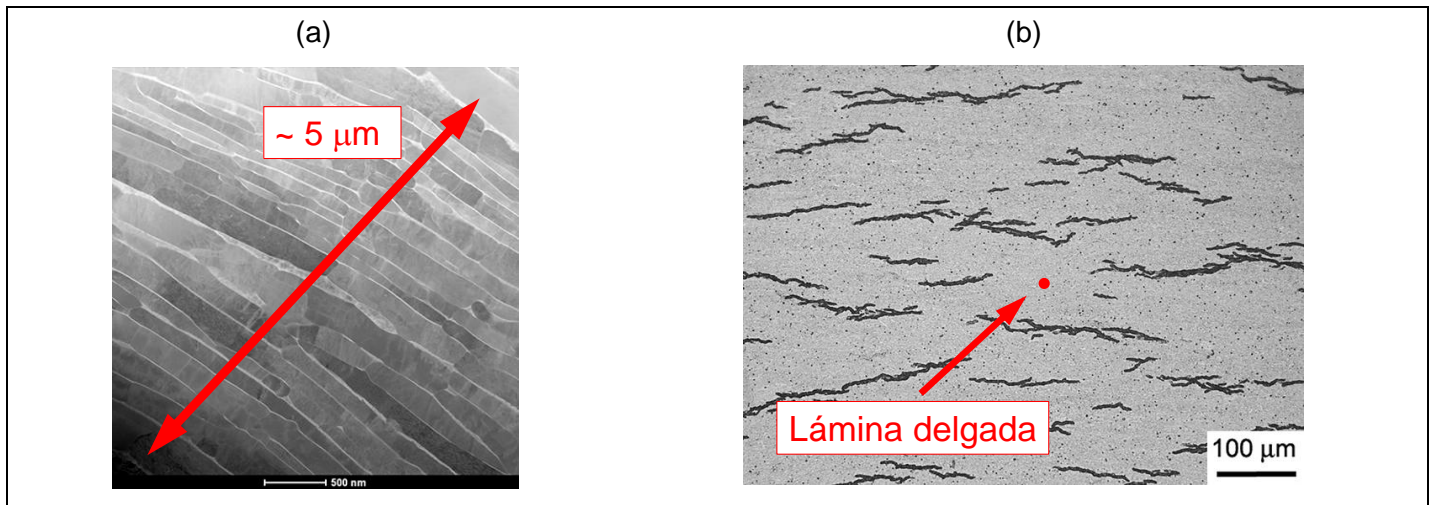


Figura 4.4. Imágenes de microscopía TEM y microscopía óptica para comparar cualitativamente el tamaño de la zona de observación de las láminas delgadas con las distancias entre los hidruros EH en el Zr-2,5Nb.

En (a), la imagen se obtuvo utilizando el modo STEM, y la flecha roja abarca aproximadamente el tamaño de la playa en torno al agujero central de la lámina.

4.1.2 Difracción de rayos-X

La Figura 4.5 muestra los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para las dos probetas EH de Zr-2,5Nb analizadas mediante difracción de rayos-X: EH-73 y EH-118. Las Figuras -a y -b permiten ver la señal $(0\ 0\ 0\ 2)_\alpha$ de la matriz α -Zr, y un pico pequeño correspondiente a la reflexión $(1\ 0\ -1\ 1)_\alpha$; la reflexión $(1\ 0\ -1\ 0)_\alpha$ resulta prácticamente imperceptible en estos gráficos debido a la relación de textura de la cara del material analizada en estas mediciones, es decir la cara hoop. Como se mencionó previamente, la intensidad $I_{(0002)}$ detectada en estas mediciones refleja la significativa contribución estadística de los granos α -hoop-Zr, la principal componente de textura del tubo de presión. Al ampliar los diagramas alrededor de un espaciado d_{hkl} de $\sim 2,75\ \text{\AA}$ (Figura-c), se hacen visibles las reflexiones $(1\ 0\ -1\ 0)_\alpha$ y $(1\ 1\ 1)_\delta$; además, parece verse una señal $(1\ 1\ 1)_\gamma$ muy débil para la muestra EH-73. La Tabla 4.1 presenta los resultados obtenidos a partir del ajuste de las señales $(1\ 1\ 1)_\delta$ y $(0\ 0\ 0\ 2)_\alpha$ en las dos muestras.

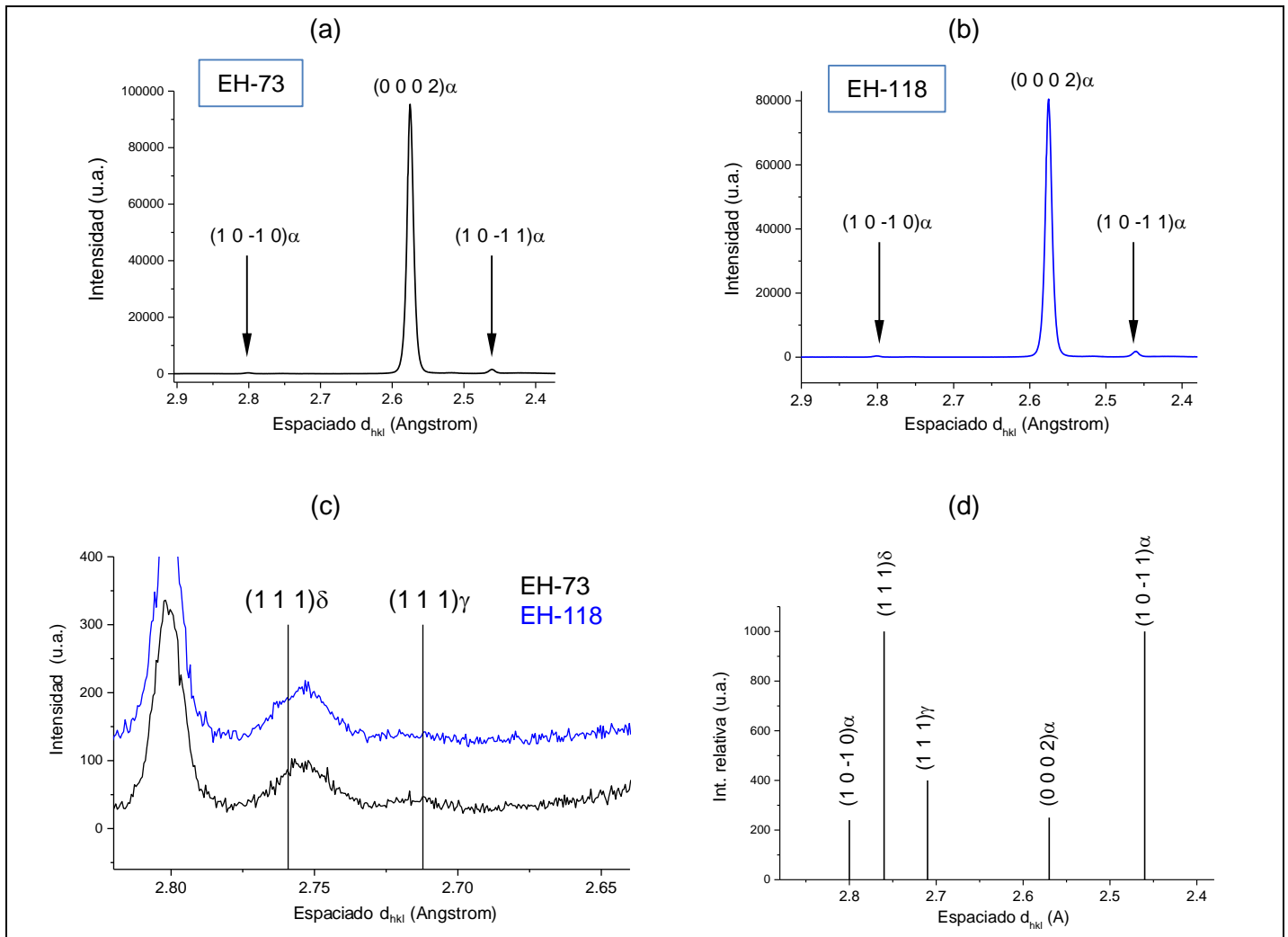


Figura 4.5. Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para las muestras EH del Zr-2,5Nb. En la figura (c) se desplazó manualmente la escala de intensidad para la muestra EH-118 a efectos comparativos. La figura (d) muestra las posiciones teóricas de estas reflexiones de acuerdo con mediciones de difracción de polvos.

EH-73	Intensidad (0 0 0 2) α ($I_{(0002)}$, u.a.)	Espaciado (0 0 0 2) α (Å)	Ancho FWHM (0 0 0 2) α ($^\circ$, 2θ)
	13040 (40)	2,5749 (1×10^{-4})	0,1142 (1×10^{-4})
	Intensidad (1 1 1) δ ($I_{(111)\delta}$, u.a.)	Cociente $I_{(111)\delta} / I_{(0002)}$ (x 1000)	
	14,8 (0,6)	1,13 (0,05)	
EH-118	Intensidad (0 0 0 2) α ($I_{(0002)}$, u.a.)	Espaciado (0 0 0 2) α (Å)	Ancho FWHM (0 0 0 2) α ($^\circ$, 2θ)
	12340 (50)	2,5751 (1×10^{-4})	0,1113 (1×10^{-4})
	Intensidad (1 1 1) δ ($I_{(111)\delta}$, u.a.)	Cociente $I_{(111)\delta} / I_{(0002)}$ (x 1000)	
	19,1 (0,7)	1,55 (0,06)	

Tabla 4.1. Resultados obtenidos a partir del ajuste de las señales (1 1 1) δ y (0 0 0 2) α en las muestras EH del Zr-2,5Nb. El error de los datos se indica entre paréntesis.

Las Figuras 4.6 y 4.7 muestran los resultados obtenidos a partir de los ciclos térmicos realizados in-situ en el difractómetro, para las muestras EH-73 y EH-118 respectivamente. En ambas muestras se observó un comportamiento similar: el tramo de calentamiento generó la desaparición gradual de la señal de δ -hidruros, mientras que durante el enfriamiento se detectó la aparición de las señales (1 1 1) δ y (1 1 1) γ asociadas a los “hidruros EH + un ciclo de 380 °C”. Los perfiles del cociente $I_{(111)\delta} / I_{(0002)}$ obtenidos durante el enfriamiento muestran el aumento gradual de la población de δ -hidruros en granos α -hoop-Zr; para el caso de la señal (1 1 1) γ , se puede mencionar que esta señal apareció a ~ 100 °C durante los enfriamientos y que los valores de cociente para γ -hidruros presentan bastante dispersión debido al error de ajuste de esta señal, la cual presenta menor grado de definición en comparación con la de δ -hidruros. Además, los datos de ambas probetas muestran que el ciclo térmico generó un aumento en la población de hidruros crecidos en los granos analizados.

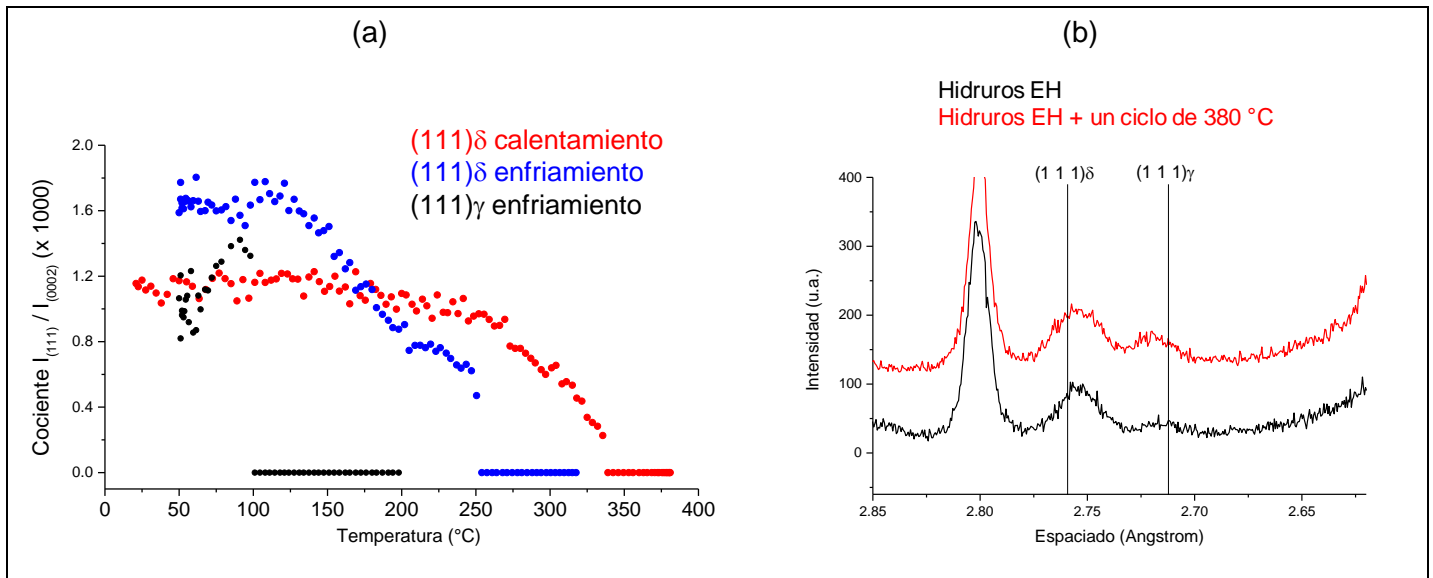


Figura 4.6. Resultados obtenidos a partir del ciclo térmico aplicado en la probeta EH-73, del Zr-2,5Nb. (a) Evolución del cociente de intensidades durante el ciclo térmico; (b) Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para los estados de “hidruros EH” (inicial) e “hidruros EH + un ciclo de 380 °C” (pos-ciclo).

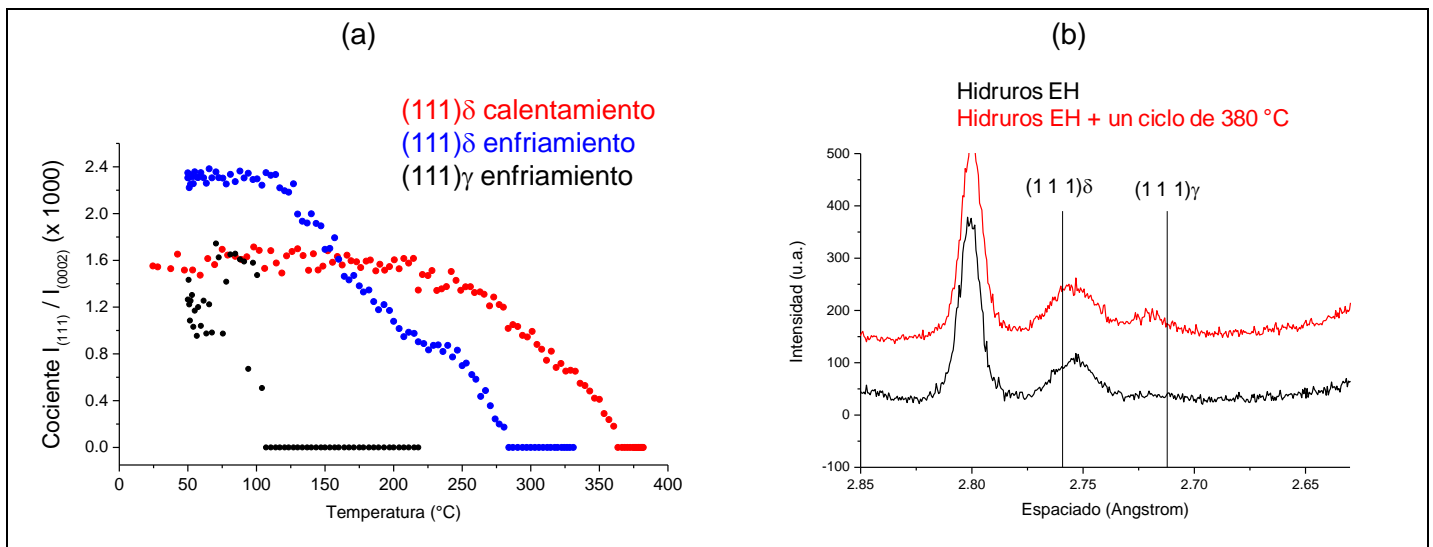


Figura 4.7. Resultados obtenidos a partir del ciclo térmico aplicado en la probeta EH-118, del Zr-2,5Nb. (a) Evolución del cociente de intensidades durante el ciclo térmico; (b) Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para los estados de “hidruros EH” (inicial) e “hidruros EH + un ciclo de 380 °C” (pos-ciclo).

4.1.3 Difracción de neutrones

La Figura 4.8 presenta las figuras de polos construidas con los valores experimentales de intensidad integrada de las señales $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$, $(1\ 0\ -1\ 0)_{\alpha}$ y $(0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$, a partir del análisis mediante difracción de neutrones. De acuerdo con lo explicado en la sección 2.5, la figura de polos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ corresponde a la muestra EH-100-DN con un estado de precipitación inducido bajo un enfriamiento en horno en el tubo de Zr-2,5Nb. La figura $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ presenta una estructura bien definida, con regiones de máximos de intensidad bien identificadas, y resulta además semejante a la estructura de la figura $(1\ 1\ 1)_{\delta}$ reportada por Vicente Alvarez y col. [21] para tubo de Zr-2,5Nb (ver Figura 1.7, Capítulo 1). La Figura 4.9 presenta las figuras de polos $(1\ 0\ -1\ 0)_{\alpha}$ y $(0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$ recalculadas mediante la ODF de la matriz α -Zr.

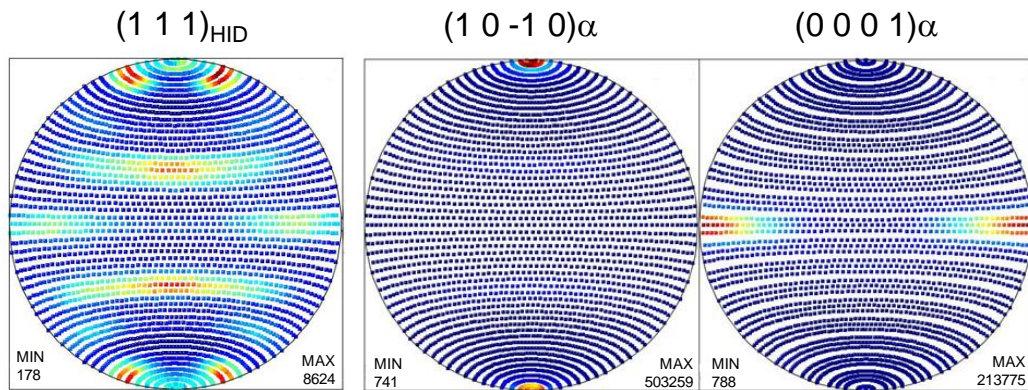


Figura 4.8. Figuras de polos de las señales $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$, $(1\ 0\ -1\ 0)_{\alpha}$ y $(0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$, construidas a partir de los datos experimentales de todas las orientaciones analizadas en la muestra EH-100-DN del Zr-2,5Nb, mediante difracción de neutrones.

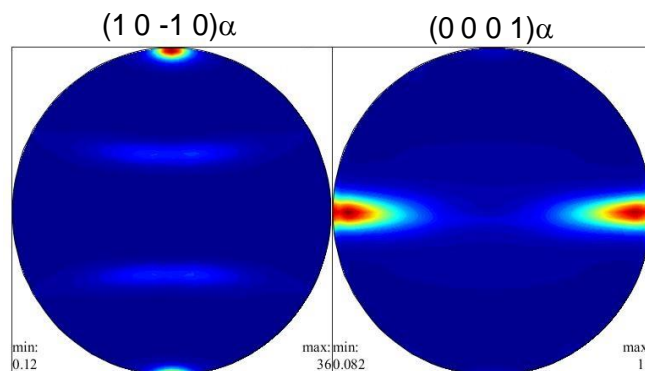


Figura 4.9. Figuras de polos de la matriz α -Zr obtenidas mediante análisis ODF, para el tubo de presión de Zr-2,5Nb.

La Figura 4.10 muestra los resultados de $I_{(111)}$, $I_{(0002)}$ y cociente de intensidades correspondientes al plano radial-hoop del Zr-2,5Nb, donde la posición sobre dicho plano se expresa en función del ángulo χ de acuerdo con la geometría experimental definida en la sección 2.3.3 (Figura 2.16). Los valores de $I_{(111)}$ mostrados en la Figura-a presentan un valor mínimo para la coordenada radial ($\chi = 0$), un valor intermedio para la posición hoop ($\chi = 90$) y un valor máximo para $\chi \approx 65^\circ$. En el caso de los datos de $I_{(0002)}$ mostrados en la Figura-b, se observa el típico comportamiento de la textura α -Zr en tubos de presión, caracterizado por una población mayoritaria de los granos α -Zr que orientan el polo basal en forma cercana a la dirección hoop. Los datos indican que las componentes de la textura α -Zr que resultan estadísticamente significativas en el Zr-2,5Nb corresponden a los granos orientados con el polo (0 0 0 1) sobre el eje hoop (granos α -hoop-Zr) o relativamente cerca de este eje, en un rango de χ de aproximadamente 60 - 90°. Finalmente, el comportamiento observado para la población de hidruros (Figura-a) y para el cociente de intensidades (Figura-c) se discutirá en el Capítulo 5 en función del análisis de la relación de orientación entre hidruros y matriz.

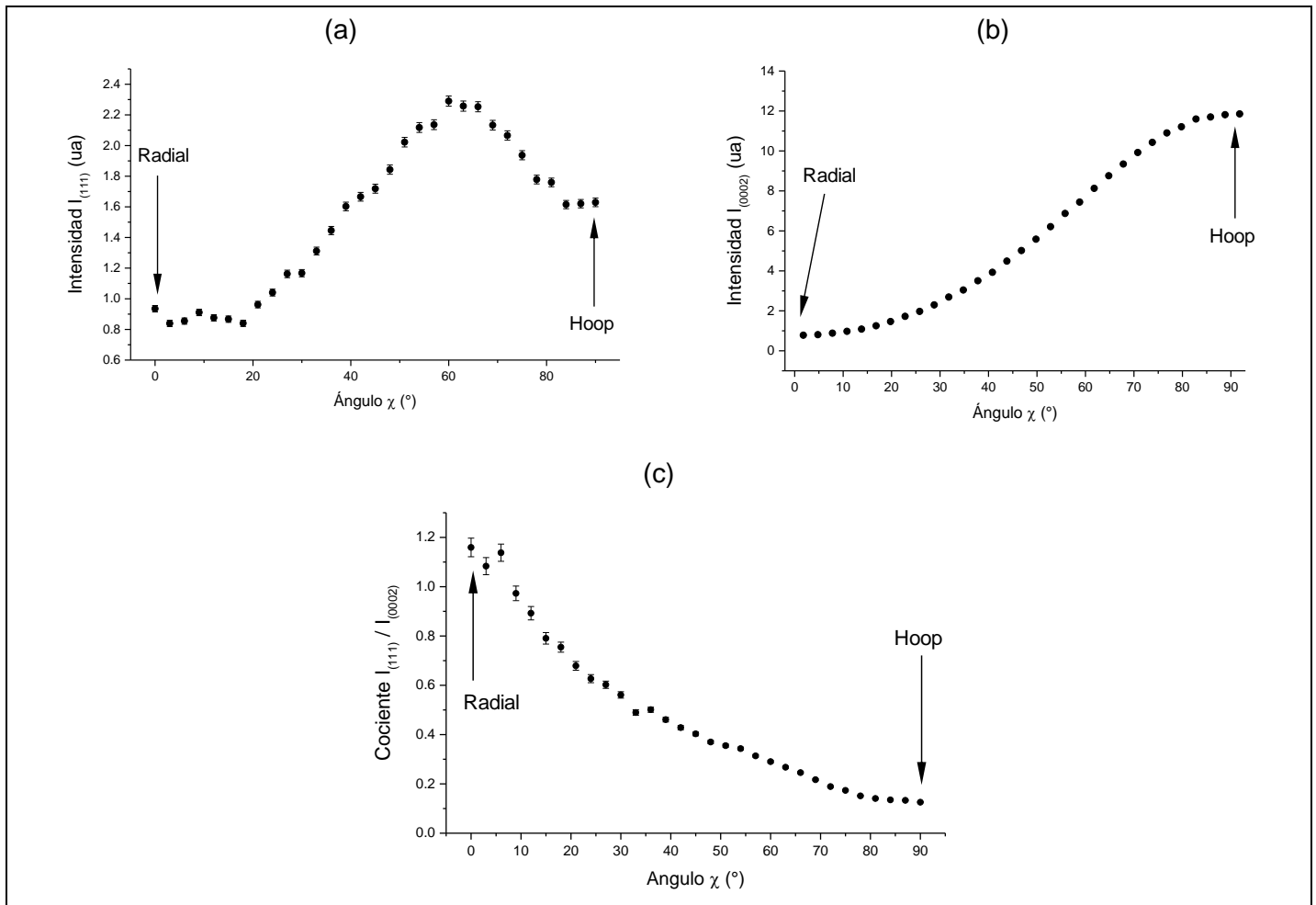


Figura 4.10. Resultados de difracción de neutrones obtenidos en la muestra EH-100-DN del Zr-2,5Nb, expresados en función del ángulo sobre el plano radial-hoop del tubo; (a) Intensidad integrada de la señal $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$. (b) Intensidad integrada de la señal $(0\ 0\ 2)_{\alpha}$. (c) Cociente $I_{(111)}/I_{(002)}$.

4.2 Análisis de hidruros en tubo de presión de Zr-2,5Nb, llevados a cabo en las muestras TA (templado en agua)

4.2.1 Análisis mediante metalografía y microscopía TEM

La Figura 4.11 presenta imágenes ópticas de los hidruros formados en las muestras TA del Zr-2,5Nb, correspondientes al estado de precipitación generado bajo el templado en agua, enfriamiento TA. Las imágenes corresponden a la cara NA del tubo de presión, y muestran que la distribución espacial de los hidruros TA es más fina y homogénea en comparación con la de los hidruros EH precipitados en esta

aleación (Figura 4.1). Como se mencionó previamente, esta diferencia entre ambos estados de precipitación se analizará más adelante en base a la relación entre la difusión de hidrógeno y la velocidad de enfriamiento.

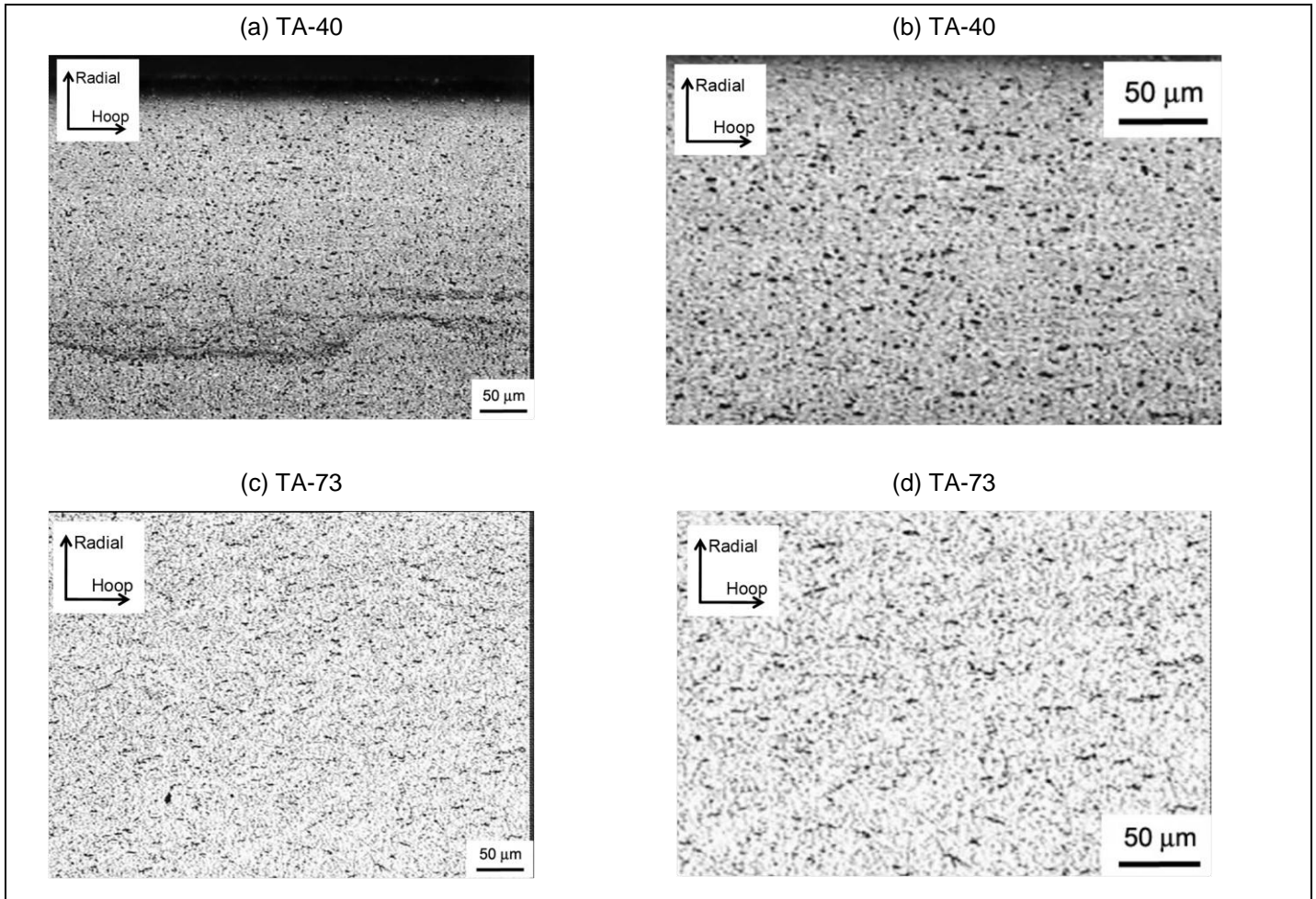


Figura 4.11. Imágenes ópticas de hidruros TA formados en el Zr-2,5Nb, correspondientes a la cara NA del tubo de presión. (a),(b) Muestra TA-40 con distinta magnificación.

(c),(d) Muestra TA-73 con distinta magnificación.

A diferencia de lo ocurrido con la condición EH del Zr-2,5Nb, las observaciones de TEM en la muestra TA-98 no presentaron mayores dificultades para poder encontrar hidruros TA en las láminas delgadas. Esto se explicaría por la distribución espacial de hidruros más fina y homogénea generada mediante el enfriamiento TA. Las imágenes obtenidas (Figura 4.12) sugieren que, en algunos casos, hidruros "vecinos" precipitan a una distancia de $\sim 0,5 \mu\text{m}$ entre sí, marcando una diferencia significativa con las distancias entre "hidruros EH metalográficos" observados en las muestras EH. La Figura 4.13 presenta imágenes de algunos hidruros en los que se pudo determinar el diagrama de difracción, manteniéndose la ambigüedad

cristalográfica entre las fases delta y gamma de acuerdo a lo explicado previamente. Para extender la caracterización de los hidruros TA en el Zr-2,5Nb, se llevaron a cabo observaciones complementarias sobre la cara hoop del material, a partir de láminas delgadas de la muestra TA-98 correspondientes a dicha cara del tubo; de acuerdo a lo explicado en la sección 3.2.1, estas mediciones adicionales se fundamentaron en la posibilidad de detectar un eje de zona de la forma $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ para los hidruros. La Figura 4.14 presenta los resultados obtenidos para la cara hoop, en donde se observan las interfaces α -Zr/ β -Zr alineadas con la dirección axial del material. La Figura 4.14-d muestra un hidruro en el que se pudo registrar el diagrama de difracción con $Z = \langle 1\ 1\ 1 \rangle_{\gamma}$ de acuerdo a la observación de reflexiones de super-red características de la fase gamma.

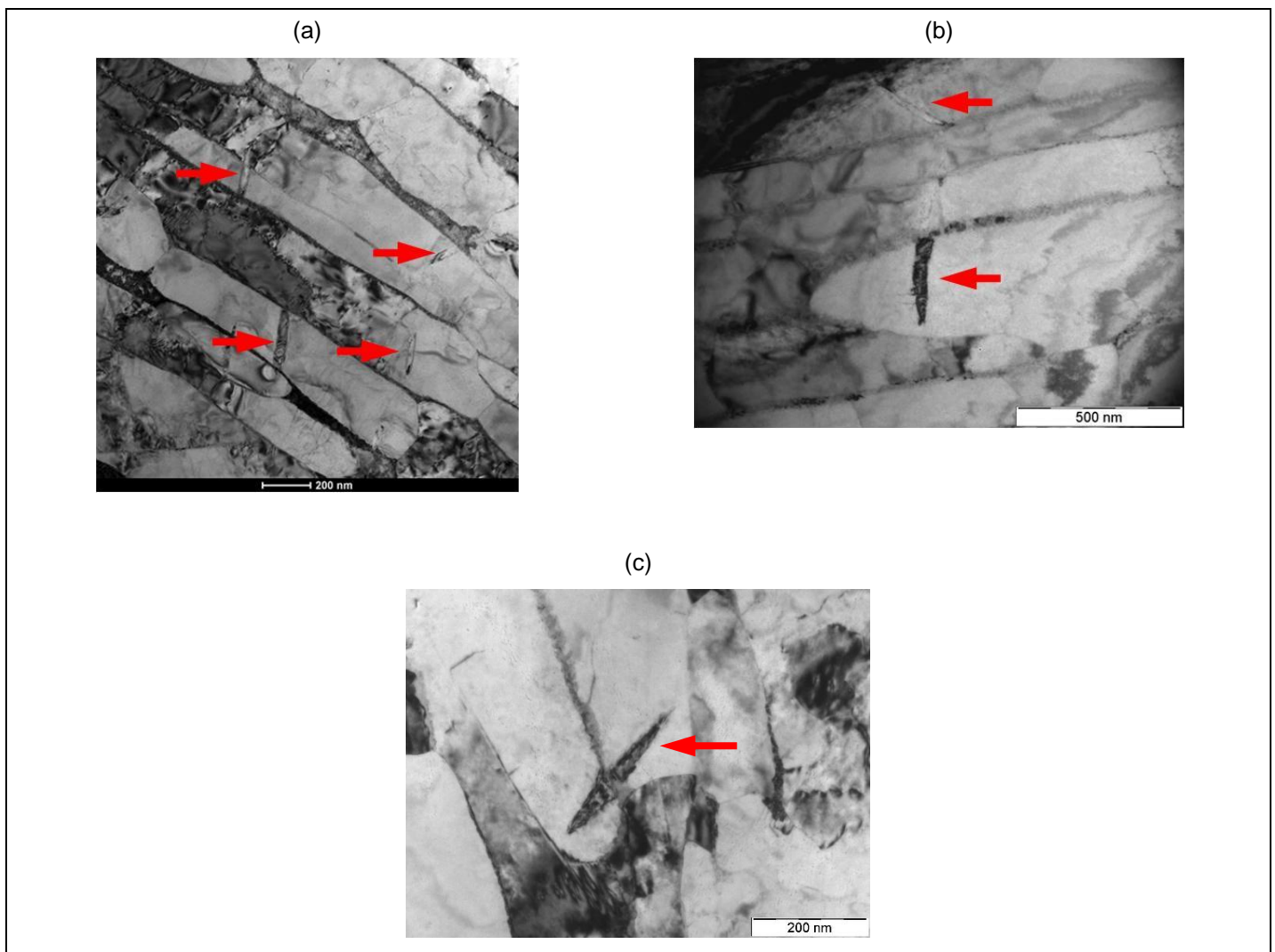


Figura 4.12. Hidruros TA observados mediante TEM en el Zr-2,5Nb, en la muestra TA-98 y sobre la cara NA de la aleación.

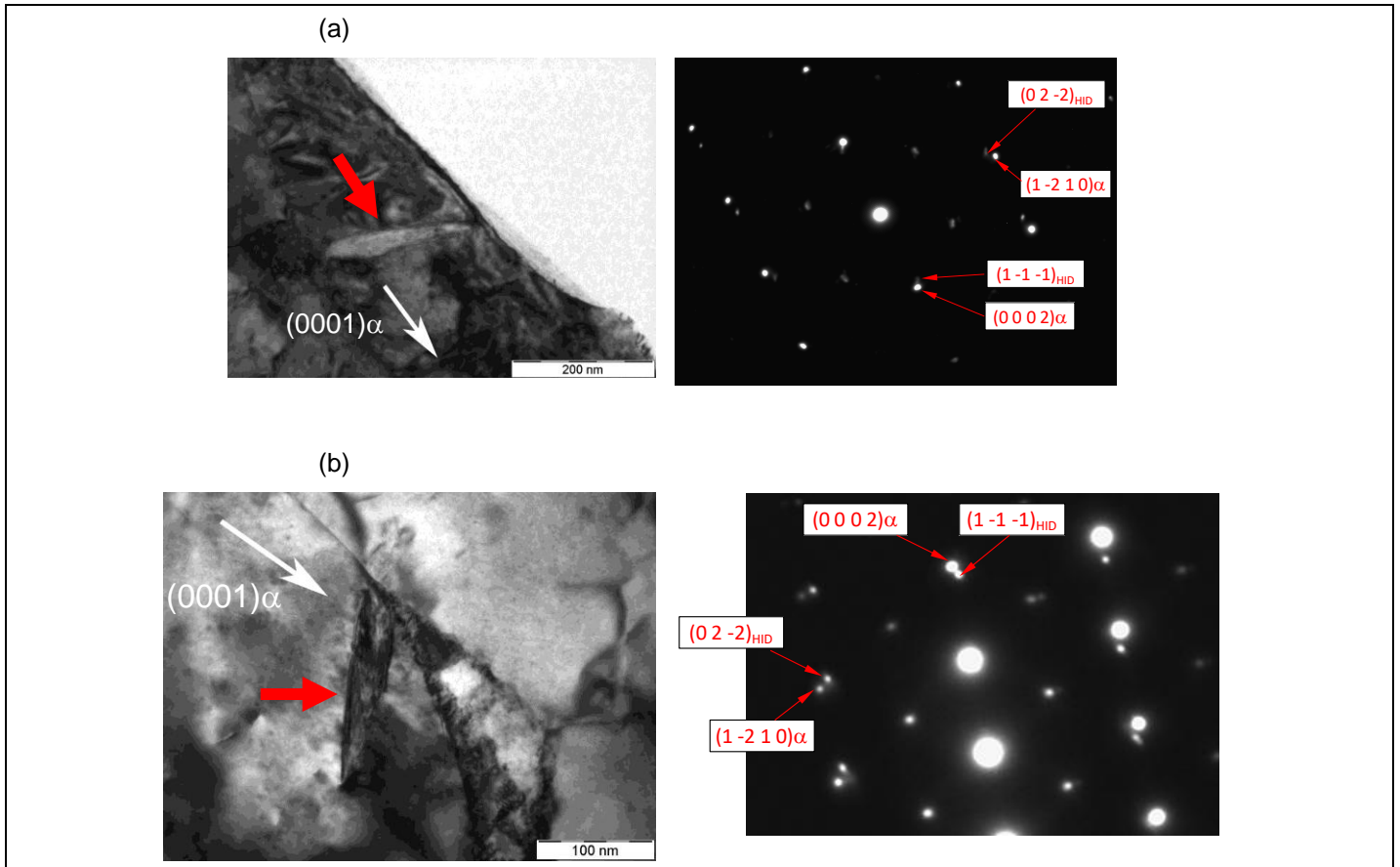


Figura 4.13. Micrografías de TEM de hidruros TA formados en el Zr-2,5Nb, en la muestra TA-98 y sobre la cara NA del tubo. Se muestran imágenes de campo claro de hidruros con sus diagramas correspondientes, con $Z = [1\ 0\ -1\ 0]$ // $Z = [2\ 1\ 1]_{\text{HID}}$.

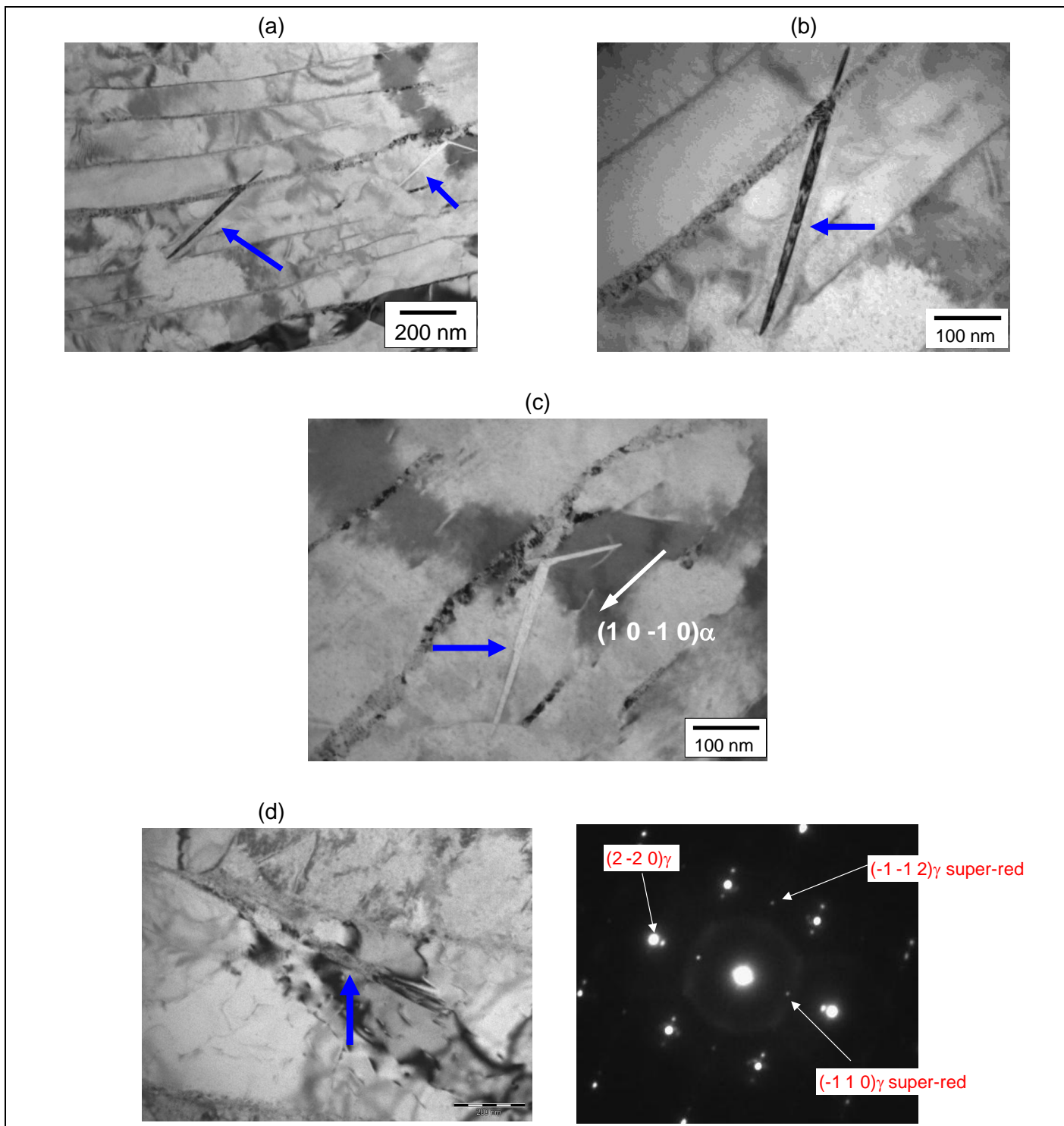


Figura 4.14. Micrografías de TEM de hidruros TA precipitados en Zr-2,5Nb, en la muestra TA-98 y sobre la cara hoop del material. (a)-(c) Imágenes de campo claro de hidruros nucleados en las interfaces α - β . La imagen c) corresponde a $Z = [0\ 0\ 0\ 1]_{\alpha}$. (d) Imagen de campo claro de un hidruro junto con el diagrama de difracción con $Z = [1\ 1\ 1]_{\gamma}$; en este diagrama se indican las reflexiones de super-red características de la fase γ -hidruro.

Los hidruros TA observados mediante TEM presentan una morfología de placa con cierto aspecto lenticular, y con una tendencia de las placas a tener un extremo “unido” a las interfaces α/β presentes en el Zr-2,5Nb. Esto sugiere fuertemente que las interfaces α/β favorecen el inicio de la transformación de fase durante la etapa de nucleación de estas placas de hidruro. Además, las Figuras 4.12-c, 4.14-b y 4.14-c permiten apreciar que hay placas vecinas entre sí que tienden a nuclear en la misma ubicación sobre la interfaz α/β . La estimación del tamaño de los hidruros TA arrojó valores dentro del rango 130 - 280 nm para el largo, y de 20 - 50 nm para el espesor de las placas. Respecto de la relación de orientación hidruro-matriz, se observa que los diagramas de difracción de la Figura 4.13 son compatibles con la relación $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}} // (0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$, $[1\ -1\ 0]_{\text{HID}} // [2\ -1\ -1\ 0]_{\alpha}$.

4.2.2 Difracción de rayos-X

La Figura 4.15-a presenta los difractogramas obtenidos para la muestra TA-73, correspondientes a la caracterización de los hidruros TA (condición inicial) y de los “hidruros TA + un ciclo de 380 °C” (condición pos-ciclo). Ambos difractogramas fueron registrados a temperatura ambiente y corresponden a la amplificación en torno a la posición de las señales $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$. Como puede verse, la condición TA se caracteriza por la presencia de la señal $(1\ 1\ 1)_{\gamma}$ de la fase γ -hidruro, sin evidencia de la señal correspondiente a la fase δ -hidruro. La aplicación del ciclo térmico in-situ generó la disolución de los hidruros TA durante el calentamiento, y una re-precipitación de “hidruros TA + un ciclo de 380 °C” evidenciados por la aparición de la reflexión $(1\ 1\ 1)_{\delta}$ durante el tramo de enfriamiento. La Figura-b muestra la evolución del cociente de intensidades durante el ciclo térmico, calculado a partir del ajuste de las señales. La Tabla 4.2 presenta los resultados obtenidos a partir del ajuste de las señales $(1\ 1\ 1)_{\gamma}$ y $(0\ 0\ 0\ 2)_{\alpha}$ correspondientes a la condición TA de la muestra analizada.

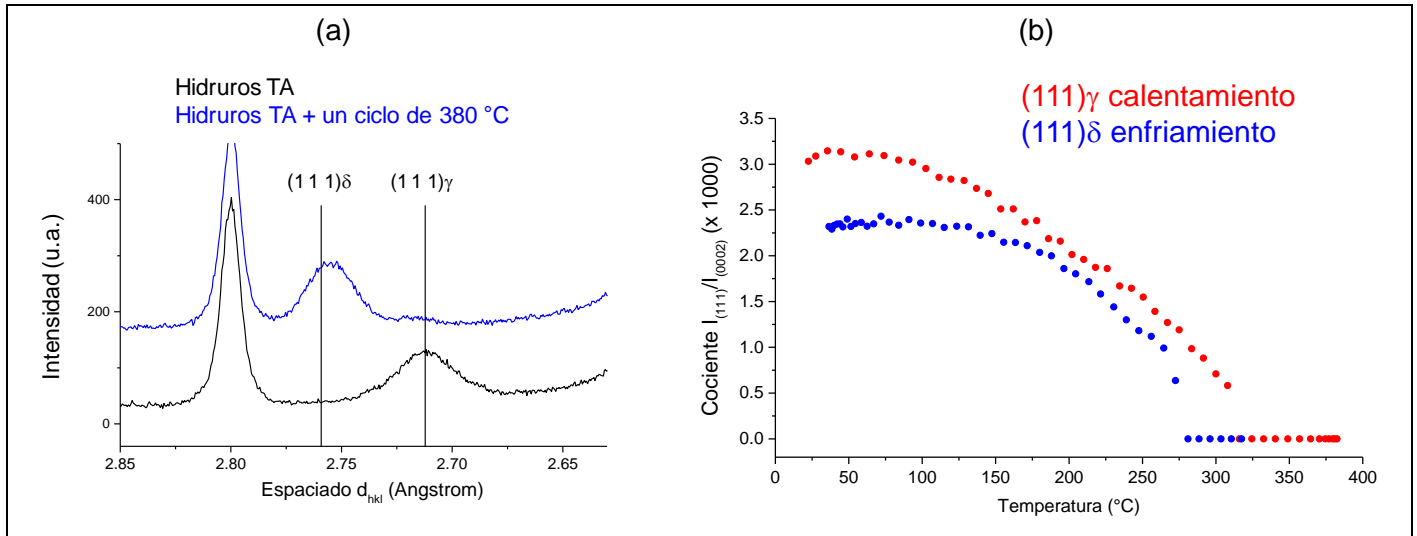


Figura 4.15. Resultados de difracción de rayos-X obtenidos para la muestra TA-73, del Zr-2,5Nb; (a) Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para la condición inicial y para la condición pos ciclo térmico, amplificados en torno a la señal de los hidruros. (b) Evolución del cociente de intensidades asociado a las señales de hidruro durante el ciclo térmico realizado. En la figura-a, la escala de intensidad de los datos pos-ciclo se desplazó a efectos comparativos.

Intensidad (0 0 0 2) α ($I_{(0002)}$, u.a.)	Espaciado (0 0 0 2) α (\AA)	Ancho FWHM (0 0 0 2) α ($^\circ$, 2θ)
12950 (40)	2,5761 (2×10^{-4})	0,11543 (6×10^{-5})
Intensidad (1 1 1) γ ($I_{(111)\gamma}$, u.a.)		Cociente $I_{(111)\gamma} / I_{(0002)}$ (x 1000)
40,0 (0,5)		3,09 (0,04)

Tabla 4.2. Datos obtenidos a partir del ajuste de las señales (1 1 1) γ y (0 0 0 2) α correspondientes al estado de precipitación TA en el Zr-2,5Nb, muestra TA-73.

4.2.3 Calorimetría DSC

La Tabla 4.3 presenta los resultados de DSC obtenidos en las muestras TA del Zr-2,5Nb. La Figura 4.16 muestra los resultados en un gráfico de SST, en donde se incluyen los ajustes de Arrhenius independientes (Figura-a) y los ajustes obtenidos fijando el factor preexponencial (Figura-b). En estos gráficos se consideran tres series de datos distintas para resaltar la diferencia entre la SST asociada a "hidruros TA" y la asociada a "hidruros TA + ciclos de 380 °C". En el caso de los datos de T_D -SSTD obtenidos específicamente en el primer tramo de calentamiento de cada muestra TA, los datos se asocian

con la SSTD de “hidruros TA”, los cuales se disuelven durante el primer calentamiento en cada probeta. En cambio, los demás datos obtenidos corresponden a SSTD/SSTP de “hidruros TA + ciclos de 380 °C”, ya que se asocian a un proceso de disolución/precipitación de hidruros generados en el calorímetro bajo una rampa de 10 °C/min. Por otro lado, los ajustes con A fijo mostrados en la Figura-b se realizaron con el valor de A (40.000 ppm) obtenido a partir de las curvas de SST de muestras EH del Zr-2,5Nb, reportadas por nuestro grupo de trabajo [36]. Más adelante se presentará un análisis comparando los datos de solubilidad obtenidos para muestras EH [36] y para muestras TA correspondientes al tubo de Zr-2,5Nb. Finalmente, la Tabla 4.4 presenta los parámetros de Arrhenius obtenidos a partir de los ajustes mostrados en la Figura 4.16.

	CALENTAMIENTO				
	Ciclos	v_{enf} previa	T_{pico} (°C)	T_{MD} (°C)	T_{MAX} ciclo (°C)
TA-40-DSC-A	1	Enfriamiento TA (200 °C/s)	188	195	380
	2	10 °C/min	237	243	380
	3	10 °C/min	238	246	380
TA-98-DSC-A	1	Enfriamiento TA (200 °C/s)	302	305	380
	2	10 °C/min	316	321	380
	3	10 °C/min	314	320	380
TA-122-DSC-A	1	Enfriamiento TA (200 °C/s)	319	325	380
	2	10 °C/min	338	345	380
	3	10 °C/min	340	345	380
	ENFRIAMIENTO				
	Ciclos	v_{enf} ciclo (°C/min)	T_{MAX} previa (°C)	T_{MD} (°C)	T_{pico} (°C)
TA-40-DSC-A	1	10	380	180	174
	2	10	380	181	174
	3	10	380	181	173
TA-98-DSC-A	1	10	380	272	266
	2	10	380	275	270
	3	10	380	274	268
TA-122-DSC-A	1	10	380	296	290
	2	10	380	297	290
	3	10	380	296	291

Tabla 4.3. Resultados de DSC obtenidos en las muestras TA del Zr-2,5Nb, a partir de los ensayos orientados hacia la determinación de T_D y T_P manteniendo la $T_{MAX} = 380$ °C.

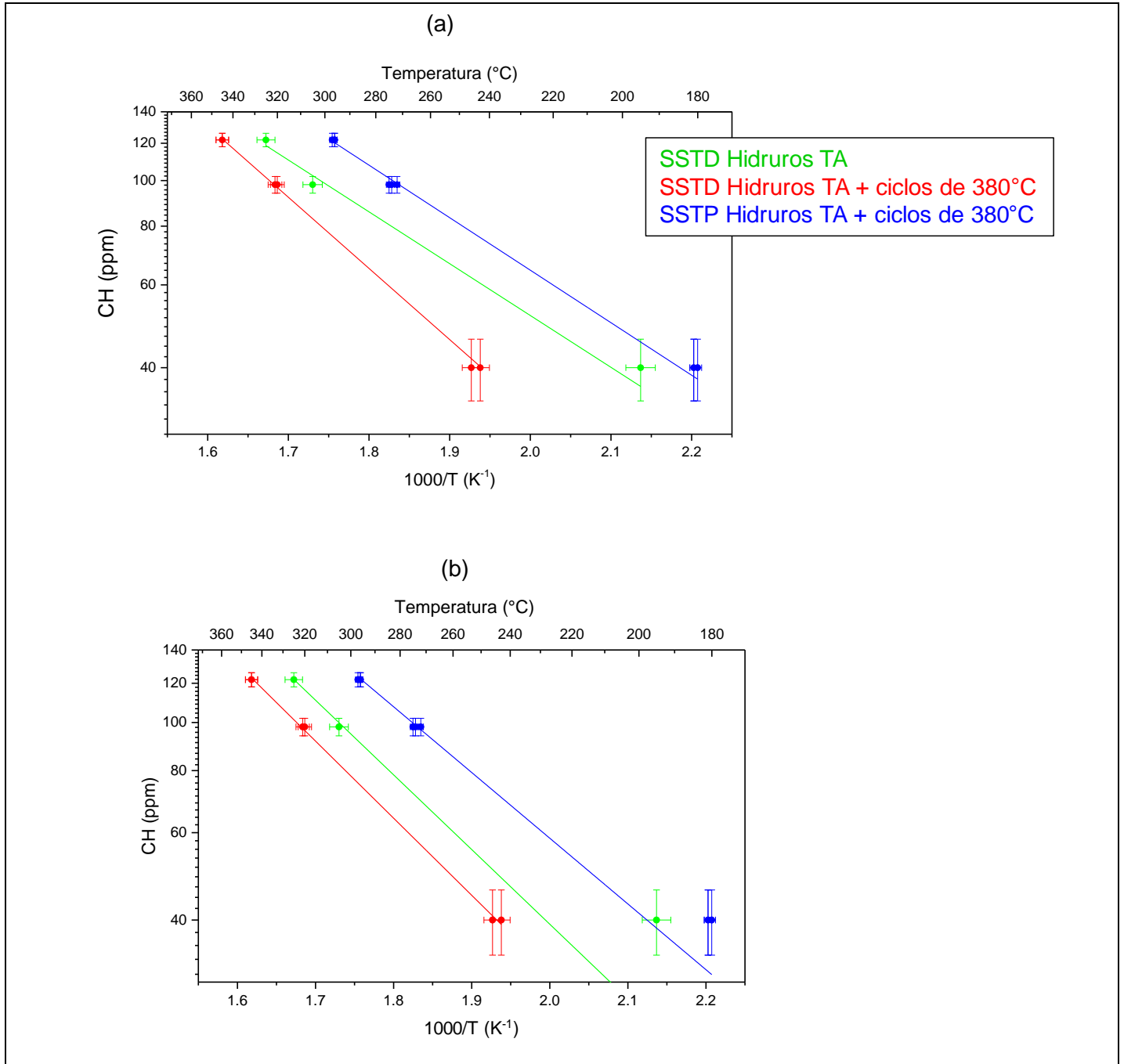


Figura 4.16. Resultados de SST de las muestras TA del Zr-2,5Nb, correspondientes a “hidruros TA” (SSTD) y a “hidruros TA + ciclos de 380 °C” (SSTD y SSTD). (a) Ajustes independientes; (b) Ajustes fijando el factor preexponencial A. Los datos graficados corresponden a T_{MD} .

	SSTD Hidruros TA		SSTD Hidruros TA + ciclos de 380 °C		SSTP Hidruros TA + ciclos de 380 °C	
	A (ppm)	Q (J/mol)	A (ppm)	Q (J/mol)	A (ppm)	Q (J/mol)
Ajustes independientes	8.000 (4.000)	21.000 (4.000)	34.000 (4.000)	29.000 (600)	11.000 (2.000)	21.300 (500)
Ajustes fijando el factor A	40.000 (10.000)	29.000 (1.000)	40.000 (10.000)	29.700 (100)	40.000 (10.000)	27.300 (100)

Tabla 4.4. Parámetros de Arrhenius obtenidos a partir de los ajustes de los datos de SST de las muestras TA del Zr-2,5Nb. En el caso de los ajustes con A fijo, se tomó el valor obtenido a partir de las muestras EH de esta aleación [36].

Capítulo 5

Análisis y discusión de los resultados

5.1 Precipitación de hidruros en las familias de granos que constituyen la textura cristalográfica de tubos de presión

Los resultados de textura cristalográfica de los tubos de presión de Zircaloy-2 y Zr-2,5Nb se presentaron en las secciones 3.1.3 y 4.1.3. En la bibliografía [23,46] se ha establecido, en base a la textura de la matriz α -Zr, el término “familia de granos” para hacer referencia a un conjunto de granos del material que pertenecen a la misma componente de textura, es decir granos con una orientación cristalográfica equivalente respecto de las direcciones del tubo de presión: radial, hoop, axial. Para desarrollar la presente discusión, se utilizará una nomenclatura para referir a las familias de granos que tienen el polo $\{0\ 0\ 0\ 1\}_\alpha$ distribuido sobre el plano radial-hoop y un polo de la forma $\{1\ 0\ -1\ 0\}_\alpha$ fijo a la dirección axial. La Figura 5.1 muestra un esquema para ilustrar la nomenclatura utilizada: la familia “ α -hoop-Zr” corresponde, según se definió en la sección 3.1.2, a aquellos granos que tienen el polo $\{0\ 0\ 0\ 1\}_\alpha$ paralelo a la dirección hoop; las demás familias de granos se obtienen considerando rotaciones del cristal alrededor de la dirección axial, dando lugar a la notación genérica “ α -tilted θ° -Zr” en función del ángulo entre el polo basal y la dirección hoop del material (se tomaron los términos en inglés “hoop” y “tilted” para mantener referencia familiar con bibliografía [20,23,46]). De esta forma, las familias α -tilted θ° -Zr corresponden a las componentes distribuidas sobre el plano radial-hoop dentro del rango angular comprendido entre los dos extremos: α -hoop-Zr ($\theta = 0$) y α -radial-Zr ($\theta = 90$).

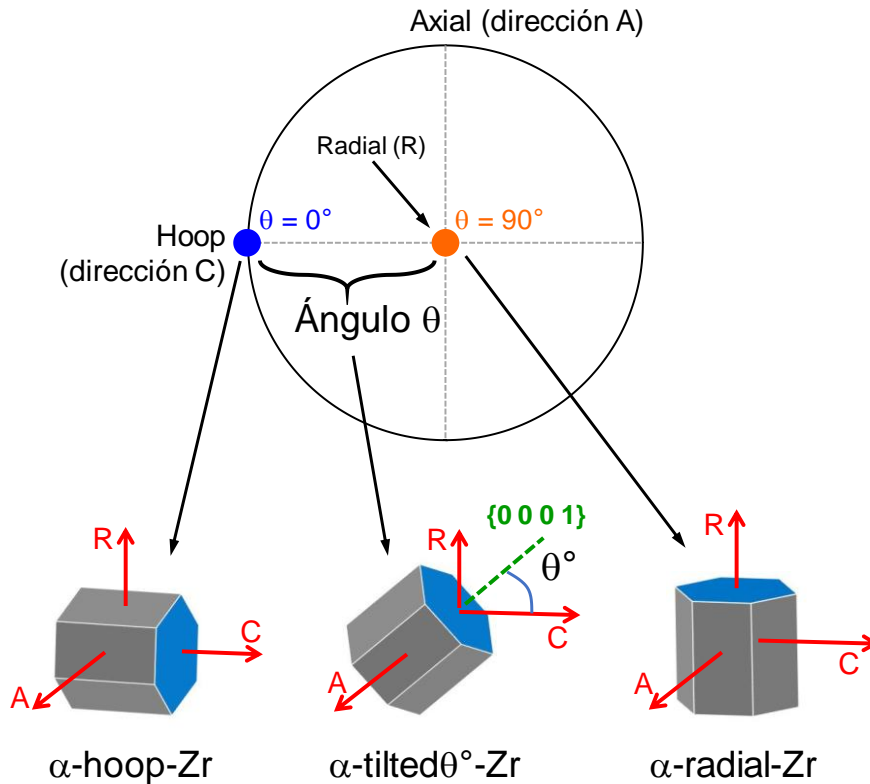
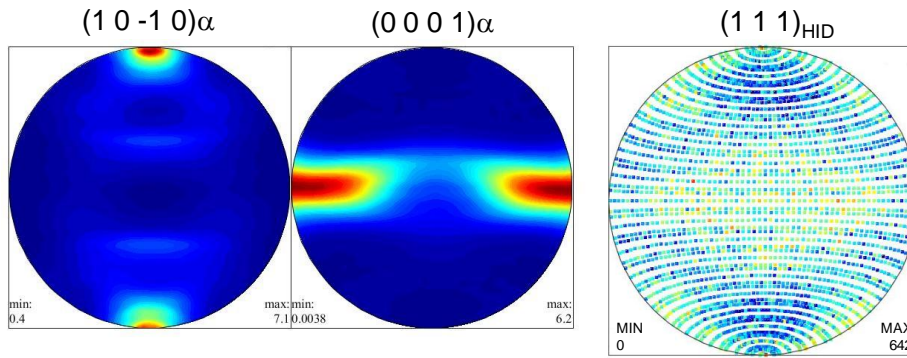


Figura 5.1. Nomenclatura utilizada para referir a las familias de granos α -Zr analizadas mediante las técnicas de difracción.

El análisis mediante difracción de neutrones permitió caracterizar la condición de precipitación de hidruros EH en el Zircaloy-2 y en el Zr-2,5Nb en todas las componentes de textura cristalográfica, extendiendo así el análisis de difracción de rayos-X que se orientó específicamente a analizar los granos α -hoop-Zr. La Figura 5.2 muestra una comparación entre las figuras de polos obtenidas para ambos tubos de presión (muestra EH-100-DN en ambas aleaciones, ver Capítulo 2), correspondientes a las reflexiones $(1\ 0\ -1\ 0)_{\alpha}$, $(0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$ y $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$. La textura de la matriz α -Zr resulta más concentrada para el Zr-2,5Nb, mientras que en la figura $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ de esta última aleación se observa una estructura más definida en comparación a la figura $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ del Zircaloy-2. De acuerdo con lo explicado en la sección 3.1.2, es necesario en principio analizar las posibles relaciones de orientación hidruro-matriz para poder inferir una posible interrelación espacial entre los hidruros y las familias de granos α -Zr definidas en la Figura 5.1.

Zircaloy-2



Zr-2,5Nb

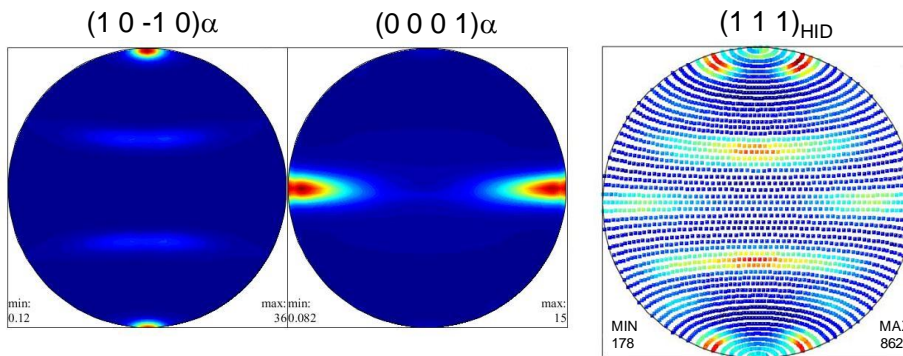


Figura 5.2. Comparación de las figuras de polos obtenidas mediante difracción de neutrones para los tubos de presión de Zircaloy-2 y Zr-2,5Nb, correspondientes a la muestra EH-100-DN de cada aleación.

Para analizar las figuras de polos $(1\ 1\ 1)_{HID}$, se pueden considerar las siguientes relaciones de orientación (R.O.) reportadas por Weatherly [18] para circonio puro y por Perovic y col. [4] para tubo de Zr-2,5Nb, a partir de sus observaciones de microscopía TEM:

(a) $(1\ 1\ 1)_{HID} // (0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$, $[1\ -1\ 0]_{HID} // [2\ -1\ -1\ 0]_\alpha$

(b) $(0\ 0\ 1)_{HID} // (0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$, $[1\ -1\ 0]_{HID} // [2\ -1\ -1\ 0]_\alpha$

La Figura 5.3-a muestra una simulación teórica de la proyección de polos $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$ para algunas familias de granos "idealizadas", junto con la proyección de polos $(1\ 1\ 1)_\delta$ que se obtiene al aplicar la R.O. (a) sobre estas familias de granos. Las familias de granos idealizadas se utilizan para representar la orientación del polo basal de algunas familias estadísticamente significativas en las aleaciones estudiadas. Para simular la proyección de polos $(1\ 1\ 1)$, se asumió la estructura cúbica de la fase δ -hidruro, fase que predomina en el

estado de precipitación EH de acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X, para ambas aleaciones estudiadas. El método utilizado para aplicar la relación de orientación implica ubicar los polos de la forma $\{1\ 1\ 1\}_\delta$ de forma tal que se satisfagan, simultáneamente, la relación de polos y la relación de direcciones de la R.O. (a). Como puede observarse, por cada polo $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$ aparecen cuatro polos $\{1\ 1\ 1\}_\delta$ en la proyección del hidruro, lo cual se debe a la multiplicidad de los planos $\{1\ 1\ 1\}_\delta$ en la red cúbica; además, se consideraron las dos variantes cristalográficas que responden a la R.O. (a) [20,21] y que representan las dos formas posibles de orientar el cristal cúbico del hidruro satisfaciendo esta relación de orientación. Estas dos variantes se relacionan mutuamente mediante reflexión sobre los planos radial-hoop o radial-axial.

La Figura 5.3-b presenta una comparación entre la figura $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ experimental del Zircaloy-2 y la figura de polos $(1\ 1\ 1)_\delta$ que se obtiene al simular la R.O. (a) sobre la ODF de la matriz α -Zr de esta aleación. Esta simulación se realizó mediante MTEX (MATLAB), utilizando las figuras de polos de α -Zr recalculadas mediante ODF y considerando una probabilidad equivalente para ambas variantes cristalográficas mostradas en la Figura 5.3-a. La comparación indica que no hay buena coincidencia entre la simulación y los datos experimentales, a pesar de que se encontraron evidencias de la R.O. (a) en el Zircaloy-2 mediante las observaciones de TEM (sección 3.1.1).

La Figura 5.4 muestra los resultados obtenidos para la R.O. (b) siguiendo el mismo análisis presentado en la Figura 5.3, a fines de evaluar la figura $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ experimental obtenida para el tubo de Zircaloy-2. Para la R.O. (b), la relación de polos se establece entre los planos basales de la matriz y una familia de planos de la forma $\{0\ 0\ 1\}_\delta$ del hidruro, y además se obtienen tres variantes cristalográficas que satisfacen la relación de polos y de direcciones. A modo de simplificar la simulación de orientaciones idealizadas, la Figura 5.4-a muestra únicamente la simulación de polos $(1\ 1\ 1)_\delta$ que corresponde a la variante que ubica polos de la forma $\{1\ 1\ 1\}$ sobre el plano radial-hoop del tubo. Aparentemente, la figura $(1\ 1\ 1)_\delta$ obtenida mediante simulación de MTEX de la R.O. (b) (Figura 5.4-b) refleja ciertas semejanzas con los datos experimentales del Zircaloy-2, en particular el patrón de intensidad que se ubica en torno a la dirección radial de la proyección (centro de la proyección). Sin embargo, la simulación predice regiones definidas con valores máximos de intensidad, en color rojo, las cuales no se observan en la figura de polos experimental; además, la R.O. (b) no fue encontrada en las observaciones de TEM de hidruros en el Zircaloy-2. Resulta importante remarcar que los datos experimentales obtenidos para esta aleación mediante difracción de neutrones no presentan buena calidad, lo cual restringe la posibilidad de extraer conclusiones precisas a partir de las figuras de polos simuladas.

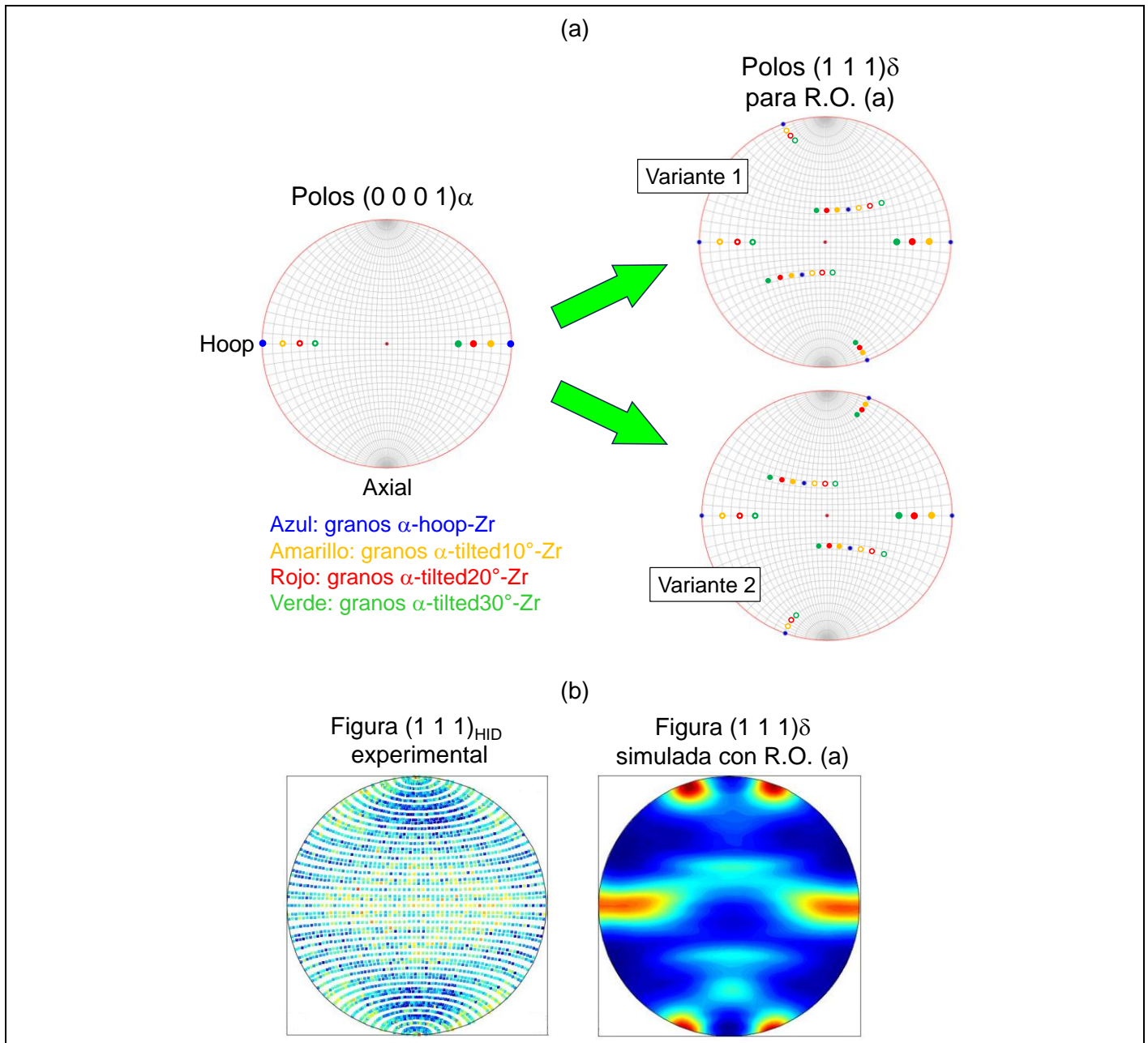


Figura 5.3. Análisis de la relación de orientación (a) y de la figura (1 1 1) $_{HID}$ obtenida experimentalmente para el Zircaloy-2. (a) Simulación teórica de la proyección (1 1 1) δ obtenida aplicando la R.O. (a) sobre familias de granos idealizadas. (b) Comparación entre los datos experimentales y la figura (1 1 1) δ generada mediante simulación de MTEX de esta R.O..

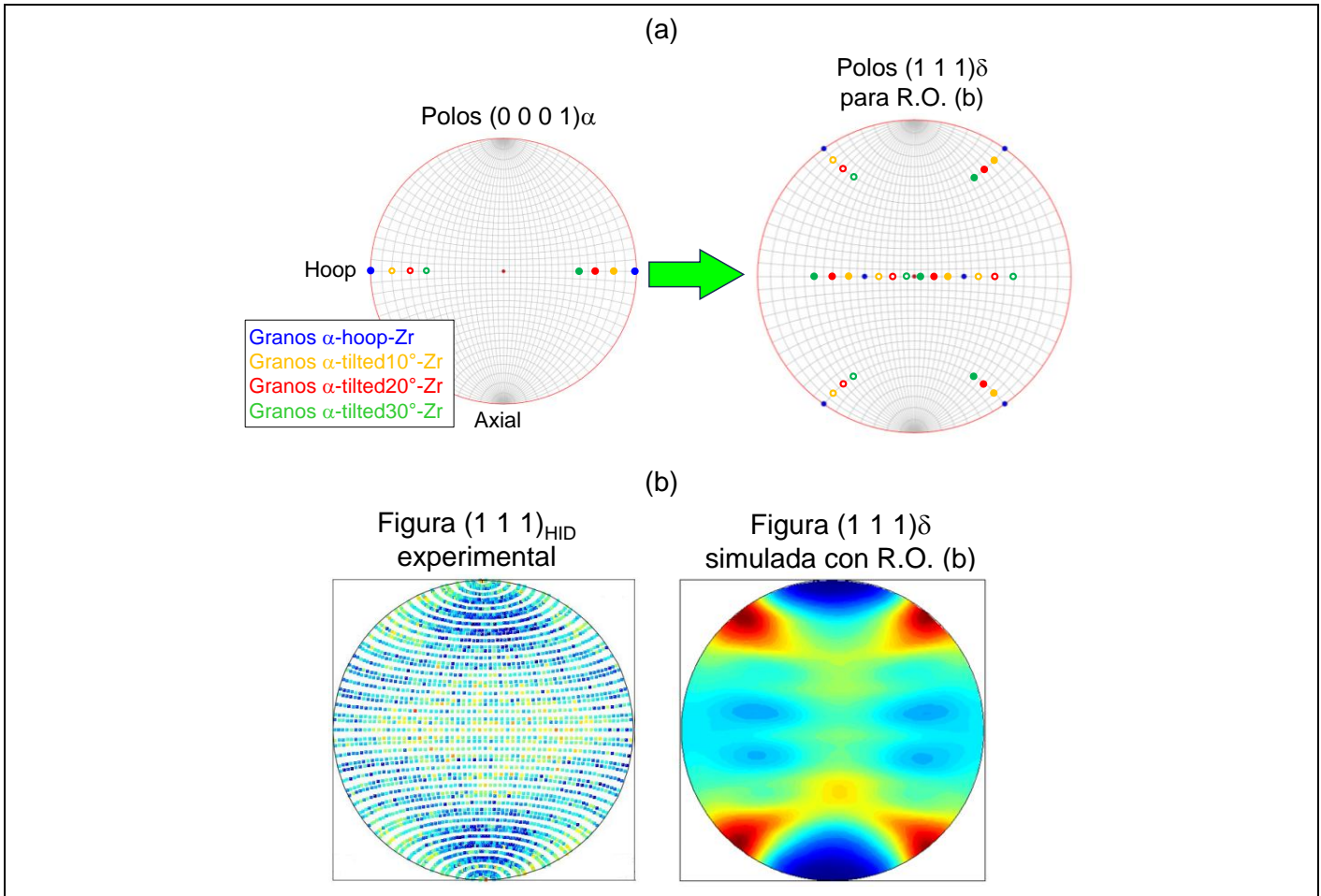


Figura 5.4. Análisis de la relación de orientación (b) y comparación con los datos experimentales obtenidos para hidruros EH en el Zircaloy-2.

La Figura 5.5 presenta la comparación entre la figura de polos $(1\ 1\ 1)_{HID}$ obtenida experimentalmente para el tubo de Zr-2,5Nb y las figuras $(1\ 1\ 1)_\delta$ obtenidas mediante simulación de MTEX de las R.O. (a) y (b), para esta aleación. La estructura de la figura experimental se reproduce muy bien con la simulación de la R.O. (a), donde se aprecia la coexistencia de las dos variantes cristalográficas mostradas en la simulación de familias idealizadas de la Figura 5.3-a. Para la simulación obtenida mediante la R.O. (b), se observa un patrón de intensidad ubicado en torno a la coordenada radial de la proyección, en buen acuerdo con la predicción teórica mostrada en la Figura 5.4-a para esta relación de orientación. Este patrón de intensidad de la R.O. (b) está claramente ausente en la figura $(1\ 1\ 1)$ experimental del Zr-2,5Nb. Este análisis demuestra que la R.O. (a) es predominante en el estado de precipitación EH de esta última aleación, en buen acuerdo con lo reportado por Vicente Alvarez y col. [21]. Estos últimos autores analizaron la textura de hidruros y de ampolla de hidruro en tubo de presión de Zr-2,5Nb mediante difracción de rayos-X, y mostraron análogamente que la R.O. (a) es mayoritaria en este material.

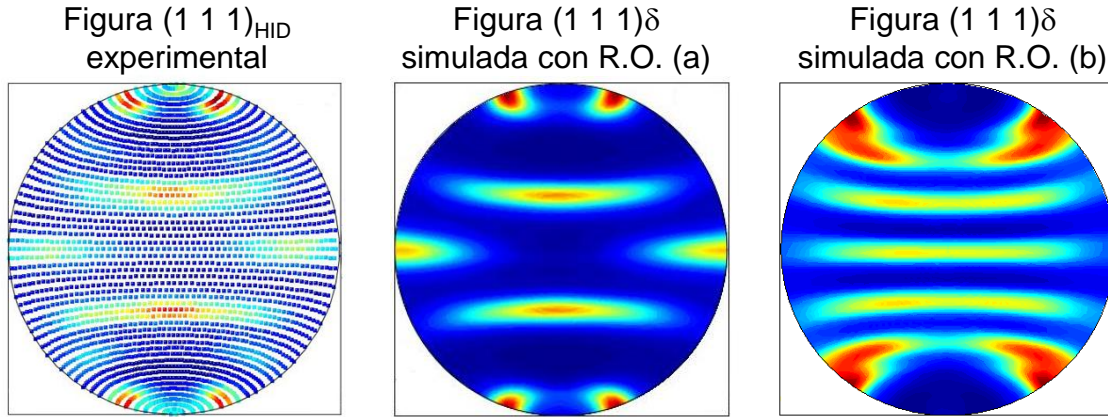


Figura 5.5. Comparación de la figura de polos experimental y las figuras obtenidas mediante simulación de las relaciones de orientación, para el tubo de presión de Zr-2,5Nb.

En base al presente análisis, el comportamiento de la población de hidruros en las familias de granos: α -hoop-Zr, α -tilted θ° -Zr y α -radial-Zr, puede evaluarse para el tubo de Zr-2,5Nb a partir de las intensidades $I_{(111)}$ registradas sobre el plano radial-hoop. Dado que en el Zr-2,5Nb predomina la relación de orientación (a), con la relación de polos $(1\ 1\ 1)_{HID} // (0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$, es válido escribir:

Ec. 5.1

$$I_{(111)}(\theta) \sim P_{hid,familia}(\theta)$$

en donde la intensidad $I_{(111)}$ se expresa en función de la posición sobre el plano radial-hoop, dada por el ángulo theta (en el presente contexto, θ se utiliza en referencia a la nomenclatura de las familias de granos definida en la Figura 5.1); y $P_{hid,familia}(\theta)$ representa la “población de hidruros precipitados en la familia de granos cuyo polo basal $(0\ 0\ 0\ 1)$ se inclina en θ° respecto del eje hoop”. Por ejemplo, para el caso $\theta = 0^\circ$:

$$I_{(111)}(\theta = 0) \sim P_{hid,familia\ hoop-Zr}$$

lo cual corresponde a la población de hidruros crecidos en granos α -hoop-Zr. Para el caso $\theta = 90^\circ$:

$$I_{(111)}(\theta = 90) \sim P_{hid,familia\ radial-Zr}$$

que corresponde a la población de hidruros precipitados en la familia α -radial-Zr. La Figura 5.6-a muestra el perfil de $I_{(111)}$ obtenido sobre el plano radial-hoop para el Zr-2,5Nb y el Zircaloy-2, asociado al estado de precipitación de hidruros EH en ambas aleaciones. Para el Zr-2,5Nb, el perfil de los datos se correlaciona directamente con la población de hidruros EH en las distintas familias de granos α -Zr. En cambio, para el Zircaloy-2 no sería posible establecer este tipo de correlación debido a la falta de precisión en cuanto a

poder determinar cual es la relación de orientación predominante en esta última aleación. Esto último impide establecer, en el Zircaloy-2, la interrelación espacial hidruro-matriz a partir de la intensidad de las señales de difracción.

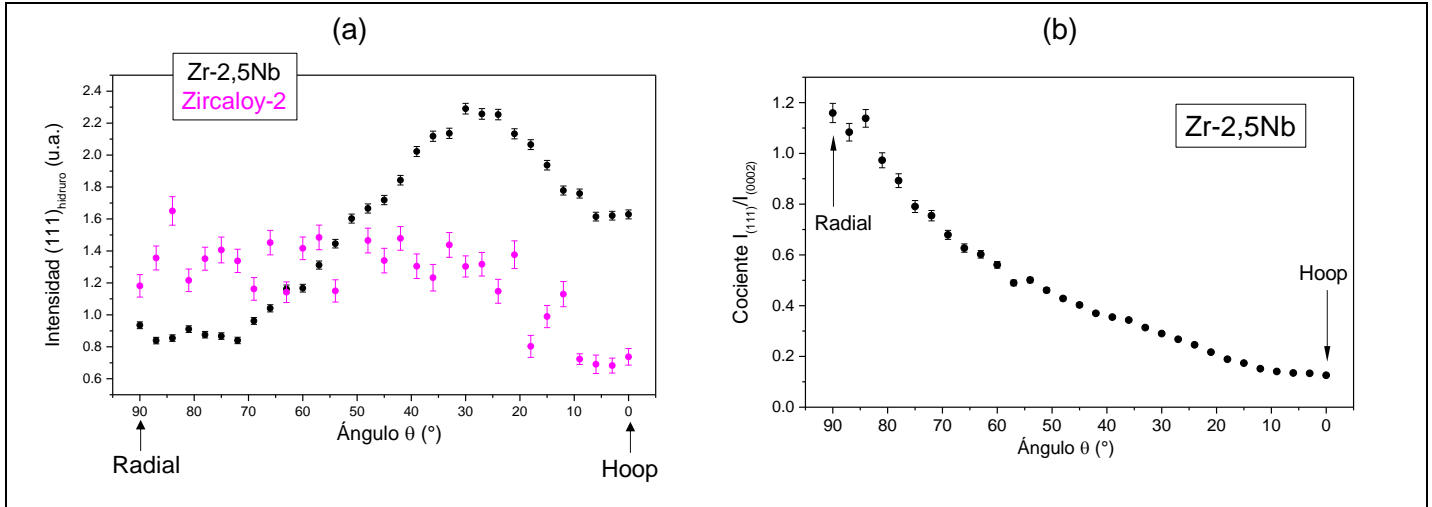


Figura 5.6. Resultados de difracción de neutrones expresados en función de la posición sobre el plano radial-hoop. (a) Comparación de la $I_{(111)}$ para los dos tubos de presión; (b) Cociente de intensidades para el tubo de Zr-2,5Nb.

A partir del perfil de $I_{(111)}$ del Zr-2,5Nb, emerge que la población de hidruros EH tiene un valor mínimo para familias cercanas a radial-Zr, luego aumenta en el rango \sim tilted70°-Zr / tilted25°-Zr, y finalmente decrece en el rango \sim tilted25°-Zr / hoop-Zr; la máxima población de hidruros EH en el Zr-2,5Nb se observa para granos \sim α -tilted25°-Zr. Sin embargo, este comportamiento poblacional puede estar afectado por el sesgo estadístico de las familias de granos, reflejado en el hecho de que la fracción en volumen de granos \sim α -hoop-Zr es significativamente más alta que la de granos \sim α -radial-Zr. Para dar una idea más acertada en términos de la “probabilidad de precipitación” (Probabilidad_{PPT}) en las distintas familias, se debe considerar el perfil del cociente de intensidades mostrado en la Figura 5.6-b, ya que:

Ec. 5.2

$$\text{Probabilidad}_{\text{PPT}}(\theta) = \frac{P_{\text{hidruros}}(\theta)}{P_{\text{granos}}(\theta)} \approx \left(\frac{I_{(111)}}{I_{(0002)}} \right)_{\theta}$$

en donde la probabilidad de precipitación se expresa en función de la posición sobre el plano radial-hoop, dada por θ , y se calcula como el cociente de la población de hidruros sobre la población de granos α -Zr para una dada posición (θ); el cociente de intensidades $I_{(111)}/I_{(0002)}$ se expresa, a su vez, para un dado θ que determina la inclinación de los polos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ y $(0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$ sobre el plano radial-hoop. La segunda igualdad

de esta ecuación se fundamenta en la interrelación espacial hidruro-matriz determinada por la relación de polos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}} // (0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$, de acuerdo con la predominancia de la R.O. (a) en el tubo de presión de Zr-2,5Nb. De esta forma, la probabilidad de precipitación representa una normalización de los valores de población de hidruros en función del peso estadístico que tienen los granos α -Zr en cada posición θ , y lo cual permite evaluar la tendencia del hidruro a precipitar en las distintas componentes de textura.

El perfil del cociente de intensidades de la Figura 5.6-b muestra que la probabilidad de precipitación de hidruros EH en el Zr-2,5Nb toma sus valores más altos en las familias de granos cercanas a α -radial-Zr, y disminuye gradualmente sobre el plano radial-hoop hasta adquirir los valores más bajos en las familias cercanas a α -hoop-Zr. Esto significa que los granos $\sim \alpha$ -radial-Zr representan sitios preferenciales para la precipitación del hidruro, mientras que los granos $\sim \alpha$ -hoop-Zr representan sitios desfavorables para la precipitación. Respecto de los valores poblacionales, la máxima población de hidruros EH en el Zr-2,5Nb se obtiene para granos α -tilted25°-Zr, como se mencionó previamente. Vicente Alvarez y col. [21] analizaron la $I_{(111)}$ de hidruros sobre el plano radial-hoop del tubo de presión, y reportaron un valor máximo para hidruros crecidos en granos α -tilted15°-Zr, aunque no mostraron el perfil completo de población de hidruros sobre dicho plano. Los resultados mostrados en la Figura 5.6 brindan una interpretación más completa, en comparación con lo reportado por otros autores [20,23,46], acerca del grado de precipitación en las distintas familias de granos del Zr-2,5Nb. Más adelante se analizarán estos resultados a la luz de las observaciones de microscopía TEM y del análisis geométrico de apilamientos de hidruros postulado por Perovic y col. [4].

5.2 Difusión de hidrógeno involucrada en el proceso de precipitación

Las imágenes ópticas presentadas en los Capítulos 3 y 4 indican que la distribución espacial de hidruros TA en el Zircaloy-2 y en el Zr-2,5Nb es más fina y homogénea en comparación con la distribución de los hidruros EH precipitados en ambas aleaciones. La Figura 5.7 muestra una comparación entre las imágenes obtenidas para muestras EH y muestras TA, manteniendo la misma magnificación en cada imagen e igual valor de CH para cada material. Esta observación experimental fue verificada cualitativamente durante la observación de las láminas delgadas de microscopía TEM, en donde se encontró una mayor cantidad de hidruros por cada lámina analizada para las muestras TA; es decir, la probabilidad de encontrar hidruros en las láminas correspondientes a muestras TA resultó más alta que en el caso de las láminas de muestras EH. Estas observaciones se pueden explicar considerando la difusión de hidrógeno involucrada en el proceso de precipitación de los hidruros. La formación de los hidruros EH se

desarrolla bajo la velocidad de enfriamiento impuesta por el enfriamiento EH analizado en esta tesis. La velocidad del enfriamiento EH permite que haya un cierto grado de difusión de hidrógeno hacia los sitios de precipitación evidenciados en las imágenes ópticas de este estado de precipitación. Por el contrario, la formación de los hidruros TA ocurre bajo la alta velocidad del enfriamiento TA, lo cual restringe la difusión de hidrógeno y da lugar a una distribución espacial de hidruros más fina y homogénea.

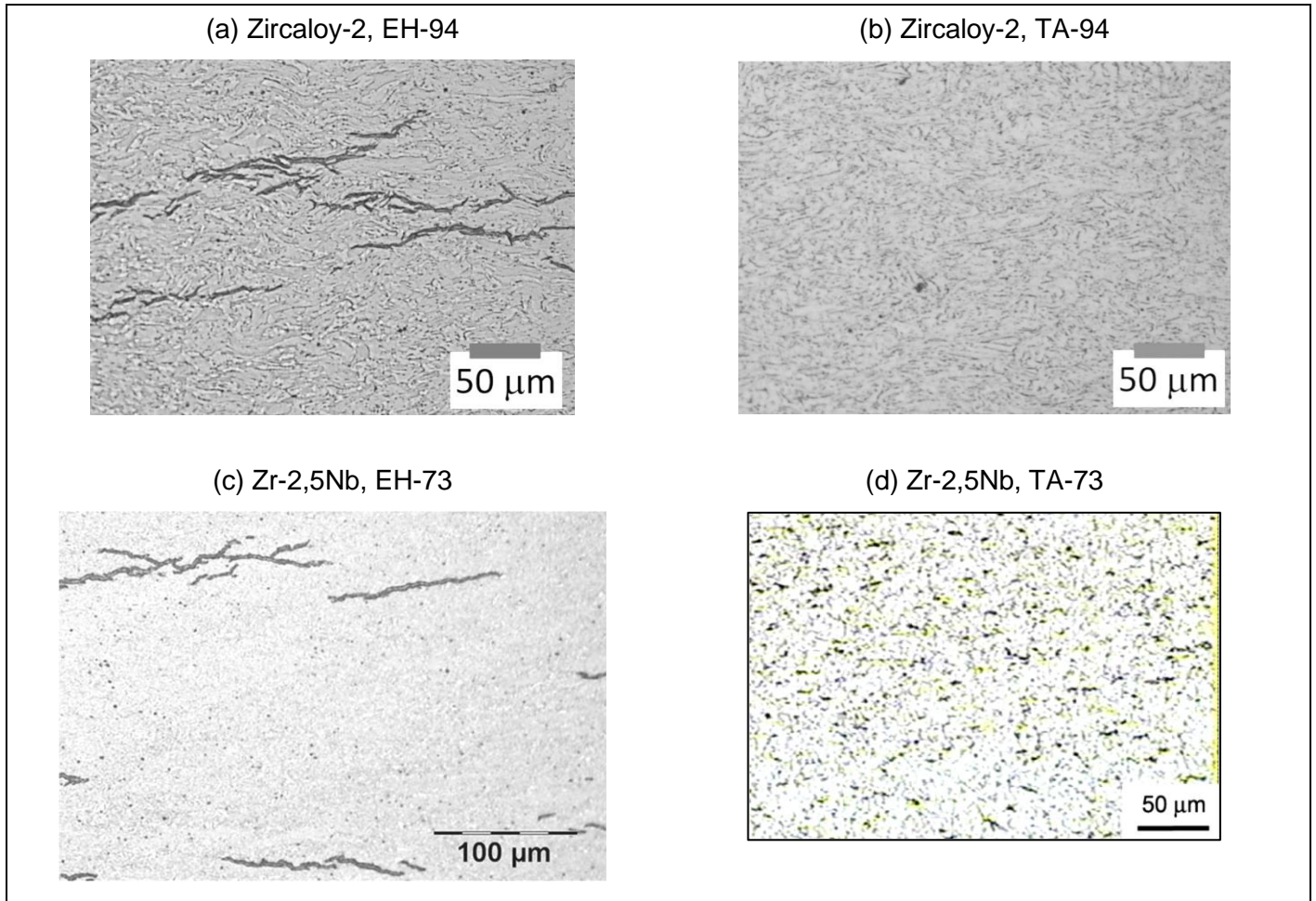


Figura 5.7. Comparación de las imágenes ópticas entre hidruros EH e hidruros TA, correspondientes a las muestras del Zircaloy-2: EH-94 y TA-94; y del Zr-2,5Nb: EH-73 y TA-73.

La Figura 5.8 muestra un esquema para ilustrar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la difusión de hidrógeno involucrada en la precipitación. El punto de partida está dado por la distribución espacial homogénea de hidrógeno a la temperatura T_{MAX} que antecede a cada enfriamiento, condición en la que el hidrógeno se encuentra en solución sólida dado que $T_{MAX} > T_D$. La velocidad del enfriamiento EH genera tiempos de difusión más largos durante el proceso de precipitación que ocurre durante el enfriamiento, permitiendo que el hidrógeno pueda redistribuirse y acumularse en los sitios donde se forman

los hidruros EH metalográficos. A su vez, la difusión de hidrógeno hacia estos sitios permite que se formen los apilamientos de placas de hidruro observados mediante TEM. El tamaño que se observa cualitativamente para los hidruros EH metalográficos en el Zircaloy-2 y en el Zr-2,5Nb sugiere que la difusión de hidrógeno permite que estos apilamientos de hidruros se agrupen o extiendan a través de una gran cantidad de granos α -Zr vecinos entre sí. Por el contrario, la velocidad del enfriamiento TA restringe los tiempos de difusión de hidrógeno, inhibiendo la conformación de los hidruros metalográficos característicos de enfriamientos moderados en aleaciones de circonio. El grado de difusión de hidrógeno durante el templado debe ser lo suficientemente alto como para que se satisfaga el cambio de composición química (enriquecimiento en hidrógeno) de la transformación α -Zr \rightarrow hidruro en los sitios de precipitación, más allá de que sea significativamente más bajo en comparación con el grado de difusión durante el enfriamiento en horno.

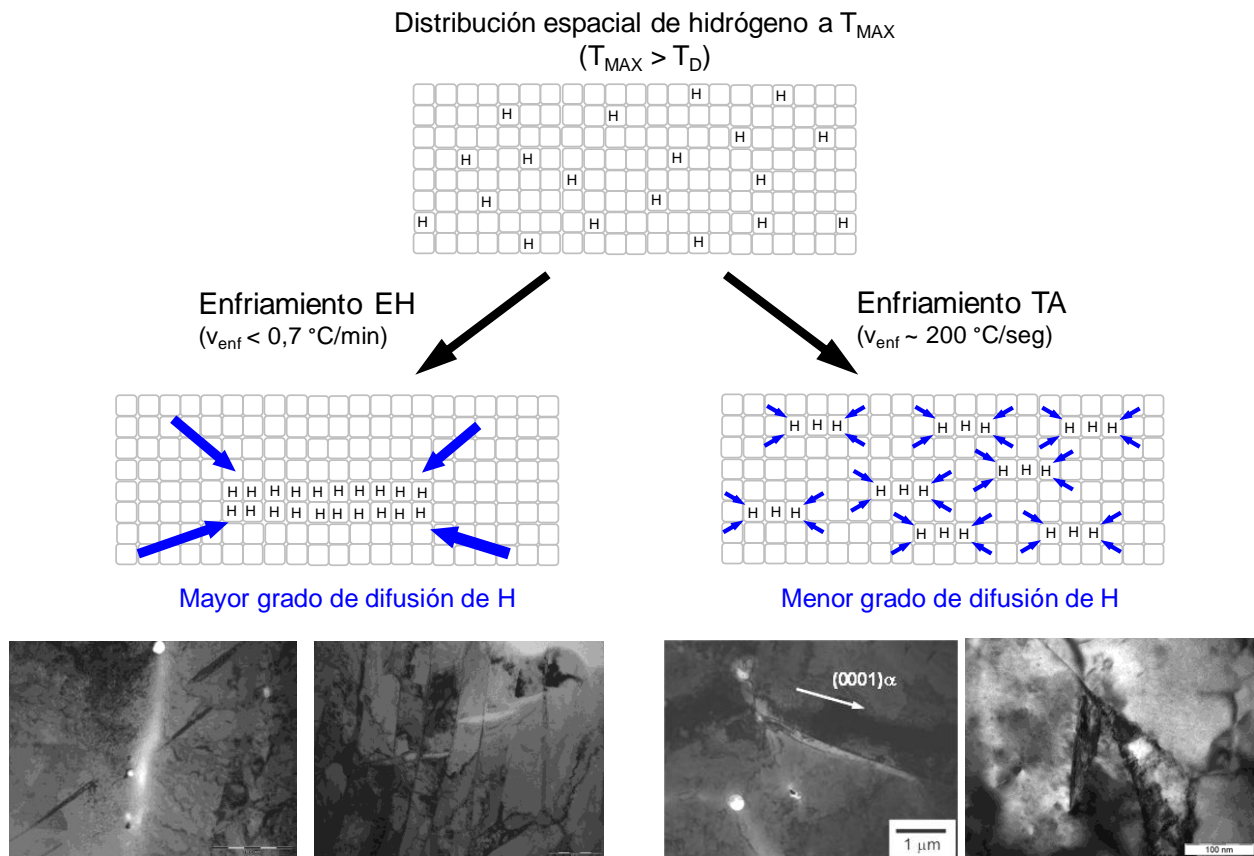


Figura 5.8. Ilustración esquemática de la difusión de hidrógeno involucrada en la precipitación durante los enfriamientos EH y TA estudiados en este trabajo.

La interpretación presentada acerca de la relación entre la difusión de hidrógeno y la distribución espacial de hidruros en el material es consistente con las publicaciones de Vizcaino y col. [23] y Shiman y col. [46], quienes estudiaron la precipitación en tubo de presión de Zr-2,5Nb mediante difracción de rayos-X. Vizcaino y col. [23] realizaron experimentos en los cuales monitorearon la señal de difracción de δ -hidruros durante aplicación de ciclos térmicos de disolución-precipitación. El análisis de la señal de hidruros les permitió obtener información acerca del grado de precipitación de hidruros en granos α -hoop-Zr durante tramos de enfriamiento, e interpretaron sus resultados en función de la redistribución de hidrógeno que ocurre a través de las distintas familias de granos durante el enfriamiento, previamente al inicio de la precipitación. En línea con esto, Shiman y col. [46] indagaron en el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la precipitación en las distintas familias de granos, y argumentaron que el grado de redistribución de hidrógeno aumenta al disminuir la velocidad de enfriamiento y disminuye para las velocidades de enfriamiento más altas. Así, el enfriamiento EH estudiado en el presente trabajo dio lugar a un mayor grado de redistribución de hidrógeno a través de distintas familias de granos de las aleaciones estudiadas, en comparación con el enfriamiento TA. Esto último se verifica en los valores de población de hidruros obtenidos mediante difracción de rayos-X, como se describe a continuación.

La Figura 5.9 presenta una comparación de los valores de población de hidruros formados en granos α -hoop-Zr, correspondientes a los estados de precipitación de hidruros EH e hidruros TA en ambas aleaciones estudiadas. En el caso de las muestras EH de ambas aleaciones, la población de hidruros en granos α -hoop-Zr corresponde exclusivamente a la fase δ -hidruro. Para las muestras TA-94 y TA-205 del Zircaloy-2, se muestra en el gráfico la población total sumando las contribuciones de δ -hidruros y γ -hidruros, ya que ambas fases fueron detectadas en estas dos muestras. Para el caso de la muestra TA-73 del Zr-2,5Nb, el valor de población se asocia únicamente a la fase gamma detectada en este caso. Los resultados reflejan que, para un dado material y un dado valor de CH (e independientemente de la fase de hidruro considerada), la población de hidruros en granos α -hoop-Zr en el estado de precipitación TA es más alta que en el estado EH. El enfriamiento TA restringe la redistribución de hidrógeno y favorece la precipitación de hidruros en aquellos granos que son estadísticamente mayoritarios en términos de la textura cristalográfica: los granos α -hoop-Zr. Es decir, al aumentar la velocidad de enfriamiento aumenta la tendencia de los hidruros a precipitar en los granos con mayor fracción en volumen de los tubos de presión. En el caso del enfriamiento EH, el hidrógeno tiene tiempo de difundir hacia distintas familias de granos durante la precipitación, incluyendo familias con una menor contribución estadística (menor fracción en volumen) en comparación con los granos α -hoop-Zr; este comportamiento se verifica en una disminución en la población de hidruros en granos α -hoop-Zr para el estado EH, y estaría relacionado con una precipitación espacialmente más “selectiva” en familias de granos asociadas a una mayor probabilidad de

precipitación en comparación con la de los granos α -hoop-Zr. Por el contrario, el templado hace que el proceso de precipitación sea espacialmente menos selectivo.

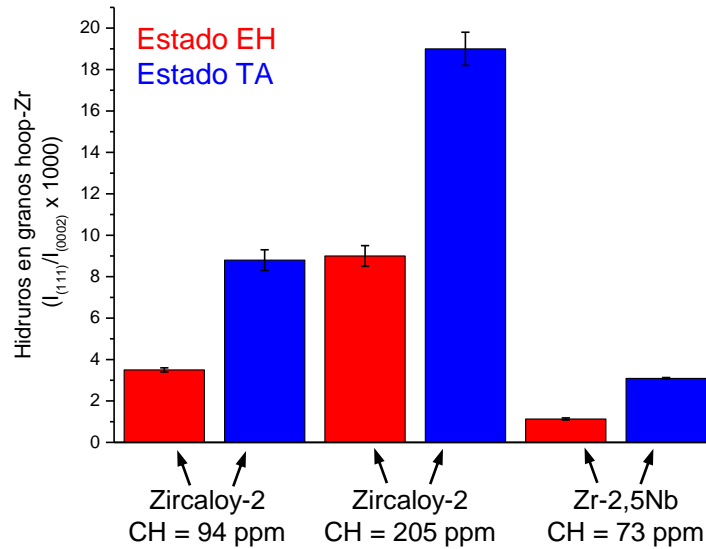


Figura 5.9. Población de hidruros en las muestras analizadas mediante difracción de rayos-X, correspondientes a los estados de hidruros EH e hidruros TA en ambas aleaciones.

Las Tablas 5.1 y 5.2 presentan resultados obtenidos a partir de cálculos de difusión de hidrógeno en circonio, los cuales se realizaron para estimar cualitativamente la distancia de difusión de hidrógeno en función de la velocidad de enfriamiento impuesta por los enfriamientos EH y TA. Además, se incluyó en estas Tablas el cálculo de la distancia de difusión de hidrógeno para la condición de temperatura-tiempo que antecede a cada tipo de enfriamiento. Para el caso del enfriamiento EH (Tabla 5.1), la condición que antecede al enfriamiento corresponde al tratamiento de homogenización aplicado en cada muestra, con una dada temperatura de homogenización (T_{homog}) y un tiempo de 24 horas (ver secciones 2.4.1 y 2.5.1); para el caso del enfriamiento TA (Tabla 5.2), la condición que antecede al enfriamiento corresponde al tratamiento de solubilización dado por $T_{\text{solub}} - 1$ h para las probetas de Zircaloy-2, y por $T_{\text{solub}} - 30$ min para las muestras de Zr-2,5Nb. El cálculo de los coeficientes de difusión de hidrógeno se llevó a cabo utilizando las expresiones publicadas por Sawatzky [55] para Zircaloy-2 y por Skinner y col. [56] para el Zr-2,5Nb, mientras que los valores de distancia de difusión se estimaron a partir de $x (\mu\text{m}) = \sqrt{Dt}$. Como puede verse, la distancia de difusión para los tratamientos de homogenización y solubilización compensan ampliamente las distancias que separan a los hidruros EH metalográficos en ambas aleaciones, $\sim 200 \mu\text{m}$. A continuación se describe el cálculo realizado para las condiciones de precipitación de los dos enfriamientos analizados.

Para la condición de precipitación asociada al enfriamiento EH, el coeficiente de difusión D_H se calculó a partir de la temperatura de precipitación obtenida mediante DSC para cada probeta EH, tomando el valor de T_P correspondiente al ciclo calorimétrico en que $T_{MAX} = T_{homog}$, de forma de aproximar lo mejor posible la temperatura donde comienza la precipitación durante el enfriamiento EH. Los datos de T_P para $T_{MAX} = 380$ °C de las muestras EH del Zr-2,5Nb se calcularon a partir de la curva de SSTP reportada por Parodi y col. [36] para el mismo tubo de Zr-2,5Nb. Para estimar el tiempo de difusión de hidrógeno (t_{dif}) involucrado en la precipitación, se utilizó la expresión:

Ec. 5.3

$$t_{dif} \approx \Delta T / v_{enf}$$

en donde ΔT representa el rango térmico en que se produce la precipitación y v_{enf} la velocidad de enfriamiento. Para este cálculo, se estimó un ΔT de 100 °C a partir de los perfiles de cociente $I_{(111)}/I_{(0002)}$ obtenidos mediante difracción de rayos-X (Figura 3.5, Figura 4.6), en donde se observa que el aumento gradual de la señal de difracción del hidruro se desarrolla en un rango térmico de ~ 100 °C durante los tramos de enfriamiento. De esta forma, se obtuvieron los valores de t_{dif} mostrados en la Tabla 5.1 para las muestras EH del Zircaloy-2 ($v_{enf} = 0,1$ °C/min) y del Zr-2,5Nb ($v_{enf} = 0,7$ °C/min). Yendo al caso de la condición de precipitación del enfriamiento TA, se realizaron los cálculos a partir de la T_P obtenida mediante DSC para cada muestra TA, asumiendo el mismo ΔT de 100 °C considerado para el enfriamiento EH (de forma de comparar entre ambos enfriamientos unificando este parámetro) y utilizando $v_{enf} = 200$ °C/s.

	Condición para el tratamiento de homogenización		Condición de precipitación del enfriamiento EH		
Muestras de Zircaloy-2	D_H (cm ² /seg) para $T = T_{homog}$ (380/440 °C)	Distancia (μm) para 24 h	T_P (°C, T_{inicio}) para $T_{MAX} = T_{homog}$	D_H (cm ² /seg) para $T = T_P$	Distancia (μm) para $t_{dif} = 1.000$ min
EH-49	$4,23 \times 10^{-6}$ (380)*	6000	251 (380)**	$8,64 \times 10^{-7}$	2.000
EH-78	$4,23 \times 10^{-6}$ (380)	6000	297 (380)	$1,65 \times 10^{-6}$	2.800
EH-96	$4,23 \times 10^{-6}$ (380)	6000	302 (380)	$1,76 \times 10^{-6}$	2.900
EH-205	$7,29 \times 10^{-6}$ (440)	7900	370 (440)	$3,83 \times 10^{-6}$	4.300
Muestras de Zr-2,5Nb	D_H (cm ² /seg) para $T = T_{homog}$ (380 °C)	Distancia (μm) para 24 hs	T_P (°C, T_{MD}) para $T_{MAX} = T_{homog}$	D_H (cm ² /seg) para $T = T_P$	Distancia (μm) para $t_{dif} = 140$ min
EH-73	$2,42 \times 10^{-6}$	4600	258	$4,55 \times 10^{-7}$	620
EH-122	$2,42 \times 10^{-6}$	4600	308	$9,83 \times 10^{-7}$	910

Tabla 5.1. Cálculos de difusión de hidrógeno para estimar la distancia de difusión involucrada en el tratamiento de homogenización y en el enfriamiento EH estudiado en este trabajo.

* para las muestras de Zircaloy-2 se especifica la T_{homog} aplicada en cada probeta

** los valores de T_P de las muestras de Zircaloy-2 corresponden a los datos de DSC de las probetas de la serie "DSC-A" (Tabla 3.3)

	Condición para el tratamiento de solubilización		Condición de precipitación del enfriamiento TA		
Muestras de Zircaloy-2	Distancia (μm) para T_{solub} (440 °C) - 1 h		T_P (°C, T_{inicio}) para $T_{MAX} = 440$	D_H (cm ² /seg) para $T = T_P$	Distancia (μm) para $t_{dif} = 0,5$ s
TA-44	1600		210	$4,36 \times 10^{-7}$	4
TA-94	1600		257	$9,46 \times 10^{-7}$	6
TA-205	1600		341	$2,81 \times 10^{-6}$	11
Muestras de Zr-2,5Nb	Distancia (μm) para T_{solub} (380 °C) - 30 min		T_P (°C, T_{MD}) para $T_{MAX} = 380$	D_H (cm ² /seg) para $T = T_P$	Distancia (μm) para $t_{dif} = 0,5$ s
TA-40	660		180	$9,76 \times 10^{-8}$	2
TA-98	660		272	$5,73 \times 10^{-7}$	5
TA-122	660		296	$8,28 \times 10^{-7}$	6

Tabla 5.2. Cálculos de difusión de hidrógeno para estimar la distancia de difusión involucrada en el tratamiento de solubilización y en el enfriamiento TA estudiado en este trabajo.

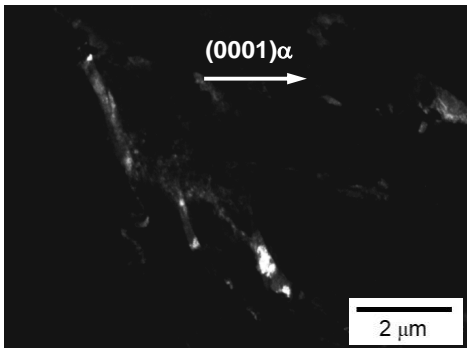
Los resultados mostrados en la Tabla 5.1 indican que la distancia de difusión de hidrógeno estimada para el enfriamiento EH compensa los $\sim 200 \mu\text{m}$ que separan a los hidruros EH metalográficos en ambos tubos de presión. Esto avala lo mencionado acerca del grado de redistribución de hidrógeno involucrado en la formación de los hidruros EH: la velocidad del enfriamiento EH permite que la redistribución de hidrógeno se desarrolle a través de distintas familias de granos $\alpha\text{-Zr}$ [23,46], resultando en una distribución de hidruros espacialmente más selectiva y menos homogénea en comparación con los hidruros del enfriamiento TA. Para este último enfriamiento, los resultados presentados en la Tabla 5.2 indican una distancia de difusión de algunos micrones, lo cual sería compatible con una difusión de hidrógeno del orden del tamaño de grano para los tubos de presión estudiados.

5.3 Análisis de la precipitación mediante microscopía TEM

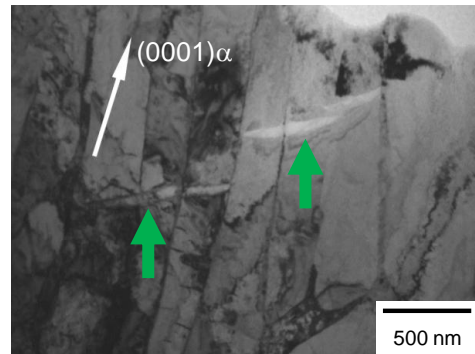
Las observaciones de TEM de los hidruros EH e hidruros TA, precipitados en ambas aleaciones estudiadas, permiten analizar con más detalle la orientación de los hidruros nanométricos respecto de la matriz $\alpha\text{-Zr}$. En general se considera en la bibliografía que las placas de hidruro adoptan un plano de hábito basal $\{0\ 0\ 0\ 1\}_\alpha$ o cercano a basal. Perovic y col. [19] y Weatherly [18] analizaron hidruros en Zircaloy-2 y en circonio puro mediante TEM, y reportaron un plano de hábito de la forma $\{1\ -1\ 0\ 7\}_\alpha$, el cual representa un plano tipo piramidal que está a $\sim 15^\circ$ del plano basal en el cristal hexagonal $\alpha\text{-Zr}$. Para analizar las imágenes de TEM obtenidas experimentalmente, se puede considerar que las imágenes muestran una proyección bidimensional del hidruro nanométrico determinada por la intersección entre la placa tridimensional del hidruro y el plano de la imagen registrada. Considerando los planos de hábito postulados en la bibliografía, es posible utilizar la proyección estereográfica orientada según el eje de zona (Z) de una dada imagen para evaluar la orientación de la proyección del hidruro respecto del cristal $\alpha\text{-Zr}$. Las Figuras 5.10-a y -b muestran imágenes de los apilamientos de hidruros EH observados en el Zircaloy-2 y en el Zr-2,5Nb respectivamente, mientras que las Figuras -c y -d muestran imágenes de hidruros TA para ambas aleaciones. Las imágenes corresponden a la cara NA del tubo de presión y a $Z = [1\ -1\ 0\ 0]$, excepto la imagen de la Figura-c correspondiente a $Z = [2\ -1\ -1\ 0]$. Considerando proyecciones estereográficas orientadas según $Z = [1\ -1\ 0\ 0]$, las Figuras -e y -f muestran cómo se orienta la proyección del hidruro (líneas azules) para los posibles casos de un plano de hábito basal (Figura-e) y de un plano de hábito de la forma $\{1\ -1\ 0\ 7\}$ (Figura-f). Para esta última posibilidad surgen seis variantes de plano de hábito de acuerdo a la multiplicidad de los polos de la forma $\{1\ -1\ 0\ 7\}$; estas seis variantes se reducen a tres a la hora de evaluar sus proyecciones bidimensionales para $Z = [1\ -1\ 0\ 0]$ debido a la simetría de la estructura

hexagonal. Como puede verse, los casos de un plano de hábito basal y de la “variante 2” de $\{1 -1 0 7\}$ generan una proyección de la placa orientada a 90° del polo $(0 0 0 1)$, mientras que las “variantes 1 y 3” de $\{1 -1 0 7\}$ se orientan a $\sim 77^\circ$ respecto de dicho polo. Este ángulo teórico de 77° resulta cercano al ángulo de $\sim 70^\circ$ observado, experimentalmente, entre el hidruro y el polo $(0 0 0 1)$ en las Figuras 5.10-a, -b y -d, dando buen sustento a la posibilidad de un plano de hábito cercano a $\{1 -1 0 7\}$ para estos casos. La excepción está dada por los hidruros TA del Zircaloy-2 formados sobre los bordes de grano del material, como en el caso de la Figura-c en donde el polo basal está prácticamente paralelo a la proyección del hidruro (se puede verificar fácilmente que, para el $Z = [2 -1 -1 0]$ obtenido en la Figura-c, las proyecciones esperadas para planos $\{1 -1 0 7\}$ mantienen una orientación semejante a las mostradas para $Z = [1 -1 0 0]$). Esto podría estar de acuerdo con lo mencionado por Perovic y col. [4] acerca de los casos en que el hidruro crece a lo largo de una interfaz para minimizar la energía interfacial de precipitación, casos en los cuales no se verifica que la placa adopte un plano de hábito basal o cercano a basal. Sin contar el caso de los hidruros TA del Zircaloy-2 crecidos sobre bordes de grano, se puede decir que todos los hidruros observados sobre la cara NA de ambas aleaciones, en los cuales se logró orientar el polo $(0 0 0 1)_\alpha$ a partir del Z, se orientan con un ángulo cercano a 70° respecto del polo basal, y además mantienen la relación de polos $(1 1 1)_{\text{HID}} // (0 0 0 1)_\alpha$.

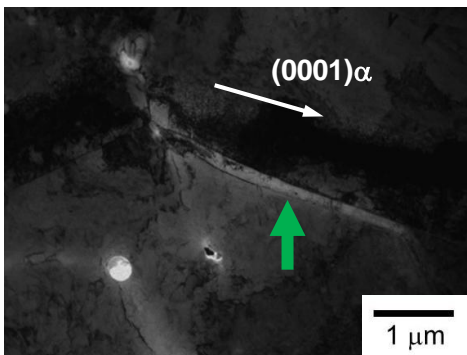
(a) Zircaloy-2 EH, $Z = [1 -1 0 0]$



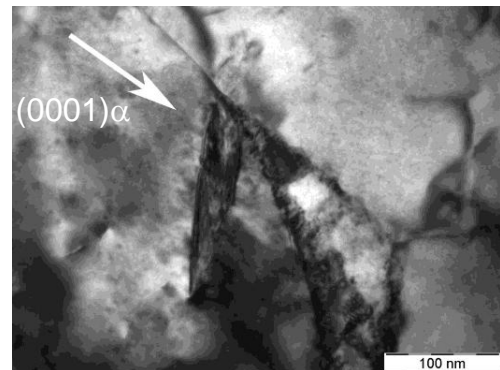
(b) Zr-2,5Nb EH, $Z = [1 -1 0 0]$



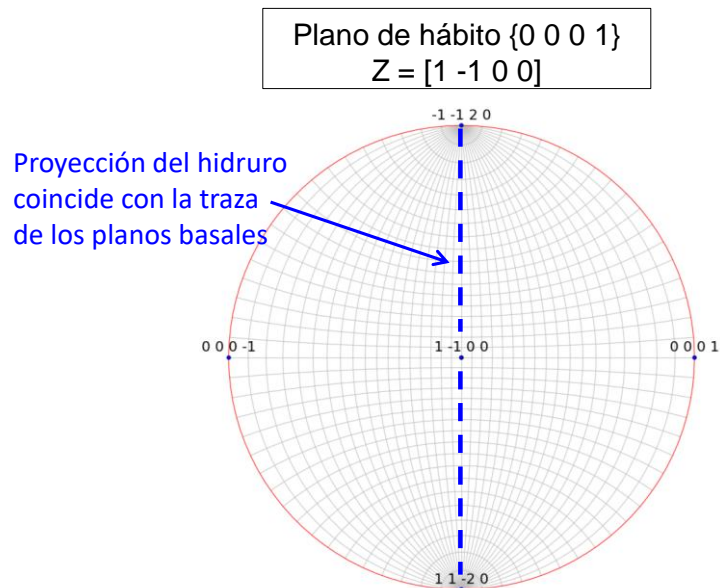
(c) Zircaloy-2 TA, $Z = [2 -1 -1 0]$



(d) Zr-2,5Nb TA, $Z = [1 -1 0 0]$



(e)



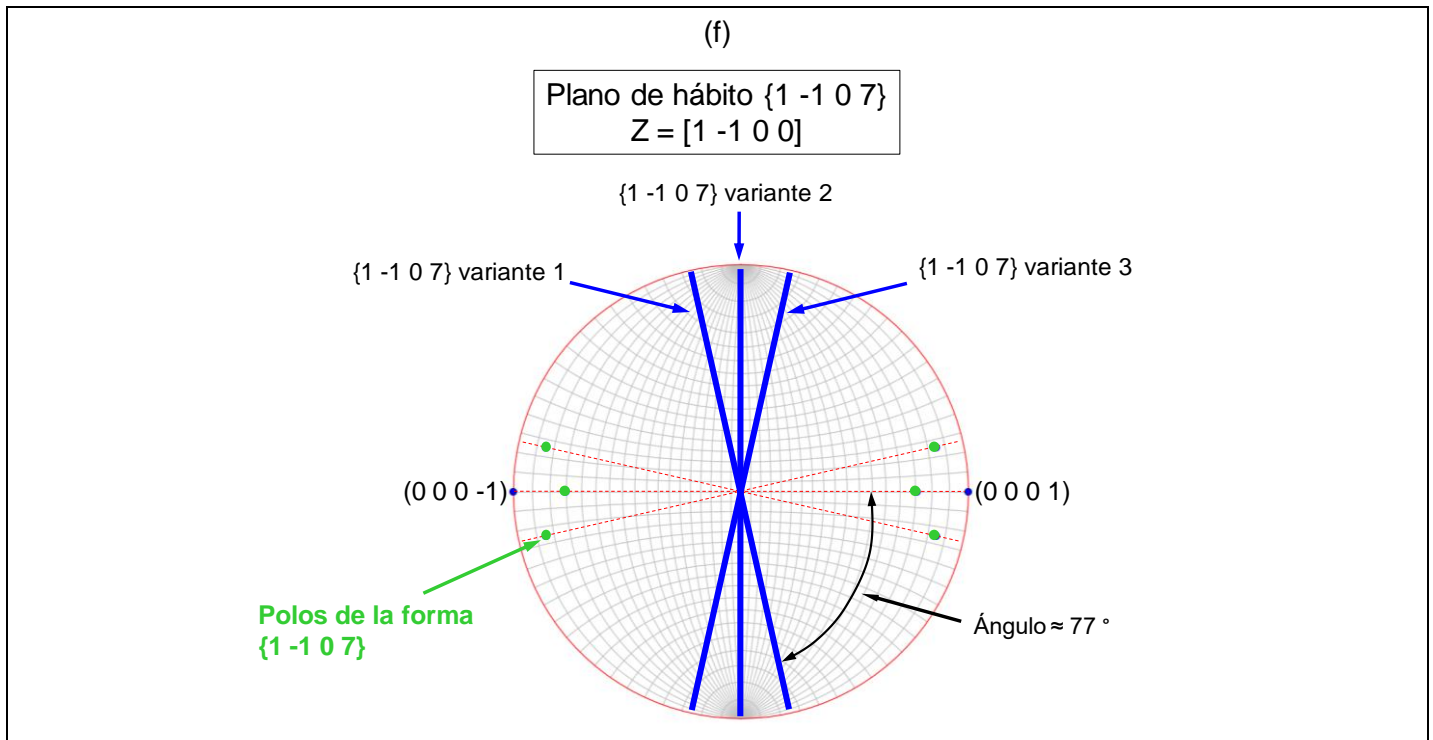


Figura 5.10. Análisis de la proyección del hidruro sobre la cara NA de los tubos de presión. En (e) y (f), las líneas en color azul representan la proyección de la placa de hidruro según la orientación del cristal α -Zr, dada por el Z.

Las observaciones de TEM sobre la cara hoop de los tubos de presión se llevaron a cabo únicamente para la condición del material templado. La Figura 5.11-a muestra una imagen de hidruros TA precipitados en el Zr-2,5Nb, correspondiente a la cara hoop y a $Z = [0 0 0 1]_{\alpha}$; para la cara hoop del Zircaloy-2, si bien se obtuvieron diagramas de difracción que permitieron identificar a la fase hidruro (ver sección resultados), no se pudo identificar la orientación del cristal α -Zr en las imágenes analizadas. La imagen de la Figura 5.11-a permite apreciar dos placas de hidruro adyacentes que comparten el sitio de nucleación ubicado sobre la interfaz α/β del Zr-2,5Nb, y que corresponden a una precipitación de dos variantes de plano de hábito [4]. Para esta cara del tubo de presión, la orientación de las interfaces α/β coincide mayoritariamente con la dirección axial del material. La Figura-b muestra las posibles proyecciones del hidruro para $Z = [0 0 0 1]$ considerando un plano de hábito $\{1 -1 0 7\}$, en donde surgen tres variantes posibles al igual que para $Z = [1 -1 0 0]$ (las seis variantes $\{1 -1 0 7\}$ se reducen a tres). Considerando los dos polos de la forma $\{1 0 -1 0\}$ ubicados sobre el eje horizontal de la proyección, se observa que las “variantes 2 y 3” mantienen un ángulo de 30° respecto de dicho eje, orientación que coincide exactamente con la medida, experimentalmente, para los dos hidruros de la Figura-a respecto del polo $(1 0 -1 0)$. Esto refuerza la evidencia analizada en la Figura 5.10 respecto de que el plano de hábito en los tubos de presión sea

cercano a $\{1 -1 0 7\}_\alpha$, ya que se verifica mediante la proyección de las placas según distintas orientaciones cristalográficas de los granos α -Zr, sobre dos caras distintas del tubo.

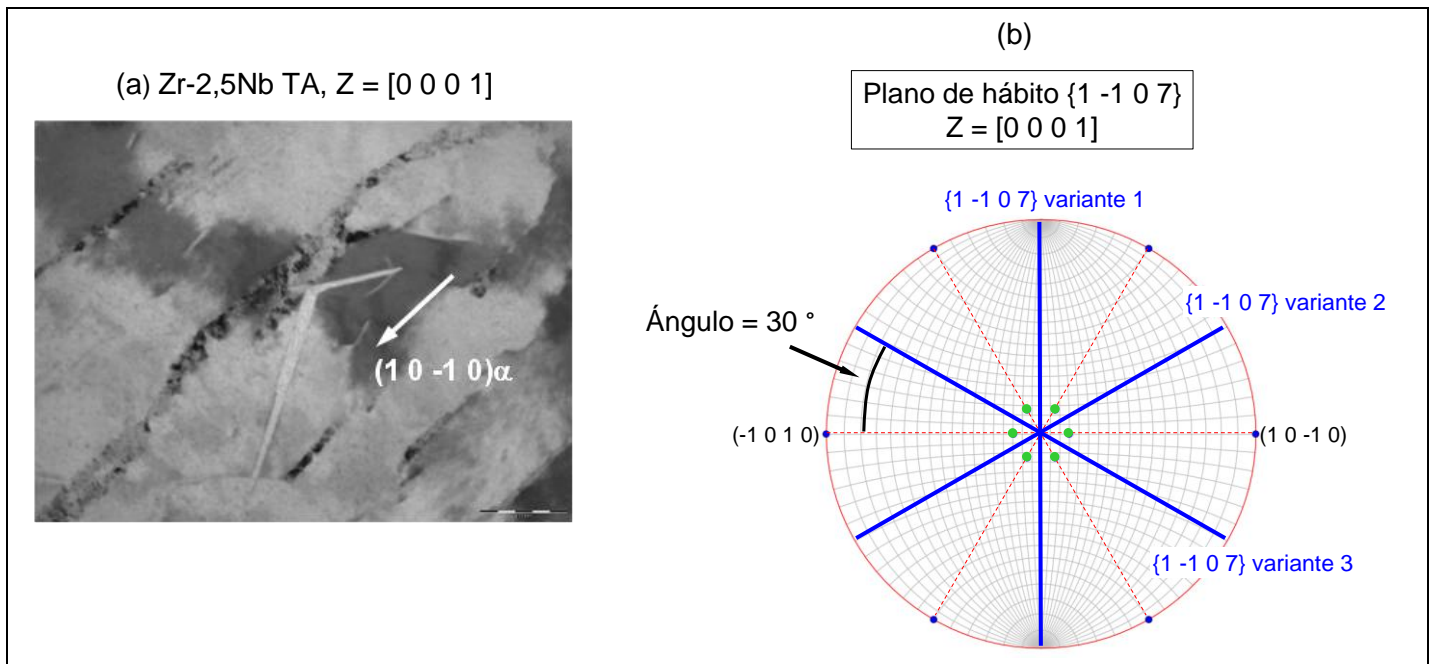


Figura 5.11. Análisis de la proyección del hidruro sobre la cara hoop del material.

Una diferencia importante, que se observa entre los apilamientos de hidruros EH del Zircaloy-2 y los del Zr-2,5Nb, es que los del Zircaloy-2 están constituidos por placas nanométricas crecidas dentro de un mismo grano α -Zr, indicando una interacción entre las placas de tipo intragranular. En cambio, el apilamiento analizado para el Zr-2,5Nb está conformado por hidruros que crecieron en granos vecinos entre sí, marcando una interacción de tipo transgranular entre las placas. En este último caso, si bien el Z fue determinado específicamente para el grano marcado con la flecha $(0 0 0 1)_\alpha$ (Figura 5.10-b), la orientación semejante de las placas individuales y lo postulado por Perovic y col. [4] respecto del plano de hábito sugieren fuertemente que se trata de granos vecinos con una orientación semejante para el polo $(0 0 0 1)_\alpha$. Como se mencionó en el Capítulo 1, Perovic y col. estudiaron hidruros mediante TEM en tubo de presión de Zr-2,5Nb [4] y en una barra de Zircaloy-2 [19], y postularon que las placas de hidruro tienden a formar estos apilamientos mediante un mecanismo de nucleación autocatalítica, según el cual la nucleación de una placa induce un campo de tensiones elásticas que favorece la nucleación de una segunda placa “vecina” de la primera. En este contexto, estos autores [57] reportaron cálculos de energías de interacción elástica entre precipitados con forma de placas, lo cual les sirvió de base para describir geoméricamente los apilamientos de hidruros en Zr-2,5Nb [4] en función del “ángulo de apilamiento” (ver a continuación).

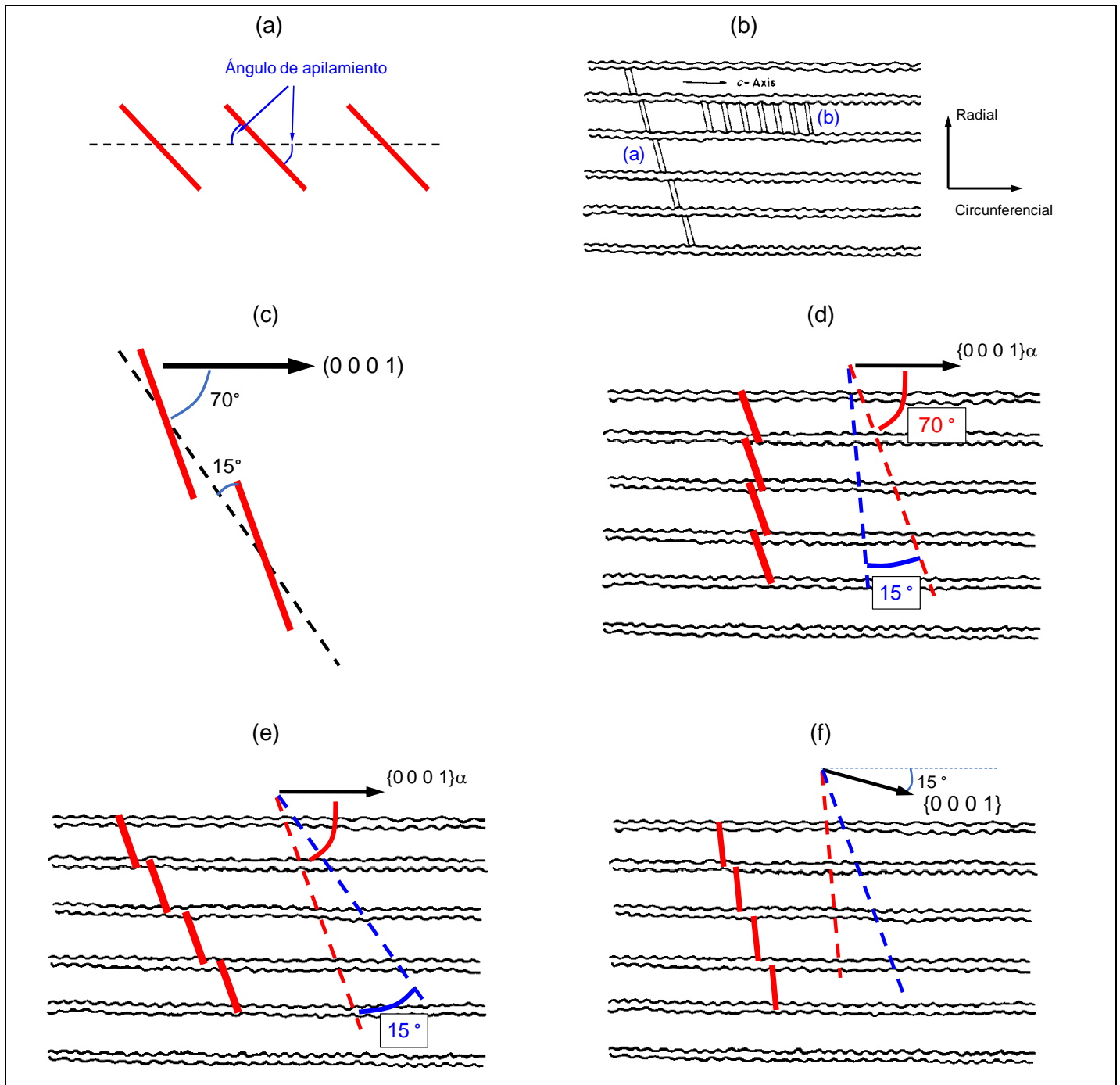


Figura 5.12. Análisis geométrico de apilamientos de placas sobre la cara NA del Zr-2,5Nb, en base a lo postulado por Perovic y col. [4]. En (d), (e) y (f), se utilizan las líneas de trazos para marcar la orientación de la proyección del hidruro (color rojo) y la orientación del apilamiento (color azul).

La Figura 5.12-a muestra un esquema de cómo definieron estos autores el ángulo de apilamiento entre placas; de acuerdo con sus cálculos [4,57], los apilamientos energéticamente favorables son aquellos en

donde el ángulo de apilamiento se mantiene menor o igual a 30 grados, ya que para ángulos más altos se establece una interacción elástica desfavorable o repulsiva entre las placas. A fines de simplificar la presente discusión, se considera a continuación el análisis geométrico de apilamientos únicamente sobre la cara NA del tubo de Zr-2,5Nb.

La Figura 5.12-b muestra el esquema reportado por Perovic y col. para ilustrar dos posibles configuraciones geométricas de apilamientos de hidruros sobre la cara NA del Zr-2,5Nb, en donde consideraron granos de la familia α -hoop-Zr (componente mayoritaria de la textura) y un ángulo de $\sim 75^\circ$ entre la proyección de las placas y el polo $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$. La opción (a) es energéticamente favorable dado que presenta un ángulo de apilamiento menor a 30° , mientras que la opción (b) resulta desfavorable debido a un ángulo de apilamiento de $\sim 75^\circ$ en este caso. En base a las familias de granos α -Zr analizadas en esta tesis mediante difracción de neutrones, es posible ampliar la interpretación geométrica presentada por Perovic y col. considerando otras orientaciones del polo basal sobre el plano radial-hoop, según la textura del tubo de presión. Para representar las configuraciones geométricas, se utilizarán los ángulos definidos en la Figura 5.12-c, los cuales corresponden a los valores promedio que emergen de las observaciones experimentales de este trabajo. Asumiendo la familia de granos α -hoop-Zr considerada por Perovic y col. [4], se obtienen los dos posibles apilamientos mostrados en las Figuras -d y -e, dependiendo de si se establece el ángulo de apilamiento a uno u otro lado de las placas individuales. Esta última ambigüedad geométrica da lugar a lo que podemos denominar “variantes macroscópicas”, extendiendo así el concepto de “variante” utilizado para describir la ambigüedad de la relación de orientación hidruro-matriz (sección 5.1) y la de los planos de hábito $\{1\ -1\ 0\ 7\}_\alpha$. Como puede verse, la variante macroscópica de la Figura-d presenta una orientación radial, mientras que la de la Figura-e se aparta en 35° de la orientación radial. Por otro lado, la imagen del apilamiento de hidruros de la Figura 5.10-b tiene el polo $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$ a $\sim 15^\circ$ de las interfaces α/β , por lo cual esta observación experimental se aproxima a la familia de granos α -tilted 15° -Zr, reproducida esquemáticamente en la Figura 5.12-f (asumiendo que las interfaces α/β están \sim paralelas a la dirección circunferencial). El presente análisis sugiere fuertemente que el apilamiento observado experimentalmente tiene una orientación relativamente cercana a radial, lo cual se asemeja a lo observado experimentalmente por Perovic y col. en el caso en que la precipitación se induce bajo una carga externa circunferencial, es decir en presencia de hidruros metalográficos “radiales” [4,23,58]. Sin embargo, lo observado en el presente trabajo no corresponde a un estado de precipitación generado bajo una carga externa aplicada, sino más bien al estado caracterizado por hidruros EH metalográficos con una orientación mayoritariamente “circunferencial” (Figura 5.7-c).

Manteniendo los ángulos definidos en la Figura 5.12-c, las Figuras 5.13-a y -b presentan las dos variantes macroscópicas correspondientes a granos α -radial-Zr, cuyo polo basal se alinea en forma paralela al eje radial del tubo de Zr-2,5Nb. Para esta familia de granos se obtiene una variante

macroscópica con orientación circunferencial (Figura-a) y otra orientada a 35° del eje hoop/circunferencial (Figura-b). De acuerdo con lo analizado a partir de la Figura 5.6-b, estas posibles configuraciones obtenidas para la familia α -radial-Zr se vinculan con la máxima probabilidad de precipitación dada por el perfil de $I_{(111)}/I_{(0002)}$, es decir con la precipitación preferencial en la aleación. Si se considera en cambio la familia α -tilted 25° -Zr, la cual da lugar a la máxima población de hidruros en el material (Figura 5.6-a), se obtienen las dos variantes macroscópicas mostradas en las Figuras 5.13-c y -d; la variante mostrada en la Figura-c indica que la precipitación en granos α -tilted 25° -Zr admite apilamientos orientados a 30° del eje hoop, orientación semejante a la mostrada en la Figura-b para granos α -radial-Zr. Generalizando estos esquemas geométricos, se puede decir que las familias de granos en el rango $90^\circ \geq \theta \geq 25^\circ$ admiten la conformación de apilamientos con orientación \sim circunferencial u orientados con un ángulo menor o igual a 30° de la dirección hoop.

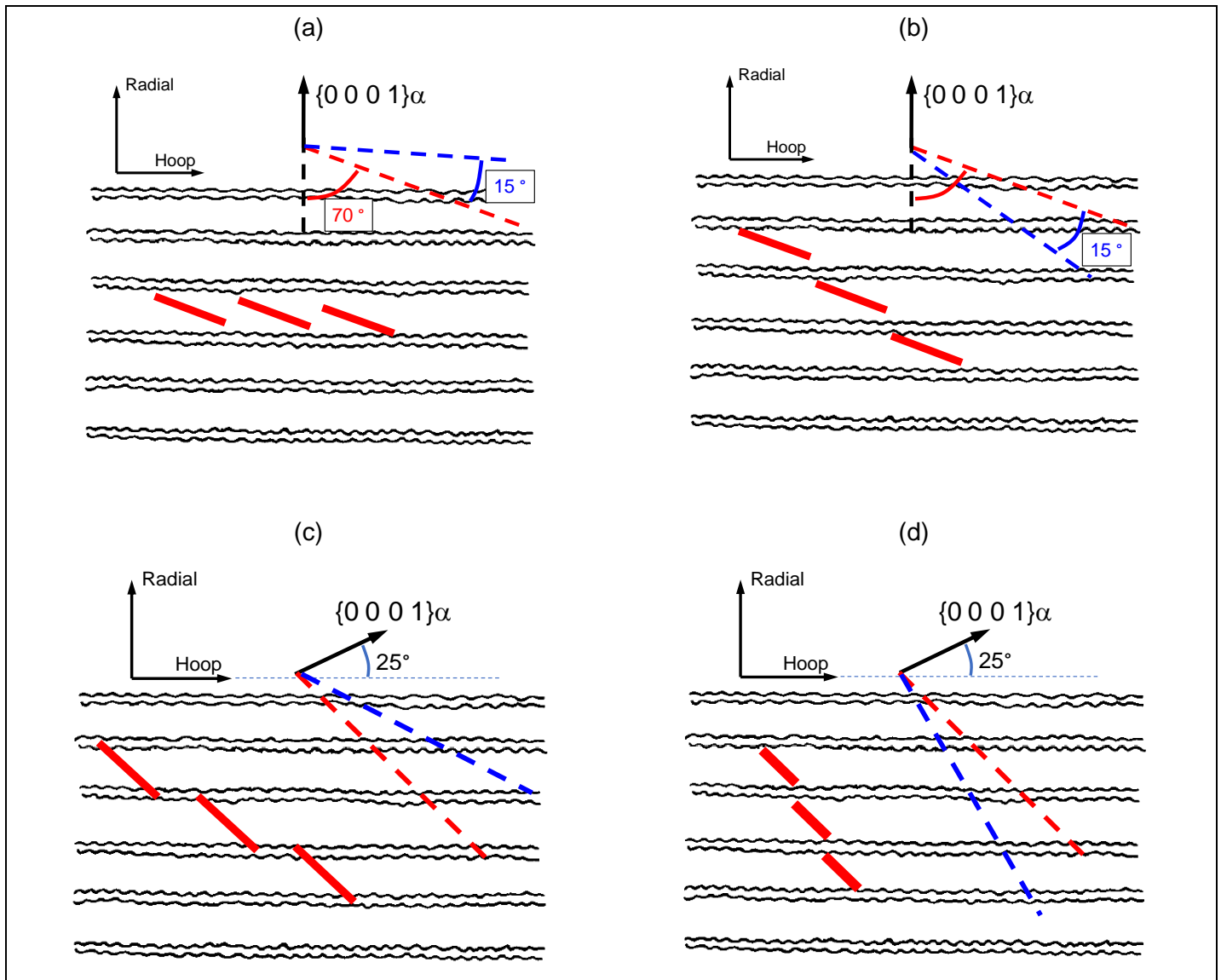


Figura 5.13. Análisis geométrico de los apilamientos de placas sobre la cara NA, y correspondiente a las familias de granos α -radial-Zr (-a y -b) y α -tilted25-Zr (-c y -d).

La presente interpretación geométrica puede ofrecer una posible explicación para la morfología de los hidruros EH metalográficos observada sobre la cara NA, en donde se puede apreciar que la orientación macroscópica de los hidruros no es estrictamente circunferencial sino que “zigzaguea” entre los ejes radial y hoop. La Figura 5.14 muestra imágenes de hidruros EH formados en el Zr-2,5Nb obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, en donde se observa con buen nivel de detalle la estructura zigzagueante de los hidruros metalográficos sobre la cara NA del material. Las imágenes muestran la coexistencia de apilamientos de hidruros con orientación ~ circunferencial, con orientación intermedia entre circunferencial y radial, y con orientación ~ radial. Estos apilamientos con distinta orientación se agrupan o

encadenan a través de un conjunto grande de granos α -Zr, con las interfaces α/β alineadas mayoritariamente en forma próxima a la dirección hoop, y reflejando en forma indirecta los cambios en la orientación cristalográfica de los granos α -Zr. De acuerdo con lo analizado y lo mostrado en la Figura 5.15, la sumatoria integrada de poblaciones de hidruros en el rango $90^\circ \geq \theta \geq 25^\circ$ podría justificar razonablemente la orientación predominantemente “circunferencial” de los hidruros EH metalográficos observados en tubos de presión. La precipitación en la familia α -tilted 25° -Zr puede contribuir con apilamientos orientados a $\sim 30^\circ$ de la dirección hoop, contribuyendo así a la estructura zigzagueante de estos hidruros EH. Por el contrario, las familias de granos cercanas a α -hoop-Zr ($\theta \approx 0$) admiten, únicamente, apilamientos con orientación cercana a radial (Figura 5.12-d, -e y -f), cuya presencia se verificó experimentalmente según la Figura 5.14-b. Los valores poblacionales obtenidos mediante difracción de neutrones sugieren que la fracción de apilamientos \sim radiales formados en el material se estima en ~ 8 u.a., lo que representa un 17 % de las poblaciones totales integradas en todo el plano, $90^\circ \geq \theta \geq 0^\circ$. En cambio, la fracción de apilamientos con orientación circunferencial o relativamente cercana a circunferencial (rango $90^\circ \geq \theta \geq 25^\circ$) resulta de ~ 33 u.a., lo que representa un 70 % respecto del total.

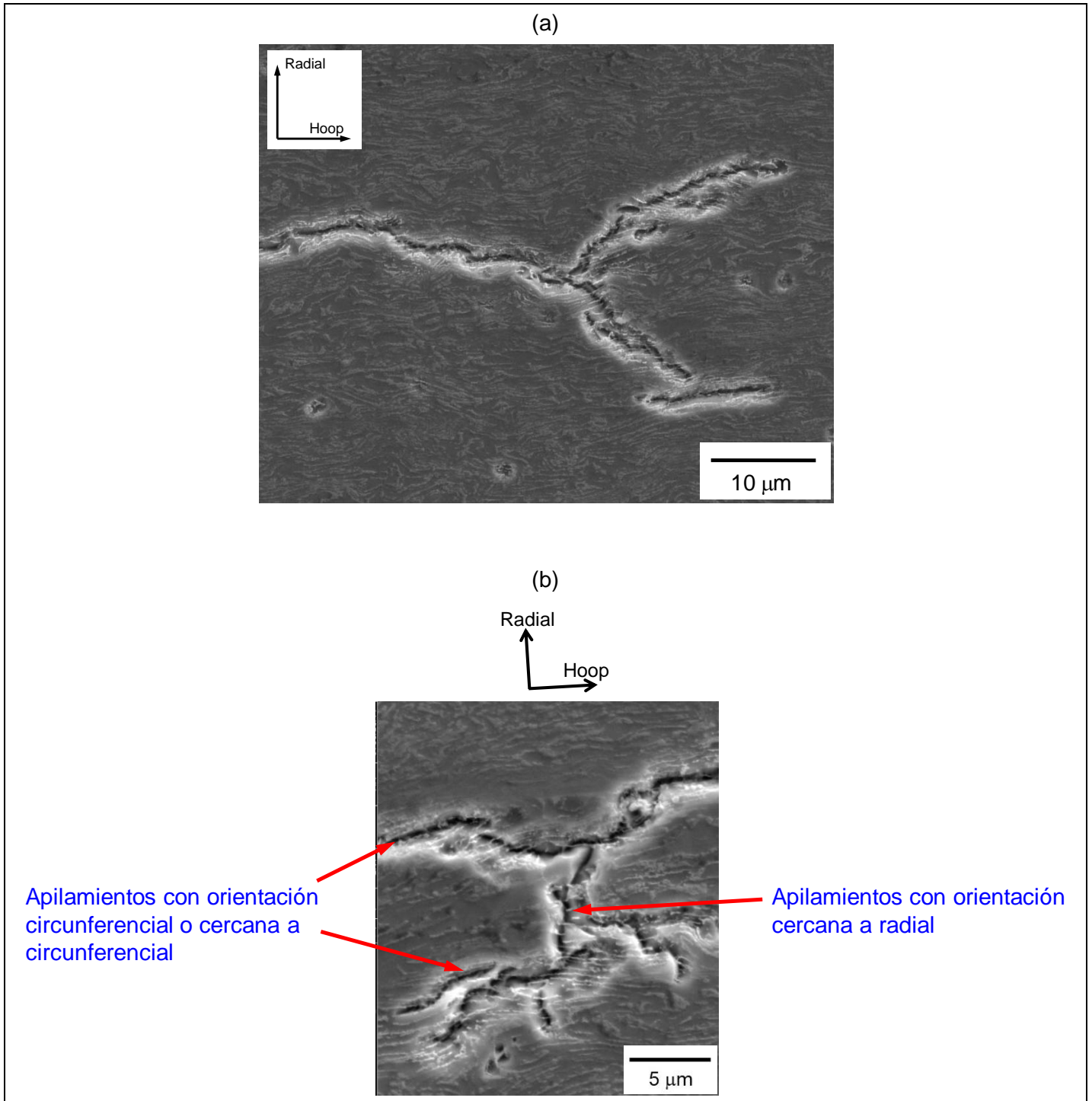


Figura 5.14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de hidruros EH crecidos en tubo de presión de Zr-2,5Nb, correspondientes a la cara NA.

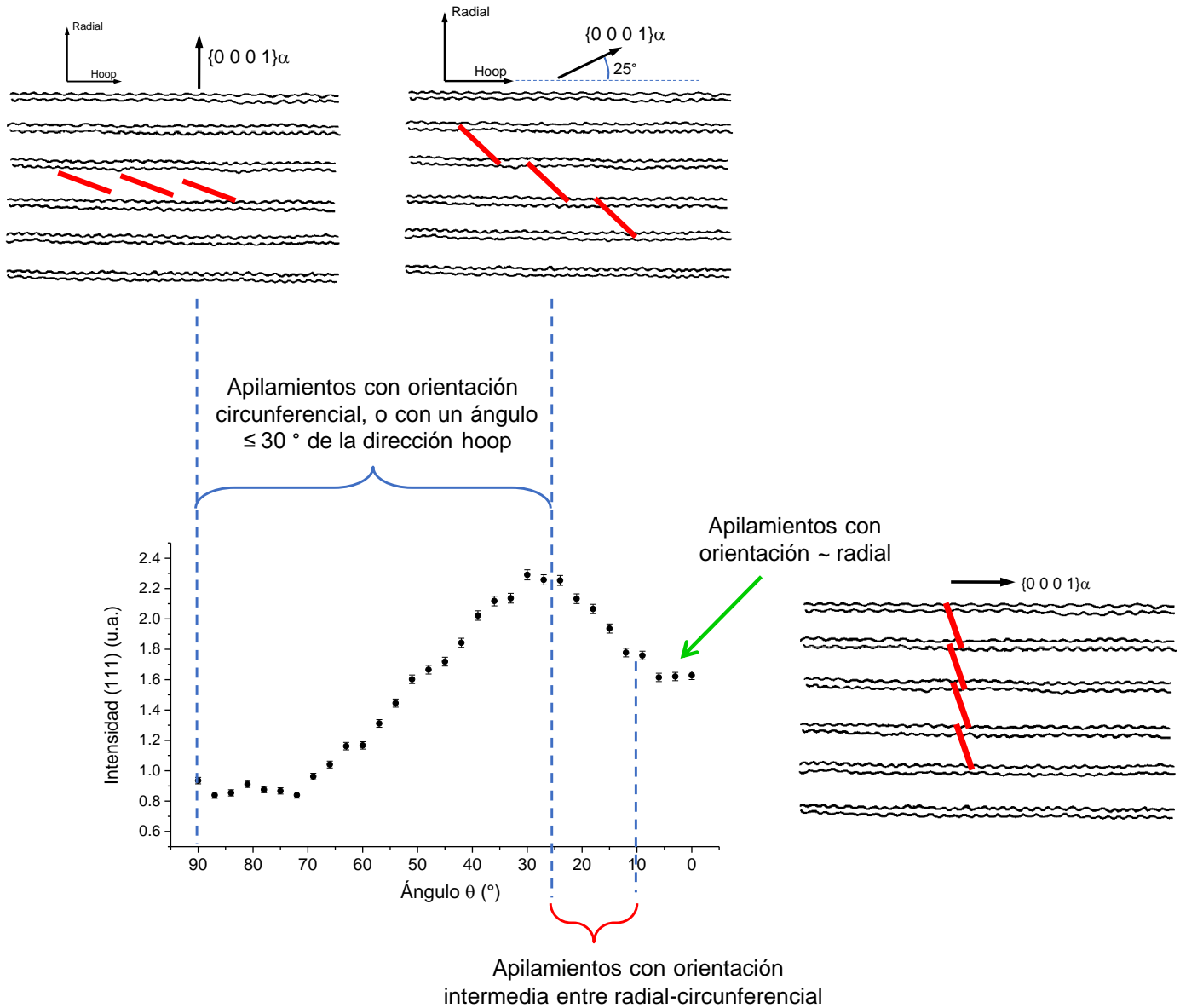


Figura 5.15. Relación entre la población de hidruros EH en las distintas familias de granos y la interpretación geométrica de apilamientos de placas de hidruro, en el Zr-2,5Nb.

Los valores angulares utilizados para esta interpretación geométrica, definidos en la Figura 5.12-c, están sujetos a cierto margen de error. Las observaciones de TEM presentadas en esta tesis no ofrecen evidencia sólida desde un punto de vista estadístico, ya que sería necesaria una mayor cantidad de imágenes de hidruros EH para poder medir estos ángulos, relacionados con los apilamientos, con una mayor validez estadística. La posibilidad de realizar observaciones de TEM más detalladas para analizar hidruros EH resulta una tarea compleja, debido en parte a las limitaciones estadísticas implicadas en la

preparación de láminas delgadas. Para posibles trabajos a futuro, se debe considerar alguna técnica experimental que permita preparar muestras de TEM seleccionando específicamente las regiones del material en las que se ubican los hidruros metalográficos.

Si se considera por ejemplo el ángulo de apilamiento, es válido considerar la posibilidad que este adquiera un valor de $\sim 30^\circ$, de acuerdo con el análisis de Perovic y col. [4]. Para este valor de ángulo de apilamiento, la conformación de un apilamiento de hidruros en granos α -tilted 25° -Zr daría una orientación macroscópica a 15 grados del eje circunferencial, es decir “más circunferencial” en comparación con la configuración obtenida para esta familia de granos aplicando un ángulo de apilamiento de 15 grados (Figura 5.13-c). El presente análisis ofrece una buena explicación para la morfología predominantemente circunferencial de los hidruros metalográficos si se considera, además, que la precipitación favorece preferencialmente las variantes macroscópicas “más circunferenciales” (Figura 5.13-a y -c) por sobre las variantes “menos circunferenciales” (Figura 5.13-b y -d). Resulta razonable pensar que esto último pueda estar relacionado con un mejor acomodamiento de las tensiones elásticas, generadas por los apilamientos de hidruros, para el caso de las variantes macroscópicas “más circunferenciales”.

Como se mencionó en la sección 5.1, los resultados de probabilidad de precipitación obtenidos para el Zr-2,5Nb indican que las familias cercanas a α -radial-Zr son preferenciales para la precipitación del hidruro, mientras que las cercanas a α -hoop-Zr son desfavorables para la precipitación. Este resultado permite así corroborar lo postulado por Perovic y col. [4] acerca de la posibilidad de que exista una precipitación preferencial en la familia α -radial-Zr en tubos de presión. De acuerdo con lo postulado por estos últimos autores, las familias de granos favorecidas para la precipitación podrían llegar a ser aquellas en las que los planos basales $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$ tengan un estado de tensiones de tracción, ya que dicho estado ayudaría a acomodar el cambio de volumen de la transformación α -Zr \rightarrow hidruro. Esta hipótesis se fundamenta en que el acomodamiento de este desajuste volumétrico se daría mayormente en forma perpendicular al plano de hábito del hidruro, el cual corresponde a un plano basal o cercano a basal ($\sim \{1\ -1\ 0\ 7\}_\alpha$) de acuerdo con lo postulado en la bibliografía y con el análisis geométrico de apilamientos presentado en este trabajo de tesis. Vicente Alvarez y col. [22] analizaron la señal de difracción $(0\ 0\ 0\ 2)_\alpha$ para distintas familias de granos en tubo de Zr-2,5Nb; analizando los valores de espaciado interplanar $d_{(0001)}$ reportados por estos autores para el plano radial-hoop, no se observa ninguna tendencia clara como para verificar posibles estados de tracción o compresión para estas familias de granos, en relación con la hipótesis de Perovic y col. [4]. Sin embargo, la figura de deformación de planos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ reportada por Vicente Alvarez y col. [21], para tubo de Zr-2,5Nb, indica que los planos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ están relativamente más traccionados en la posición radial de la proyección estereográfica en comparación con los ubicados sobre la posición hoop. Esto significa, en función de la relación de polos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}} // (0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$, que los hidruros

de la familia α -radial-Zr tienen sus planos (1 1 1) más traccionados en comparación con los hidruros de la familia α -hoop-Zr, lo cual sería consistente con la posibilidad de que los granos α -radial-Zr logren un mejor acomodamiento del cambio de volumen de la precipitación. Por otro lado, Vizcaino y col. [23] encontraron un aumento en la población de hidruros en granos α -hoop-Zr, en tubo de Zr-2,5Nb, al aplicar una carga externa circunferencial que induce la formación de hidruros metalográficos “radiales”. Esta observación resulta consistente con el hecho de que las familias cercanas a α -hoop-Zr admiten apilamientos con orientación \sim radial (Figura 5.15), y a su vez indica que ocurre un aumento en la fracción de hidruros en aquella familia de granos en la que se induce un estado de tracción en los planos (0 0 0 1) mediante la aplicación de la carga externa. La aplicación de la carga externa modifica la probabilidad de precipitación del hidruro en los granos α -hoop-Zr, sugiriendo que el estado de tensiones de los granos α -Zr juega un rol importante en los datos de probabilidad de precipitación obtenidos en esta tesis, Figura 5.6-b.

Para el caso del tubo de presión de Zircaloy-2, y de acuerdo con lo mencionado previamente, no resulta válido aplicar el análisis de poblaciones de hidruros EH en función de los valores de $I_{(111)}$ sobre el plano radial-hoop. Sin embargo, es posible extender a esta aleación la interpretación geométrica de apilamientos de hidruros, ya que se verifican las mismas características que se consideraron para el caso del Zr-2,5Nb: a) la orientación de la proyección del hidruro nanométrico respecto del polo (0 0 0 1) α (Figura 5.10-a); b) el ángulo de apilamiento entre las placas definido según [4]; (c) la distribución de la orientación del polo (0 0 0 1) α según la textura de los granos. En base a esto, se podría decir que las familias de granos del Zircaloy-2 comprendidas en el rango α -radial-Zr / α -tilted25°-Zr admiten la formación de apilamientos circunferenciales o con orientación relativamente cercana a circunferencial, según lo mostrado en la Figura 5.15. Las poblaciones de hidruros asociadas a este rango de familias de granos podrían justificar que los hidruros EH metalográficos crecidos en el Zircaloy-2 mantienen mayoritariamente una orientación macroscópica circunferencial, comportamiento análogo al observado para los hidruros EH metalográficos del Zr-2,5Nb.

5.4 Análisis de la solubilidad de hidrógeno

La Figura 5.16 presenta una comparación de la solubilidad de hidrógeno entre el Zircaloy-2 y el Zr-2,5Nb, a partir de los datos de T_D -SSTD y T_P -SSTP obtenidos mediante DSC. Los datos graficados corresponden a las muestras EH analizadas mediante ensayos orientados a obtener curvas de solubilidad para distintas T_{MAX} en ambas aleaciones, y con los valores de T_D y T_P correspondientes a T_{MD} . Además, los datos graficados del Zr-2,5Nb corresponden a lo reportado previamente por nuestro grupo de trabajo

[36,50], como se mencionó en la sección 2.5.2. Para las curvas de SSTP, se consideraron los resultados obtenidos para $T_{MAX} = 450$ °C. Los resultados muestran que el Zr-2,5Nb tiene un corrimiento hacia mayor SSTD y mayor SSTP respecto de los datos del Zircaloy-2, lo cual se verifica bastante bien con los ajustes de Arrhenius. Analizando los valores obtenidos para la energía de disolución Q_{SSTD} , se observa que este parámetro es mayor para el Zircaloy-2 (37.600 +/- 200 J/mol) en comparación con el Zr-2,5Nb (31.200 +/- 100 J/mol); para la energía de precipitación $Q_{SSTP450}$ también se obtiene un valor mayor para el Zircaloy-2 (33.300 +/- 300 J/mol) respecto del Zr-2,5Nb (27.200 +/- 100 J/mol).

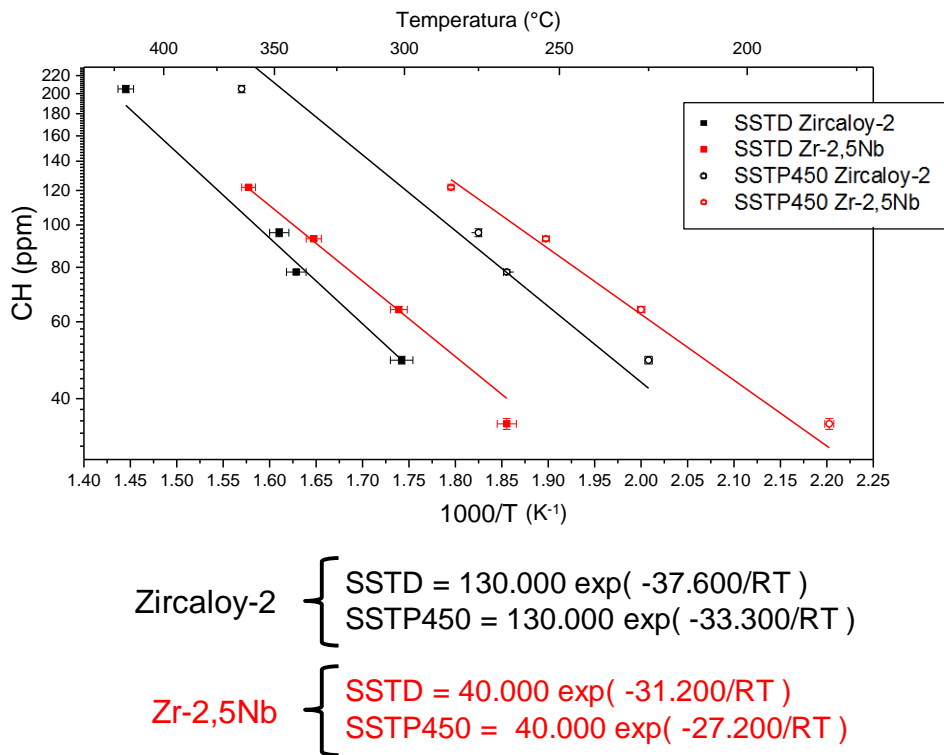


Figura 5.16. Curvas de solubilidad de hidrógeno obtenidas en muestras EH de las dos aleaciones estudiadas.

La magnitud de la histéresis disolución-precipitación, dada por la resta $Q_{SSTD} - Q_{SSTP}$, puede dar una idea de la contribución de la deformación plástica del hidruro para el Zircaloy-2 y el Zr-2,5Nb. Puls [30] y Leitch y col. [31,59] atribuyen la histéresis, precisamente, a la deformación plástica generada por el desajuste volumétrico de la transformación α -Zr \rightarrow hidruro. Haciendo el cálculo con los Q mostrados en la Figura 5.16 se obtiene para el Zircaloy-2: $Q_{SSTD} - Q_{SSTP} = 4.300 \pm 500$ J/mol, mientras que para el Zr-2,5Nb: $Q_{SSTD} - Q_{SSTP} = 4.000 \pm 200$ J/mol. Estos datos sugieren, contemplando el error experimental, que la magnitud de la deformación plástica de precipitación es semejante en ambos tubos de presión.

Para analizar el corrimiento en la solubilidad de hidrógeno observado entre el Zr-2,5Nb y el Zircaloy-2, se puede considerar la presencia de fase β -Zr en el Zr-2,5Nb, fase que no está presente en el Zircaloy-2. Khatamian [60,61] y Parodi y col. [36] reportaron datos, obtenidos en tubo de presión, que muestran que la presencia de fase β -Zr aumenta la solubilidad en aleaciones de circonio, y que la solubilidad tiende a disminuir cuando se realizan tratamientos térmicos que generan una descomposición de esta fase. La diferencia en solubilidad entre las fases α -Zr y β -Zr da lugar a una partición de hidrógeno dada por:

Ec. 5.4

$$r^{\beta/\alpha} = \frac{CH^{\beta}}{CH^{\alpha}}$$

donde $r^{\beta/\alpha}$ es el coeficiente de partición, expresado como el cociente entre la CH de la fase β -Zr, CH^{β} , y la CH de la fase α -Zr, CH^{α} . La mayor afinidad del hidrógeno con la fase beta implica $r^{\beta/\alpha} > 1$, lo cual implica un enriquecimiento de hidrógeno en la fase beta [62]. Teniendo en cuenta que las curvas de solubilidad indican la concentración de hidrógeno en solución sólida en función de la temperatura, se puede escribir para el Zr-2,5Nb:

Ec. 5.5

$$\begin{aligned} SST_{Zr2,5Nb}(T) &= CH^{SS}(T) = CH^{\alpha}(T) F^{\alpha} + CH^{\beta}(T) F^{\beta} \\ &= A \exp(-Q/RT) \end{aligned}$$

en donde CH^{SS} es la concentración de hidrógeno en solución sólida, para una dada temperatura. La CH^{SS} se expresa como suma de las contribuciones de la fase alfa (CH^{α}) y de la fase beta (CH^{β}), ponderadas por la fracción másica de α -Zr ($F^{\alpha} \sim 0,9$) y de β -Zr ($F^{\beta} \sim 0,1$) en el Zr-2,5Nb. Los parámetros de Arrhenius, A y Q , corresponden a los del ajuste de los datos de esta última aleación. Reescribiendo CH^{β} mediante la Ec. 5.4 se obtiene:

Ec. 5.6

$$CH^{\alpha}(T) = \frac{A \exp(-Q/RT)}{F^{\alpha} + F^{\beta} r^{\beta/\alpha}}$$

expresión que permite estimar la solubilidad en el Zr-2,5Nb en términos de la matriz α -Zr, dependiendo del valor de $r^{\beta/\alpha}$. La Figura 5.17 muestra las curvas de SSTD y SSTP-450 del Zircaloy-2 y del Zr-2,5Nb junto con los valores de $CH^{\alpha}(T)$ calculados mediante la Ec. 5.6 y utilizando los coeficientes de partición reportados por Cann y col. [62] para fase beta con $\sim 60\%$ de niobio, valor este último que se determinó experimentalmente para el tubo de Zr-2,5Nb analizado aquí [36]. Los resultados sugieren que la partición

de hidrógeno hacia la fase beta no genera un efecto apreciable en los valores de SST. Esto podría estar de acuerdo con Perovic y col. [63] quienes sugieren que la presencia de β -Zr en Zr-2,5Nb no tendría un efecto significativo sobre la SST debido a la baja fracción en volumen de esta fase. Sin embargo, Puls [2] analizó los datos de partición de hidrógeno reportados por Cann y col. [62], sugiriendo que los valores de $r^{\beta/\alpha}$ reportados en este último trabajo podrían estar subestimando los valores “reales” de $r^{\beta/\alpha}$ en la aleación Zr-2,5Nb. De acuerdo con lo mencionado por Puls [2], sería necesario complementar con otras determinaciones experimentales del coeficiente de partición que permitan evaluar, con mayor precisión, el efecto de la fase β sobre la SST utilizando la Ec. 5.6.

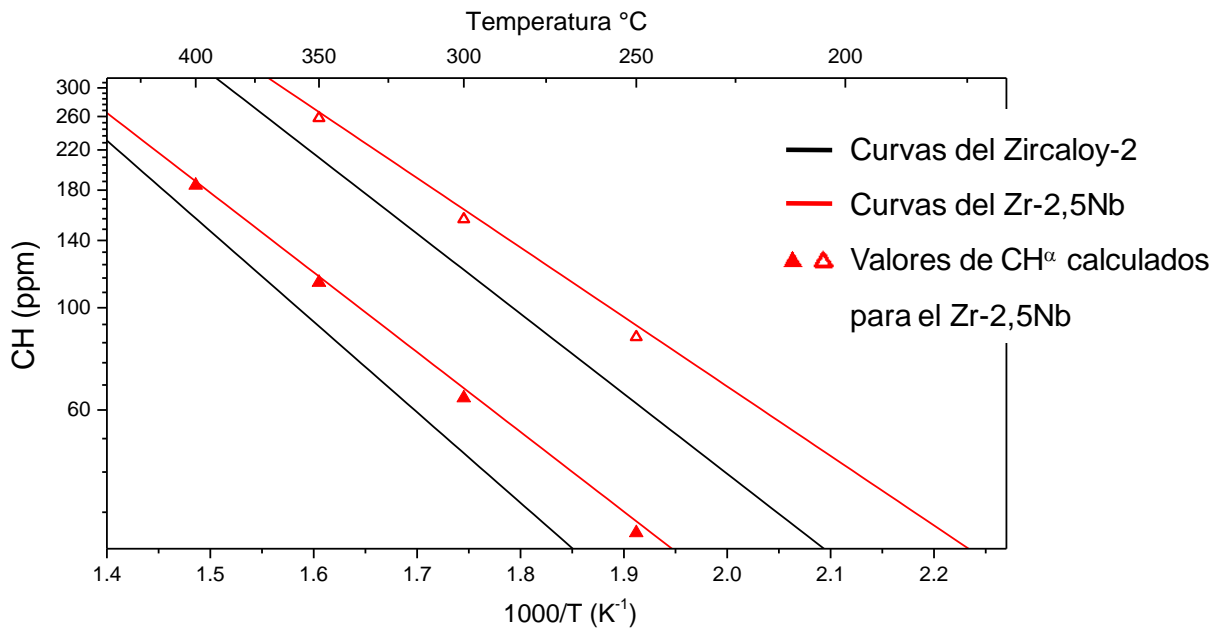


Figura 5.17. Comparación entre las curvas de solubilidad obtenidas para ambos tubos de presión y los valores de solubilidad estimados, para el Zr-2,5Nb, en función de la partición de hidrógeno entre las fases β -Zr y α -Zr.

Una explicación alternativa para la diferencia de SST entre las dos aleaciones estudiadas en esta tesis se relaciona con la capacidad de la matriz α -Zr de acomodar el desajuste volumétrico de la precipitación. Una matriz con menor tensión de fluencia puede generar un mejor acomodamiento de este desajuste, favoreciendo la precipitación del hidruro y dando lugar a una menor solubilidad de hidrógeno. Las mediciones de microdureza realizadas en ambos tubos de presión, Zr-2,5Nb y Zircaloy-2, sugieren que la tensión de fluencia “macroscópica” sería semejante para ambas aleaciones. Sin embargo, esto no es necesariamente representativo de la tensión de fluencia “microscópica” definida a nivel del grano α -Zr

individual, ya que la medición “macroscópica” puede estar afectada por efectos volumétricos de cada material: presencia de segundas fases (β -Zr en Zr-2,5Nb), anisotropía mecánica relacionada con la textura cristalográfica, etc. Por otro lado, el análisis del efecto de la T_{MAX} sobre la SSTP mostró que la condición de SSTP-1 en el Zircaloy-2 se establece para $T_{MAX} = 470$ °C (sección 3.1.4), mientras que dicha condición se establece a $T_{MAX} = 450$ °C para el caso del Zr-2,5Nb, de acuerdo con lo reportado por Parodi y col. [36]. Esto indica que se necesita una mayor temperatura para relevar la deformación de efecto memoria en el Zircaloy-2, sugiriendo que la formación de hidruros genera un mayor grado de deformación plástica en los granos α -Zr del Zircaloy-2 en comparación con el Zr-2,5Nb. Si la precipitación induce un mayor grado de deformación en el Zircaloy-2, entonces los granos α -Zr de esta aleación podrían estar asociados a una menor tensión de fluencia microscópica.

En relación con esta posible interpretación, el análisis de la señal $(0\ 0\ 0\ 2)\alpha$ realizado a partir de difracción de rayos-X mostró que el valor del ancho $FWHM_{(0002)}$ de esta señal es mayor en las muestras de Zr-2,5Nb ($\sim 0,11$ ° (2θ)) en comparación con las muestras de Zircaloy-2 ($\sim 0,08$ °). Esta observación sugiere que los granos α -Zr del Zr-2,5Nb contienen una mayor densidad de dislocaciones, siendo esto compatible con la posibilidad de que los granos del Zr-2,5Nb tengan un mayor grado de deformación proveniente de la ruta de fabricación del material. La deformación generada por los hidruros crecidos en los granos α -hoop-Zr analizados mediante difracción de rayos-X no debería tener una contribución importante en el valor del $FWHM_{(0002)}$; si fuese así, entonces se esperaría un $FWHM_{(0002)}$ mayor para las probetas de Zircaloy-2, ya que se observaron poblaciones de hidruros más altas para esta última aleación, Figura 5.9. Por lo tanto, el mayor grado de deformación de los granos del Zr-2,5Nb podría estar asociado a una mayor resistencia frente a la deformación plástica en este material. Estas evidencias experimentales parecen estar en buen acuerdo con la posibilidad de que los granos del tubo de presión de Zircaloy-2 logren un mejor acomodamiento de la deformación plástica del hidruro, lo cual podría justificar adecuadamente la diferencia en solubilidad de hidrógeno observada entre ambas aleaciones estudiadas.

La Figura 5.18 muestra la comparación de los resultados de solubilidad entre las muestras EH y las muestras TA analizadas en el presente trabajo, para ambos tubos de presión. Para el caso del Zircaloy-2, los datos de solubilidad de las muestras TA corresponden al estado de precipitación de “hidruros TA + un ciclo de 440 °C”, mientras que los datos de muestras EH corresponden a “hidruros EH + ciclos”. Para comparar los datos de T_P -SSTP entre ambos estados de precipitación, se graficaron los datos de “hidruros EH + ciclos” correspondientes a $T_{MAX} = 440/450$ °C, de forma de unificar la variable T_{MAX} para ambos estados. La detección de T_D -SSTD correspondientes específicamente al estado de hidruros TA se pudo realizar únicamente para el Zr-2,5Nb (datos en color verde en la Figura-b), no así para el Zircaloy-2. Para el Zr-2,5Nb, los datos de T_P -SSTP de “hidruros TA + ciclos de 380 °C” se comparan con los obtenidos para “hidruros EH + ciclos” con $T_{MAX} = 380$ °C, unificando la T_{MAX} (Figura-c). Los gráficos muestran que el

tratamiento de templado estudiado en esta tesis generó en ambas aleaciones un corrimiento hacia mayor solubilidad, comportamiento que se verifica tanto en los datos de T_D -SSTD como también en los de T_P -SSTP. La Tabla 5.3 presenta las energías Q obtenidas mediante los ajustes junto con la magnitud de la histéresis disolución-precipitación; los ajustes se realizaron fijando $A = 130.000$ ppm para el Zircaloy-2, y $A = 40.000$ ppm para el Zr-2,5Nb.

Zircaloy-2			
Estado de precipitación	Q_{SSTD} (J/mol)	$Q_{SSTP440/450}$ (J/mol)	$Q_{SSTD} - Q_{SSTP}$ (J/mol)
Hidruros EH + ciclos	37.600 (200)	33.400 (300)	4.200 (500)
Hidruros TA + un ciclo de 440 °C	36.700 (100)	32.500 (400)	4.200 (500)
Zr-2,5Nb			
Estado de precipitación	Q_{SSTD} (J/mol)	$Q_{SSTP380}$ (J/mol)	$Q_{SSTD} - Q_{SSTP}$ (J/mol)
Hidruros EH + ciclos	31.200 (100)	29.600 (100)	1.600 (200)
Hidruros TA + ciclos de 380 °C	29.700 (100)	27.300 (100)	2.400 (200)

Tabla 5.3. Energías de disolución y de precipitación obtenidas a partir de los ajustes de Arrhenius en muestras EH y muestras TA, para ambas aleaciones estudiadas.

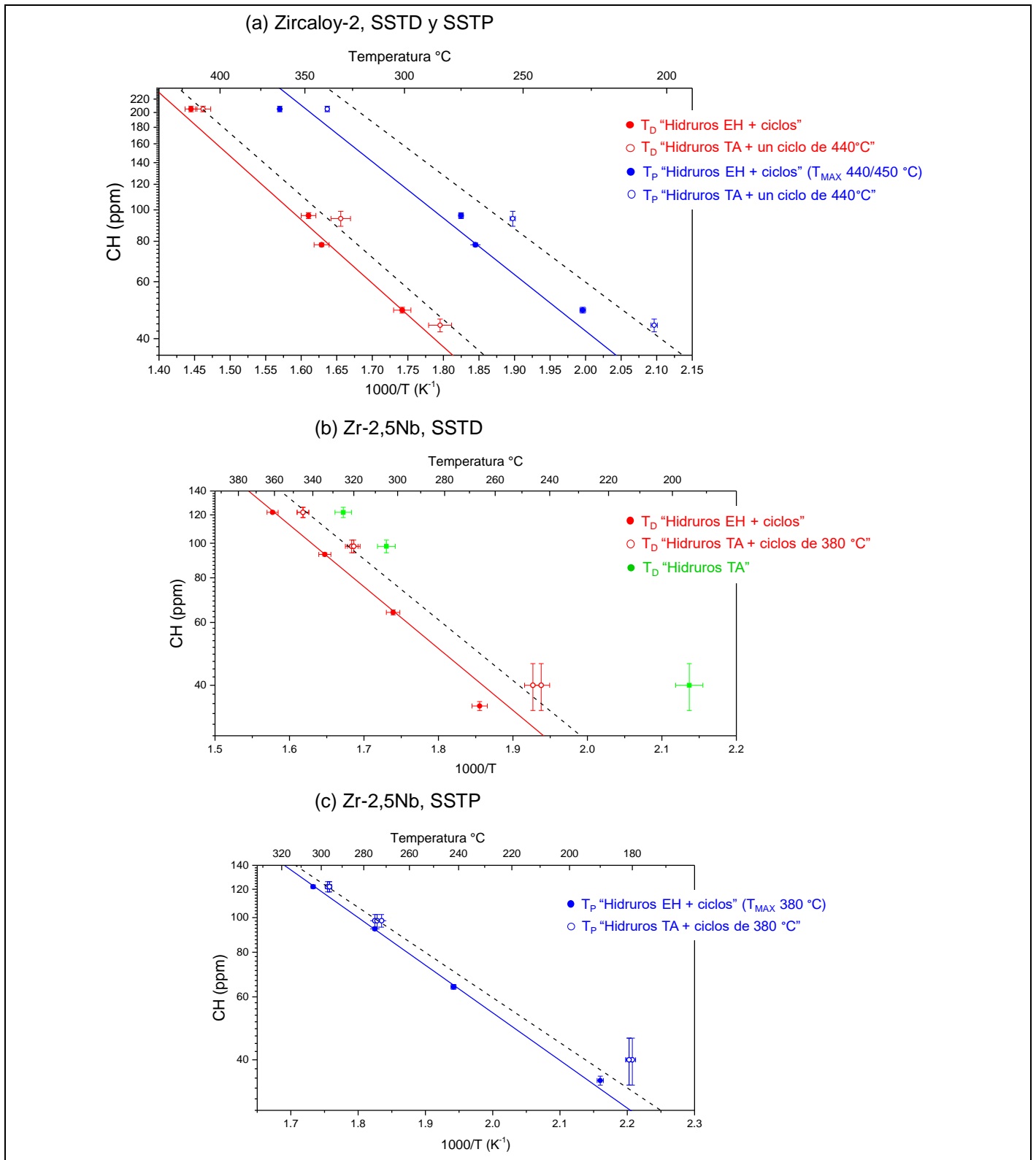


Figura 5.18. Comparación de la solubilidad de hidrógeno entre las muestras EH y las muestras TA analizadas en este trabajo, para ambos tubos de presión.

Analizando los datos obtenidos para el tubo de presión de Zr-2,5Nb, se observa que la mayor SSTD (menores T_D) se obtiene para los datos del primer ciclo de calentamiento, en donde se disuelven los hidruros TA formados en esta aleación bajo la alta velocidad de enfriamiento del templado. Estos datos de T_D -SSTD pueden atribuirse a la disolución de γ -hidruros de acuerdo con lo analizado mediante difracción de rayos-X para la condición TA (Figura 4.15), por lo cual la mayor SSTD podría estar asociada a la fase gamma. En cambio, la SSTD que caracteriza a los “hidruros EH + ciclos” y a los “hidruros TA + ciclos de 380 °C” puede asociarse a la disolución de, mayoritariamente, fase δ -hidruro de acuerdo con lo detectado mediante difracción (Figuras 4.6 y 4.15). En la bibliografía, existen discrepancias acerca de cual de las dos fases de hidruro, δ o γ , es termodinámicamente más estable. Small y col. [10], Root y col. [48] y Long y col. [64] encontraron evidencias de que, en la aleación Zr-2,5Nb y en Zr puro, la fase γ -hidruro es estable a temperatura ambiente. Esto parece en contradicción con los trabajos publicados en los que se estudia el efecto de la velocidad de enfriamiento, en donde se suele observar que la fase γ -hidruro tiende a formarse preferentemente al aumentar la velocidad de enfriamiento [12,24,25,46], sugiriendo que se trata de una fase metaestable. De acuerdo con los cálculos de simulación reportados por Lumley y col. [65], la fase γ -hidruro presenta una energía libre química más favorable que la fase δ -hidruro. Esto último implica, desde un punto de vista termodinámico, que la solubilidad SSTD asociada a γ -hidruros debería ser más baja en comparación con la SSTD asociada a δ -hidruros, marcando una contradicción con los resultados experimentales mostrados en la Figura 5.18-b. Aparentemente, podría haber otros factores implicados en el corrimiento de las curvas de solubilidad.

Una posible explicación para los corrimientos de solubilidad de hidrógeno mostrados en la Figura 5.18 radica en los cambios en los sitios de precipitación del hidruro entre los distintos estados de precipitación considerados. De acuerdo con lo analizado en la sección 5.2, el templado restringe la redistribución de hidrógeno durante la precipitación, dando lugar a una precipitación menos selectiva y a un mayor grado de precipitación en la familia de granos α -hoop-Zr en comparación con el enfriamiento en horno. Según el análisis de probabilidad de precipitación para el tubo de Zr-2,5Nb, los granos α -hoop-Zr representan sitios desfavorables para la precipitación del hidruro, con lo cual el templado genera una mayor cantidad de hidruros en granos desfavorables. Esta observación resulta válida a su vez para el Zircaloy-2, ya que el enfriamiento en horno aplicado en este último material da lugar a una precipitación más selectiva en familias de granos que no coinciden con la familia α -hoop-Zr, Figura 5.9. Por lo tanto, la aplicación del templado en ambas aleaciones generaría una distribución de hidruros con menor estabilidad termodinámica en comparación con los hidruros crecidos bajo el enfriamiento en horno, independientemente de si se trata de δ -hidruros o γ -hidruros, y lo cual podría justificar el corrimiento hacia mayor SST de las muestras TA. La Figura 5.19 muestra una comparación de la población de hidruros en granos α -hoop-Zr para los estados de

precipitación analizados mediante difracción de rayos-X, incluyéndose los estados generados luego del ciclo térmico para las muestras: EH-205 y TA-205 correspondientes al Zircaloy-2 (CH constante, 205 ppm); EH-73 y TA-73 correspondientes al Zr-2,5Nb (CH constante, 73 ppm). Para el caso del Zr-2,5Nb, los resultados de SST obtenidos mediante calorimetría DSC siguen una correlación directa con los cambios en la población de hidruros, ya que:

$$SST (EH + \text{ciclos}) < SST (TA + \text{ciclos}) < SST (TA)$$

$$P_{\text{hid,hoop-Zr}} (EH + \text{ciclos}) < P_{\text{hid,hoop-Zr}} (TA + \text{ciclos}) < P_{\text{hid,hoop-Zr}} (TA)$$

Para el caso del Zircaloy-2, no se logró determinar mediante DSC la solubilidad característica de hidruros TA y, además, la comparación de poblaciones entre los estados “EH + un ciclo de 440 °C” y “TA + un ciclo de 440 °C” no parece ir acorde con el corrimiento de SST observado en la Figura 5.18-a; es decir el corrimiento hacia mayor solubilidad obtenido para los “hidruros TA + un ciclo de 440 °C”. Una posible explicación para este resultado contradictorio radica en la textura α -Zr menos concentrada que presenta el tubo de Zircaloy-2. Esto hace que existan en esta aleación un conjunto de distintas componentes de textura α -Zr que tienen una fracción en volumen semejante en el material, lo cual genera una distribución estadística de poblaciones de granos α -Zr más dispersa en comparación con el tubo de Zr-2,5Nb. Por lo tanto, el efecto de aumentar la velocidad de enfriamiento en el Zircaloy-2 daría lugar a una precipitación de hidruros “menos selectiva” que no queda tan concentrada en granos α -hoop-Zr, sino que resulta más distribuida en componentes de textura con orientación cercana (aunque distinta) a la de la componente α -hoop-Zr. Esto último implica que pueda haber una mayor fuente de error experimental al comparar estos resultados entre distintas muestras en el Zircaloy-2.

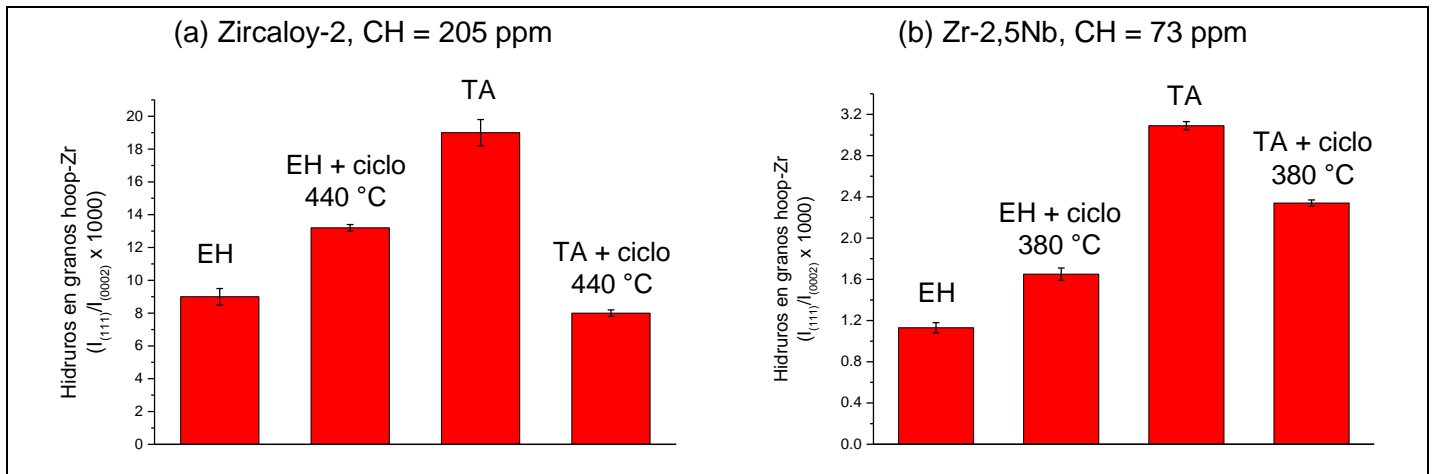


Figura 5.19. Comparación de la población de hidruros en granos hoop-Zr para los estados de precipitación analizados mediante difracción de rayos-X, incluyéndose los estados generados con la aplicación del ciclo térmico de disolución-precipitación. (a) Resultados correspondientes a las muestras EH-205 y TA-205 del Zircaloy-2; (b) Resultados correspondientes a las muestras EH-73 y TA-73 del Zr-2,5Nb.

El presente análisis indica que el tratamiento de templado estudiado en esta tesis genera un aumento en la población de hidruros en granos α -hoop-Zr en los tubos de presión, lo cual ofrece una explicación razonable acerca de los corrimientos en SST observados entre las muestras EH y las muestras TA. Vizcaino y col. [23] reportaron datos de T_D y T_P correspondientes a hidruros de las familias hoop-Zr y tilted20°-Zr en tubo de presión de Zr-2,5Nb. Los datos reportados [23] muestran que los hidruros de granos hoop-Zr presentan valores de T_D y T_P más bajos en comparación con los hidruros de granos tilted20°-Zr, sugiriendo que la precipitación en granos hoop-Zr se asocia a una mayor solubilidad SSTD/SSTP en comparación con otras familias de granos. Esto significa que aquellos hidruros que crecen en granos α -hoop-Zr presentan una menor estabilidad termodinámica, en buen acuerdo con lo analizado en términos de la probabilidad de precipitación de las distintas familias, en donde se planteó que los granos α -hoop-Zr representan sitios desfavorables para la precipitación. Así, se puede interpretar que el estado de “hidruros EH + ciclos”, en ambas aleaciones estudiadas, se caracteriza por una mayor cantidad de hidruros precipitados en familias de granos más favorables para la precipitación, lo cual favorece el estado termodinámico en que el hidrógeno se encuentra formando fase hidruro; es decir, disminuye la solubilidad ya que baja la tendencia del hidrógeno a estar en solución sólida en el material. En cambio, los estados de “hidruros TA” y de “hidruros TA + ciclos” se encuentran enriquecidos en hidruros formados en los granos que son desfavorables para la precipitación, favoreciendo en este caso el estado termodinámico en que el hidrógeno se encuentra en solución sólida.

Conclusiones

- El análisis de difracción de rayos-X permitió caracterizar los estados de precipitación de hidruros EH (enfriamiento en horno), hidruros TA (templado en agua), y los generados mediante aplicación de un ciclo térmico de disolución-precipitación. Mediante esta técnica, se analizaron las señales $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ y $(0\ 0\ 0\ 2)_{\alpha}$ correspondientes a la posición hoop de los tubos de presión. La intensidad de la señal $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ se correlacionó con la población de hidruros precipitados en la familia de granos α -hoop-Zr, los cuales se orientan con el polo basal paralelo a la dirección hoop de los tubos estudiados, Zr-2,5Nb y Zircaloy-2.
- El análisis de difracción de neutrones permitió analizar los hidruros EH y los granos α -Zr para todas las componentes de textura cristalográfica en los tubos de presión estudiados. En el tubo de presión de Zr-2,5Nb, la textura de la matriz α -Zr tiene los polos basales muy concentrados alrededor de la dirección hoop. Para el tubo de Zircaloy-2, la textura α -Zr es semejante aunque menos concentrada sobre la dirección hoop en comparación con el Zr-2,5Nb. La figura de polos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ correspondiente a hidruros EH formados en el Zr-2,5Nb se explica adecuadamente a partir de la relación de orientación $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}} // (0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$, $[1\ -1\ 0]_{\text{HID}} // [2\ -1\ -1\ 0]_{\alpha}$. En cambio, la baja precisión experimental observada en la figura de polos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ del Zircaloy-2 no permitió establecer conclusiones acerca de la relación de orientación hidruro-matriz en esta última aleación.
- La predominancia de la relación de orientación $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}} // (0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha}$, $[1\ -1\ 0]_{\text{HID}} // [2\ -1\ -1\ 0]_{\alpha}$ en el tubo de Zr-2,5Nb permitió evaluar la población de hidruros EH y la probabilidad de precipitación en las familias de granos con el polo basal distribuido sobre el plano radial-hoop. Mientras que la máxima población de hidruros se observa en granos con el polo basal inclinado en $\sim 25^\circ$ respecto del eje hoop, la máxima probabilidad de precipitación se atribuye a los granos α -radial-Zr, los cuales se orientan con el polo basal paralelo a la dirección radial y representan granos preferenciales para la precipitación del hidruro. La probabilidad de precipitación disminuye gradualmente desde la posición radial hacia la posición hoop, adquiriendo un valor mínimo para los granos $\sim \alpha$ -hoop-Zr.
- La distribución espacial de hidruros en las aleaciones estudiadas depende de la velocidad de enfriamiento bajo la cual se induce la precipitación. Al aplicar un enfriamiento en horno con $v_{\text{enf}} < 0,7^\circ\text{C}/\text{min}$, el hidrógeno tiene tiempo de difundir hacia familias de granos asociadas a una probabilidad de precipitación más alta en comparación con los granos α -hoop-Zr, dando como

resultado una distribución de hidruros espacialmente más selectiva en el material. En cambio, al aplicar un templado en agua con $v_{enf} \approx 200$ °C/seg, se restringe la difusión de hidrógeno, se induce una precipitación de hidruros espacialmente menos selectiva, y aumenta la tendencia del hidruro a precipitar en los granos que son estadísticamente mayoritarios en los tubos de presión, es decir los granos α -hoop-Zr.

- El análisis de las imágenes de microscopía TEM indica que la proyección de las placas de hidruro es compatible con un plano de hábito cercano a $\{1 -1 0 7\}\alpha$, excepto para el caso particular de los hidruros TA precipitados sobre los bordes de grano en el Zircaloy-2. Al aplicar un enfriamiento moderado, la difusión de hidrógeno permite que el hidrógeno se acumule en ciertos sitios de precipitación y que se formen los apilamientos de hidruros nanométricos bajo un mecanismo de nucleación autocatalítica.
- A partir de los conceptos postulados por Perovic y col. [4], se presenta en esta tesis una interpretación geométrica de los apilamientos de placas de hidruro formados en tubos de presión, extendiendo la interpretación en función de las familias de granos α -Zr analizadas mediante difracción de neutrones. La precipitación en las familias de granos comprendidas en el rango radial-Zr / tilted25°-Zr admite apilamientos con orientación circunferencial o inclinados en un ángulo menor a 30 ° del eje hoop. Esto aporta una posible explicación para la estructura zigzagueante de los hidruros metalográficos “circunferenciales” característicos de estas aleaciones. Los apilamientos se encadenan a través de sucesivos granos vecinos entre sí, y la orientación cristalográfica de los granos determina variaciones en la orientación macroscópica de los apilamientos encadenados.
- Las curvas de solubilidad de hidrógeno obtenidas a partir de ensayos de calorimetría DSC indican que la solubilidad es más alta para el tubo de presión de Zr-2,5Nb respecto del tubo de presión de Zircaloy-2. Esta diferencia en solubilidad podría estar relacionada con la presencia de fase β -Zr en el Zr-2,5Nb, aunque esto no parece verificarse al analizar los datos en función de los coeficientes de partición de hidrógeno β/α reportados por otros autores. Futuros trabajos serían necesarios para poder evaluar con mayor precisión si es la fase β -Zr lo que genera el corrimiento en solubilidad, o si puede haber también un efecto relacionado con la capacidad de los granos α -Zr de acomodar la deformación generada por el hidruro.
- El tratamiento de templado estudiado en esta tesis genera un corrimiento hacia mayor solubilidad de hidrógeno en comparación con el enfriamiento en horno, efecto que se verifica al aplicar ciclos térmicos

de disolución-precipitación que modifican en cierta medida el estado de precipitación. Los datos obtenidos para los hidruros TA del Zr-2,5Nb permitieron estimar la solubilidad SSTD de γ -hidruros. Las observaciones sugieren que el corrimiento en solubilidad generado por el templado se relaciona con un cambio en los sitios de precipitación. Al aumentar la velocidad de enfriamiento bajo la cual se induce la precipitación, se genera un mayor grado de precipitación en granos desfavorables para la precipitación, asociados con una menor probabilidad de precipitación según los resultados de difracción de neutrones. De esta forma, la precipitación en granos desfavorables resulta coherente con un aumento de solubilidad, ya que se favorece el estado termodinámico en que el hidrógeno se encuentra en solución sólida.

Trabajos a futuro

- Para mejorar el análisis de apilamientos de hidruros mediante microscopía TEM, se debería recurrir a una técnica que permita preparar láminas delgadas con un control preciso de la zona de observación dentro del material hidruado. Una posibilidad sería utilizar un microscopio electrónico con “haz de iones focalizados” (FIB-SEM), técnica que permitiría generar la lámina sobre la ubicación exacta de los hidruros metalográficos y mejorar así la validez estadística del análisis de hidruros nanométricos mediante TEM.
- Incluir en la simulación de figuras de polos $(1\ 1\ 1)_{\text{HID}}$ una descripción matemática de la probabilidad de precipitación en las distintas familias de granos de los tubos de presión estudiados. Esto permitiría generar simulaciones de MTEX considerando, en forma conjunta, la relación de orientación hidruro-matriz y la selectividad espacial del hidruro en el material.
- Las evidencias sugieren que la probabilidad de precipitación de hidruros en tubo de presión se relaciona con el estado de tensiones de los granos α -Zr. Para profundizar esta temática sería necesario medir y evaluar el estado de tensiones intergranulares del material, relacionadas con la fuerte anisotropía de los cristales α -Zr. Esto permitiría determinar cuales familias de granos se encuentran en estado de tracción o de compresión, y relacionar esto con la capacidad de las distintas familias de acomodar la deformación generada por la transformación α -Zr \rightarrow hidruro.

- En relación con la comparación de la solubilidad de hidrógeno entre el Zircaloy-2 y el Zr-2,5Nb, queda pendiente evaluar qué tipo de correlación existe entre la solubilidad y la tensión de fluencia de los granos α -Zr en aleaciones de circonio. Para ello, sería conveniente trabajar con chapa de aleación monofásica α -Zr (Zircaloy-2 o Zircaloy-4), generar secciones del material con distinto grado de deformación plástica (por ejemplo mediante laminado en frío), y determinar los valores de tensión de fluencia en función del grado de deformación. Así, las mediciones mediante calorimetría DSC permitirían evaluar la dependencia de la solubilidad con la tensión de fluencia, los cambios en las energías Q_{SSTD} y Q_{SSTP} en función de este parámetro metalúrgico, y la contribución neta que tiene el término de deformación plástica del hidruro, W_{pl} , en las energías Q .

Referencias

1. E.F. Ibrahim, B.A. Cheadle. *Canad. Metal. Quarterly* 24, Nr. 3 (1985), 273-281.
2. M.P. Puls. *The effect of Hydrogen and Hydrides on the integrity of Zirconium alloy components*. Springer, 2012.
3. A.T. Motta, L. Capolungo, L.Q. Chen, M.N. Cinbiz, M. Daymond, D. Koss, E. Lacroix, G. Pastore, P.C. Simon, M. Tonks, B. Wirth, M. Zikry. *J. Nucl. Mater.* 518 (2019), 440-460.
4. V. Perovic, G.C. Weatherly, C.J. Simpson. *Acta Metall.* 31 (1983), 1381-1391.
5. M. Griffiths, R.W. Gilbert, G.J.C. Carpenter. *J. Nucl. Mater.* 150 (1987), 53-66.
6. B.A. Cheadle. *Zircon. Nuc. Ind.: 16th Int. Symp., ASTM STP 1529*, 2010, p.67.
7. M. Griffiths, C.K. Chow, C.E. Coleman, R.A. Holt, S. Sagat, V. Urbanic. *AECL CRNL-10844* (1993).
8. M.T. Jovanovic, Y. Ma, R.L. Eadie. *J. Nucl. Mater.* 244, i. 2 (1997), 141-146.
9. Z. Wang, A. Steuwer, N. Liu, T. Maimaitiyili, M. Avdeev, J. Blomqvist, C. Bjerken, C. Curfs, J.A. Kimpton, J.E. Daniels. *J. Alloys Compd.* 661 (2016), 55-61.
10. W.M Small, J.H. Root, D. Khatamian. *J. Nucl. Mater.* 256 (1998), 102-107.
11. D.O. Northwood. *J. of the Less-Com. Metals* 48 (1976), short communication, 173-175.

12. J.S. Bradbrook, G.W. Lorimer, N. Ridley. *J. Nucl. Mater.* 42 (1972), 142-160.
13. B. Nath, G.W. Lorimer, N. Ridley. *J. Nucl. Mater.* 49 (1973), 262-280.
14. L. Lanzani, M. Ruch. *J. Nucl. Mater.* 324 (2004), 165-176.
15. E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San Martín, F.D. Manchester. *Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys* (2000), 309-322.
16. G. Carpenter, J. Watters, R. Gilbert. *J. Nucl. Mater.* 48 (1973), 267-276.
17. G. Carpenter. *Acta Metall.* 26 (1978), 1225-1235.
18. G.C. Weatherly. *Acta Metall.* 29 (1981), 501-512.
19. V. Perovic, G.C. Weatherly, S.R. MacEwen, M. Leger. *Acta Metall. Mater.* 40 (1992), 363-372.
20. M.A. Vicente Alvarez, J.R. Santisteban, P. Vizcaino, A.V. Flores, A.D. Banchik, J. Almer. *Acta Mater.* 60 (2012), 6892-6906.
21. M.A. Vicente Alvarez, J. Santisteban, G. Domizzi, J. Okasinski, J. Almer. *J. Applied Cryst.* 52 (2019) 1128-1143.
22. M.A. Vicente Alvarez, J.R. Santisteban, G. Domizzi, J. Almer. *Acta Mater.* 59 (2011), 2210-2220.
23. P. Vizcaino, J.R. Santisteban, M.A. Vicente Alvarez, A.D. Banchik, J. Almer. *J. Nucl. Mater.* 447 (2014), 82-93.
24. D.O. Northwood, D.T.H. Lim. *Metallography* 14 (1981), 21-35.
25. E. Tulk, M. Kerr, M.R. Daymond. *J. Nucl. Mater.* 425 (2012), 93-104.
26. S.Q. Shi, G.K. Shek, M.P. Puls. *J. Nucl. Mater.* 218 (1995), 189-201.
27. J.J. Kearns. *J. Nucl. Mater.* 22 (1967), 292-303.
28. M.P. Puls, B.W. Leitch, S.Q. Shi. En "*N.R. Moody, A.W. Thompson, R.E. Ricker, G.W. Was y R.H. Jones*" (eds), TMS (2003).
29. M.P. Puls. *Acta metall.* 32 (1984), 1259-1269.
30. M.P. Puls. *Metal. Trans.* 21A (1990), 2905-2917.
31. B.W. Leitch, M.P. Puls. *Metall. Trans.* 23A (1992), 797.
32. G.J.C. Carpenter. *J. Nucl. Mater.* 48 (1973), 264-266.
33. D.J. Cameron, R.G. Duncan. *J. Nucl. Mater.* 68 (1977) 340-344.

34. Z.L. Pan, I.G. Ritchie, M.P. Puls. *J. Nucl. Mater.* 228 (1996), 227-237.
35. A. McMinn, E.C. Darby, J.S. Schofield. *Zircon. Nuc. Ind.: 12th Int. Symp.*, ASTM STP 1354, 2000, p.173.
36. S.A. Parodi, L.M.E. Ponzoni, M.E. De las Heras, J.I. Mieza, G. Domizzi. *J. Nucl. Mater.* 477 (2016), 305-317.
37. D. Kathamian, Z.L. Pan, M.P. Puls, C.D. Cann. *J. Alloys Compd.* 231 (1995), 488-493.
38. R.A. Holt. *J. Nucl. Mater.* 82 (1979), 419-429.
39. G. Domizzi, L. Lanzani, P. Coronel, P. Bruzzoni. *J. Nucl. Mater.* 246 (1997), 247-251.
40. G.P. Marino. *Mater. Sci. Eng.* 7 (1971), 335-341.
41. M. Ipohorski; “*Microscopía electrónica de láminas delgadas*”, UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología “Prof. J.A. Sabato”; apunte para Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, (2016).
42. J.W. Edington. *Electron Diffraction in the Electron Microscope*. MacMillan Press LTD, Philips Technical Library (1975).
43. W.B. Pearson. *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. MacMillan, New York, 1958.
44. D. Khatamian, J.H. Root. *Journal of Nucl. Mater.* 372 (2008), 106-113.
45. J.P. Giroldi, P. Vizcaino, A.V. Flores, A.D. Banchik. *J. Alloys Compd.* 474 (2009), 140-146.
46. O.V. Shiman, E. Tulk, M.R. Daymond. *Mater. Char.* 136 (2018), 183-195.
47. J.H. Root, W.M. Small, D. Khatamian, O.T. Woo. *Acta Mater.* 51 (2003), 2041-2053.
48. J.H. Root, R.W. Fong. *J. Nucl. Mater.* 232 (1996), 75-85.
49. M. Jovanovic, A. Stern, H. Kneis, G.C. Weatherly, M. Legers. *Can. Met. Quarterly* 27, Nr 4 (1988), 323.
50. S. Parodi. *Trabajo de Ingeniería en Materiales*, Instituto Sabato, CNEA-UNSAM, 2014.
51. R.N. Singh, R. Kishore, S.S. Singh, T.K. Sinha, B.P. Kashyap. *J. Nucl. Mater.* 325 (2004), 26-33.
52. F. Long, Y. Luo, N.N. Badr, O. Shiman, M. Topping, S.Y. Persaud, Z. Yao, L.K. Beland, M.R. Daymond. *Acta Mater.* 221 (2021), 117369.
53. F. Malamud, A.M. Rizzo, M.A. Vicente Alvarez, P. Vizcaino, M.J. Li, X. Liu, S.C. Vogel, M. Law, V.V. Sumin, V. Luzin, R.N. Vasin, J.R. Santisteban. *J. Nucl. Mater.* 510 (2018), 524-538.
54. H. Numakura, M. Koiwa. *Acta Metall.* 32, 10 (1984), 1799-1807.

55. A. Sawatzky. *J. Nucl. Mater.* 2 (1960), 62-68.
56. B. Skinner, R. Dutton. En "*N.R. Moody, A.W. Thompson*" (eds), *Hydrogen effects on material behavior*, TMS (1990).
57. V. Perovic, G.R. Purdy, L.M. Brown. *Acta Metal.* 29 (1981), 889-902.
58. M. Leger, A. Donner. *Canad. Metal. Quarterly* 24, Nr 3 (1985), 235-243.
59. B.W. Leitch, S.Q. Shi. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 4 (1996), 281-292.
60. D. Khatamian. *J. Alloys Compd.* 293-295 (1999), 893-899.
61. D. Khatamian. *J. Alloys Compd.* 356-357 (2003), 22-26.
62. C.D. Cann, E.E. Sexton, A.M. Duclos, G.G. Smith. *J. Nucl. Mater.* 210 (1994), 6-10.
63. V. Perovic, G.C. Weatherly. *J. Nucl. Mater.* 126 (1984), 160-169.
64. F. Long, N.N. Badr, Z. Yao, M.R. Daymond. *J. Nucl. Mater.* 543 (2021), 152540.
65. S.C. Lumley, R.W. Grimes, S.T. Murphy, P.A. Burr, A. Chroneos, P.R. Chard-Tuckey, M.R. Wenman. *Acta Mater.* 79 (2014), 351-362.