



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**EVALUACIÓN DEL CAMBIO
DIMENSIONAL DE TUBOS DE
PRESIÓN DE Zr 2.5Nb POR
PRECIPITACIÓN DE HIDRUROS**

Carlos S. Villanueva

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sábato"

**Evaluación del cambio dimensional de tubos de presión de
Zr-2.5Nb por precipitación de hidruros ^(*)**

por Ing. Carlos Sebastián Villanueva

Director

**Dr. Pablo Vizcaíno
Mgter. Alejandra Viviana Flores**

(*) Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2013

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

Agradecimientos

A mis tutores, Pablo Vizcaíno y Alejandra Flores por todo el apoyo y ayuda brindada durante el desarrollo de la tesis.

A mi familia y a Bettiana, por el apoyo y paciencia durante estos dos años de trabajo.

Al Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio (DTC) por su dedicación brindada.

Al Dr. Carranza por su siempre bien dispuesta atención y soporte durante los años de maestría y estando dentro y fuera del Instituto.

Al personal del Instituto Sábato por toda la atención durante los estudios.

A los profesores de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales y la CNEA- UNSAM por toda la capacitación y oportunidad de hacer este estudio superior.

Resumen:

El circonio y sus aleaciones son utilizados en la industria nuclear debido a que presentan una excelente combinación de propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión y baja sección eficaz de captura de neutrones. Varios de los componentes estructurales que permanecen en servicio toda la vida útil del reactor se fabrican en base a estas aleaciones. En esta tesis, el estudio se ha enfocado en la aleación de Zr-2.5Nb, con la que se fabrican los tubos de presión de la Central Nuclear Embalse (CNE), reactor de origen Canadiense (CANDU). La corrosión del circonio en contacto con el agua pesada refrigerante libera deuterio, parte del cual ingresa al metal. El hidrógeno es uno de los factores de degradación más importantes que afecta la vida útil de estos componentes. Dentro de este contexto, en el Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio (DTC) se lleva adelante una línea de trabajo en la que se investigan los efectos de cambio dimensional de estos componentes debido a la incorporación de hidrógeno y sus isótopos. En la presente tesis, el estudio se centra específicamente en la evaluación de la expansión en las direcciones principales de los tubos de presión debido a la precipitación de hidruros y su relación con la particular microestructura del material. La técnica de referencia fue la Dilatometría Diferencial. Mediante ella se evaluaron también las expansiones por solución sólida y adicionalmente se realizaron determinaciones de las temperaturas de solubilidad terminal en disolución (TTSSd) y en precipitación (TTSSp). En este último caso se realizaron determinaciones complementarias con Calorimetría Diferencial de Barrido. Dado que el cambio dimensional depende fundamentalmente de la microestructura y la morfología de la precipitación de los hidruros, resultaron de gran ayuda las observaciones metalográficas.

El material fue tomado de un anillo cortado de un tubo de presión de origen Canadiense similar a los instalados en la CNE. La microestructura de esta aleación consiste en granos laminares de fase α -Zr, con un 0.8% en peso de Nb, separados por una delgada capa de fase β -Zr, con un contenido aproximado de 20% Nb. Los ensayos se realizaron en un rango que va de temperatura ambiente a 425°C.

Se evaluaron los cambios dimensionales por precipitación de hidruros en las tres direcciones principales de un tubo de presión. De estos resultados se observó que el efecto más relevante ocurre en la dirección radial. Esto se debe a la forma de estos precipitados (plaquetas bidimensionales) y a las direcciones en las que precipitan en esta microestructura. Los cambios dimensionales en las direcciones axial y tangencial son de un orden de magnitud

menor y manifiestan tendencias opuestas: expansión tangencial y contracción axial. Desde un punto de vista tecnológico sus efectos son despreciables. Por otra parte, los estudios de cambio dimensional por solución sólida del hidrógeno a la temperatura de operación del reactor (300°C) manifiestan las mismas tendencias que el cambio dimensional por precipitación, pero en este caso los valores medidos en las tres direcciones del tubo son del mismo orden de magnitud y también de escasa significación tecnológica.

En este trabajo se realiza además una comparación con resultados obtenidos en trabajos previos en Zircaloy-4 de canales de enfriamiento de Atucha I. Como resultado de estas comparaciones surge una conclusión significativa: los efectos de cambio dimensional generados por la precipitación de hidruros son anisotrópicos y dependen fuertemente de la microestructura e historia termomecánica de la aleación. Mientras que en el Zircaloy se observa un crecimiento en las direcciones axial y tangencial de la misma magnitud, en el Zr-2.5Nb el crecimiento ocurre en la dirección radial y es de mayor magnitud que en el caso de los canales a igualdad de concentraciones de hidrógeno.

Por último, se realizó una comparación para ponderar el efecto del cambio dimensional por precipitación de hidrógeno respecto del creep térmico, que es otro de los factores de degradación que provoca cambio dimensional en estos componentes. En este trabajo se demuestra que, a concentraciones de interés tecnológico, el crecimiento en dirección radial por precipitación de hidruros puede tener hasta un 30% de incidencia en el cambio dimensional total.

Abstract:

Zirconium base alloys are used in the nuclear industry because their excellent combination of mechanical properties, corrosion resistance and low effective neutron capture cross section. Several structural components that remain in service withstand the reactor lifetime are manufactured from zirconium based alloys. The corrosion reaction between zirconium and the heavy water coolant releases deuterium, part of which enters into the metal. Hydrogen is one of the most important degradation factors which affect the lifetime of these components. A structural component of particular interest in our country is the CANDU type pressure tube. This is because the Embalse Nuclear Power Plant (CNE) installed in Cordoba since 1984 is a CANDU 600 reactor. Due to a design criterion, the alloy Zr-2.5Nb with a particular metastable microstructure is used to fabricate them.

In this context, in the Zirconium Technology Department (DTC) a research line is carried forward, investigating the effects on the dimensions of these components due to the hydrogen incorporation. Thus, in the present thesis work the attention is focused on the assessment of the dimensional change in the main directions of the pressure tubes due to hydride precipitation and its relationship with its microstructure.

The reference technique used for this work was differential dilatometry. We also assessed the expansions by solid solution and in addition, determinations of the temperatures of terminal solubility in dissolution (TTSSd) and in precipitation (TTSSp) were carried out. In the latter case was also incorporated in a complementary way the differential scanning calorimetry technique.

Since the dimensional change basically depends on the microstructure and the hydride morphology, optical metallography help a lot in the development of the present work.

The material used was taken from a cut-off of a standard Canadian pressure tube similar to those installed in the CNE. The microstructure of this alloy consists of lamellar α -Zr grains with a 0.8 % by weight of Nb, separated by a thin layer of lamellar β -Zr phase grains with an approximated Nb content of 20%. The experiments were conducted in a temperature range between room temperature and 425°C. The hydride effect was evaluated in the three main directions of a pressure tube: radial, tangential and axial. From these results it was observed that the main effect is in the radial direction which is ought hydride morphology (bidimensional platelets) and the particular microstructure. The dimensional changes in the axial and tangential directions are an order of magnitude lower than the radial and shows

opposite trends: tangential expansion and axial contraction. From a technological point of view these effects are negligible. The studies of dimensional change by hydrogen solid solution at the reactor operating temperature (300°C) show the same trends that the dimensional shift by precipitation, but in this case, the values measured in the three main directions are of little technological significance. Also a comparison with results obtained in previous works in Zircaloy-4 cooling channels of Atucha I was made. As a result of these comparisons arises a significant conclusion: the effect of dimensional changes due to hydride precipitation is anisotropic and it strongly depends on the microstructure. While the Zircaloy channels grow in the axial and tangential directions, the pressure tubes grow in the radial direction, and in a larger magnitude at similar hydrogen concentrations.

Finally, a comparison was made to ponder the effect of hydride precipitation with respect to the thermal creep, which is other factor that causes dimensional changes in these components. It is shown that at concentrations of technological interest, the growth in the radial direction due to hydride precipitation can achieve up to 30% of the total dimensional change of the component.

INDICE

<u>Introducción</u>	1
<u>Capítulo 1: El circonio y sus aleaciones</u>	
1.1. Introducción a la metalurgia física de las aleaciones de Zr	4
1.1.1. Historia y aplicaciones del Zr	4
1.1.2. El circonio: su estado en la naturaleza	6
1.1.2.1. Obtención de esponja	6
1.1.2.2. Fusión de una aleación de circonio	7
1.1.3. Aleaciones de Zr y aleantes	8
1.2. Aleación Zr-2.5Nb: diagrama Zr-Nb y microestructura del tubo de presión	10
1.3. Propiedades mecánicas de los tubos de presión	12
1.4. Degradación en servicio	15
1.4.1. Daño por radiación neutrónica	15
1.4.1.1. Efectos de la irradiación en los tubos de presión	16
1.4.2. Fluencia térmica por irradiación (creep por irradiación):	18
1.4.3 Corrosión:	19
1.4.4. Efectos del hidrógeno/ deuterio	20
1.5 Tubos de presión Zr-2.5Nb: características y proceso de fabricación	21
1.5.1 Fabricación de tubos de presión	22
<u>Capítulo 2: El Sistema Zr-H</u>	
2.1. El sistema circonio- hidrógeno	26
2.1.1. Diagrama de equilibrio	26
2.1.2. Fases metaestables	29
2.1.3. Estructuras cristalinas y parámetros de red	31
2.1.4. Propiedades termodinámica de las fases del sistema Zr-H	33
2.2. Límites de solubilidad de hidrógeno en α-Zr y β-Zr	34
2.2.1. Solubilidad de hidrógeno en α -Zr	34
2.2.2. Solubilidad de hidrógeno en Zr-20Nb recocido (β -Zr)	36
2.2.3. Zr-20Nb envejecido (α -Zr + β -Nb)	38

2.3. Comportamiento del hidrógeno en aleaciones de Zr	39
2.3.1. Razón de la importancia de los hidruros	39
2.3.2. Efectos en la ductilidad	39
2.3.3. Relación de orientación con la matriz	40
2.3.4. La difusión del hidrógeno en el circonio	41

Capítulo 3: Técnicas analíticas

3.1 Definiciones:	45
3.2. Dilatometría	46
3.2.1. Clasificación.	46
3.2.1.1. Según el método dilatométrico:	46
3.2.1.2. Según el principio de funcionamiento:	47
3.2.1.3. Según su configuración.	48
3.2.2. Dilatómetro Diferencial TMA-60H:	50
3.2.3. Calibración:	51
3.2.4. Curva de corrida dilatométrica típica	53
3.2.5. Elección de los parámetros experimentales.	53
3.2.6. Estimación del error experimental:	54
3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido	54
3.3.1. Clasificación	55
3.3.2. Calorímetro diferencial DSC-Q200	56
3.3.3. Calibración del DSC en temperatura y entalpía	58
3.3.4. Curva de corrida calorimétrica típica	59
3.3.5. Elección de los parámetros experimentales:	60
3.3.6. Estimación de error experimental	60

Capítulo 4: Caracterización del material y procedimiento experimental

4.1. Caracterización del material	62
4.1.2. Microestructura	62
4.2. Procedimiento experimental	64
4.2.1. Corte de probetas	64
4.2.2. Carga catódica	65

4.2.3. Tratamiento de difusión	67
4.2.4. Eliminación de capa de hidruros	72
4.2.5. Ensayos dilatométricos para determinar TTSSd y TTSSp	73
4.2.6. Ensayo calorimétrico para determinar TTSSd y TTSSp	73
4.2.7. Determinación de la concentración de hidrógeno	74
4.3. Métodos de análisis de datos.	75
4.3.1. Estimación de la expansión por precipitación de hidruros	75
4.3.2. Estimación de la expansión por solubilidad sólida	76
4.3.3. Estimación de las Temperaturas Terminales de Solubilidad Sólida de precipitación y disolución por dilatometría	78
4.3.4. Estimación de la TTSS de precipitación y disolución por calorimetría	79

Capítulo 5: Resultados

5.1. Expansión por Precipitación de hidruros en función de la concentración de hidrógeno	81
5.2. Evolución del cambio dimensional con los ciclos térmicos	86
5.3. Expansión por solución sólida a 300°C	91
5.4. Gráficos de Van't Hoff	95

Capítulo 6: Discusión

6.1. Expansión por precipitación de hidruros	99
6.1.1 Zr-2.5Nb: comparación entre direcciones principales	100
6.1.2. Comparación entre Zr-2.5Nb y Zry-4:	108
6.2. Expansión por solución sólida	112
6.2.1 Comparación de datos de solubilidad sólida entre Zr-2.5Nb y Zry-4	113
6.3. Gráficos de Van't Hoff	114
6.4. Expansión por hidruros versus termofluencia (creep).	115
6.4.1. Análisis de resultados de expansión por precipitación de hidruros y creep combinados	123

Conclusiones 125

Introducción:

En nuestro país existen actualmente dos centrales nucleares de potencia en operación. Una de ellas es la Central Nuclear Embalse (CNE), Pcia. de Córdoba, en operación desde 1984. Esta central es del tipo PHWR de diseño Canadiense (CANDU 600: CANadian Deuterium Uranium). La otra es Atucha I (CNA I), ubicada en la ciudad de Lima, Pcia. de Buenos Aires, en operación desde el año 1974. Atucha I es una central nuclear prototipo, también PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor) diseñada por Siemens.

Uno de los temas más discutidos es la extensión de vida de las Centrales Nucleares de Potencia. Las centrales nucleares en nuestro país están cumpliendo sus vidas útiles de diseño, por ello resulta necesario realizar evaluaciones para poder estimar la condición final de los componentes estructurales y así obtener información específica a cerca del estado de los mismos a fin de vida y cotejar predicciones con la realidad.

La mayoría de los reactores nucleares tienen componentes estructurales de base circonio en el núcleo debido a sus buenas propiedades mecánicas, su alta resistencia a la corrosión y a su baja sección eficaz de captura de neutrones. En el caso de este estudio, resulta de particular interés la aleación de Zr-2.5Nb, utilizada en los tubos de Presión de la CNE.

Los reactores del tipo CANDU 600, figura 1, poseen el núcleo dentro de un recipiente llamado Calandria, que es atravesado por 380 canales horizontales. Cada canal está formado por dos terminales de cierre (end fittings) y un tubo de presión concéntrico con un tubo denominado tubo de calandria. Dentro del tubo de presión se alojan 12 elementos combustibles de 0.5 metros de largo cada uno. Los elementos combustibles contienen las pastillas de UO_2 (uranio natural).

Los tubos de presión de Zr-2.5Nb tienen una vida útil limitada por la degradación natural de sus propiedades mecánico-metalúrgicas, tales como cambios dimensionales por crecimiento por irradiación neutrónica de alta energía (growth) fluencia térmica (creep) y crecimiento por irradiación (irradiation creep), evolución microestructural de la fase β (β Zr a β Nb), incorporación de deuterio, fragilización por precipitación de deuteruros y otros efectos como pandeo horizontal. Al operar bajo un flujo neutrónico de alta energía y un entorno acuoso a alta temperatura se pueden producir cambios microestructurales que luego de largos períodos de operación lleven a cambios macroscópicos detectables. Durante la fabricación se genera una capa de óxido superficial muy adherente como protección frente al ingreso de hidrógeno.

A partir de las condiciones operativas existentes en los reactores, a lo largo del tiempo y debido a la corrosión y la radiólisis del agua pesada, el hidrógeno va ingresando al metal. Durante una parada de planta precipitan formando hidruros. Estos hidruros precipitan en zonas donde existe un exceso de energía en la matriz, como ser bordes de grano, límites de fase, bandas de deformación, etc. Su acumulación a lo largo del tiempo en servicio puede provocar un cambio dimensional en los tubos de presión.

Por lo dicho surge la necesidad de estudiar el comportamiento microestructural y dimensional de un tubo de presión de Zr-2.5Nb a partir del ingreso y difusión de hidrógeno y precipitación de hidruros. Los cambios microestructurales serán observados mediante microscopía, mientras que el análisis dimensional se realizará mediante dilatometría.

La tesis se presenta en forma de capítulos. El capítulo 1 describe genéricamente la metalurgia física de las aleaciones de circonio y en particular las propiedades de la aleación Zr-2.5Nb. El capítulo 2 se centra en el diagrama circonio-hidrógeno, resaltándose los efectos de la precipitación de hidruros en estas aleaciones. El capítulo 3 se dedica exclusivamente a las técnicas analíticas utilizadas para el desarrollo de la presente tesis. En el capítulo 4 se caracteriza la aleación Zr-2.5Nb y se desarrolla el procedimiento experimental. En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de la presente tesis, los cuales se analizan y discuten en el Capítulo 6. Finalmente se exponen las conclusiones de la tesis.

Capítulo 1:

El circonio y sus aleaciones

El presente capítulo se centra en la descripción de las aleaciones de circonio (Zr). Primeramente se presenta una breve reseña histórica de las aleaciones de circonio y sus aplicaciones, además de desarrollar el proceso productivo de las mismas partiendo desde el mineral. Se continúa con una descripción de las aleaciones más utilizadas, los aleantes y sus efectos. Seguidamente se introduce la aleación Zr-2.5Nb, objeto de estudio de esta tesis. Se presenta el diagrama de fases de la misma y se explican las características de su microestructura. Luego se detallan las consecuencias de la acción de los factores de degradación en servicio. Por último se presentan características de los tubos de presión y se describe el proceso de fabricación.

1.1. Introducción a la metalurgia física de las aleaciones de Zr

1.1.1. Historia y aplicaciones del Zr

El circonio fue descubierto en 1789 por Martin Heinrich Klaproth. En 1824, Jons Jacob Berzelius aisló el metal por primera vez. En 1925 Van Arkel y de Boer desarrollaron el proceso de yoduro para la refinación del Zr y producir barras de alta pureza. Estas barras fueron los primeros materiales de Zr con buena ductilidad. El circonio metálico cuenta con dos tipos de estructuras cristalinas: hasta 863°C es hexagonal compacta (hcp) y desde 863°C hasta 1855°C es cúbica centrada en el cuerpo (bcc). En la tabla 1.1 se encuentran los valores de las propiedades físicas típicas del circonio.

En 1947 el US Bureau of Mines desarrolló el proceso de obtención de esponja de Zr y en 1949 fue elegido como el material estructural de los reactores nucleares para submarinos debido a la combinación de propiedades mecánicas adecuadas y su baja sección eficaz de absorción de neutrones. [1]

Tabla 1.1: Propiedades físicas del circonio

Número atómico	40
Peso atómico	91,2
Densidad	6,6 Mg.m ⁻³
Temperatura de fusión	2125K (1850 °C)
Temperatura de transición $\alpha \rightarrow \beta$	1135K (862 °C)
Coeficiente de expansión térmica	dirección (2TT0) $5,14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$
	dirección (0001) $9,21 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$
Calor específico	0,066 cal/g. °C
Conductividad térmica a 100K	0,050 cal/cm.s
Sección eficaz de captura de neutrones térmicos	0,18 barn
Resistividad eléctrica	44×10^{-6} ohm.cm
Modulo de Young a 300K	dirección (2TT0) $0,96 \times 10^{12}$ dyna.cm
	dirección (0001) $1,25 \times 10^{12}$ dyna.cm
Coeficiente de Poisson	0,35
Parámetros de red a 300K	hcp α a= 3,23 Å y c= 5,15 Å
	bcc β a=3,59 Å

En la actualidad se producen aproximadamente 1.000.000 de toneladas de circonio por año, sus principales aplicaciones son las siguientes:

- En la industria nuclear: es empleado como recubrimiento en reactores nucleares, este es su uso principal aproximadamente el 90% del consumo.
- Como aditivo: es usado en aceros ya que se obtienen materiales muy resistentes y además, en aleaciones con níquel porque genera resistencia a sustancias corrosivas en la industria química.
- Como óxido de circonio se lo emplea en la fabricación de crisoles de laboratorio, en recubrimiento de hornos y como material refractario en industrias cerámicas y de vidrio, debido a que el óxido impuro soporta cambios bruscos de temperatura.
- En articulaciones artificiales, fabricación de prótesis dentales de gran calidad, etc. ya que es tolerado satisfactoriamente por los tejidos humanos.
- En la fabricación de intercambiadores de calor, tubos de vacío y filamentos de bombillas.
- En la fabricación de imanes superconductores ya que aleado con niobio presenta superconductividad a bajas temperaturas y en aleaciones con cinc presenta propiedades magnéticas por debajo de los 35 K.

1.1.2. El circonio: su estado en la naturaleza

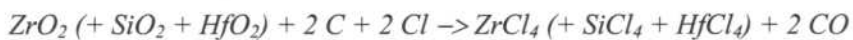
El circonio se encuentra en la naturaleza normalmente asociado al hafnio. La mayoría de los minerales comunes del circonio contienen entre 1.5 y 2.5% de Hf. Debido a su alta sección eficaz de captura de neutrones térmicos, el hafnio debe ser separado del circonio para las aplicaciones nucleares.

El mineral de mayor aplicación es el circón (silicato de circonio y hafnio: $Zr-Hf SiO_4$) con una relación Zr a Hf de 50 a 1. Este se encuentra en las playas de todo el mundo, sin embargo el proveniente de Australia es preferido porque contiene menor cantidad de impurezas [2]. La mayoría de la producción del circón se utiliza en su forma original o en la forma de circonia (ZrO_2) en arena de moldeo de fundición, materiales abrasivo o cerámico de alta temperatura, solamente el 5% se transforma en el metal circonio y sus aleaciones.

La producción industrial en base al circonio es compleja debido a la reactividad del metal con el oxígeno. Los pasos a seguir para la obtención de un componente de una determinada aleación de circonio son: procesamiento del mineral, obtención de la esponja (separación del hafnio de la matriz de circonio, reducción a metal), fundición de la aleación y deformación en caliente y frío.

1.1.2.1. Obtención de esponja

Para la obtención de la esponja de circonio calidad nuclear el primer paso consiste en obtener tetracloruro de circonio ($ZrCl_4$). Para esto el circón es sometido a un proceso de carbocloración en un horno de lecho fluidizado a 1200 °C, obteniéndose tetracloruro de Zr-Hf y tetracloruro de Sílice, el esquema de esta reacción es el siguiente:



Luego de este paso el hafnio debe ser separado del circonio empleando alguna de estos dos métodos:

- El método más antiguo consiste en disolver los tetracloruros en ácido clorhídrico diluido complejando los iones de Zr con tiocianato de amonio y luego extrayendo el hafnio con metil isobutil acetona (MIBK) en un sistema de extracción líquido-líquido en contracorriente. La fase líquida, que contiene el Zr, se mezcla con ácido sulfúrico para precipitar el circonio como sulfato, este es convertido en un hidróxido mediante hidróxido de amonio y luego es filtrado y calcinado hasta obtener óxido de circonio. El óxido obtenido es muy puro ya que las impurezas fueron eliminadas en los pasos anteriores. El proceso continúa mezclado el óxido

con carbón y clorinándolo nuevamente, se obtiene así un tetracloruro de Zr con menos de 100 ppm de Hf. El tetracloruro resultante es purificado nuevamente mediante una sublimación o destilación con una solución salina antes de ser reducido a metal [3].

- El método actual consiste en una destilación a 350°C de HfCl₄ de una solución salina de cloruro de potasio-cloruro de aluminio (KCl-AlCl₃), empleado como solvente, junto con los dos tetracloruros originales. La fase vapor, generada en la parte inferior de la columna de destilación se enriquece de hafnio, mientras que la fase líquida retiene el circonio. [3].

En ambos métodos, el tetracloruro de Zr es reducido a Zr metálico mediante el proceso Kroll. Este proceso consiste en reducir el ZrCl₄ mediante magnesio líquido a una temperatura cercana a 850 °C en un medio libre de oxígeno. Como producto de esta reducción se obtiene una mezcla de Zr metálico y cloruro de Mg. Los residuos de Mg y MgCl₄ se remueven mediante destilación en vacío a 1000 °C, a partir de la cual se produce una masa porosa de Zr, conocida como “esponja”.

Finalmente, la esponja se fragmenta mecánicamente, y los pedazos obtenidos son clasificados y almacenados. De esta manera se obtiene la materia prima para la preparación del lingote.

1.1.2.2. Fusión de una aleación de circonio

Para la obtención de un lingote de aleaciones industriales se compacta esponja de circonio junto con los elementos aleantes (pueden ser: oxígeno –como ZrO₂-, estaño, hierro, cromo, níquel y niobio) en las proporciones requeridas para obtener la aleación deseada. Los compactos así obtenidos son soldados entre sí para formar un electrodo. Este se funde en un horno de arco de electrodo consumible, en vacío o en ambiente de gas inerte para prevenir la absorción de oxígeno o nitrógeno del aire. Generalmente se realizan tres fundiciones, las que reducen el contenido de gas y aumentan la homogeneidad del lingote. Los diámetros típicos del lingote final varían entre 50 y 80 cm para productos de 3 a 8 toneladas.

El Zr al ser fundido reacciona con todos los refractarios conocidos empleados como molde, por esto la fusión del mismo debe ser realizada de una manera especial. En el caso de la fusión en horno de arco de electrodo consumible se emplea un molde cilíndrico de cobre refrigerado con agua que es un poco más largo que el lingote. De este modo, mientras que el arco funde el metal, la primera porción se enfría frente molde de cobre formando una capa sólida de la aleación de Zr, la cual actúa como contenedor para el metal que se fundirá seguidamente, de este modo se evita el contacto entre el Zr fundido y el Cu. El electrodo es

consumido continuamente y el lingote se va acumulando en el molde de cobre con solo una porción fundida (pileta líquida).

1.1.3. Aleaciones de Zr y aleantes

Las aleaciones de circonio comerciales que en la actualidad se emplean en aplicaciones nucleares, además del Zr puro, son Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zr-1Nb (1% en peso de Nb) y Zr-2.5Nb (2.5% en peso de Nb). Las composiciones típicas de las mismas se expresan en la tabla 1.2 [1].

Tabla 1.2. Composiciones típicas de las aleaciones de Zr

Elemento	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-1Nb	Zr-2,5Nb
Estaño	1.20-1.70 wt%	1.20-1.70 wt%	-	-
Hierro	0.07-0.20 wt%	0.18-0.24 wt%	-	-
Cromo	0.05-0.15 wt%	0.07-0.13 wt%	-	-
Níquel	0.03-0.08 wt%	-	-	-
Niobio	-	-	0.6-1.0 wt%	2.4-2.8 wt%
Oxígeno	máx. 1400 ppm	máx. 1400 ppm	900-1300 ppm	900-1300 ppm

Las tres primeras aleaciones de la tabla se utilizan para vainas de combustibles y componentes estructurales como los tubos guías en reactores de tipo PWR y BWR, los canales rectangulares de los BWR y los materiales estructurales de los reactores CANDU (Canadian Deuterium Uranium), mientras que el último es empleado exclusivamente en la fabricación de tubos de presión para reactores tipo CANDU.

A continuación se describe el efecto que provoca cada uno de los aleantes principales:

Oxígeno: es considerado un aleante y no una impureza. Este aumenta la resistencia mecánica debido al “endurecimiento por solución sólida”. Por ejemplo, la adición de 1000 ppm del mismo incrementa la resistencia mecánica en 150 MPa a temperatura ambiente, [4]. Por otro lado, este elemento es un estabilizador de la fase alfa, ya que amplía el campo alfa del diagrama de equilibrio por la formación de una solución sólida intersticial. El oxígeno es

agregado a los compactos como óxido de circonio en polvo y su contenido generalmente varía entre 800 ppm y 1600 ppm.

Estaño: también es un estabilizador alfa. El mismo forma una solución sólida sustitutiva en las fases α y β . En el rango de concentraciones de 1,2 a 1,8% el estaño se emplea para aumentar la resistencia a la corrosión ya que atenúa especialmente el efecto perjudicial del nitrógeno. En la actualidad, debido al mejor control de los parámetros de proceso, por lo tanto del incremento del contenido de nitrógeno, se tiende a bajar la concentración de estaño. Sin embargo, como este elemento incrementa la resistencia a la deformación su contenido no debe ser reducido excesivamente.

Hierro, Cromo, y Níquel: son considerados β eutectores porque en sus diagramas de equilibrio estos elementos tienen una descomposición eutectoide de la fase beta. A bajas concentraciones Cr, Fe y Ni son completamente solubles en fase β , la temperatura de disolución se encuentra entre 835 - 845°C es decir, en el rango ($\alpha+\beta$) alto [5]. Las fórmulas generales de los compuestos intermetálicos en Zircaloy son $Zr_2(Ni,Fe)$ y $Zr(Cr,Fe)_2$. Las dimensiones de estos precipitados y su distribución son importantes ya que afectan las propiedades de las aleaciones, especialmente la velocidad de corrosión. Los precipitados grandes mejoran la resistencia a la corrosión uniforme en las aleaciones de Zircaloy usadas en los reactores tipo PWR, mientras que los precipitados pequeños y finamente distribuidos mejoran la resistencia a la corrosión localizada en los reactores BWR.

Niobio: es un estabilizador de la fase β . En el diagrama de equilibrio del sistema Zr-Nb existe una solución sólida sustitutiva completa a alta temperatura desde la fase β -circonio puro hasta la fase β -niobio puro. Además, se produce una transformación monotéctica cerca de 620°C y de 18,5% de niobio. Así, por temple en agua desde la fase β o desde la región $\alpha + \beta$ los granos ricos en niobio se transforman por descomposición martensítica en una fase hcp sobresaturada, denominada α' . Un tratamiento térmico posterior a temperaturas inferiores a la monotectoide produce la precipitación de partículas de fase β -Nb en los límites de maclas de las agujas α' [6].

Hidrógeno: no es un componente de la aleación que se haya introducido por conveniencia de diseño. Sin embargo, su comportamiento debe ser evaluado debido a los efectos que produce en estas aleaciones debido a su incorporación en servicio.

1.2. Aleación Zr-2.5Nb: diagrama Zr-Nb y microestructura del tubo de presión

Como se vio en la tabla 1.2 esta aleación de circonio tiene como aleantes al niobio y al oxígeno cuyos contenidos varían entre 2.4 - 2.8% en peso y 0.09 - 0.13% en peso. En el diagrama de fases del sistema binario Zr-Nb (figura 1.1) se puede observar que la fase β -Zr es metaestable a temperaturas menores a 610 °C, por lo que a una temperatura de aproximadamente 300 °C (temperatura a la que se encuentran componentes durante la operación de un reactor), se transforma gradualmente en sus elementos constituyentes: α -Zr y β -Nb [7, 8].

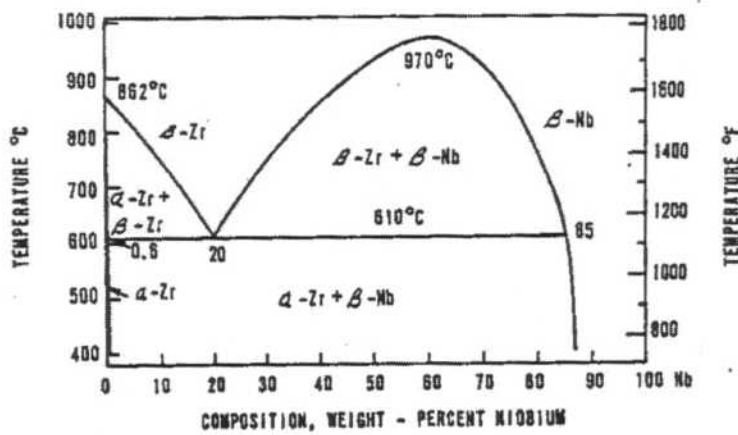
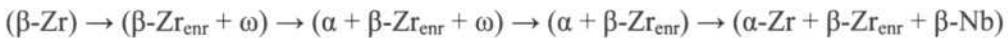
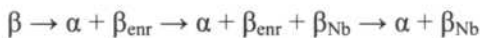


Figura 1.1. Diagrama de fases del sistema binario Zr-Nb [9].

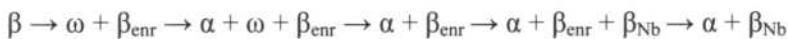
El proceso de transformación ha sido descrito mediante la secuencia:



Para obtener ω por envejecimiento de β se debe tener en cuenta que en el rango de temperaturas entre 800-870K (525-600 °C) β se descompone de acuerdo a la siguiente secuencia:



Y por debajo de 800 K (525°C) el proceso de transformación de β es descrito por la expresión:



Así la fase ω precipita por envejecimientos a temperaturas inferiores a 525 °C y lo hace como placas pequeñas de 25 Å². La fase ω que se forma tiene estructura hcp, y es pobre en

elementos estabilizadores β , como Nb y Fe. Por lo tanto, la fase β remanente se ve enriquecida en estos elementos a medida que se forma mayor cantidad de fase ω . En un trabajo realizado por Griffiths y Winegar [10], se identificaron dos fases β enriquecidas en Nb, que se forman a temperaturas entre 450 y 600 °C. En la figura 1.2 se muestra el diagrama TTT (Temperatura-Tiempo-Transformación) para la fase β -Zr en la aleación Zr-2.5Nb, presentado en el mencionado trabajo.

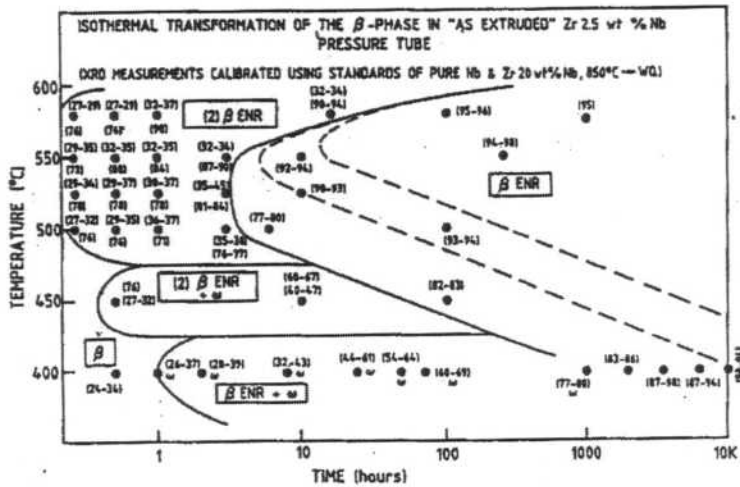


Figura 1.2. Diagrama TTT de la fase β -Zr en la aleación Zr-2.5Nb [10].

Según estos autores, la velocidad de descomposición de la fase β -Zr y el tiempo requerido para la formación de la fase ω , dependen del contenido de Nb, la microestructura y la presencia de impurezas en el material. [10, 11, 12].

Cuando el Zr-2.5Nb es enfriado lentamente desde el campo ($\alpha+\beta$), la fase α crece sobre la fase β existente, el remanente de β se enriquece en Nb y cuando su contenido alcanza los 17-20% es metaestable a temperatura ambiente. Por lo tanto la microestructura resultante consiste en granos α rodeado en sus bordes de grano por una red de fase β , la cual contiene entre 17-20% de Nb. Por esta razón la microestructura de los tubos de presión luego del proceso de fabricación consiste en granos alargados de fase α -Zr hcp (90% en volumen) que contiene aproximadamente 0.6% en peso de Nb, rodeada por una red de fase β -Zr bcc que contiene un 20% como mínimo de Nb. Esta microestructura es metaestable, aunque su evolución es muy lenta aún a la temperatura de operación del reactor.

Textura: La textura consiste en una orientación preferencial de los granos que constituyen el policristal y aparece como consecuencia del proceso de fabricación del componente. Para materiales laminados en frío (chapas o tubos) esta depende fuertemente de la cantidad de deformación plástica acumulada en el proceso. En el caso de los tubos de presión, la textura desarrollada durante el trabajado en caliente (extrusión) genera una orientación preferencial: el eje c de los prismas hexagonales son aproximadamente paralelos a la dirección tangencial. Esta textura no se modifica significativamente durante la posterior etapa de laminación en frío que corresponde a su proceso de fabricación, ya que el porcentaje de deformación que se introduce es relativamente bajo (no supera el 30%), figura 1.3.

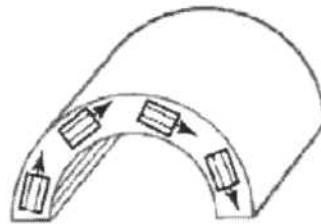


Figura 1.3. Textura circunferencial de un tubo de presión con el eje c perpendicular respecto de la normal de la superficie.

1.3. Propiedades mecánicas de los tubos de presión

Los tubos de presión operan a 575 K dentro del reactor y por ello, esta temperatura se convierte en la temperatura de referencia para sus propiedades. Estos contienen al combustible nuclear y se hallan sometidos a una presión de 115 atm en operación. De esto se desprende la importancia de que posean elevadas propiedades mecánicas, figura 1.4.

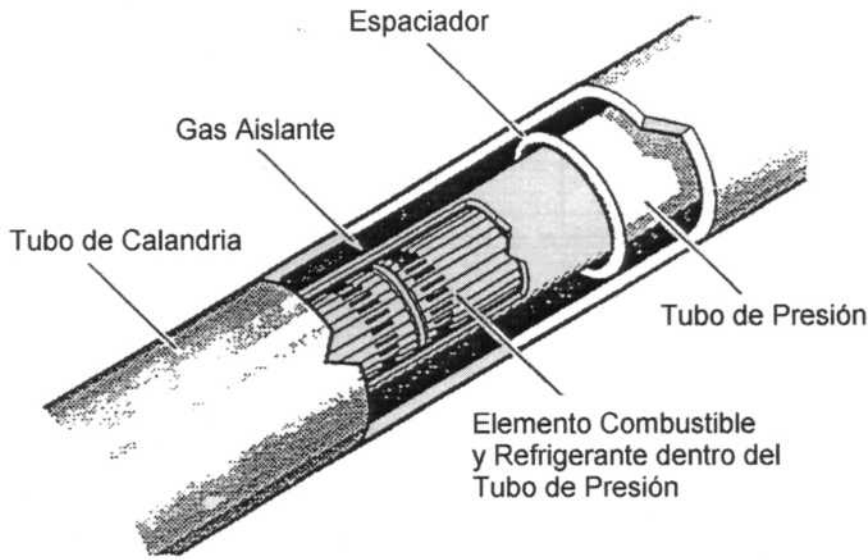


Figura 1.4. Componentes del canal de combustible [13].

Las propiedades mecánicas de este material se presentan en la tabla 1.3. Como se ve, son dependientes de la dirección en la que se realiza el ensayo. La estructura cristalina hexagonal de la fase α -Zr produce propiedades mecánicas anisotrópicas que son función de la orientación preferencial o textura cristalina en las tres direcciones principales del tubo, figura 1.5.

Tabla 1.3. Comparación de Propiedades Mecánicas para el Zr-2.5Nb de tubos de presión tipo CANDU. Referencias: AT: Tensión Axial; RT Tensión Radial.

Dirección del ensayo	Rp02	Tensión máxima admisible	Elongación	Reducción de área
	MPa	MPa	%	%
AT	370	530	15	50
RT	540	570	23	54

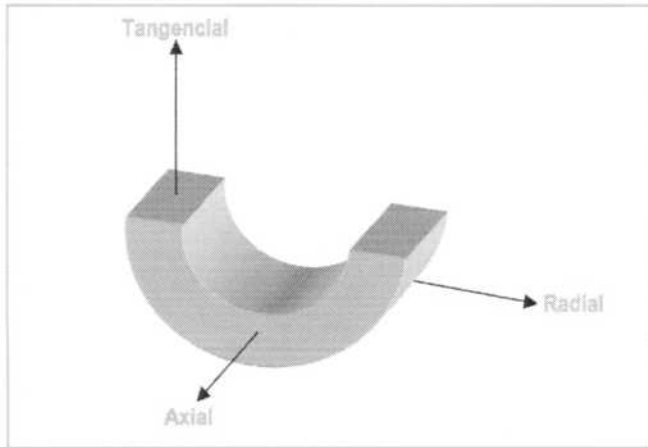


Figura 1.5 Direcciones principales de un tubo.

Condiciones y procesos involucrados en el endurecimiento de esta aleación:

- La resistencia del Zr-2.5 Nb puede ser considerablemente incrementada mediante un beta quenching desde la fase β (1275K), debido a la formación de la fase martensítica α' . El trabajado en frío produce una subestructura de dislocaciones que aumenta la tensión de fluencia y la resistencia.
- El Zr-2.5Nb cuenta con mayor resistencia en fase β o en la condición templado desde $(\alpha+\beta)$ en comparación con otros tratamientos debido a la fase martensítica α' . El envejecimiento de la estructura martensítica α' a 870K (500°C) solo tiene un pequeño efecto sobre la resistencia. Esto se debe a que comienza la precipitación de β -Nb aumentando la resistencia pero al mismo tiempo sucede la recuperación de la fase α' , así el cambio neto en las propiedades es muy bajo. En la tabla 1.4 se resumen valores de las propiedades mecánicas de las aleaciones de circonio según distintos tratamientos.

Tabla 1.4 Propiedades mecánicas del Zr-2.5Nb según distintos tratamientos térmicos.

Condiciones del material	Rp0.2	UTS	Elongación
	MPa	MPa	%
Enfriado lentamente desde 850 °C	350	510	28
Enfriado lentamente desde 1000 °C	520	610	13
Templado desde 1000 °C	730	790	9
Trabajado en frío 20%	590	620	15
Trabajado en frío 40%	620	690	13

- c) El trabajado en frío incrementa la resistencia del Zr-2.5 Nb debido a la estructura de dislocaciones, aumentando la tensión de fluencia.
- d) La disminución del tamaño de grano aumenta la resistencia de las aleaciones de Zr. La tensión de fluencia sigue la ley de Petch.

$$\sigma = \sigma_i + Kd^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{ec 1.1})$$

En esta expresión σ es la tensión de fluencia, σ_i es la tensión de fluencia de un monocristal, K es una constante y d es el tamaño de grano.

- e) Envejecimiento, recuperación y recristalización: La recuperación es un fenómeno térmicamente activado y es afectado por la historia de trabajado en frío original, la dirección de las tensiones internas y la textura cristalográfica. Por debajo de los 575 K (300°C) la recuperación es muy lenta y muy rápida por encima de los 875K (600°C). La velocidad de recuperación entre 575 y 875 K (300 y 600°C) es mayor cuanto mayor sea el trabajado en frío original.

El envejecimiento del Zr-2.5Nb genera un aumento de la resistencia. Esto es atribuido a que la fase β enriquecida transforma en placas ω y el borde de grano entre ($\omega + \beta_{\text{enr}}$) y β se comporta como una fase resistente tipo fibra. La recristalización generalmente comienza cuando la recuperación casi se ha completado, [14].

1.4. Degradación en servicio

Las condiciones de servicio de los componentes de aleaciones de base circonio son afectados por la radiación neutrónica y la temperatura de operación (300°C). Por otra parte el contacto con el agua refrigerante produce la corrosión del metal, que es origen de otro de los factores de degradación: el ingreso de hidrógeno. En particular, los tubos de presión sufren los fenómenos de creep térmico y creep por irradiación debido a la alta presión interna (de hasta 11 MPa) que soportan en servicio.

1.4.1. Daño por radiación neutrónica

La exposición de aleaciones de Zr a irradiación con neutrones rápidos produce defectos en la fase α -Zr. Los factores que afectan el tamaño y distribución del daño son los siguientes [15]:

Fluencia Neutrónica: a partir de estudios realizados por Williams y Gilbert [16] y datos recientes de Chalk River Nuclear Laboratories (CRNL) se determinó que:

- A fluencias menores que $2-3 \cdot 10^{23}$ n.m⁻² no se observa daño en la microestructura aunque la tensión de fluencia si es modificada.
- A altas fluencias neutrónicas se observan “black-spots” y lazos de dislocaciones. La densidad de estos defectos aumentan con el aumento de la fluencia.
- El tamaño de los defectos se incrementa con la fluencia.
- El número de sitios de átomos involucrados en el daño (N_d) se satura a una fluencia cercana a 1×10^{25} n.m⁻², valor cercano al cual la tensión de fluencia comienza a caer.

Temperatura: Si la temperatura de irradiación es superior a 575 K (300°C) los defectos son más largos y menos numerosos. Se observan mayor cantidad de lazos de dislocaciones que “black spots” y el material resulta menos endurecido. Existe una temperatura de irradiación por encima de la cual no se observa daño, esta depende de los aleantes y del flujo neutrónico. Este hecho se debe a que los defectos se aniquilan a la misma velocidad que se forman. Sin embargo, si se aumenta el flujo neutrónico se tiene menos posibilidades de recuperar el daño durante la irradiación a altas temperaturas.

Cantidad de agentes aleantes: Northwood [17] sugirió que la cantidad de aleantes en solución sólida en la fase α -Zr es un parámetro importante que afecta el tamaño y la distribución del daño por radiación. Por ejemplo, el Zry-2 (con Sn en solución sólida entre 1.0-1.5 %wt) y el Zr-2.5Nb (con 0.6-1%wt de Nb en solución sólida) al ser irradiados hasta 2×10^{24} n.m⁻² a 575 K contienen la misma densidad de defectos que presentan además el mismo tamaño. Mientras que la aleación Zr-1.15Cr-0.1Fe (tiene en solución sólida <0.2 %wt Cr) luego de una irradiación similar, contiene considerablemente menos cantidad de defectos y de un tamaño mucho mayor.

1.4.1.1. Efectos de la irradiación en los tubos de presión

La irradiación aumenta la resistencia de las aleaciones de Zr y reduce su ductilidad. El cambio de las propiedades es debido a la exposición a neutrones. La temperatura de servicio, la condición metalúrgica y la composición de la aleación afectan en los cambios de las propiedades debido a la irradiación [18].

Los efectos de la irradiación neutrónica sobre las propiedades tensiles de los tubos de presión fueron estudiados ampliamente. La mayoría de estos trabajos se realizaron en el rango de temperaturas de 375-575K. Las conclusiones más relevantes son:

- La tensión de fluencia y la máxima aumentan, y se acercan a la saturación a fluencias neutrónicas de 10^{25} n.m⁻².
- La elongación uniforme no supera el 1%, aunque es un valor significativo.
- La reducción de área por fractura cambia muy poco.

La máxima concentración de deuterio esperada en tubos de presión es menor a 400 ppm, esto tendrá efectos despreciables en las propiedades tensiles cuando la orientación de las placas de hidruro está controlada (circunferenciales en este caso). Vale la pena recordar que 400 ppm de D₂ es equivalente a 200 ppm de H₂.

Los efectos de irradiación están influenciados por la textura cristalográfica del material. Los tubos de Zr-2.5Nb laminado en frío tienen una textura cristalográfica pronunciada, y cuando la mayoría de las normales a los planos basales están alineados con los ejes tensiles, como por ejemplo en el ensayo de tracción tangencial, la elongación después de la irradiación es baja [19]. Cuando el Zr-2.5Nb es irradiado después de un temple desde la fase β, la radiación induce una fuerte caída en los valores de reducción de área.

Las aleaciones de circonio no muestran una transición dúctil- frágil en ensayos de impacto. La unión de los efectos debidos al hidrógeno y la irradiación reducen la energía de impacto absorbida a una temperatura dada. Las propiedades de impacto no pueden ser cuantificadas y así relacionadas a las características de fractura de un tubo de presión, y por ello, no son considerados en las evaluaciones de seguridad.

Resistencia mecánica y ductilidad: La irradiación aumenta la resistencia tensil uniaxial y reduce la ductilidad. La resistencia biaxial a la explosión es un 15% mayor que la resistencia tensil uniaxial en materiales isotrópicos debido a que la deformación plástica es inhibida por el esfuerzo longitudinal. En tubos de aleaciones de Zr, la resistencia biaxial es un 20% superior a la resistencia uniaxial debido a la influencia adicional de los modos de deformación anisotrópicos.

Comparando Zircaloy-2 con el Zr-2.5Nb, el Zircaloy-2 se pandea considerablemente durante el ensayo de explosión a 575 K, produciendo una elevada elongación transversal, la cual es reducida mediante irradiación. El Zr-2.5Nb en los tubos de presión no se pandean durante el

mismo ensayo, y la elongación transversal es relativamente baja, la irradiación reduce este valor [20].

Para las aleaciones de circonio, la reducción de área por fractura se amplía por irradiación: este rendimiento localizado donde están las concentraciones de tensiones es el responsable de la muy buena tolerancia a la falla de los tubos de presión.

Perdida antes de rotura: La posibilidad de daño de un recipiente de presión siempre es motivo de preocupación. El programa de inspección de tubos de presión en reactores CANDU en operación mostró que el daño debido al movimiento de combustible es despreciable. Sin embargo, la habilidad de los tubos a tolerar daños severos fue demostrada.

En los laboratorios de Chalk River (CRNL) se ensayaron muestras de tubos de presión luego de ser irradiadas. Se observó que las longitudes críticas de fisura fueron lo suficientemente grandes como para asegurar el principio "Leak Before Break" (perdida antes que rotura). Esto permite que el reactor pueda ser parado ante la menor pérdida y antes que el defecto alcance su longitud crítica. Además se determinó que para tensiones de diseño de reactores actuales (11,2-18,3 kg/mm², 16-26 kpsi) la longitud de fisura crítica a 575 K excede los 50 mm y para Zr-2.5Nb trabajado en frío (14,8 kg/mm², 21 kpsi) excede los 80mm. A 295 K las longitudes de fisura críticas son menores.

1.4.2. Fluencia térmica por irradiación (creep por irradiación):

Es un caso particular del creep térmico o termofluencia, que consiste en la deformación plástica que experimentan metales que operan normalmente a temperatura y están sometidas a tensiones en el rango elástico. El creep por irradiación es un fenómeno de creep acelerado por las condiciones de operación de un reactor, es decir, se potencia con el fenómeno de crecimiento inducido por irradiación, provocando una alta velocidad de fluencia térmica comparado con metales similares que no reciben radiación neutrónica en servicio. La irradiación puede alterar los mecanismos de creep debido a la acción de la dinámica de los desplazamientos atómicos de la red durante el bombardeo neutrónico dentro de los reactores nucleares. Las consideraciones a hacer en el diseño de componentes que estarán sometidos a radiación neutrónica son varias, como por ejemplo, tener información sobre transiciones entre los tipos de creep (transitorio a estacionario) y la deformación total por creep hasta la rotura. Los puntos de transición son extremadamente sensibles al daño acumulado en la red por la irradiación y a la deformación plástica alcanzada por el material. El control del creep por

irradiación requiere el conocimiento de la dependencia funcional del creep con las variables de operación y las variables metalúrgicas existentes [21].

1.4.3 Corrosión:

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

Las aleaciones de circonio de uso nuclear habitualmente están en contacto con agua normal o pesada, sometidas a altas presiones y temperaturas y a la vez en un ambiente de radiación. El agua pesada que actúa como moderador en un reactor tipo CANDU es de un alto grado de pureza y se la mantiene normalmente a un pHa (pH aparente: pH de una solución de agua pesada medida con un pehachímetro estándar calibrado en un buffer de agua liviana) de 4.5 a 7 y el oxígeno disuelto es mayor a 1ml/kg D₂O debido a la radiólisis.

El comportamiento de la capa protectora de óxido de circonio en la superficie de la aleación resultará en la propagación de la corrosión o en su atenuación. De hecho, la capa superficial formada durante la fabricación actúa como barrera para la propagación de la corrosión durante el servicio, pero esta protección no dura indefinidamente. Inicialmente, cuando el material es puesto en servicio, tanto la velocidad de corrosión como el ingreso de hidrógeno son relativamente bajos, con el tiempo ambos procesos se aceleran indicando que la capa de ZrO₂ pierde progresivamente su capacidad protectora [22].

El fenómeno corrosivo, que consiste esencialmente en el avance del frente de oxidación, opera primeramente en las capas metálicas para formar un film denso de β-circonia tetragonal, la que se transforma progresivamente hacia la capa externa en α-circonia, que es menos densa y de simetría monoclinica. Dicha transformación está relacionada con la relajación de tensiones y formación de fisuras [23]. En las condiciones del reactor, la oxidación superficial provoca la liberación de una gran cantidad de hidrógeno atómico. El avance del frente de oxidación está acompañado por la penetración de algo de hidrógeno en las primeras capas metálicas. En el caso del Zircaloy-4, donde existen finas partículas de Zr(Cr, Fe)₂ precipitadas en la matriz, el hidrógeno tiende a acumularse en la interfaz entre éstas y la matriz. En cambio, en el Zr-2.5Nb, que no contiene cantidades considerables de hierro, esto no sucede.

Se han observado diferentes morfologías de corrosión bajo irradiación en reactores de potencia y en los de investigación [24, 11]:

Crecimiento uniforme de óxido: este fenómeno es común en PWRs y PHWRs si hay suficiente hidrógeno disuelto que evita la radiólisis del agua. Cuando la capa de óxido es suficientemente gruesa (100 μm o más) ésta se desprende.

Inicialmente, los tubos de presión utilizados en las centrales CANDU fueron construidos con Zircaloy-2. Sin embargo, estos presentaron corrosión acelerada y una rápida absorción de deuterio desde el refrigerante, esto hizo que el límite de solubilidad terminal de H + D fuera excedido antes de completarse la vida útil de los mismos. Por esta razón, el Zircaloy-2 fue reemplazado por la aleación Zr-2.5Nb. En esta el fenómeno de aceleración no es observado y además sólo el 5 % del deuterio producido por corrosión es absorbido. Por otro lado, los cambios microestructurales que ocurren durante la irradiación, hacen que la resistencia a la oxidación en el reactor del Zr-2.5Nb sea muy superior a la del Zircaloy-2 [25, 26]. Incluso, aunque los tubos de presión de Zr-2.5Nb de los reactores CANDU operan a temperaturas similares (250 a 310 °C) a las vainas de Zircaloy en BWRs y PWRs presentan una menor velocidad de corrosión, y absorben menos deuterio [27].

Estudios específicos en tubos de presión de Zr-2.5Nb, han encontrado diferentes comportamientos frente a la corrosión en distintos tubos en servicio. Estas variaciones están relacionadas con cambios en la microestructura y con la orientación de la fase β -Zr respecto a la superficie [28]. Según Lin y De Luca, la descomposición de la fase β -Zr disminuye el ingreso de hidrógeno y evita el crecimiento acelerado de la capa de óxido. La mayor velocidad de corrosión de la fase β -Zr respecto de la fase α -Zr produce cordones de óxido que penetran profundamente en el material. Por lo tanto, los tratamientos de envejecimiento, que descomponen la fase β -Zr, aumentan la resistencia a la corrosión de la aleación [11].

1.4.4. Efectos del hidrógeno/ deuterio

Se puede decir que altas concentraciones de hidrógeno (400 ppm) pueden ser toleradas por todas las aleaciones de tubos de presión con un pequeño efecto sobre la tolerancia a la falla a la temperatura de operación del reactor (575 K) [29]. A 295 K los tamaños críticos de tolerancia a la falla se reducen debido a concentraciones altas de hidrógeno, esto es consistente con la interacción observada de temperatura y ductilidad de hidruros.

Khatamian [30] estudió el efecto de hidruros preabsorbidos en el material en la velocidad de oxidación y de absorción de deuterio en tubos de presión de Zr- 2.5Nb. Para ello, sumergió

probetas de dicho material en agua deuterada con una concentración de iones Li^+ de 0.6 ppm, a 300 °C durante 4 años. Encontró que la presencia de hidruros homogéneamente distribuidos en el material no tiene efecto importante en la velocidad de corrosión, incluso en concentraciones de 800 ppm de hidrógeno. En cambio, si existe una capa continua de hidruros en la superficie del material la velocidad de corrosión es mayor. Esto se debe a que la capa de óxido se forma sobre la capa de hidruro, y crece a expensas de ésta. Khatamian supone que si el proceso de oxidación continuara hasta que la capa de hidruro desapareciera, luego la velocidad de corrosión disminuiría.

Como se evidencia en los párrafos precedentes, la gravedad del proceso corrosivo no radica en la reducción del espesor del tubo debido a la oxidación del circonio, ya que la pérdida de material no es el factor que limita la vida útil del tubo. El ingreso de deuterio que acompaña esta reacción es lo que hace que las propiedades del tubo se vean deterioradas de tal manera que el tiempo de vida útil se vea comprometido [31].

1.5 Tubos de presión Zr-2.5Nb: características y proceso de fabricación

Los tubos de presión son los recipientes de presión de los reactores nucleares de diseño Canadiense CANDU. Estos tienen aproximadamente 10 cm de diámetro, 0.3 a 0.5 cm de espesor y un largo de 6 m. Contienen los elementos combustibles y el agua de refrigeración y son operando a 9.6 MPa y 575 K. Un reactor nuclear de potencia contiene alrededor de 400 tubos de presión como los que se observan en las figuras 1.6 y 1.7 [32].

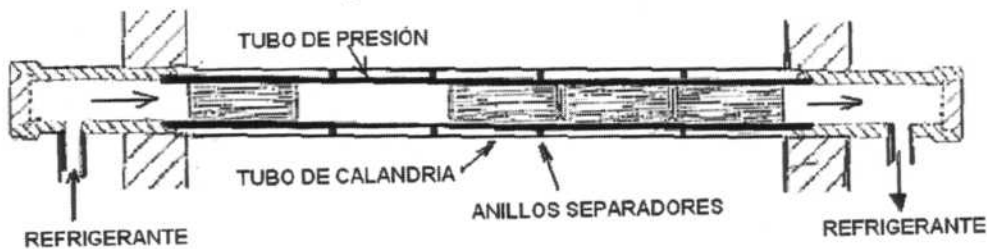


Figura 1.6. Esquema de un canal combustible en un reactor CANDU.

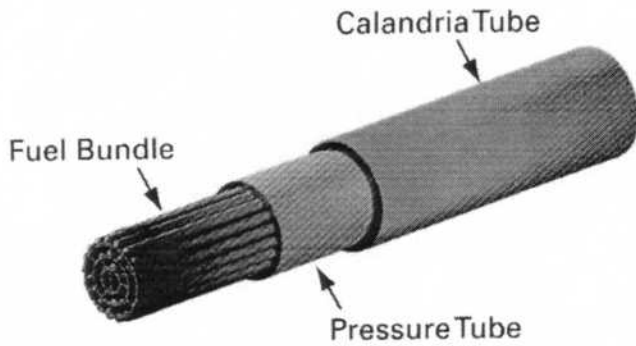


Figura 1.7. Ubicación del tubo de presión respecto al elemento combustible y al tubo de Calandria.

1.5.1 Fabricación de tubos de presión

El proceso de fabricación de un tubo de presión es el siguiente: el lingote obtenido (tal como se desarrolló en el punto 1.1.2.2) es calentado y forjado a alta temperatura para transformar su estructura de solidificación y reducir sus dimensiones transversales. La barra resultante es perforada, calentada a 1050°C aproximadamente y templada en agua hasta alcanzar temperatura ambiente. Este templado desde la fase β permite homogeneizar la distribución del soluto y conformar una microestructura bifásica de las fases α -Zr y β -Zr retenida del campo de alta temperatura. Luego, el producto de la etapa anterior es extrudado en caliente a 815 °C y como esta temperatura corresponde al campo bifásico ($\alpha+\beta$), durante esta operación y posterior enfriamiento se desarrolla la microestructura laminar: α Zr + β_{retenida} Zr que caracteriza estos tubos y que se mantiene durante todos los procesos posteriores. El proceso de fabricación continúa con una etapa de trefilado en frío de aproximadamente 27% de deformación y finaliza con un tratamiento térmico a 400 °C durante 24 horas en vapor de agua con el doble objetivo de formar una capa de óxido protector que evite la corrosión y reducir tensiones residuales.

En la figura 1.8 se puede observar un diagrama de bloques del proceso de fabricación de los tubos de presión CANDU a partir de la fusión del lingote.

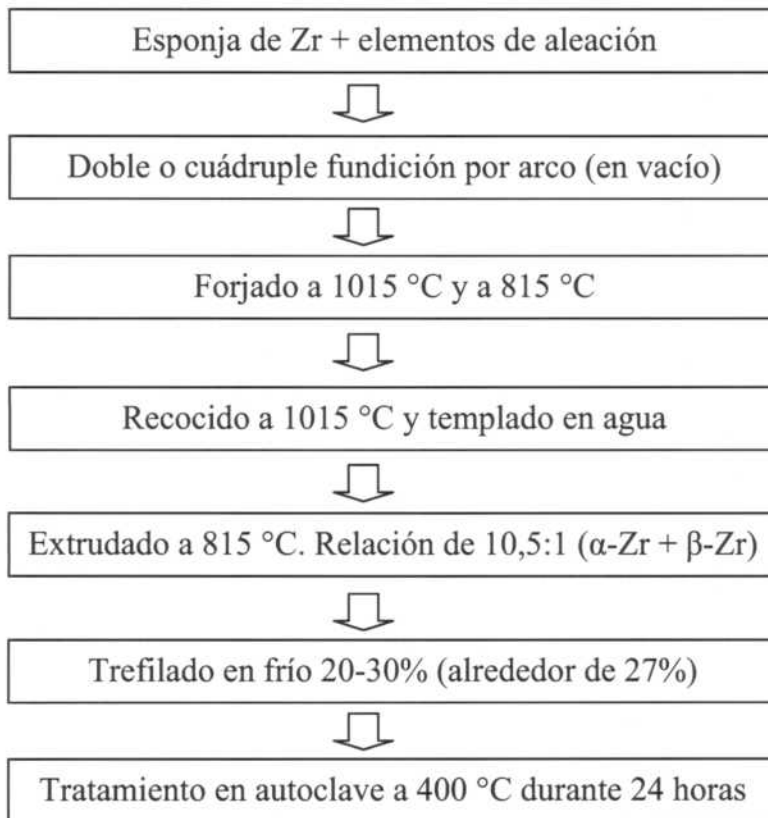


Figura 1.8. Proceso de producción de tubos de presión tipo CANDU.

Referencias:

- [1] Cheadle B.A.; *The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys*; 1; (1974) p.1.
- [2] Sandvick; *Zirconium Alloys*; 1; (1974) p.1.
- [3] ASTM STP 824.
- [4] Armand M., Gibord J. P., Tortil P., Triollet G.; *Mem. Scient. Rev. Metall.*; 62; (1965) p. 275.
- [5] Miquet A., Charquet D., Michaut C., Allibert C. H.; *J. Nucl. Mater.*; 105; (1982) p.142.
- [6] Williams C. D., Gilbert R. W.; "Tempered Structures of a Zr-2.5 wt.% Nb Alloy" *J. Nucl. Mater.*; 18; (1966) p. 161.
- [7] Khatamian D.; *Solubility and partitioning of hydrogen in metastable Zr-based alloys used in the nuclear industry*, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295; (1999) 893-899.
- [8] Khatamian D.; Effect of β -Zr decomposition on the solubility limits for H in Zr-2.5Nb, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357; (2003) 22-26.

- [9] Abriata J.P, Bolcich J.C.; *Nb-Zr (Niobium-Zirconium)*, Binary alloy phase diagrams, (1990).
- [10] Griffiths M., Winegar J.E.; *The transformation behaviour of the beta phase in Zr-2.5 wt% Nb pressure tubes*, AECL-10835 COG-93-179, (1994).
- [11] Solís F.J., *Influencia de los tratamientos térmicos en el comportamiento a la corrosión de las aleaciones de circonio*, Tesis de Maestría en Reactores Nucleares, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Buenos Aires (2001).
- [12] Cheadle B.A., Aldridge S.A.; The transformation and age hardening behaviour of Zr-19 wt% Nb, *Journal of Nuclear Materials*, 47, (1973) 255-258.
- [13] IAEA-TECDOC-1197; Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU reactor assemblies (2001).
- [14] Cheadle B.A.; *The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys*; 2; (1974) p. 31.
- [15] Cheadle B.A.; *The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys*; 5; (1974) p. 87.
- [16] "Radiation Damage in Reactor Materials"; IAEA; 1; (1969) p 235.
- [17] Northwood; Proc. 32nd Electron Microscopy Society of America Meeting; (1974) p360.
- [18] Cheadle B.A.; *The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys*; 1; (1974) p.6.
- [19] Parry G.W.; AECL Report; AECL-2526 (1966).
- [20] Bement A.L.; AIME Symposium on Irradiation Effects on Metals (1965).
- [21] Causey A.R., Elder J.E., Holt R.A., Fleck R.E.; AECL-10863 (1993).
- [22] Ward, Pataki; "Hydrogen absorption-desorption at metal surfaces"; Research Report; INFO 0379; Atomic Energy Control Board (Canadá).
- [23] Lelievre G., Fruchart D., Convert P.; "Characterization by Neutron Diffraction in high temperature pressurized water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of Zry-4"; *Journal of Alloys and Compounds*; 347; (2002) p. 288.
- [24] Cox B.; "Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys"; *Journal of Nuclear Materials*; 336 ; (2005) p. 331.
- [25] IAEA-TECDOC-1037; "Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU pressure tubes" (1998).
- [26] IAEA-TECDOC-1197; "Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU reactor assemblies" (2001)

- [27] Warr B. D., Van Der Heide P.A.W., Maguire M.A.; "Oxide Characteristics and Corrosion and Hydrogen Uptake in Zr-2.5Nb CANDU Pressure Tubes"; Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium; ASTM STP 1295; (1996) p.265.
- [28] Lin Y.P., DeLuca J.; "On the effects of heat treatment and surface orientation on corrosion and hydrogen ingress of Zr-2.5Nb pressure tube material; Journal of Nuclear Materials"; 265; (1999) p. 1.
- [29] Cheadle B.A.; The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys; 1; (1974) p.6.
- [30] Khatamian D.; "Role of hydrides on the oxidation and deuterium pickup of Zr-2.5Nb in D₂O at 573 K"; Journal of Alloys and Compounds; 404-406; (2005) p. 297.
- [31] Khatamian D.; "Role of hydrides on the oxidation and deuterium pickup of Zr-2.5Nb in D₂O at 573 K"; Journal of Alloys and Compounds; 404-406; (2005) p. 297.
- [32] Cheadle B.A.; The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys; 6; (1974) p. 101.

Capítulo 2:

El Sistema Zr-H

En el presente capítulo describe el sistema Zr-H y las consecuencias tecnológicas del ingreso de hidrógeno en las aleaciones de circonio. La primera sección se refiere al diagrama de equilibrio, estructuras cristalinas de cada fase y aspectos termodinámicos. La segunda describe la solubilidad del hidrógeno en las fases α - y β -Zr. Y la tercera sección desarrolla las consecuencias del ingreso de hidrógeno.

2.1. El sistema circonio- hidrógeno

2.1.1. Diagrama de equilibrio

El diagrama de equilibrio del sistema Zr-H es del tipo eutectoide (fig. 2.1), el mismo fue realizado con datos recopilados de distintos autores los que realizaron sus experiencias con técnicas diferentes y empleando circonio de distinto grado de pureza. [1].

Las fases que componen dicho diagrama son las siguientes:

- Fase α : Es una solución sólida intersticial de hidrógeno en α Zr, de estructura hexagonal compacta (hcp: hexagonal close-packed), con una solubilidad máxima de hidrógeno de 5.9 % atómico H ($X=0.063$ (relación atómica H/Zr)) a 550 °C.
- Fase β : Es una solución sólida intersticial de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc: body centered cubic) con transformación de fase eutectoide a 550 °C y 37.5 %at H ($X=0.60$).
- Fase δ : cuenta con una estructura cúbica centrada en las caras (fcc: face centered cubic).
- Fase ϵ : fase de estructura Tetragonal centrada en las caras (fct) con relación $c/a < 1$.
- Fase γ : fase metaestable con estructura cristalina fct con relación $c/a > 1$.

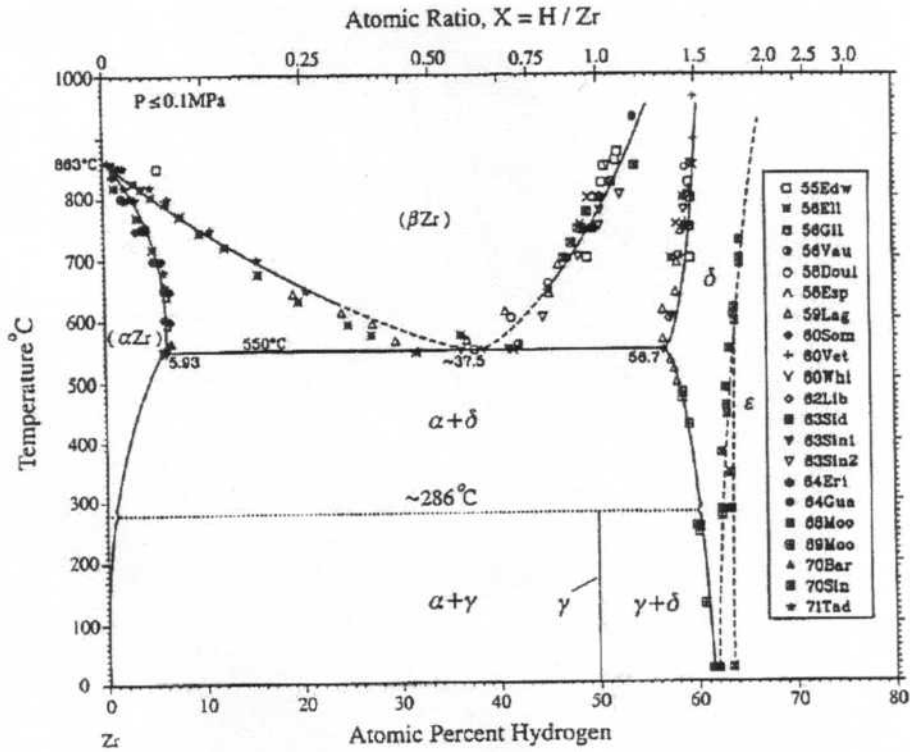


Figura 2.1. Diagrama de equilibrio del sistema Zr-H.

La temperatura de la transformación eutécticoide $(\beta Zr) \leftrightarrow (\alpha Zr) + \delta$, establecida de común acuerdo entre diferentes autores, es de $550 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ($823 \pm 3 \text{ K}$).

En la figura 2.2 se muestra la línea de solvus $\alpha Zr / [(\alpha Zr) + \delta]$, esta fue obtenida ajustando una curva exponencial (ec. 2.1) a los datos seleccionados, en el rango de $156 \text{ }^\circ\text{C} < T < 550 \text{ }^\circ\text{C}$, siguiendo el procedimiento de Zuzek [2].

$$X\{(\alpha Zr)/[(\alpha Zr) + \delta]\} = 16.075 \exp\left(-\frac{4562}{T}\right) \quad (\text{ec.2.1})$$

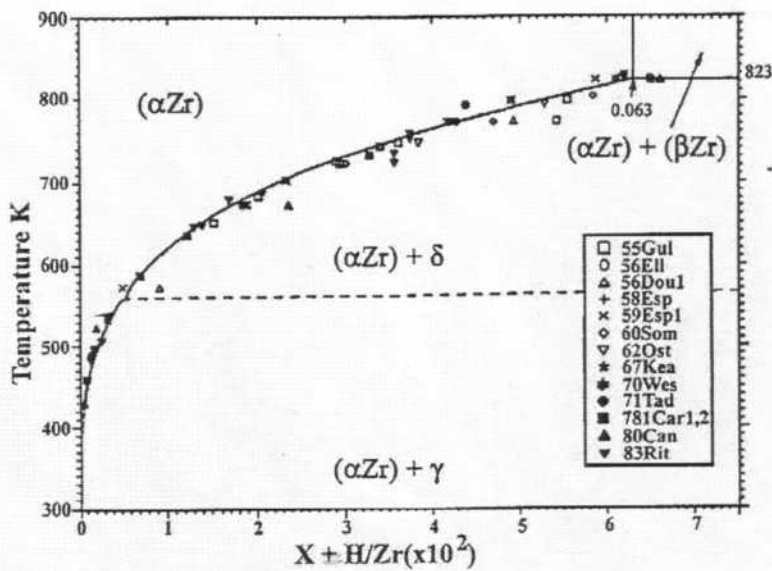


Figura 2.2. Curva de solubilidad de hidrógeno en circonio.

El valor aceptado para el contenido de hidrógeno en αZr a la temperatura eutéctica es de 5.9 ± 0.3 %at H y se halla en concordancia, dentro del error, con los datos experimentales existentes para la composición del límite de fases $\alpha\text{Zr}/[\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}]$ y $\beta\text{Zr}/[\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}]$, que corresponden a las ecuaciones de Van't Hoff usando el valor 3893 J/mol para el calor de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ en Zr puro. Por otro lado, la temperatura aceptada para la transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ en equilibrio es 863 °C [3].

La composición de βZr a la temperatura de transformación eutéctica podría obtenerse de la unión entre los bordes de fases $\beta\text{Zr}/[(\alpha\text{Zr}) + (\beta\text{Zr})]$ y $\beta\text{Zr}/[(\beta\text{Zr}) + \delta]$, sin embargo, muy probablemente debido a los largos tiempos involucrados para alcanzar el equilibrio estable en la vecindad de dicha temperatura, esa porción del diagrama es muy incierta y se requeriría más trabajo experimental para mejorarla. En consecuencia en [3] el valor experimental de 37.5 ± 6 %at H se asume para la composición de la fase βZr a la temperatura eutéctica.

La concentración de hidrógeno aceptada en la fase δZr es 56.7 ± 0.6 %at H en la unión de las curvas $\delta/[(\beta\text{Zr}) + \delta]$ y $\delta/[(\alpha\text{Zr}) + \delta]$.

En cuanto al equilibrio δ/ϵ , existen discrepancias sobre la naturaleza de la transición $\delta \leftrightarrow \epsilon$, si es de primer orden o mayor. De acuerdo a estudios realizados con diversas técnicas se aceptó la existencia de un campo bifásico $\delta + \epsilon$ a baja temperatura. Moore y Young [4] concluyeron que dicho campo bifásico existe hasta alrededor de los 455 °C, donde se angosta hasta

prácticamente convertirse en una línea para temperaturas superiores, con características similares a una transformación de segundo orden..

2.1.2. Fases metaestables

La formación de la fase γ fue un tema de discusión y de cierto interés teórico en los años '60 y '70 debido a sus particulares condiciones de obtención.

Beck identificó la fase metaestable de hidruro, γ , de composición $X=1.0$ (~50 %at H), la cual apareció durante el enfriamiento en el rango más bajo de temperaturas de la región $(\alpha\text{Zr})+\delta$ [5]. Sin embargo, otros investigadores no aceptaron este resultado, sugiriendo que γ es una fase estable formada a 255 °C a través de la reacción peritectoide $(\alpha\text{Zr}) + \delta \leftrightarrow \gamma$. El rango de composición en que existe esta fase estable fue estimado entre 37.9 y 50 %at H. Otros estudios descartaron la existencia de la reacción peritectoide. La opinión aceptada generalmente es que γ es una fase metaestable, conclusión defendida a partir de cálculos entálpicos.

La formación de γ parece ser favorecida por velocidades de temple altas, mientras que con velocidades menores se favorecen la formación de la fase estable δ [6]. Otros estudios tratan de explicar la formación de γ a partir de (αZr) y (βZr) respectivamente.

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

Los átomos de hidrógeno solamente ocupan sitios tetraédricos (T) u octaédricos (O). En la Figura 2.3 se muestran los sitios intersticiales en las tres estructuras cristalinas principales (fcc, hcp y bcc) [7].

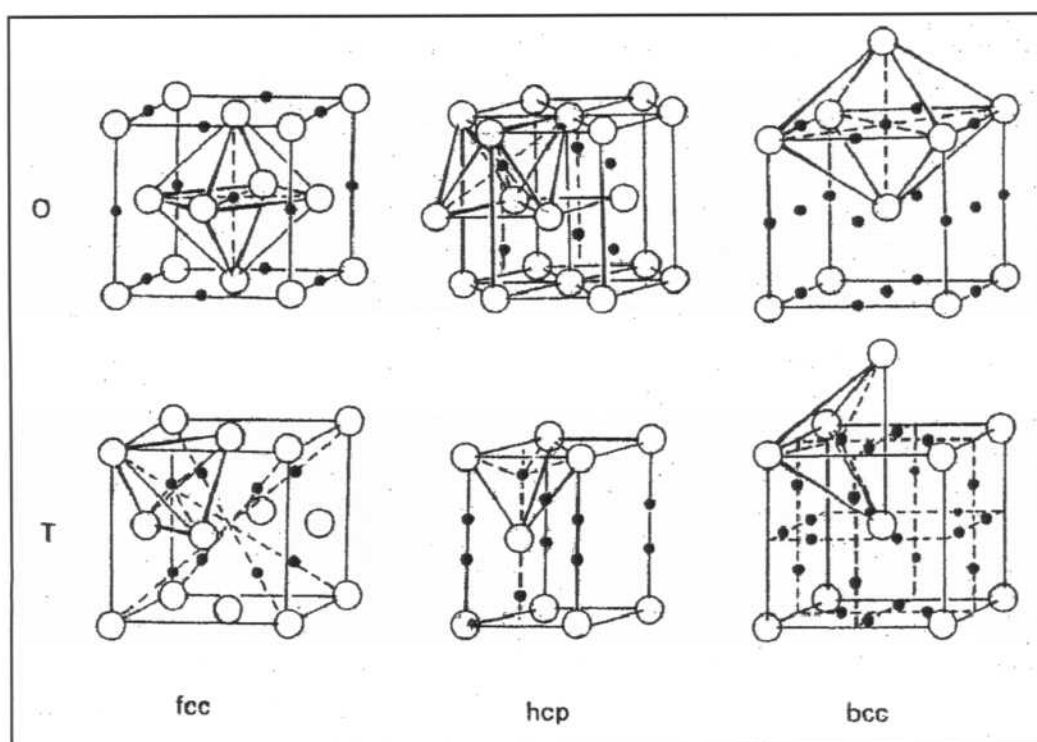


Figura 2.3. Sitios intersticiales octaédricos (O) y tetraédricos (T) en las estructuras fcc, hcp y bcc.

En la tabla 2.1 se muestra la cantidad de sitios intersticiales (T y O) por cada átomo metálico (M). En la red fcc los sitios T y O están rodeados por un tetraedro u octaedro regular de átomos metálicos. En la red hcp el poliedro formado por los átomos M más cercanos se distorsiona dado que el cociente c/a se aparta del valor ideal (1.633). En la red bcc un sitio O está rodeado por un octaedro fuertemente distorsionado, teniendo dos átomos M a una distancia menor que los cuatro átomos restantes.

Tabla 2.1. Número y tamaño de los sitios intersticiales (En unidades de radio de átomo M.).

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

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

(b) Número por átomo metálico (M).

(c) Esfera de radio máximo que puede ocupar el espacio intersticial entre átomos esféricos M en la red.

La estructura más común de los di-hidruros (MH_2) es la de tipo CaF_2 (fluorita), en la cual los átomos de hidrógeno ocupan los sitios T en la red fcc. Todos los di-hidruros del tipo CaF_2 se forman a partir de estructuras del metal base bcc o hcp; en ningún caso esa estructura se logra llenando sitios T en una red fcc. En Ti, Zr y Hf, ocurre una distorsión tetragonal de la estructura CaF_2 que se acorta en uno de sus ejes cristalográficos, esta aparece a concentraciones de hidrógeno mayores que los valores críticos de $x = 1.96, 1.66, 1.86$ respectivamente, dependiendo levemente de la temperatura. El cociente c/a decrece con el incremento de la concentración de hidrógeno tomando los valores 0.945, 0.984 y 0.887 respectivamente para $x = 2.0$ [8, 9].

2.1.3. Estructuras cristalinas y parámetros de red

En el sistema Zr-H, la subred metálica se transforma dependiendo de la concentración de hidrógeno, temperatura y velocidad de enfriamiento. La misma cambia desde una estructura hcp (α), a través de una estructura bcc (β), hacia fcc (δ) o fct (ϵ) con $c/a < 1$. En todas estas fases, los sitios T son ocupados aleatoriamente por hidrógenos en lugar de los O. Arreglos ordenados de hidrógenos fueron reportados en la fase metaestable fct (γ) con $c/a > 1$ y en las fases δ y ϵ enfriadas por debajo de temperatura ambiente. En la tabla 2.2 se presentan los valores de parámetros de red de todas las fases mencionadas anteriormente.

Tabla 2.2 Valores de composición y parámetros de red para las distintas fases.

<i>Fase</i>	<i>Composición medida</i> %at H	<i>Parámetros de red</i>	
		<i>a(nm)</i>	<i>c(nm)</i>
αZr	0	0,32317	0,51476
βZr	0	0,36095	-
βZr	45	0,368	-
δ	62,55	0,47803	-
ϵ	66,22	0,497565	0,445095
γ	50	0,45957	0,49686

Fase α -Z: Los estudios de scattering inelástico de electrones a 600 °C y $X=0.05$ (4.8 %at H) permitieron concluir que los átomos de hidrógeno están ubicados en sitios T en lugar de O. Resultado que coincide con otros estudios realizados con difracción de neutrones. Por otro

lado, Bowman[10] comprobó que con la absorción de átomos de deuterio el parámetro de red de la celda hcp aumenta linealmente con X ($X=D/Zr$) en el rango $0 < X < 0.03$ (0 a 2.9 %at H), de acuerdo a las relaciones $a = a_0 + 0.110X$ y $c = c_0 + 0.292X$, con los valores de $a_0 = 0.32416$ y $c_0 = 0.51731$ nm a 504 °C.

Fase β -Zr: En esta estructura la ubicación de los átomos de hidrógeno no es conocida con exactitud. Con 2 átomos de Zr por celda, están disponibles 12 sitios T y 6 O. Estudios basados en la energía de deformación proponen que los hidrógenos están ubicados en sitios O, con un radio efectivo de 0.024 nm, en lugar de los T de radio 0.045 nm. Sin embargo, los análisis basados en esta técnica no son indicadores confiables de la ubicación de los átomos de hidrógeno. Por otro lado, la expansión de la red por absorción de hidrógeno a 600 °C y $X = 0.82$ genera un valor de $a_0 = 0.368$ nm, que representa un incremento de un 2%, respecto del valor de β Zr puro extrapolado desde 865 °C.

Fase δ : Estudios de difracción de rayos X y de neutrones a temperatura ambiente indican que esta fase tiene una estructura cristalina tipo CaF_2 (fluorita), con los átomos de hidrógeno ubicados en sitios T [11] hasta los 650 °C. Con 4 átomos de Zr por celda unitaria, hay ocho ubicaciones a $(1/4, 1/4, 1/4)$ y posiciones equivalentes para los hidrógenos.

Fase ϵ : Esta fase tiene una estructura tipo fluorita distorsionada, con los hidrógenos ubicados en los sitios T. La tetragonalidad de la celda aumenta con la concentración de hidrógeno. En consecuencia, la relación axial c/a disminuye en las zonas cercanas a la composición estequiométrica hasta un valor de 0.893, reportado por Beck [12] y corroborado por Bowman [10]. La variación de los parámetros de red a y c con la temperatura se representan en la figura 2.3.

Para la fase ϵ con $X < 2$ (66.7 % at. H), Naskidashvili [13] predijo una transformación del tipo orden-desorden y describió la superestructura para $X = 1.78$ (63.64 %at. H). Sin embargo, es necesaria más evidencia experimental que avale esta hipótesis ya que hay datos experimentales que indican lo contrario en muestras enfriadas hasta temperaturas de -184 °C o -196 °C [10].

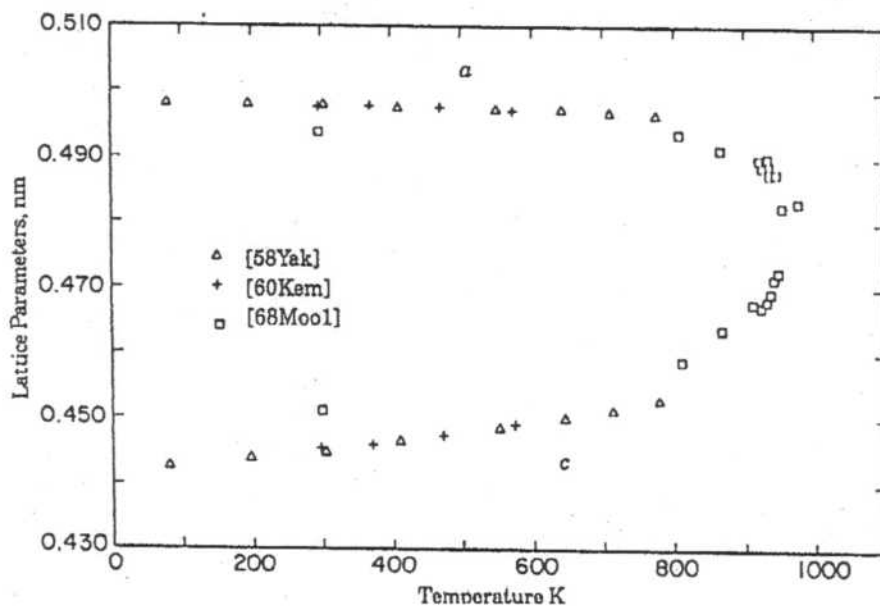


Figura 2.3. Variación de los parámetros de red a y c en función de la temperatura.

Fase γ : Mediante técnicas de difracción de neutrones y diagramas de difracción de rayos X, Sidhu [11] identificó para esta fase una estructura cristalina fct con $c/a = 1.081$ y átomos de hidrógeno ubicados en los sitios T en planos del tipo (110) alternados. Esta ocupación ordenada de la mitad de los sitios disponibles lleva a una composición de $X=1$ (50 %at H).

2.1.4. Propiedades termodinámica de las fases del sistema Zr-H

Las propiedades termodinámicas del sistema Zr-H fueron revisadas por varios autores. La mayoría de los datos surgieron a partir de las mediciones de equilibrio P-X-T (Presión-Composición- Temperatura) y otros de ensayos calorimétricos.

La disolución de hidrógeno gaseoso en circonio metálico es exotérmica, en la tabla 2.3 se muestran algunos valores de entalpía molar parcial de solución de hidrógeno gaseoso en α y β Zr ($\Delta_{sol}H_H$).

Para α -Zr los resultados varían entre -32.9 y 64.0 kJ/0.5 mol de H_2 reportados por Mallet [14] y Nagasaka [15] respectivamente, mientras que un valor promedio de -59.0 kJ/0.5 mol H_2 surge de varios estudios. Finalmente, el valor aceptado es -48.9 kJ/0.5 mol de H_2 el que fue obtenido de medidas microcalorimétricas a 700 – 890K para H y D [16] Además, se determinó que $\Delta_{sol}H_H$ no varía con la concentración ni con la temperatura.

En cuanto a la fase β -Zr se sabe que $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$ es función de la concentración en base a las investigaciones de Ells [17] y Westlake [18]. Como se observa en la tabla 2.3 la entalpía molar parcial de solución disminuye según aumenta la concentración de H y se estabiliza a un valor constante de aproximadamente $-75 \text{ kJ}/0.5 \text{ mol de H}_2$. Respecto de las entalpías molares parciales de solución de hidrógeno gaseoso en las fases δ y γ son de $-42.5 \pm 3.0 \text{ kcal/mol}$ y $-39.2 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$ respectivamente.

Tabla 2.3: Entalpías parciales molares de solución de las fases α -Zr y β -Zr para distintas concentraciones de hidrógeno.

Fase	Composición de H [%at]	Entalpía molar parcial de solución de H [kJ/0,5 mol de H ₂]
α -Zr	-	-50,9
	0,01 a 0,1	-51,9
	5,84	-49
β -Zr	0,05	-7,6
	9,9	-44,8
	20	-63,2
	31,5	-73,2
	33,3	-79,3
	45,9	-74,5

2.2. Límites de solubilidad de hidrógeno en α -Zr y β -Zr

Para explicar el efecto de la solubilidad del hidrógeno en las fases α -Zr y β -Zr se tomaron los resultados del estudio de Khatamian [19]. En el mismo se realizaron ensayos en Zr puro (α -Zr) y Zr-20Nb en su estado recocido (β -Zr) y totalmente envejecido (α -Zr + β -Nb) [20, 21] para medir la Temperatura de Solubilidad Sólida Terminal (TTSS). En los siguientes ítems se presentan los resultados obtenidos para cada una de los materiales estudiados.

2.2.1. Solubilidad de hidrógeno en α -Zr

El límite de solubilidad del hidrógeno en Zr puro fue examinado entre 200°C y 430°C mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). En la figura 2.3 se representan los resultados de la temperatura de disolución de hidruros (TTSSd) en línea de guiones y los datos obtenidos por Kearns para Zr sin alear [22] en línea llena. Se puede observar una

importante diferencia entre ambos estudios. Para explicar esta discrepancia el autor argumentó que los resultados de Kearns fueron obtenidos con técnicas menos precisas. Otra hipótesis posible es que dicha diferencia surja de una mala interpretación de la señal obtenida del DSC o errores en la medición de la concentración de hidrógeno. En la figura 2.4 están representados resultados del mismo ensayo, pero tomando una convención diferente para la temperatura de disolución de hidruros. En este caso se puede observar que ambos estudios tienen resultados muy similares. A partir de estos resultados, se realizaron ensayos coordinados de DSC y mediciones de difracción de neutrones para eliminar la incertidumbre e identificar las características de la señal de flujo calórico que represente la temperatura de disolución de hidruros.

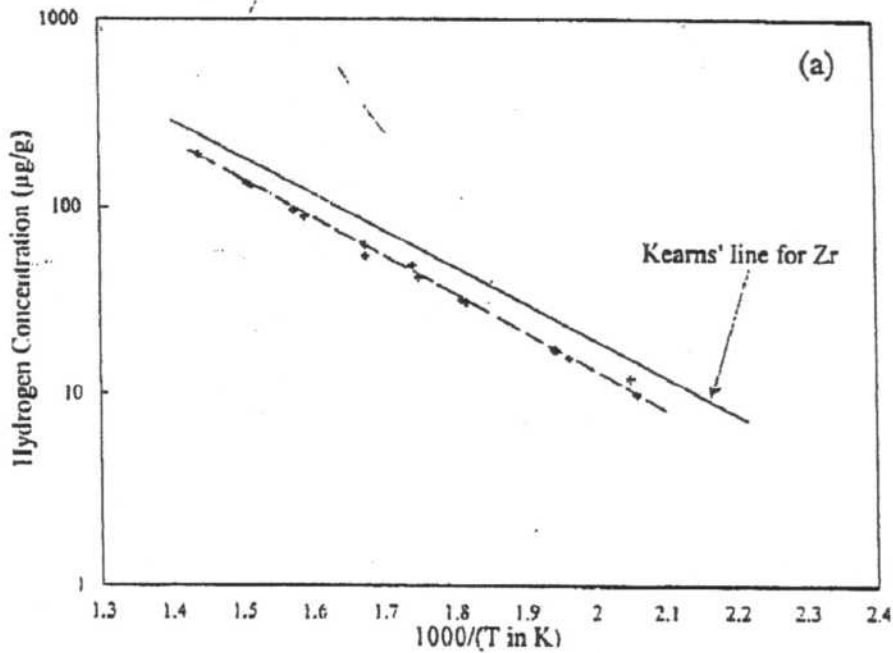


Figura 2.3 Temperatura Terminal de Disolución en función de la concentración de hidrógeno.

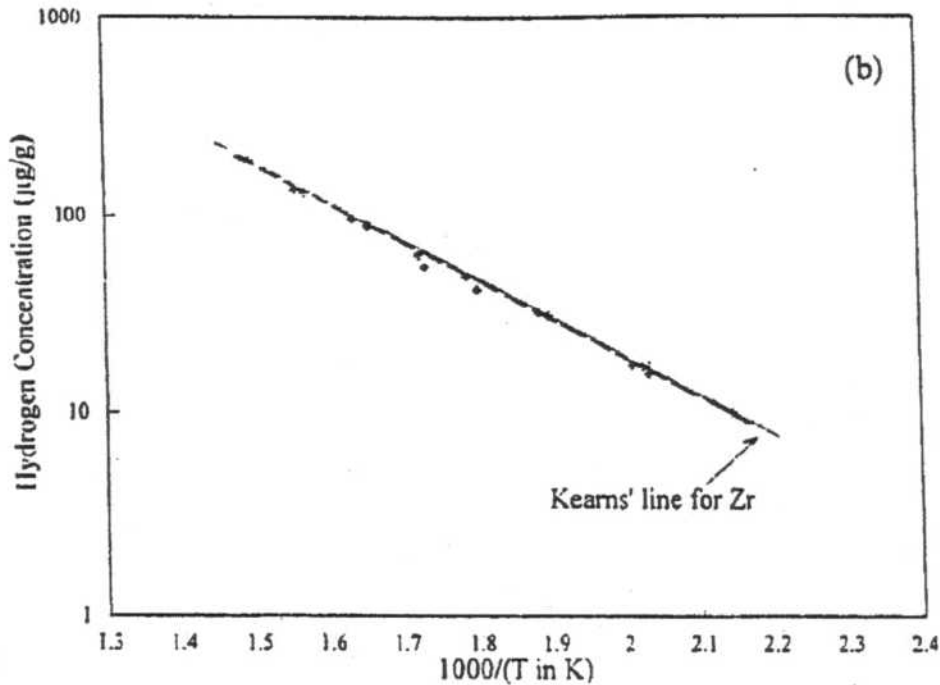


Figura 2.4 Temperatura Terminal de Disolución en función de la concentración de hidrógeno utilizando una convención distinta.

La línea con guiones de la figura 2.4 fue determinada con una regresión lineal del $\log C_H$ vs $1/T$ y se obtuvo la siguiente expresión:

$$C_H = 1.46 \times 10^5 \exp(-3.73 \times 10^4 / RT) \quad (\text{ec. 2.2})$$

Donde C_H tiene unidades de $\mu\text{g g}^{-1}$ (ppm), la temperatura está expresada en K y la constante universal de los gases, R , es $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. La Energía de activación en la ecuación concuerda con el valor de $3.74 \times 10^4 \text{ Jmol}^{-1}$ obtenido por Kearns [22].

2.2.2. Solubilidad de hidrógeno en Zr-20Nb recocido (β -Zr)

Los límites de solubilidad en β -Zr fueron analizadas en el rango de -50 a 200°C . Para este análisis se utilizaron únicamente valores superiores a los 100 ppm de hidrógeno. La mejor aproximación obtenida fue:

$$C_H = 2.88 \times 10^4 \exp(-1.23 \times 10^4 / RT) \quad (\text{ec. 2.3})$$

Donde R y T tienen el mismo significado que en la ec. 2.2. Los resultados se encuentran graficados en la figura 2.5 junto con los obtenidos por Sawatzky [23]. También se incluyen en el gráfico el límite de solubilidad de hidrógeno en Nb y en la fase β -Zr de alta temperatura

con el fin de poder compararlas. Estos límites de solubilidad fueron obtenidos por Zuzek [24] y Smith [25] respectivamente.

En la figura 2.5 se observa que los resultados de Sawatzky [23] son más bajos que los estudios realizados por Khatamian y Ling [19] sobre las temperaturas de solubilidad solida para Zr-20Nb.

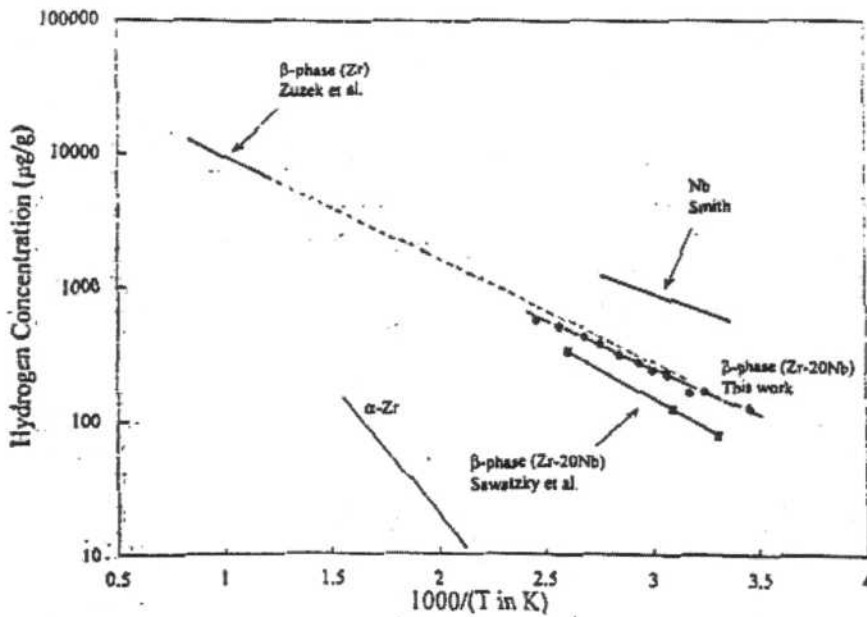


Figura 2.5 Temperaturas de Solubilidad Solida de hidrógeno para Zr-20Nb (figura 3, ref. [19]).

Los especímenes de Sawatzky fueron preparados por soldadura por fricción de una pieza hidruada unida a una sin carga de hidruros con un posterior tratamiento de recocido, el mismo se realizó a la temperatura deseada durante seis semanas para alcanzar la distribución de hidrógeno de equilibrio. La pieza inicialmente sin hidruros fue analizada para obtener la TSSD a la temperatura de recocido. En estas mediciones, si el período de recocido no fue suficiente para que los especímenes alcancen el equilibrio, el análisis final resulta en temperaturas de solubilidad menores. Además, a temperatura suficientemente alta la fase metaestable β-Zr puede transformarse parcialmente durante el recocido y así obtener límites de solubilidad inferiores. De acuerdo a los valores reportados la temperatura de recocido máxima fue de 110 °C, la cual de acuerdo al diagrama TTT [21] es muy baja como para que

ocurra alguna transformación. Por ello, se concluye que las muestras estudiadas por Sawatzky no alcanzaron el equilibrio durante el recocido.

Por otro lado, en la figura 2.5 se aprecia que la extensión de la línea de TSSd de alta temperatura para β -Zr (Circonio puro con estructura bcc) tiene resultados similares a los obtenidos para baja temperatura de la fase β de Zr-20Nb (bcc). La figura también muestra que, mientras que los límites de solubilidad en Nb puro (bcc) solo son 4 veces superiores que en β -Zr, los límites de solubilidad en β -Zr son por lo menos dos órdenes de magnitud mayores que los límites de solubilidad en α -Zr (hcp). Esto sugiere que la TSS para hidrógeno depende más de la estructura cristalina de la aleación que de su composición.

2.2.3. Zr-20Nb envejecido (α -Zr + β -Nb)

El límite de solubilidad de hidrógeno en Zr-20Nb envejecido fue examinado en el rango 230-430°C. La mejor regresión obtenida fue la siguiente:

$$C_H = 6.97 \times 10^4 \exp(-3.26 \times 10^4 / RT) \quad (\text{ec. 2.4})$$

La figura 2.6 muestra que los límites para el material envejecido son similares a los límites de solubilidad del circonio puro, a pesar del hecho que la aleación contenga un 20% de Nb. El límite de solubilidad de hidrógeno en Nb es aproximadamente 3 órdenes de magnitud mayor que en α -Zr, no obstante, α -Zr tiene mucha mayor afinidad por el hidrógeno que β -Nb.

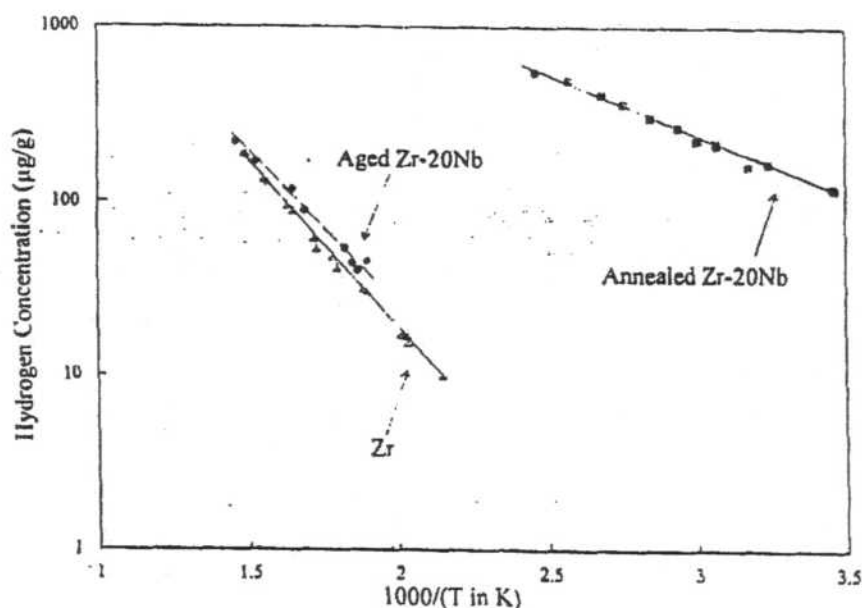


Figura 2.6. Comparación entre los límites de solubilidad del Zr-20Nb envejecido y el Zr puro.

2.3. Comportamiento del hidrógeno en aleaciones de Zr

2.3.1. Razón de la importancia de los hidruros

El circonio y sus aleaciones absorben hidrógeno fundamentalmente a partir de la corrosión en contacto con el agua refrigerante, como se ha descrito en la sección 1.4.3 del capítulo 1.

Las fases de hidruros generalmente exhiben muy baja ductilidad, y por ello son en general indeseables y bajo algunas condiciones particulares tienen un efecto perjudicial en el comportamiento mecánico de componentes de aleaciones de Zr. Este efecto perjudicial es evidente a temperaturas superiores a los 425K (150°C). En consecuencia, los procesos de fabricación de los componentes de aleaciones de Zr son muy controlados y las concentraciones de hidrógeno máximas aceptables en los productos finales son de 25 ppm en el caso de vainas para elementos combustibles y menos de 5 ppm para los tubos de presión.

2.3.2. Efectos en la ductilidad

En condiciones muy especiales los hidruros pueden aumentar la resistencia de las aleaciones de Zr. Por ejemplo, cuando el Zr puro es templado desde una temperatura en la cual el hidrógeno está en solución. También elevan la resistencia mecánica cuando las concentraciones son muy altas (miles de ppm), con un alto costo sobre la ductilidad. Sin embargo, en condiciones de interés práctico las concentraciones de hidrógeno son tan bajas

(<200 ppm) que no hay efectos apreciables en la resistencia y solo interesan aspectos sobre la ductilidad.

Los hidruros estequiométricos son tan frágiles que sus no pueden realizarse ensayos de tracción, por otro lado tendrían poco significado útil. Por esta misma razón no es sorprendente hallar que pequeñas cantidades de hidruros pueden provocar un efecto fragilizador sobre el material.

Es importante señalar que la fase hidruro precipita como plaquetas, que observadas por microscopía electrónica de transmisión tienen una subestructura de placas más finas. Las plaquetas pueden precipitar en los bordes de grano o dentro del grano (intergranular). Si bien, todos los factores que determinan la ubicación de los hidruros no fueron establecidos, Ambler [26] mostró que ciertos bordes de grano son sitios preferenciales para la formación de hidruros.

Por otro lado, las plaquetas pueden estar orientadas aleatoriamente, aparecer en bandas o tener una marcada orientación preferencial. En este último caso, el efecto sobre la ductilidad será más perjudicial cuando el plano de las plaquetas sea perpendicular al eje de tensión. Por el contrario, cuando las plaquetas estén orientadas paralelamente al eje tensil tendrán un efecto despreciable sobre la ductilidad. [27]. Generalmente, a las concentraciones de hidrógeno de interés (<200 ppm), no hay efectos en la ductilidad a temperaturas superiores a 200°C. [28]

Además, se demostró que los hidruros largos tienen un efecto más perjudicial en la resistencia al impacto que hidruros más cortos a igual concentración. [29]

2.3.3. Relación de orientación con la matriz

En la evaluación de los efectos de la orientación de las placas de hidruros es conveniente tener una descripción cuantitativa de la orientación. Los experimentadores definieron un parámetro f_x definido como el porcentaje de hidruros cuyas trazas en el plano de observación determinan un ángulo con una dirección de referencia en el rango $x - 90^\circ$. Definido de esta manera, un f_x alto lleva a una baja ductilidad cuando el eje de tensión es paralelo a la dirección de referencia. Esta orientación del hidruro macroscópico (óptico) no tiene relación directa con la relación que las unidades constitutivas de los mismos (no visible con microscopio óptico) guardan con la matriz α -Zr.

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

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

En condiciones de enfriamiento menos violentas, templando en aire, esa distribución uniforme deja lugar a hidruros más grandes inter e intragranulares formando cadenas. Se observan además la aparición de la fase δ vinculada a la fase γ . En condiciones de enfriamiento lentas, la fase γ es completamente reemplazada por la fase δ que precipita mayoritariamente en forma de largas cadenas de placas intergranulares aunque con presencia intragranular también [30]. Las relaciones de orientación para los precipitados δ en bordes de grano son:

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

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

Para precipitados intragranulares se ha observado también la relación:

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

2.3.4. La difusión del hidrógeno en el circonio

Debido a la necesidad de evitar tener hidruros precipitados en direcciones perjudiciales para la ductilidad fue necesario estudiar la difusividad en detalle. Se encontró que los gradientes de concentración, temperatura y tensión son importantes. Por ello a veces es necesario usar los 3 términos en la ecuación general de difusión (ec. 2.5).

$$J = -\frac{D C_x}{RT} \left[R T \frac{d \ln C_x}{d x} + \frac{Q^*}{T} \frac{d T}{d x} - \frac{V^*}{3} \frac{d \sigma}{d x} \right] \quad (\text{ec. 2.5})$$

Donde:

J es el flujo de hidrógeno

D es la difusividad del hidrógeno en el metal

R es la constante universal de los gases

T es la temperatura

C_x es la concentración de hidrógeno en cualquier punto x

Q^* es el calor de transporte de hidrógeno en el metal

V^* es el volumen de transporte de hidrógeno en el metal

σ es la tensión tensil

La siguiente fórmula [31] expresa el comportamiento de la difusividad. Este valor, en un gradiente de concentración importante, es particularmente alto

$$D = 0.217 \exp \left[\frac{8380}{RT} \right] \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{ec. 2.6})$$

A 575K, la longitud característica de difusión ($\sqrt{4Dt}$) es cerca de 7 mm para 24 horas. El calor de transporte es de aproximadamente 6 kcal mol⁻¹ y el volumen de transporte es de 200 mm³ mol⁻¹. Resultados que muestran que hay un movimiento lento de hidrógeno pero significativo.

El sistema Zr-H muestra una histéresis pronunciada entre la disolución y la precipitación de hidruros, que da origen a un fenómeno difusivo conocido como "Supercharging" (supercarga), fenómeno por el cual dentro de la matriz α -Zr la concentración de hidrógeno es superior a la estimada mediante el diagrama de equilibrio. Este fenómeno aparece cuando se somete al material a varios ciclos de difusión, mientras se lo mantiene en contacto con una fuente de hidrógeno. Suponiendo que durante el primer ciclo se alcance el equilibrio a la temperatura a que se realiza el experimento, si en la superficie externa del material aún hay hidrógeno disponible (por ejemplo, existe un depósito de hidruro masivo), al realizar un nuevo ciclo térmico se logrará que más hidrógeno ingrese a la matriz, superando la concentración de equilibrio a la temperatura de difusión.

Referencias:

- [1] Zuzek E., Abriata J.P.; "The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System"; Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 11; No.4; (1990) p.385.
- [2] Zuzek E. "On the Equilibrium in the Zr-H System"; Surface Coatings Technology; 28; (1986) p. 323.
- [3] Kubaschewski O.; "Thermochemical properties, Zirconium: Physics-Chemical Properties of its Compounds and Alloys"; Atomic Energy Review; Special Issue No.6; IAEA (1976).

- [4] Moore K.E., Young W.A.; "Phase Studies of the Zr-H System at High Hydrogen Concentrations"; *Journal of Nuclear Materials*; 27; (1968) p. 316.
- [5] Beck R.L.; "Zirconium-Hydrogen Phase system"; *Transactions of American Society of Metals*; 55; (1962) p.542.
- [6] Northwood D.O., Kosasih O.; "Hydrides and Delayed Hydrogen Cracking in Zirconium and its Alloys"; *International Metals Reviews*; 28; (1983) p. 92.
- [7] Fukai Y., *The Metal Hydrogen System*, Springer Series in Materials Science, 21, Ed. H. K. V. Lotsch, Springer-Verlag (1993).
- [8] Libowitz G.G., *Thermodynamics of Metal Hydrides*, The Solid-State Chemistry of Binary Metal Hydrides, W. A. Benjamin Inc. 50-90. (1965)
- [9] Mackey K.M.; *Hydrogen Compounds of Metallic Elements*, Spon (1966)
- [10] Bowman Jr R.C., Craft B.D.; "Effects of Thermal Treatments on Lattice Properties and Electronic Structure of ZrH"; *Physical Review B*; 31; (1985) p.5604.
- [11] Sidhu S.S., Satya Murty N.S., Campos F.P., Zaubers D.D.; "Neutron and X-Ray Studies of Non-Stoichiometric Metal Hydrides"; *Nonstoichiometric Compounds (Advances in Chemistry Series No.39)*; The American Chemical Society; (1963) p. 87.
- [12] Beck R.L., Mueller W.M.; "Zirconium Hydrides and Hafnium Hydrides"; *Metal Hydrides*; Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G., Academic Press; (1968) p.241.
- [13] Naskidashvili I.A.; "Low-temperature Phase Transitions in the Hydrogen Sublattice of Zirconium Hydrides"; *Fizica Tverdogo Tela*; 18; (1976) p.1502.
- [14] Mallet M.W., Albrecht W.M.; "Low Pressure Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium"; *Journal of Electrochemical Society*; 104; (1957) p.142.
- [15] Nagasaka M., Yamashina T.; "Solubility of Hydrogen and Deuterium in Titanium and Zirconium under Very Low Pressure"; *Journal of Less-Common Metals*; 48; (1976) p.173.
- [16] Vinokurov Y.V., Mogutnov P.M.; "Thermodynamics of Solutions of Hydrogen and Deuterium in α -Zirconium"; *Russian Physical Chemistry Journal*; 53; (1979) p.1273.

- [17] Ells C.E., McQuillan A.D.; “ A Study of the Hydrogen-pressure Relationships in the Zirconium-Hydrogen System”; Journal Institute of Metals; 85; (1956) p. 89.
- [18] Westlake D.G.; “Enthalpy Data for the Zirconium-Hydrogen System”; Journal of Nuclear Materials; 7; (1962) p.346.
- [19] Khatamian D.; Ling V.C.; Journal of Alloys and Compounds; 253-254; (1997) p.162.
- [20] Abriata J.P., Bolcich J.C.; Bulletin of Alloy Phase Diagrams; No.3; (1982) p. 1711.
- [21] Cheadle B.A., Aldridge S.A.; Journal of Nuclear Materials; No. 47; (1979) p.255.
- [22] Kearns J.J.; Journal of Nuclear Materials; No. 6; (1976) p. 292.
- [23] Sawatzky A, Ledoux G.A., Tough R.L., Cann C.D.; Procurement Miami International Symposium Metal-hydrogen Systems; (1981) p. 109.
- [24] Zuzek E., Abriata J.P., San Martin A., Manchester F.D.; Bulletin of Alloy Phase Diagrams; No. 11; (1990) p. 385.
- [25] Smith J.F., Massalski T.B., Murray J.L., Bennet L.H. y Baker H.; Binary Alloy Phase Diagrams 2; ASM; Metals Park; (1986) p.1274.
- [26] Ambler J.F.R.; Journal of Nuclear Materials; 28; (1968) p.237.
- [27] Marshall R.P., Loutkam M. R.; Trans. ASM 56; (1963) p.493.
- [28] Evans W., Parry G.W.; Electrochem. Tech; 4; (1966) p.225.
- [29] Hove L. M.; AECL Report; AECL; 1239 (1961).
- [30] Nath B., Lorimer G. W., Ridley N.; ‘ Effect of Hydrogen Concentration and Cooling Rate on Hydride Precipitation in α -Zirconium’, J. of Nucl. Mater., 58, (1975) p. 153–162.
- [31] Kearns J.; Journal of Nuclear Materials; 2; (1968) p. 64.

Capítulo 3:

Técnicas analíticas

En el presente capítulo se presentan en detalle las características de las dos principales técnicas de laboratorio utilizadas en esta tesis, dilatometría y calorimetría. En la primera sección se define conceptualmente a estas técnicas de análisis térmico. Luego se describen los principios básicos de la técnica de dilatometría. Finalmente se explican las características de la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

3.1 Definiciones:

En la normas ASTM [1] se encuentra la terminología estándar respecto a las técnicas de análisis térmico. En esta se basan las definiciones de los términos que se aplican en esta tesis:

Análisis Térmico: es el grupo de técnicas en la cual una propiedad física de una sustancia es medida en función de la temperatura o tiempo mientras la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlada (1999).

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry): es una técnica en la cual la diferencia de flujo calórico entre una sustancia y un material de referencia es medido como función de la temperatura mientras que ambos (sustancia y referencia) son sometidos a un programa de temperaturas controladas (ICTAC- International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) (1999) [2].

Análisis Térmico Diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis): es una técnica en la cual la diferencia de temperatura entre la sustancia y un material de referencia es medido como función de la temperatura, al mismo tiempo que la sustancia y la referencia son sometidos a un programa de temperaturas controladas (ICTAC) (1999).

Dilatometría: es la técnica en la cual una dimensión de una sustancia, bajo una carga despreciable, es medida en función de la temperatura al mismo tiempo que la sustancia es sometida a un programa de temperaturas controladas en una atmósfera específica (ICTAC) (1980).

Análisis Termomecánico (TMA, Thermomechanical Analysis): es la técnica en la cual la deformación de una sustancia bajo carga no oscilatoria es medida como función de temperatura o tiempo mientras que la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlada en una atmósfera específica (ICTAC).

3.2. Dilatometría

Como ya se explicó en el punto 3.1 la dilatometría es una técnica termoanalítica que permite la medición de la expansión o contracción de un material cuando este es sometido a un programa de temperatura controlado y en una atmósfera de gas definida. En el presente capítulo se presentaran generalidades de esta técnica comenzando con la clasificación de los distintos dilatómetros existentes, pasando luego específicamente a las características del equipo utilizado para el desarrollo de esta tesis. Por último en esta sección, se presentan características como la calibración del equipo, una corrida típica y se presentan los parámetros experimentales utilizados.

3.2.1. Clasificación.

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

3.2.1.1. Según el método dilatométrico:

Dilatómetros absolutos: Este tipo de equipo mide el cambio dimensional que sufre una probeta sometida a un programa de temperatura. Si bien estos equipos presentan una resolución superior del cambio de longitud (5 nm frente a un rango entre los 10-2000 nm para los métodos relativos) son complicados en su operación. Este tipo abarca principalmente a los dilatómetros ópticos y los mecánicos tipo push rod (o palpador).

Dilatómetros diferenciales o relativos: Estos dispositivos miden la diferencia de expansión entre dos probetas, donde una de ellas es la referencia. Ambas probetas se colocan lado a lado dentro de un tubo soporte del dilatómetro y en contacto con dos palpadores. Cada uno de estos sigue el cambio dimensional de las probetas en forma independiente. El movimiento relativo de los palpadores se transmite a un LVDT (Linear Variable Displacement Transducer) que transforma esta diferencia de desplazamiento en una diferencia de potencial que es amplificadora, digitalizada y finalmente adquirida por una computadora con un software específico. Las principales ventajas de los métodos relativos es son: a) Se elimina el efecto de dilatación del palpador y del tubo soporte, ya que afecta por igual a la muestra y a la referencia. b) Permite, en el caso de utilizar el mismo material para la muestra y la referencia, eliminar el efecto de dilatación térmica pudiendo así determinar el efecto de dilatación debido

a otros factores, como transformaciones de fase que ocurren en la muestra pero no en la referencia [3] [4].

3.2.1.2. Según el principio de funcionamiento:

Dilatómetros Mecánicos: En este tipo de aparatos, la señal se genera debido a la expansión del material sometido al programa térmico. Esta se transmite mecánicamente a un sensor ubicado fuera de la zona de calentamiento.

El dilatómetro tipo palpador es el utilizado habitualmente dentro de esta clase de equipos. Este consiste en un tubo soporte de un material cuya expansión térmica es altamente reproducible (por ejemplo, cuarzo amorfo o alúmina mono o policristalina). Sobre la base de este tubo se apoya la muestra a medir, que en su parte superior está en contacto con un palpador similar al del tubo. El palpador ejerce una pequeña carga de compresión sobre la probeta para asegurar un buen contacto mecánico. A medida que el material de la probeta se expande o contrae debido a las variaciones de temperatura, un sensor detecta el movimiento relativo entre el palpador y la base del tubo soporte. Generalmente se utiliza un sensor LVDT. Este dispositivo transforma la señal mecánica en una señal eléctrica que puede ser enviada a una computadora para su registro y análisis.

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

Existen tres técnicas importantes:

- En una de ellas, se determina ópticamente el movimiento de algún punto definido de la muestra; para ello es necesario crear un imagen de la misma (o de una parte de ella), y se requiere que el camino óptico sea perpendicular a la dirección de desplazamiento. Algunos métodos son el telemicroscopio (instrumento óptico adaptado para ser utilizado como ayuda de baja visión, que permite la observación de objetos situados a una distancia intermedia) y el comparador óptico. Este caso, no requiere referencia y tiene una exactitud de $\pm 2 \mu\text{m}$ [5] [6].
- Otra técnica se basa en la medición de la interferencia óptica. En este caso, el camino óptico es paralelo a la dirección de desplazamiento. Para determinar el desplazamiento, se calcula la diferencia de camino entre el haz incidente y el reflejado entre dos planos

ópticos que se van separando a medida que la muestra se expande, o bien acercando mientras la muestra se contrae. En esta técnica puede utilizarse una referencia o no. La interferometría laser está dentro de estas técnicas, y tiene una resolución de hasta 5 nm. La norma ASTM E 289 99 [7] recomienda el uso de esta técnica hasta los 700 °C. Otras técnicas con este principio son las de Fizeau y de Fabry-Perot.

La tercera técnica se basa en la interferometría de speckle o de puntos. En este caso, se crea un patrón de interferencia en la superficie de la muestra, y se determina el desplazamiento a través de los cambios sufridos por el patrón. El uso de esta técnica para medir coeficientes de expansión fue utilizada por Kim [8].

3.2.1.3. Según su configuración.

Dilatómetros horizontales: Este dispositivo posee un tubo horizontal, dentro del cual se coloca la probeta. Este tubo soporte se coloca en un horno horizontal (Figura 3.1). Para mantener la muestra en el lugar indicado, el palpador debe ejercer una pequeña fuerza o presión sobre la misma esto no tendrá mayor importancia para los sólidos rígidos pero para probetas que se ablanden, contraigan o sintericen, esta característica constituye una debilidad de la configuración, ya que el palpador puede deformar la probeta.

Otro problema comúnmente asociado con el diseño horizontal es el pandeo del palpador y eventualmente el del tubo soporte de la probeta. El proceso es muy lento, por ende no tiene ningún efecto perjudicial a corto plazo.

La principal ventaja de esta disposición es que se consigue una mejor uniformidad térmica en la muestra y es la que se recomienda para probetas de gran longitud.

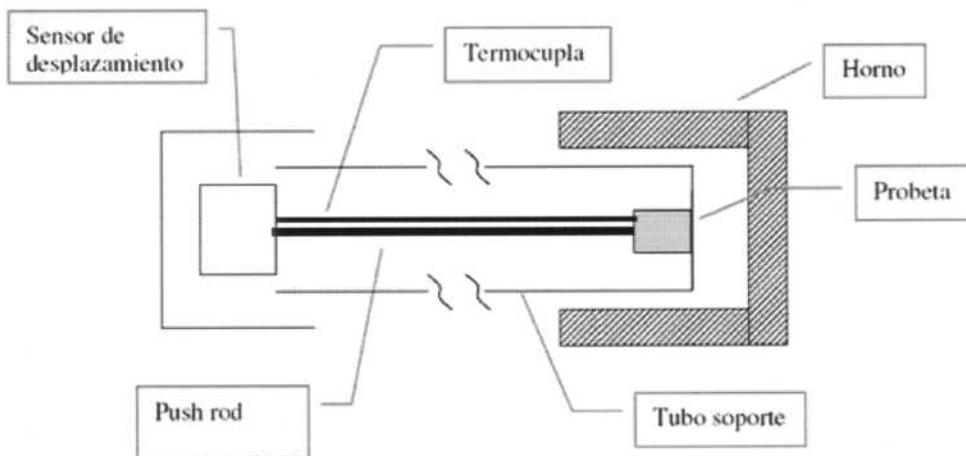


Figura 3.1. Esquema de un dilatómetro de configuración horizontal

Dilatómetros verticales. En esta configuración el tubo soporte de las probetas se inserta en el horno verticalmente (Figura 3.2). El problema de la deformación de la probeta por parte del palpador no se presenta y el pandeo no representa un problema por debajo de los 1700 °C.

Una de las desventajas que presenta este diseño es que la cavidad del horno está siempre sujeta a convección, por lo tanto la uniformidad térmica es menor que en los dilatómetros horizontales. Por esta razón existe cierta limitación en la longitud de la probeta.

Existe una variación de diseño, en el cual el horno está en la parte superior y el dilatómetro en sí, se inserta desde abajo. Las ventajas que pueda representar este diseño son insignificantes frente a la complejidad y al esfuerzo requerido para centrar correctamente el dilatómetro en el horno, asegurando el buen contacto entre la probeta y el palpador, etc. [3].

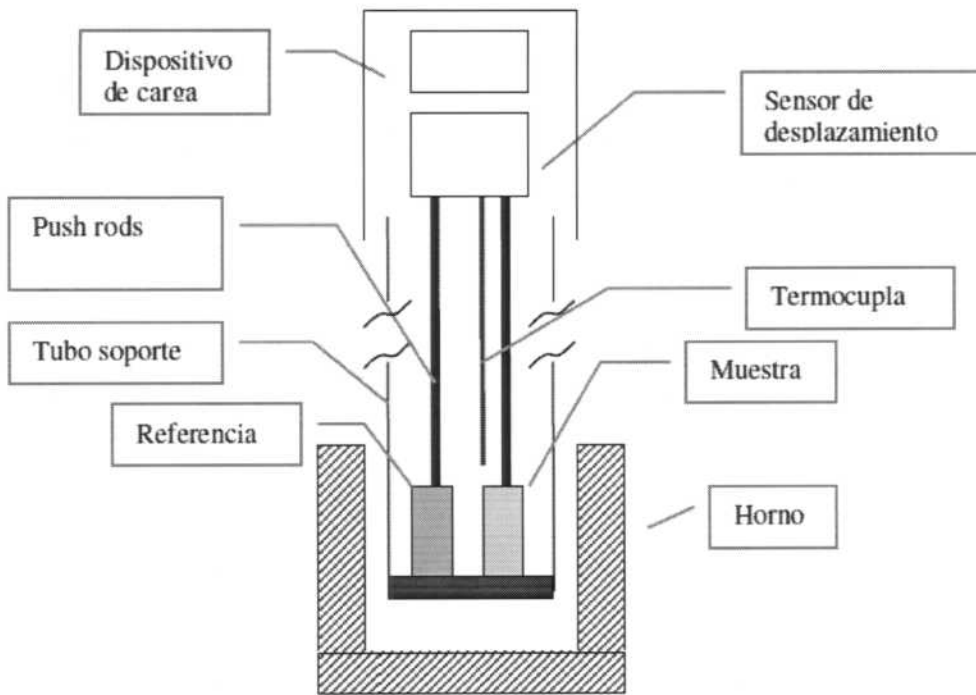


Figura 3.2. Esquema de un dilatómetro de configuración vertical

Configuración inclinada. Es una configuración poco frecuente. Existen dilatómetros ligeramente inclinados, usualmente a 75° respecto de la horizontal, pero el funcionamiento es similar al de un dilatómetro vertical. Presentan la ventaja de no permitir el movimiento de la muestra si su superficie inferior no es perfectamente plana, situación que con frecuencia se presenta en los dilatómetros verticales, generando inconvenientes en la medición. En un

dilatómetro inclinado, a la probeta se le permite inclinar contra una pared cóncava interna del tubo, manteniéndose fija a la pared y su propio peso es suficiente para mantener el contacto con el fondo del soporte.

3.2.2. Dilatómetro Diferencial TMA-60H:

Para el desarrollo de esta tesis, los ensayos dilatométricos se realizaron con un *Analizador Termomecánico Shimadzu*, modelo *TMA-60H*, tal como el que se muestra en la figura 3.3.

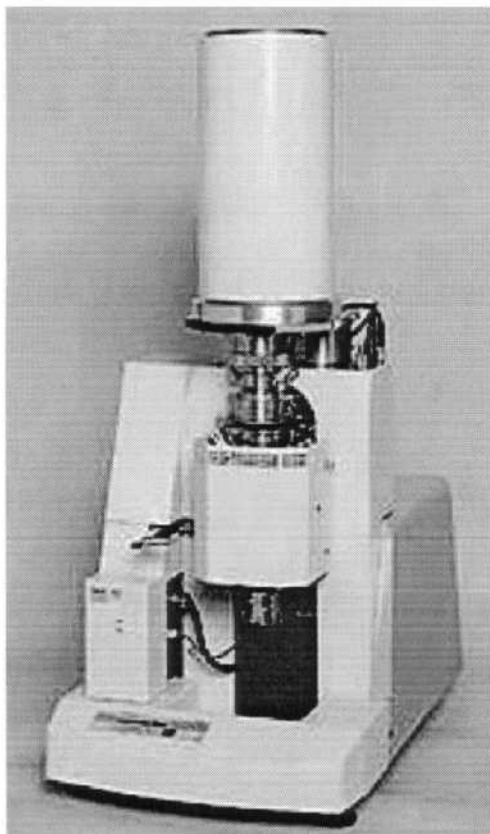


Figura 3.3. Analizador Termomecánico Shimadzu TMA-60H

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

Los ciclos térmicos pueden programarse con una velocidad de calentamiento o enfriamiento entre ± 0.1 °C/min y ± 50 °C/min. Puede también programarse el mantenimiento de una dada temperatura durante el intervalo de tiempo deseado.

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

9.8 N/min. Con el TMA-60H se pueden medir desplazamientos máximos de ± 5 mm, con una resolución en la señal de 0.25 μm . Además, permite trabajar en atmósfera de aire o de gas (inerte o reactivo) con caudales de 30 a 50 ml/min.

3.2.3. Calibración:

Durante el ensayo dilatométrico, se registran tanto la temperatura como el desplazamiento, en función del tiempo. La medición de temperatura se obtiene a través de la termocupla, mientras que el desplazamiento se detecta con un LVDT. Por lo tanto, para obtener resultados confiables es necesario calibrar ambos instrumentos.

Calibración de la temperatura: Para realizar la calibración en temperatura, se utilizan los puntos de fusión de sustancias puras, en este caso, In y Zn, cuyas temperaturas de fusión son 157 y 419.54 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente, provistos por Shimadzu. El procedimiento consiste en colocar las hojuelas del metal a utilizar (que tienen un diámetro de 1 mm y un espesor de 0.1 mm) entre dos cubos de alúmina. El conjunto se coloca en lugar de la muestra, mientras que como referencia se coloca un paralelepípedo de alúmina (figura 3.4).

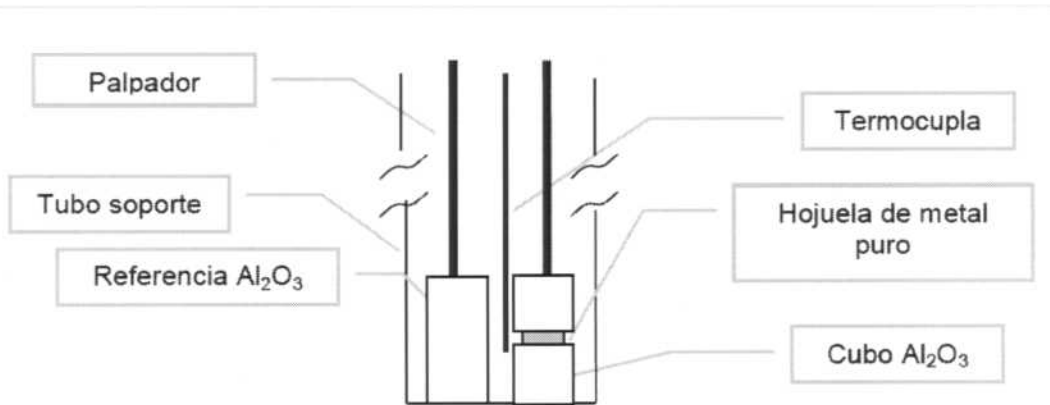


Figura 3.4. Esquema de calibración en temperatura.

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

El punto de fusión se determina en la zona donde se produce un cambio abrupto en la curva de expansión relativa (figura 3.5).

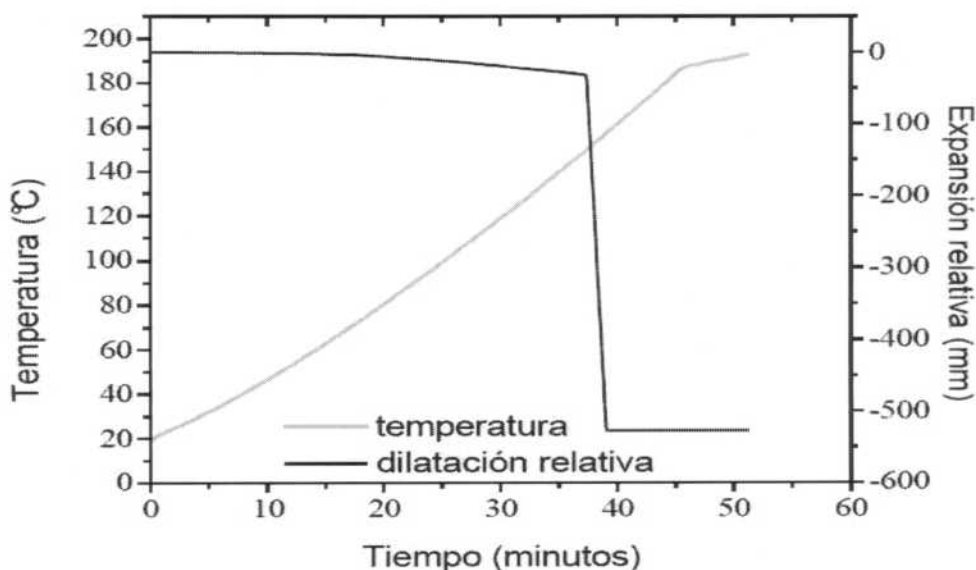


Figura 3.5. Gráfico para la determinación de punto de fusión.

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

Para calibrar el equipo, se considera la siguiente expresión:

$$T_C = T_m + \Delta T \quad (\text{ec 3.1})$$

Donde T_C es la temperatura corregida, luego de calibrar; T_m es la temperatura medida y ΔT se calcula como:

$$\Delta T = A + B \times T_m \quad (\text{ec 3.2})$$

A y B son los coeficientes de corrección, que tienen en cuenta la diferencia entre la temperatura obtenida en la medición y la esperada.

Calibración de la expansión relativa: Se realiza una corrida a igual velocidad de calentamiento y enfriamiento y en el mismo rango de temperaturas que las corridas experimentales, utilizando una referencia de comportamiento conocido (en general, alúmina policristalina) y como muestra un material puro del que se conozca su comportamiento. Luego, para calibrar el equipo se considera que:

$$\left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{Calibración}} = \left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{Bibliografía}} - \left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{Medido}} \quad (\text{ec 3.3})$$

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

3.2.4. Curva de corrida dilatométrica típica

A partir de una corrida dilatométrica se obtiene una serie de datos que se representan fácilmente como se muestra en la figura 3.6. En este gráfico se representa el tiempo en abscisa, la temperatura registrada durante la corrida y la expansión relativa en ordenadas. En el gráfico previamente nombrado se representa una corrida de expansión dilatométrica (línea en azul) y el ciclo térmico al que está siendo sometida la probeta (línea negra).

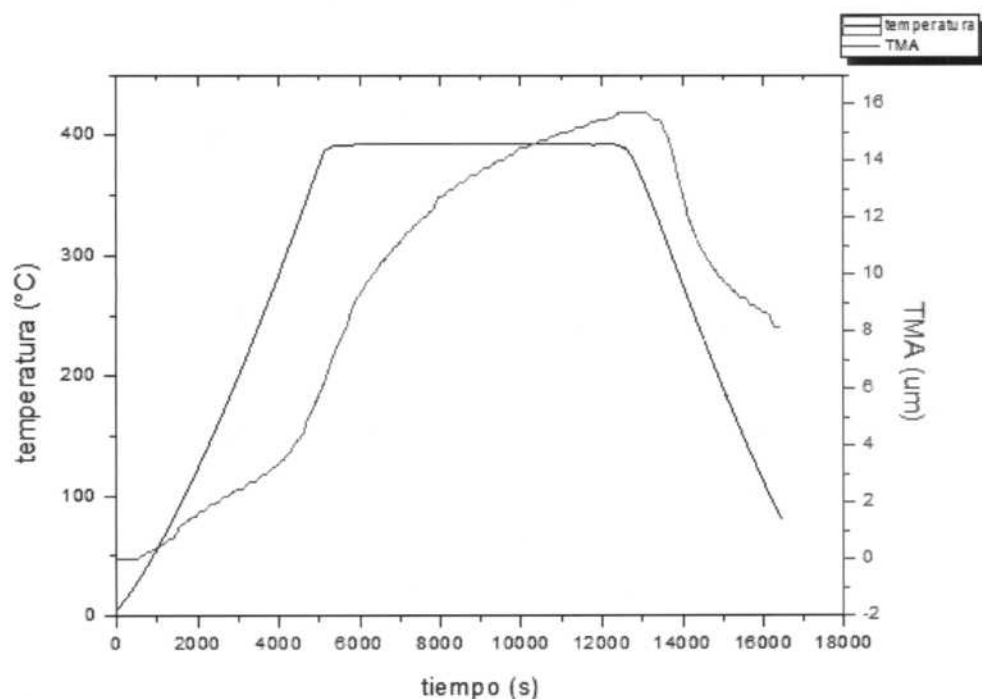


Figura 3.6. Curva obtenida luego de una corrida Dilatométrica.

En el capítulo 4 se explicaran en detalle las distintas estimaciones que se pueden hacer a partir de corridas en el dilatómetro aplicables a esta tesis.

3.2.5. Elección de los parámetros experimentales.

Los parámetros experimentales a seleccionar son los siguientes:

Carga aplicada: Según la norma ASTM E 831-03 [9], la carga aplicada sobre la muestra para asegurar un buen contacto mecánico con el palpador, depende de la compresibilidad del material, y del rango de temperaturas de trabajo. Los valores sugeridos son entre 1 y 100 mN, que corresponden a 0.1 a 10 gf. En este trabajo se utilizó una carga de compresión de 10 gf.

Velocidad de calentamiento/enfriamiento: La norma mencionada establece velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Además, menciona que se pueden utilizar

velocidades entre 2 y 10 °C/min sin aumentar el error experimental, si las probetas miden entre 2 y 10 mm de longitud y tienen conductividades térmicas entre 0.2 y 400 W/m.K. En el presente trabajo se utilizaron probetas de Zr-2.5Nb, cuya conductividad térmica varía entre 17 y 21 W/m.K [10] en el rango de temperaturas de trabajo, de longitudes entre 4 y 15 mm. Se eligió por lo tanto, una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. La velocidad de calentamiento y enfriamiento se eligió teniendo en cuenta el compromiso que surge entre dos situaciones: a velocidades altas, ocurre un apartamiento excesivo de las condiciones de equilibrio termodinámico con la generación de gradientes térmicos a lo largo de la muestra, mientras que a bajas velocidades la sensibilidad del equipo disminuye, sobre todo para bajas concentraciones de hidrógeno.

3.2.6. Estimación del error experimental:

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

Cromatógrafo: el error en la determinación del contenido de hidrógeno con el cromatógrafo LECO RH-404 es de 2 ppm para concentraciones de hidrógeno menores a 100 ppm y del 2% del valor medido para concentraciones mayores.

Medición: El error en la determinación de la temperatura de solubilidad terminal en la curva dilatométrica es de aproximadamente 5°C, tanto en disolución como en precipitación.

Estadísticos: En dilatometría el error estadístico de la determinación de la temperatura es de 4°C.

Expansión: El error de la determinación de la expansión relativa a partir de los ensayos realizados es de $\pm 2 \mu\text{m}$.

3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido, como ya se dijo, es la técnica que registra la energía, en forma de calor, que es requerida para llevar a cero la diferencia de temperatura entre una probeta y su referencia en función de la temperatura o del tiempo, a una velocidad de calentamiento o refrigeración definida y asumiendo que tanto la probeta como la referencia se encuentran en el mismo ambiente [11], [12]. La curva obtenida se denomina curva DSC y muestra la cantidad de calor aplicado en función de la temperatura o del tiempo. Mediante calorimetría pueden determinarse capacidades caloríficas, entalpías de reacción o de transformación de fase, e incluso, puede utilizarse para determinar la temperatura a la que dicha reacción o cambio de fase ocurre.

3.3.1. Clasificación

Existen diferentes tipos de DSC, los calorímetros diferenciales más comunes se basan en las técnicas de compensación de potencia, de flujo térmico y algunos derivados de DTA (Análisis Térmico Diferencial) como lo es el caso del DSC de flujo térmico, tipo Boersma.

En la (figura 3.7) se resumen los principios de funcionamiento de los diferentes DSC y DTA.

DSC de compensación de potencia: (figura 3.7 f), la probeta y la referencia se mantienen a la misma temperatura mediante el uso de fuentes de calor individuales. En estos instrumentos se mide la diferencia de potencia de entrada en las fuentes, $d(\Delta q)/dt$ o dH/dt .

DSC de flujo térmico: En los calorímetros de tipo Tian-Calvet (figura 3.7e) la muestra está rodeada por una termopila, lo que permite la medición directa del flujo de calor.

Otra técnica de de flujo térmico, consiste en medir el flujo de calor entre la probeta y la referencia como se muestra en la figura 3.7d.

DSC derivados de DTA: la técnica de Análisis Térmico Diferencial (DTA) denominada tipo Boersma, es considerada como una técnica de DSC, y se esquematiza en la figura 3.7c.

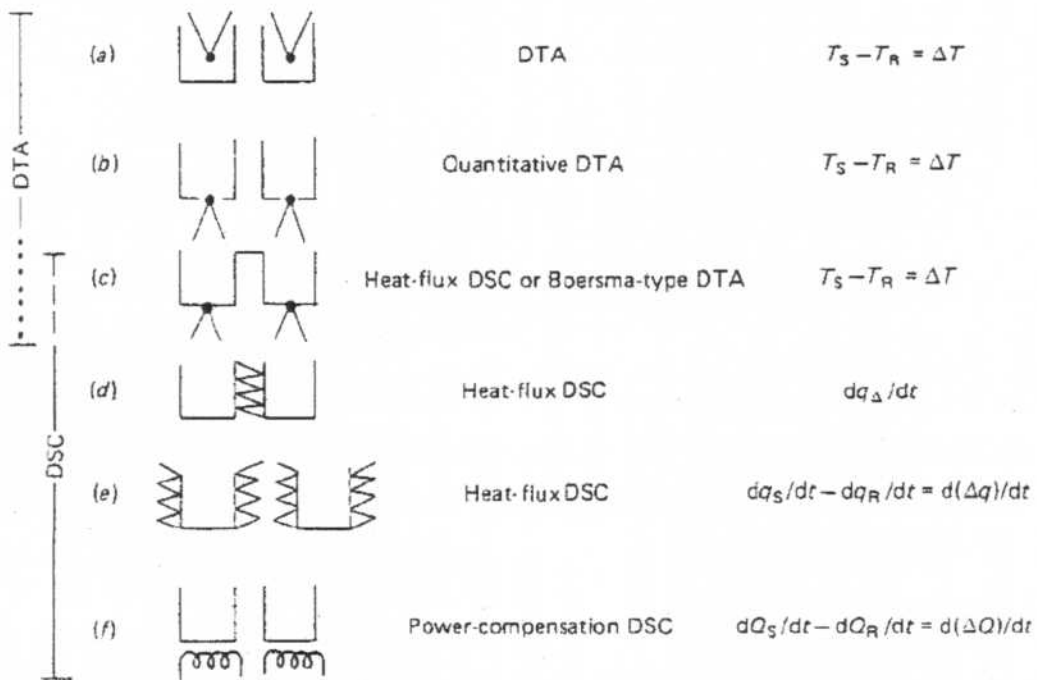


Figura 3.7. Principios de Funcionamiento de los distintos tipos de DTA y DSC.

3.3.2. Calorímetro diferencial DSC-Q200

El equipo utilizado en este trabajo es el DSC Q200 de TA Instruments que puede observarse en la (figura 3.8.) Es un calorímetro diferencial tipo flujo térmico cuyo diseño es similar a los del tipo c (figura 3.7 c) derivado de un DTA.



Figura 3.8. Calorímetro Diferencial de Barrido Q200 de TA Instruments

El equipo cuenta con un horno calefactor dentro del cual hay dos celdas, una para la muestra y otra para la referencia. La diferencia de temperatura entre ambas es medida mediante una termocupla diferencial de Cromel-Constantan. Las temperaturas de la muestra y del bloque calefactor se miden con termocuplas de Cromel-Alumel.

El equipo permite programar, al igual que el dilatómetro, corridas con velocidades de calentamiento y enfriamiento en el rango de 0,1 a 100°C/min, además mantener la temperatura durante un período de tiempo dado. Se puede operar entre temperatura ambiente y 600°C, aunque también es posible programar temperaturas desde -150°C utilizando nitrógeno líquido. Al igual que el dilatómetro, puede funcionar bajo atmósfera de gas inerte con flujos hasta 100 ml/min.

Este calorímetro está conectado a un sistema de adquisición de datos que envía la información recolectada a una computadora, para luego ser analizados. En la figura 3.9 se muestra un diagrama esquemático de la construcción del equipo [4].

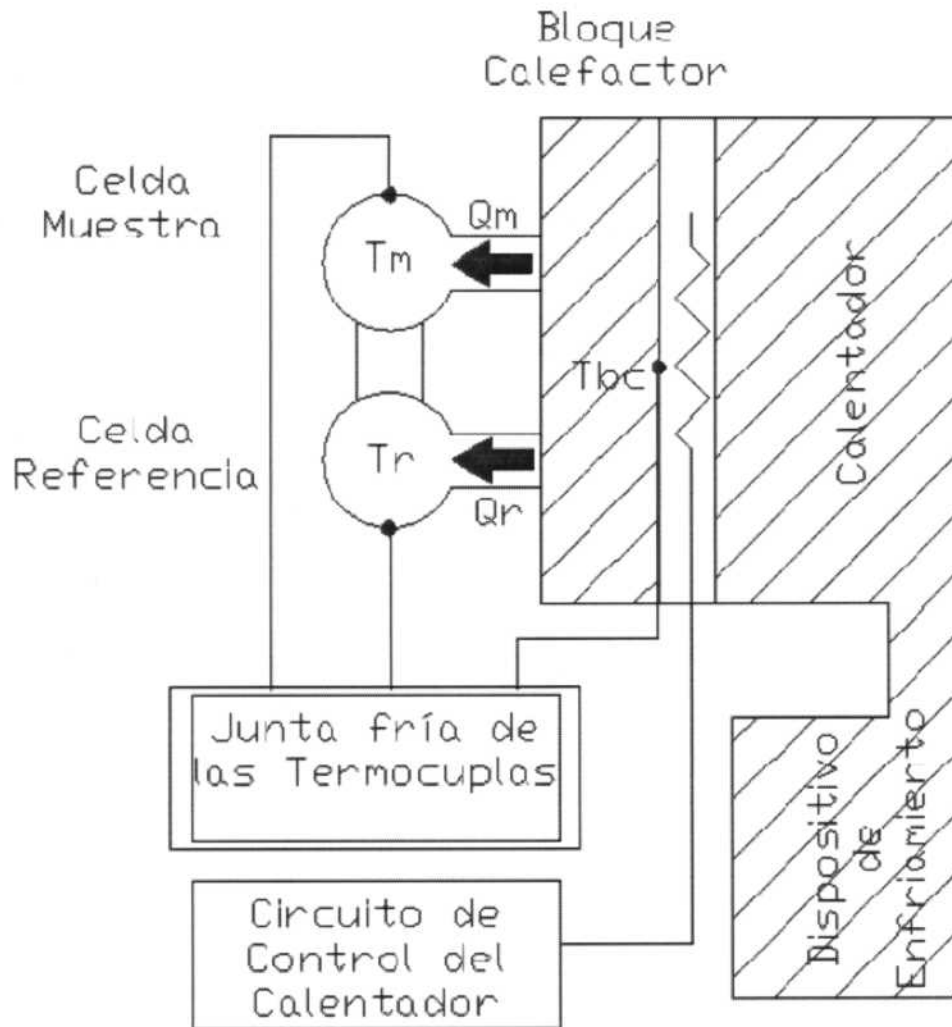


Figura 3.9. Esquema. Diagrama de bloques de los componentes del DSC.

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

Cuando la transformación termina, como T_m es mucho más diferente de T_{bc} que T_r , una gran cantidad de calor fluye desde el bloque calefactor hacia la muestra, de modo que ΔT vuelva rápidamente al valor base.

Por lo tanto, la curva calorimétrica obtenida será una sucesión de una línea de base de equilibrio, un pico durante la transformación, y una línea de base luego de la misma. Teóricamente, el área dentro del pico es proporcional a la energía calórica requerida para la transformación de la masa total de la muestra. Si la presión se mantiene constante, la energía intercambiada corresponde al cambio de entalpía. [4]

3.3.3. Calibración del DSC en temperatura y entalpía

En el DSC es necesario calibrar tanto la temperatura como el cambio de entalpía. Para lo cual se utilizan los mismos patrones utilizados para la calibración de temperatura del TMA-60 H: In y Zn. Las masas de los patrones son de 6.5 mg. y 2.6 mg. y sus calores de fusión son 28.5 J/g y 107.46 J/g respectivamente. La fusión de los elementos puros se detecta en el DSC como un pico angosto y profundo, a lo largo de aproximadamente 10°C en torno a dicha temperatura de fusión (figura 3.10).

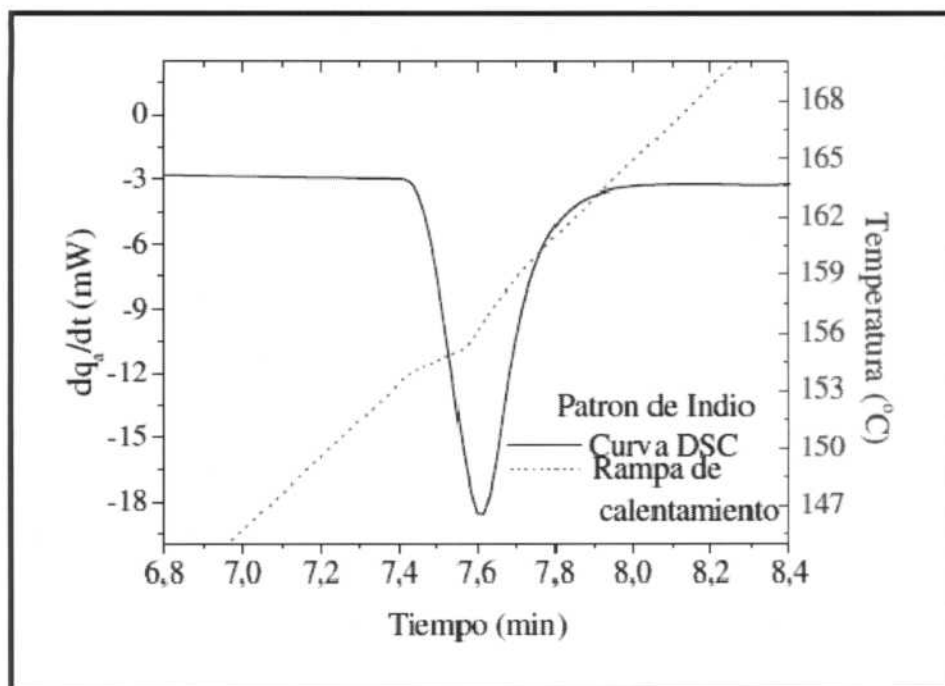


Figura 3.10. Gráfico para determinación de punto de fusión en DSC.

Calibración de temperatura: para calibrar el equipo en temperatura se considerando la siguiente expresión:

$$T_c = T_m + \Delta T \quad (\text{ec 3.4})$$

Donde T_c es la temperatura corregida; T_m es la temperatura medida y ΔT se calcula como:

$$\Delta T = C + D \times T_m \quad (\text{ec 3.5})$$

C y D son constantes que se obtienen a partir de las temperaturas de fusión de los patrones medidas y esperadas, cuyos valores son -1.06035°C y -0.02997 respectivamente.

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

$$W_c = G \times W_m \quad (\text{ec 3.6})$$

Donde W_c y W_m son los valores de flujo calóricos corregidos y medidos respectivamente. En el caso del equipo empleado el valor es de $G= 0.96743$.

3.3.4. Curva de corrida calorimétrica típica

En el gráfico presentado en la figura 3.11 se observa el resultado de una corrida calorimétrica de 3 ciclos. En el eje de abscisas se representa el tiempo, mientras que en el eje de ordenadas la temperatura y el flujo calórico. La línea negra presenta el ciclo térmico al que está programada la corrida, mientras que en azul se grafica el resultado de la medición del flujo calórico.

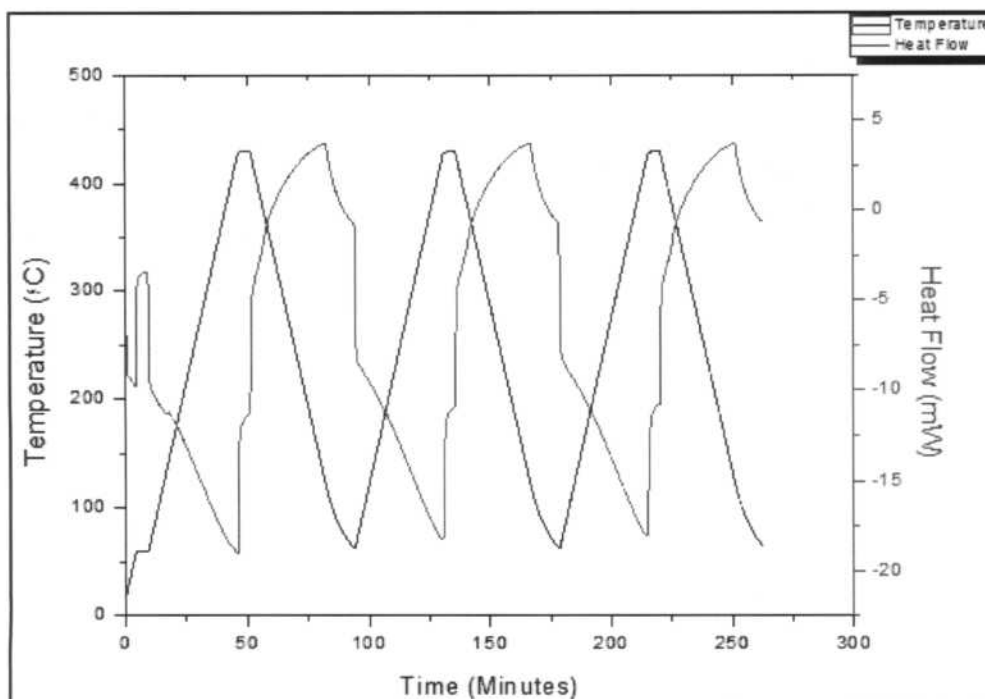


Figura 3.11. Gráfico típico obtenido en una corrida Calorimétrica.

En el capítulo 4 se presenta la aplicación y resultados obtenidos de este tipo de corridas para las probetas ensayadas en el presente estudio.

3.3.5. Elección de los parámetros experimentales:

Velocidad de calentamiento/enfriamiento: En cada ensayo calorimétrico se realizaron tres corridas, la velocidad de calentamiento y enfriamiento fue siempre la misma. El valor utilizado fue de 10°C/min. Este valor se eligió teniendo en cuenta el compromiso que surge entre dos situaciones: a velocidades altas, ocurre un apartamiento excesivo de las condiciones de equilibrio termodinámico con la generación de gradientes térmicos a lo largo de la muestra, mientras que a bajas velocidades la sensibilidad del equipo disminuye, sobre todo para bajas concentraciones de hidrógeno.

3.3.6. Estimación de error experimental

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

Cromatógrafo: al igual que en los ensayos dilatométricos el error en la determinación del contenido de hidrógeno con el cromatógrafo LECO RH-404 es de 2 ppm para concentraciones de hidrógeno menores a 100 ppm y del 2% del valor medido para concentraciones mayores.

Medición: El error experimental en la determinación de la temperatura de disolución se debe a que las tangentes a la curva se determinan manualmente, generando una diferencia de 1 a 2 °C según se consideren las líneas de máxima o mínima pendiente. En precipitación, el error en la determinación de la temperatura es menor, ya que el pico está mejor definido, pudiendo determinarse con un error de 1 °C.

Estadísticos: El error estadístico en la determinación de la temperatura es de 1.5 °C.

Entalpías: El error estadístico en la determinación del flujo de calor de la disolución y precipitación mediante este método es de 1 KJ/mol H.

Referencias:

- [1] ASTM E 473-03; "Standard Terminology Relating to Thermal Analysis"; American Society for Testing Materials (2003).
- [2] ICTAC 1999; International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (1999).
- [3] Ovejero J.C.; Tesis de Maestría "Instituto Sábato"; CNEA- UNSAM; cap. 3 (2007).
- [4] Girolodi J.P.; Tesis de Maestría "Instituto Sábato"; CNEA- UNSAM; cap. 3 y 4 (2007).
- [5] Rothrock B.D., Kirby R.K.; Journal of Research National Bureau of Standards; 71; (1967) p.85.
- [6] Touloukian Y.S., Kirby R.K, Taylor R.E., Desai P.D.; Thermophysical Properties of Matter; 12; (1975) p.19.
- [7] ASTM E 289-99; "Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Rigid Solids with Interferometry"; American Society for Testing Materials (1999).
- [8] Kim S., Kim J.H, Lee J.K., Jarng S.S.; J. Nucl. Mater.; 16; (1997) p. 1753.
- [9] ASTM E 831-03; "Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis"; American Society for Testing Materials (2003)
- [10] Pan Z.L., Puls M.P.; "Internal Friction Peaks Associated with Hydrides in Zr and Zr-2.5Nb; Journal de Physique; Colloque C8; Supplement au Journal de Physique III; Volume 6 (1996)
- [11] Mackenzie R.C.; Note; Talanta; Vol 16 cap 8; (1969) p.1227.
- [12] Mackenzie R.C., Keatch C.J., Dollimore D., Forrester J.A.; "Nomenclature in Thermal Analysis-II"; Talanta; Vol 19 cap 9; (1972) p.1079.

Capítulo 4:

Caracterización del material y procedimiento experimental

El capítulo 4 está dividido inicialmente en tres secciones. Dentro de la primera sección se hace referencia a la microestructura del material. En la 2da sección se presenta el procedimiento experimental utilizado en este trabajo, el método de incorporación de hidrógeno, las corridas dilatométricas para obtener las expansiones, los procedimientos dilatométricos y calorimétricos para determinar las Temperaturas Terminales de Solubilidad Sólida (TTSSd y TTSSp) y la concentración de Hidrogeno. En la sección 3 se desarrolla la metodología utilizada para la determinación de la expansión por precipitación de hidruros y la expansión por solución sólida.

4.1. Caracterización del material

Para el desarrollo de la presente tesis se empleó la aleación Zr-2.5Nb. Esta aleación es utilizada para la producción de los tubos de presión de las centrales nucleares tipo CANDU, como la Central Nuclear Embalse (CNE, Pcia. de Córdoba). El proceso original de fabricación de estos tubos es el que se muestra en la figura 1.8 del capítulo 1. El presente estudio se realizó sobre un corte de un tubo de presión similar a los instalados en la CNE.

4.1.2. Microestructura

El proceso de fabricación genera una microestructura bifásica metaestable a baja temperatura en los tubos de presión. La misma está compuesta por granos alargados de fase α -Zr en la dirección axial, con un contenido de Nb de aproximadamente 0.8% en peso, rodeados por la fase β -Zr metaestable, con aproximadamente 20% de Nb. El espesor de la fase α varía entre 0.2 y 0.6 μm en la dirección radial y el de la fase β es aproximadamente 10 veces menor.

El aspecto morfológico de distribución de fases varía de acuerdo a la sección del tubo que se observe. En la figura 4.1 se presentan micrografías MEB de las tres secciones del tubo donde se distingue en gris oscuro y bajo relieve la fase α -Zr y en gris claro y sobre relieve la fase β -Zr.

En la figura 4.2 (micrografía tomada con un Microscopio Electrónico de Transmisión) se puede apreciar con más detalle el aspecto alargado de los granos alfa rodeados de la fase beta.

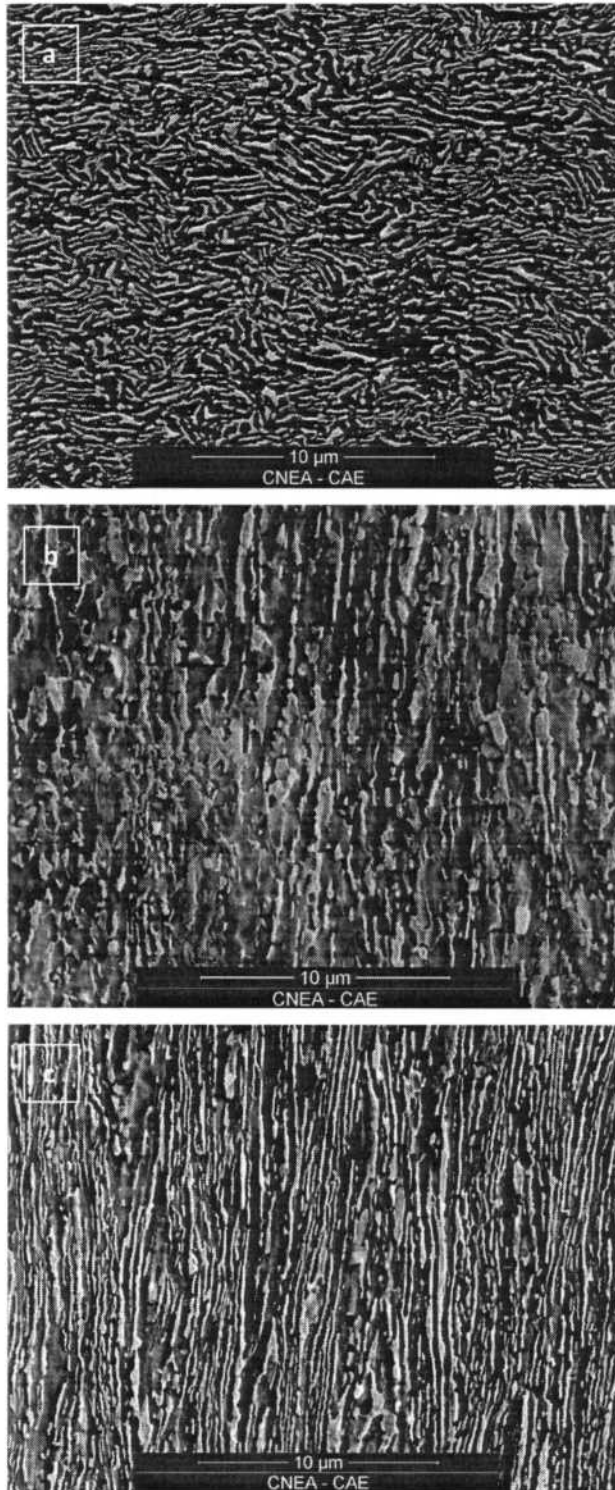


Figura 4.1 Micrografías MEB de un tubo de presión a 10000x. Se observa la microestructura de las secciones a) axial normal, b) radial normal y c) tangencial normal.



Figura 4.2. Micrografía TEM de la microestructura de un tubo de presión de la sección tangencial normal.

La red de la fase β -Zr metaestable, evoluciona, ya sea debido a la temperatura de operación como a la radiación, hacia una estructura más estable. La fase β -Zr se descompone generando β -Nb y α -Zr. Esta transformación ocurre durante el tratamiento de relevado de tensiones, y continua durante la operación de la central nuclear.

4.2. Procedimiento experimental

En esta sección se explicará las distintas operaciones realizadas para obtener las probetas como para la aplicación de la técnica.

4.2.1. Corte de probetas

A partir de un anillo de tubo de presión de origen canadiense, se cortaron porciones más pequeñas para luego poder maquinas y obtener probetas de geometría cilíndrica de modo que el eje de la misma coincida con una de las direcciones principales del tubo, como se muestra en la figura 4.3. Se obtuvieron 10 probetas para cada dirección. Las probetas en la dirección axial tienen un largo de 15 mm y un diámetro de 3 mm. Las de dirección tangencial, cuentan con 10mm de longitud y 3 mm de diámetro. Mientras que en las probetas de dirección radial, la longitud fue limitada por el espesor del tubo, por ello su longitud es de 4 mm y su

diámetro de 3.2 mm. Luego del corte las probetas fueron pulidas y lavadas, y sometidas al proceso de carga con hidrógeno. Las probetas se identificaron respectivamente como AN (axial normal) para las probetas en la dirección axial, RN (radial normal) para la dirección radial y TN (tangencial normal) para la dirección tangencial.

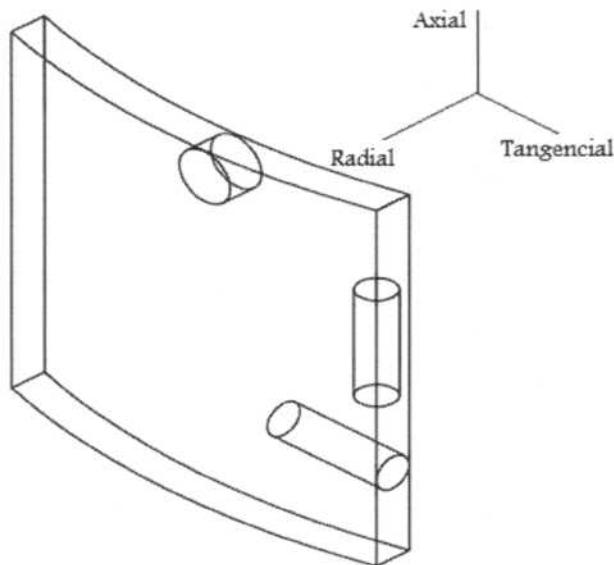


Figura 4.3. Esquema de corte de las probetas en las tres direcciones principales del tubo.

4.2.2. Carga catódica

Este proceso se realiza para obtener un depósito de hidruros de circonio sobre la superficie cilíndrica de la probeta. Para esto se utiliza un dispositivo tal como el que se muestra en la figura 4.4. El mismo consiste en una celda electrolítica en un baño térmico. La celda cuenta con electrodos de platino y una solución 0.1M de ácido sulfúrico como electrolito. El baño consiste en agua, una resistencia eléctrica con un controlador que regula las variaciones térmicas y un aislante térmico para el mejor control del proceso.

Para colocar la muestra dentro de la celda electrolítica, la primera es adherida a una cinta de platino mediante una soldadura de punto, la cual no daña la microestructura. El conjunto dentro de la celda que contiene otra cinta de platino, es conectado a fuente para producir la circulación eléctrica. La probeta soldada se conecta al polo negativo y la cinta sin soldar se conecta al polo positivo.

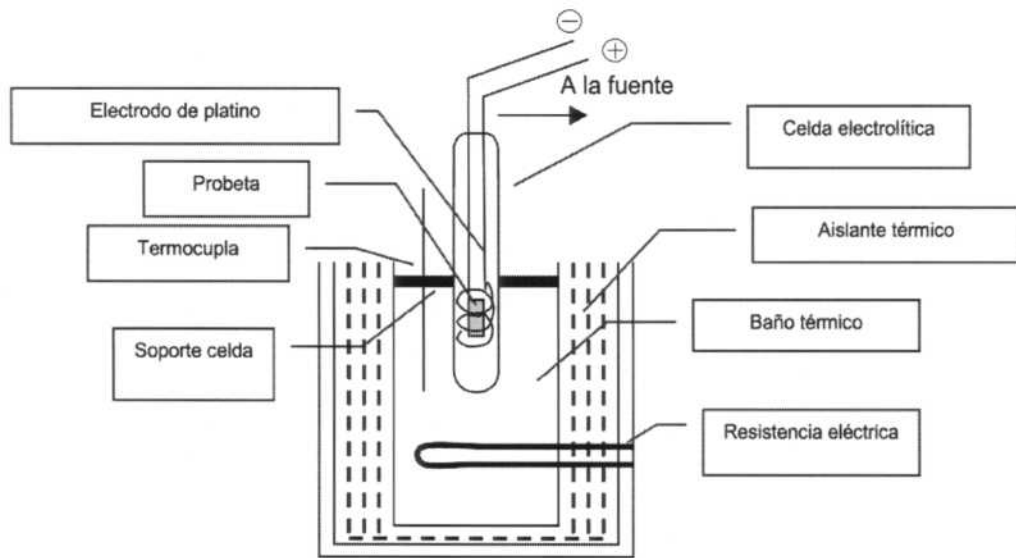
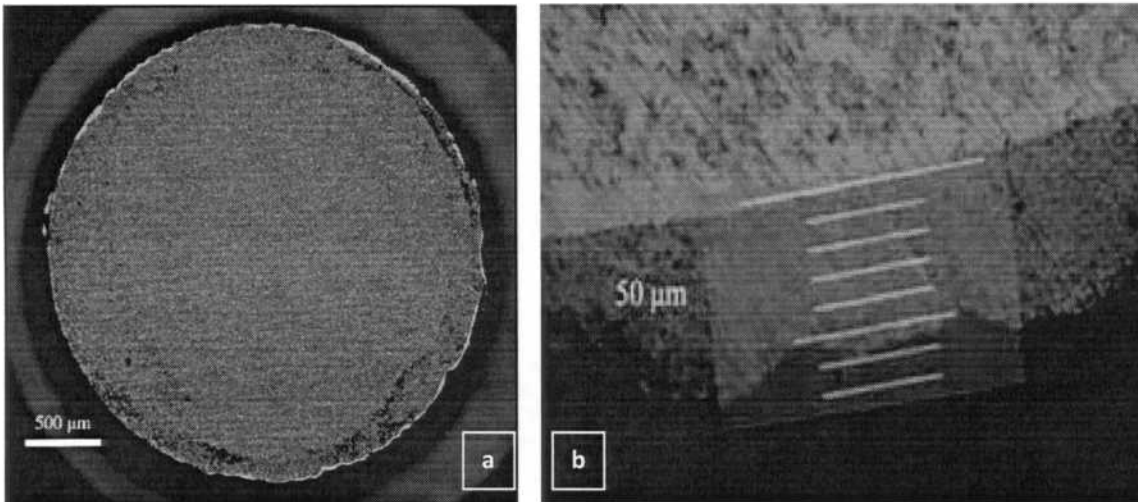


Figura 4.4. Esquema del sistema de carga catódica de hidrógeno: celda electrolítica termostalizada.

Con esta configuración se realizaron cargas de entre 24 y 48 horas con corrientes de entre 0,5 y 1 Ampere para asegurar un buen depósito de hidruros en la superficie, en un baño mantenido alrededor de 80 °C. El depósito formado es una capa superficial de hidruros masivos, muy dura y frágil.

Metalografía de control de carga catódica: Al finalizar la carga se verifica metalográficamente que se haya realizado correctamente el depósito de hidruros en la superficie. La preparación metalográfica comienza con un pulido mecánico con papeles abrasivos de carburo de silicio desde granulometría 180 hasta 2400 (incluyendo los restos de la soldadura de punto realizada para la carga catódica). Continúa con un pulido químico para revelar los hidruros con una solución de ácido láctico (60%), ácido nítrico (35%) y ácido fluorhídrico (5%). En la figura 4.5 se presentan algunas de las micrografías obtenidas luego del pulido químico.



Figuras 4.5. Micrografías ópticas de campo claro de probetas cargadas catódicamente. Se aprecia en la superficie externa de la muestra la capa de hidruro masivo, tanto en a) probeta tangencial a 50x, como en la b) probeta axial a 500x.

4.2.3. Tratamiento de difusión

Al verificar que la probeta tiene el depósito de hidruros en la superficie exterior correspondiente, se procede a efectuar el tratamiento térmico de difusión de hidrógeno, con el fin de lograr una distribución homogénea de los hidruros. Esto se realiza en el dilatómetro Shimadzu TMA-60H, efectuando corridas de uno o más ciclos. En este proceso, durante el calentamiento se produce la disolución de los hidruros ubicados en la superficie exterior, permitiendo que los átomos de hidrógeno difundan en el volumen de la probeta. Por otra parte, la permanencia a la temperatura máxima de operación durante parte del ciclo térmico programado posibilita la homogeneización de la concentración de hidrógeno en toda la probeta. Luego de esta homogeneización, al enfriarse la probeta ocurre la precipitación de los hidruros en todo el volumen de la misma.

Cuando se realiza un solo ciclo, se consigue que la concentración de hidrógeno en el interior de la probeta sea la correspondiente a la concentración de equilibrio del diagrama de fases. Cuando se realizan dos o más ciclos, se busca superar esa concentración de equilibrio. Este fenómeno se conoce como “supercharging”.

Para las probetas que recibieron un solo ciclo térmico, el programa aplicado consistió en una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta la temperatura máxima del ciclo, permanencia

durante 2 horas a esta temperatura y finalmente una etapa de enfriamiento hasta 60 °C, a la misma velocidad de 5 °C/min que en el calentamiento.

Para las probetas que fueron sometidas a más de un ciclo térmico, el programa consistió en un primer ciclo similar al aplicado en el caso de un ciclo y seguido de hasta 9 ciclos más, donde la velocidad de calentamiento y de enfriamiento como la temperatura de permanencia y de enfriamiento son iguales que en el caso de un ciclo, pero el tiempo de las mesetas de los ciclos restantes fue de 10 minutos.

En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se presentan las temperaturas máximas y cantidad de ciclos a los que las probetas fueron sometidos para cada una de las direcciones estudiadas.

Tabla 4.1. Tratamientos térmicos realizados a las probetas de la dirección axial.

Dirección axial		
Probeta	Temperatura máxima	Cantidad de ciclos
AN 6	381	1
AN 7	397	3
AN A	393	1
AN C	393	10
AN D	391	10
AN E	335	1
AN F	370	1

Tabla 4.2. Tratamientos térmicos realizados a las probetas de la dirección tangencial.

Dirección tangencial		
Probeta	Temperatura máxima	Cantidad de ciclos
TN 7	393	1
TN A	412	10
TN B	402	5
TN C	415	9
TN E	360	1

Tabla 4.3. Tratamientos térmicos realizados a las probetas de la dirección radial.

Dirección radial		
Probeta	Temperatura máxima	Cantidad de ciclos
RN A	420	1
RN X1	375	1
RN X2	435	5
RN X4	353	1
RN X6	422	10
RN X7	424	3

Metalografía de control de homogenización: Luego de realizar el tratamiento térmico, se verifica metalográficamente si se logró una correcta homogeneización de los hidruros. Las muestras metalográficas se preparan siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. En estos controles, además, es importante apreciar la correlación de la cantidad de hidruros presentes en la matriz con la concentración de hidrógeno, que luego será medida mediante cromatografía gaseosa. Es decir, la metalografía en este caso nos es útil para confirmar si el objetivo del tratamiento térmico fue logrado.

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se pueden observar distintas metalografías realizadas luego de la difusión. La primera figura corresponde a las probetas de dirección axial, la segunda a las de dirección tangencial y la tercera a las radiales.

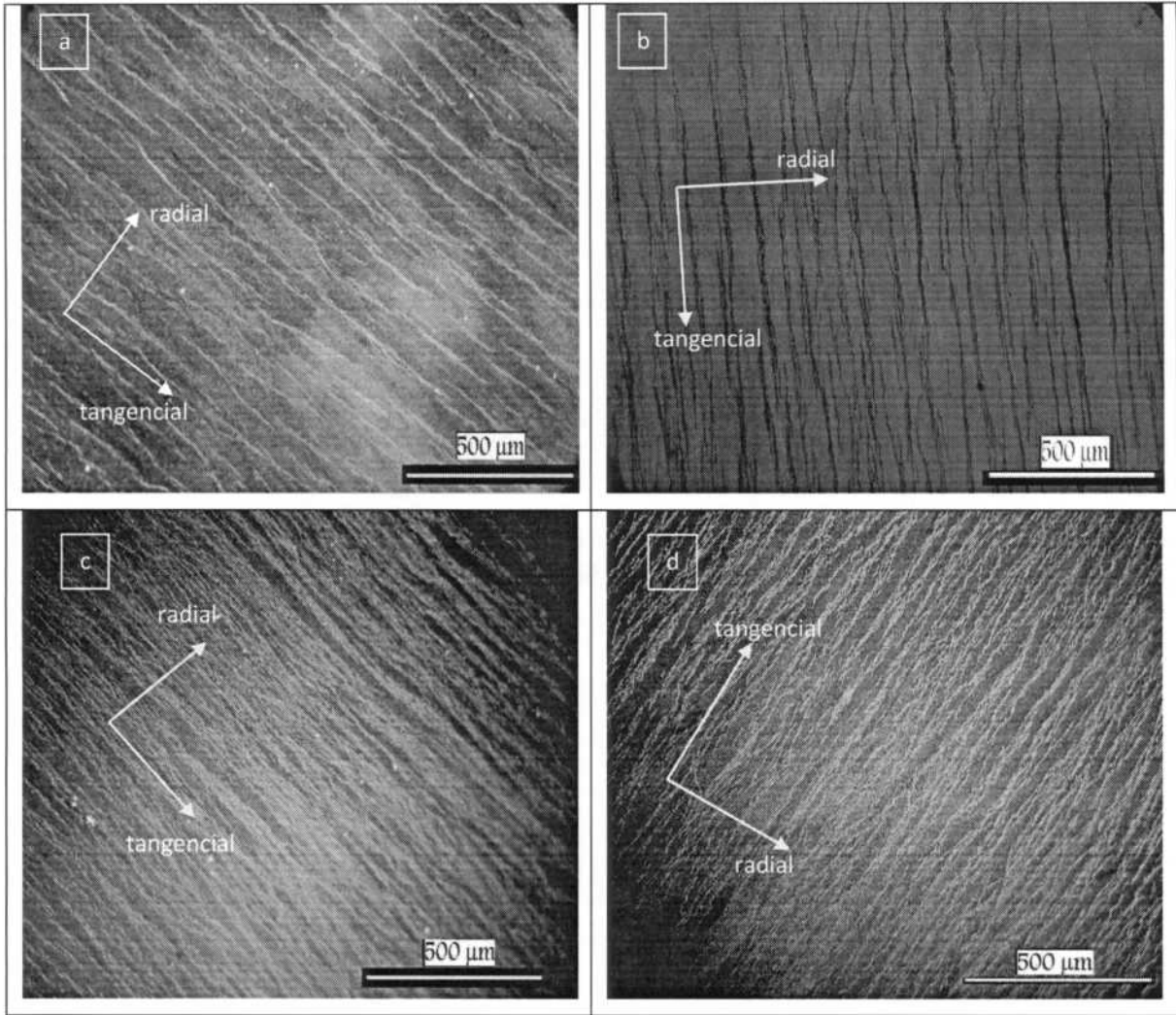


Figura 4.6. Metalografías ópticas a 100x de probetas axiales. Se aprecia la distribución de hidruros en la sección axial normal de muestras con concentración de hidrógeno de a) 130 ppm, b) 242 ppm, c) 313 ppm y d) 419 ppm.

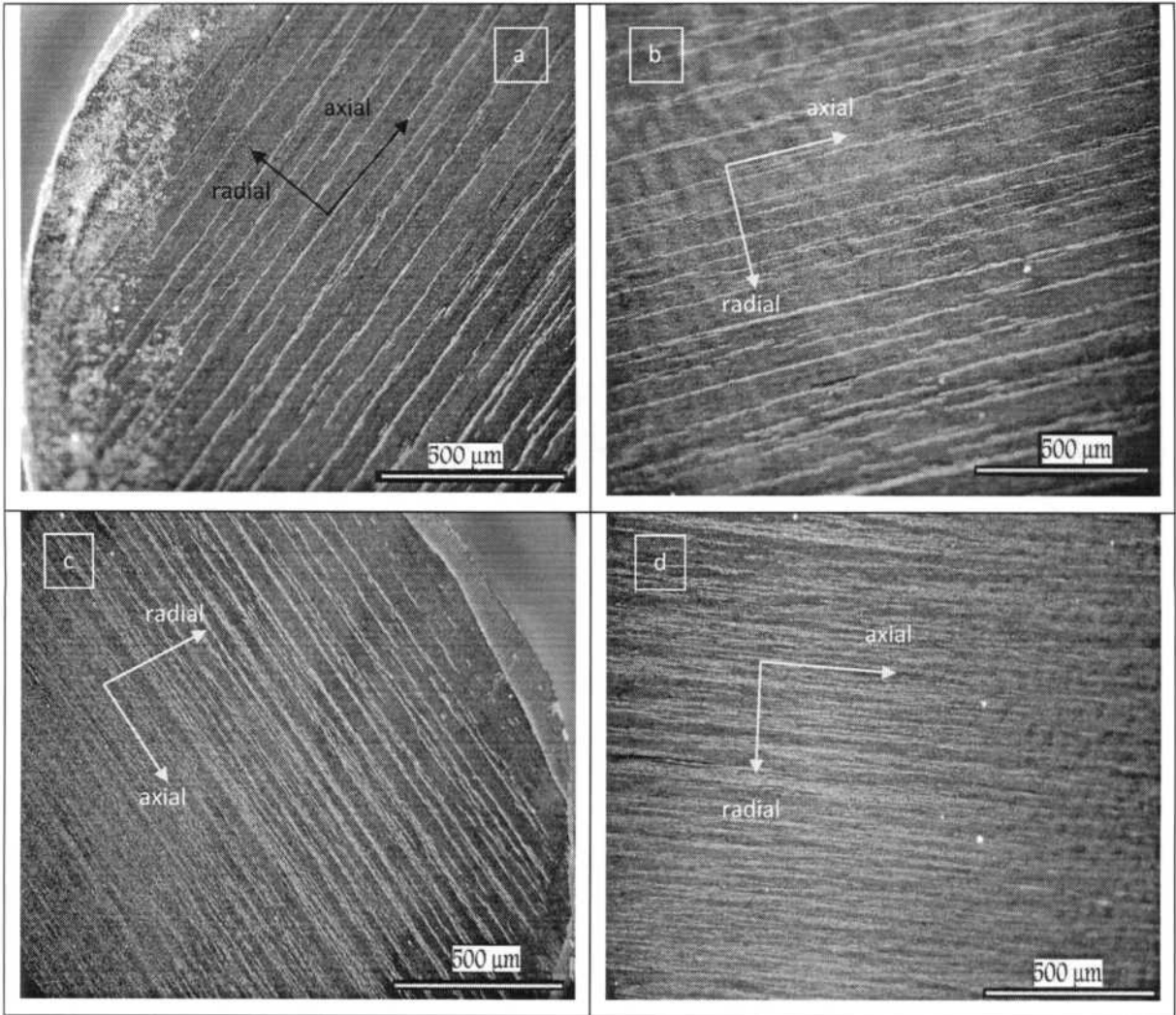


Figura 4.7. Metalografías ópticas a 100x de probetas tangenciales. Se observa la distribución de hidruros en la sección tangencial normal de muestras con concentración de hidrógeno de a) 157 ppm, b) 217 ppm, c) 357 ppm y d) 467 ppm.

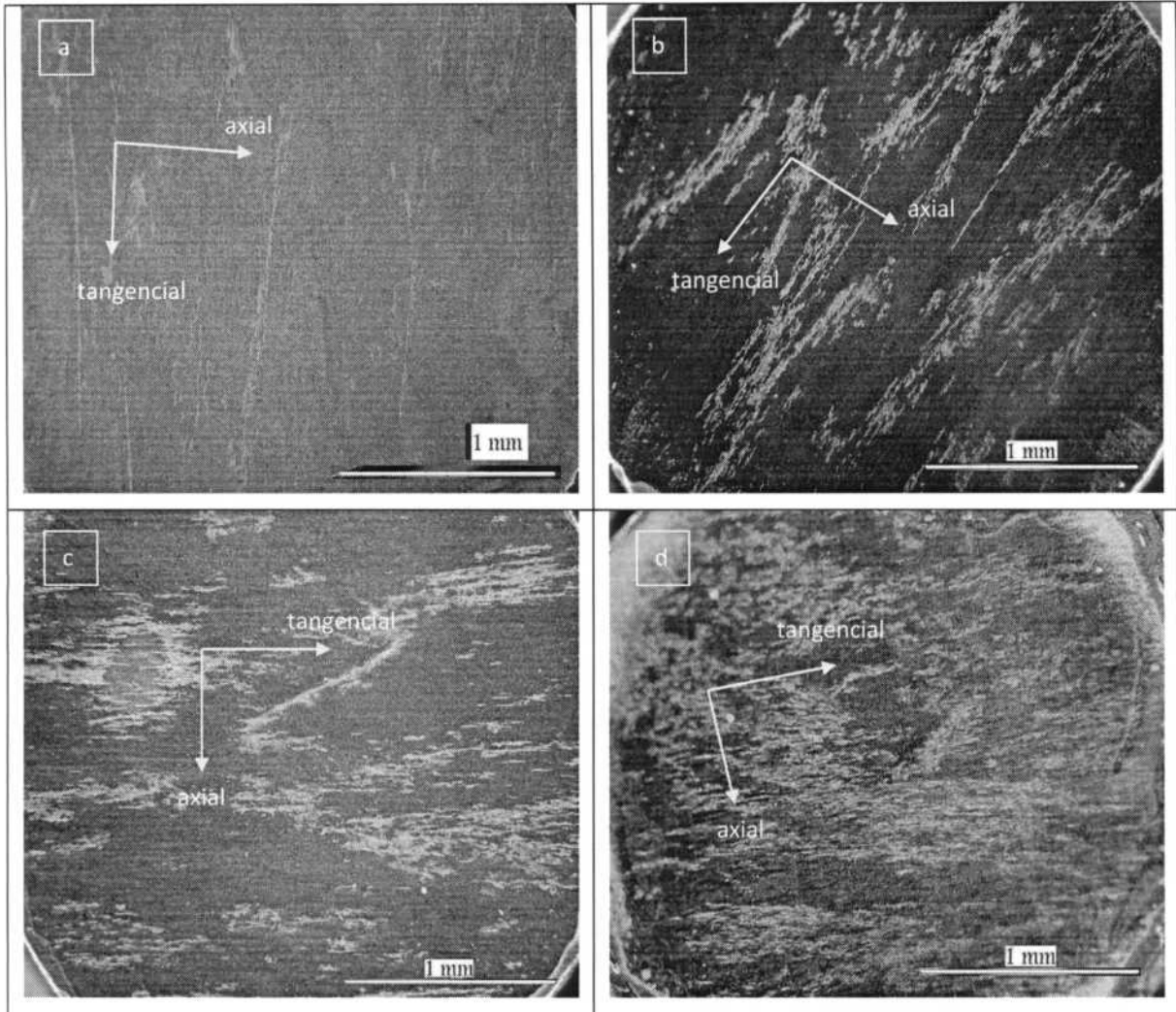


Figura 4.8. Metalografías ópticas a 50x de probetas radiales. Se distingue en la sección tangencial normal la distribución de hidruros en muestras con concentración de hidrógeno de a) 125 ppm, b) 220 ppm, c) 543 ppm y d) 739 ppm.

4.2.4. Eliminación de capa de hidruros

Luego de verificar la correcta difusión del hidrógeno y precipitación de los hidruros se procede a eliminar la capa de hidruros remanente de la superficie de las probetas mediante un pulido mecánico con un papel abrasivo de carburo de silicio de granulometría 180. Se verifica esta operación con una nueva metalografía. En las figura 4.9 se muestran dos ejemplos de la eliminación de la capa de hidruros.

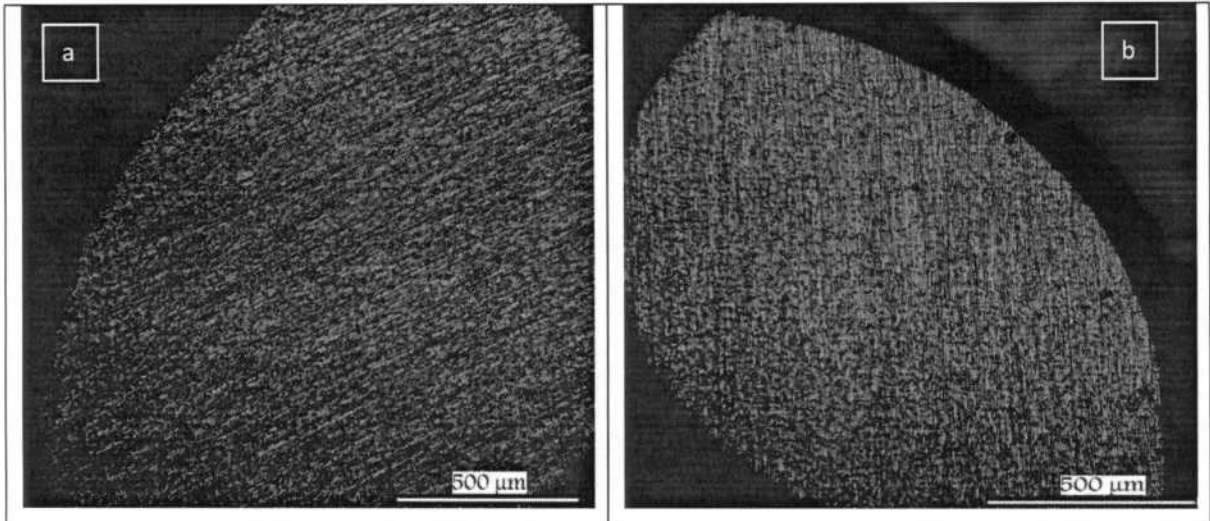


Figura 4.9. Metalografías ópticas a 100x de muestra a) axial y b) radial. No se distingue capa de hidruro en la superficie externa de la muestra.

4.2.5. Ensayos dilatométricos para determinar TTSSd y TTSSp

Luego de verificar que la remoción de la capa de hidruro fue completa se procede a realizar un nuevo ensayo dilatométrico a fin de verificar Temperaturas de Solubilidad Sólida Terminal de disolución (TTSSd) y de precipitación de hidruros (TTSSp). Este ensayo se realiza con corridas de 3 ciclos hasta 420 °C. La razón de los 3 ciclos es debido a una necesidad de tener un criterio para minimizar errores debido a la suma de errores que se pueden generar durante el manipuleo de las probetas. Se considera que los resultados obtenidos en los dos últimos ciclos serán los válidos. Esto fue corroborado, ya que los resultados en ambos ciclos son similares entre si y diferentes al valor observado en el primer ciclo.

Por otro lado, en estas corridas dilatométricas se procedió a estimar el cambio dimensional por solución sólida de hidrógeno a 300 °C. En la sección 4.3 se explicará la metodología de análisis de los datos obtenidos en los ensayos en cuestión.

4.2.6. Ensayo calorimétrico para determinar TTSSd y TTSSp

La probeta utilizada en los estudios dilatométricos es cortada de modo tal que se obtiene una probeta de entre 100 y 150 mg, la cual será utilizada en la corrida calorimétrica y en la determinación cromatográfica del contenido de hidrógeno. Luego de este corte, se pesa la muestra y se coloca en el dispositivo. Mediante el software existente se programa la corrida calorimétrica. En este caso las condiciones experimentales son similares a las utilizadas en el

dilatómetro, se realizan 3 ciclos hasta aproximadamente 415/425 °C a fin de asegurar disolver los hidruros de las probetas con concentraciones menores a los 200 ppm. En este ensayo se utiliza el mismo criterio que en dilatometría (4.2.5) respecto a la repetibilidad de los resultados en los distintos ciclos, se considera entonces los dos últimos ciclos como los adecuados para la determinación de los resultados.

4.2.7. Determinación de la concentración de hidrógeno

Para la determinación del contenido de hidrógeno, las probetas utilizadas en los ensayos calorimétricos son pulidas en todas sus caras a fin de eliminar la capa de óxido formada en la superficie, luego son lavadas con acetona y secadas.

El equipo empleado en estas determinaciones es un cromatógrafo en fase gaseosa LECO RH-404, como el que se observa en la figura 4.10. El mismo permite determinar la concentración de hidrógeno en muestras inorgánicas que requieren altas temperaturas para llegar a fundirse y así poder liberar el contenido total de hidrógeno.



Figura 4.10. Cromatógrafo de gases Leco RH-404.

Para el análisis la muestra se coloca en un compartimiento situado sobre un crisol de grafito en un horno de electrodos. Antes de comenzar la determinación correspondiente, se realiza un ciclo de purgas donde una corriente eléctrica pasa a través del crisol calentándolo hasta temperaturas próximas a los 2000 °C, mientras un gas carrier (argón) fluye sobre él para

eliminar los gases contaminantes del crisol. Luego de este ciclo, la temperatura del crisol disminuye por la reducción de la corriente y la muestra es transferida al crisol caliente por un mecanismo de goteo. La muestra se funde y los gases liberados se mezclan con el carrier. Cualquier material indeseable es removido de la muestra y del carrier mediante una serie de filtros. El gas carrier pasa a través de cobre caliente para eliminar impurezas de oxígeno y a través de un filtro de anhídrido para remover el CO₂ y el H₂O presentes. La mezcla de gases restante es pasada a través de virutas de vidrio para remover cualquier partícula de Carbón o metal presente. Por último, los gases pasan a través de un tamiz molecular donde los gases livianos lo atraviesan rápidamente quedando retrasados los gases de mayor peso molecular. Luego de que el hidrógeno es separado en la columna cromatográfica, es detectado en una celda de conductividad térmica (puente de Wheastone) y los resultados son inmediatamente indicados en una pantalla e impresos. El error en estas mediciones es de ± 3 ppm [1] [2].

4.3. Métodos de análisis de datos.

4.3.1. Estimación de la expansión por precipitación de hidruros

En la estimación de la expansión por precipitación se utilizan los datos obtenidos en la corridas dilatométricas de difusión (4.2.3) y se procede de la siguiente manera: primeramente, se grafican, mediante un software matemático, las curvas de temperatura y expansión vs tiempo obteniéndose un gráfico como el que se observa en la figura 4.11. Este pertenece a una probeta sometida a tres ciclos de difusión. La línea verde representa los ciclos térmicos realizados, mientras que la azul la expansión de la probeta.

La estimación continua trazando una línea de referencia paralela al eje X (línea punteada roja) en el valor diferencial inicial. Se debe señalar que en este punto la probeta no tiene hidruros en el volumen, sino que estos están concentrados densamente en sus caras laterales.

Luego se mide la diferencia entre el valor de la línea de referencia y el valor de la curva de expansión cuando la temperatura del ensayo es próxima a la ambiente al final del primer ciclo. En nuestro caso, al finalizar todos los ciclos térmicos se mantiene la temperatura constante durante 10 minutos, este tramo de la curva de temperatura es el empleado para la estimación de expansión. En la figura 4.11 se observa el cálculo descrito, donde las líneas rojas verticales representan las expansiones estimadas.

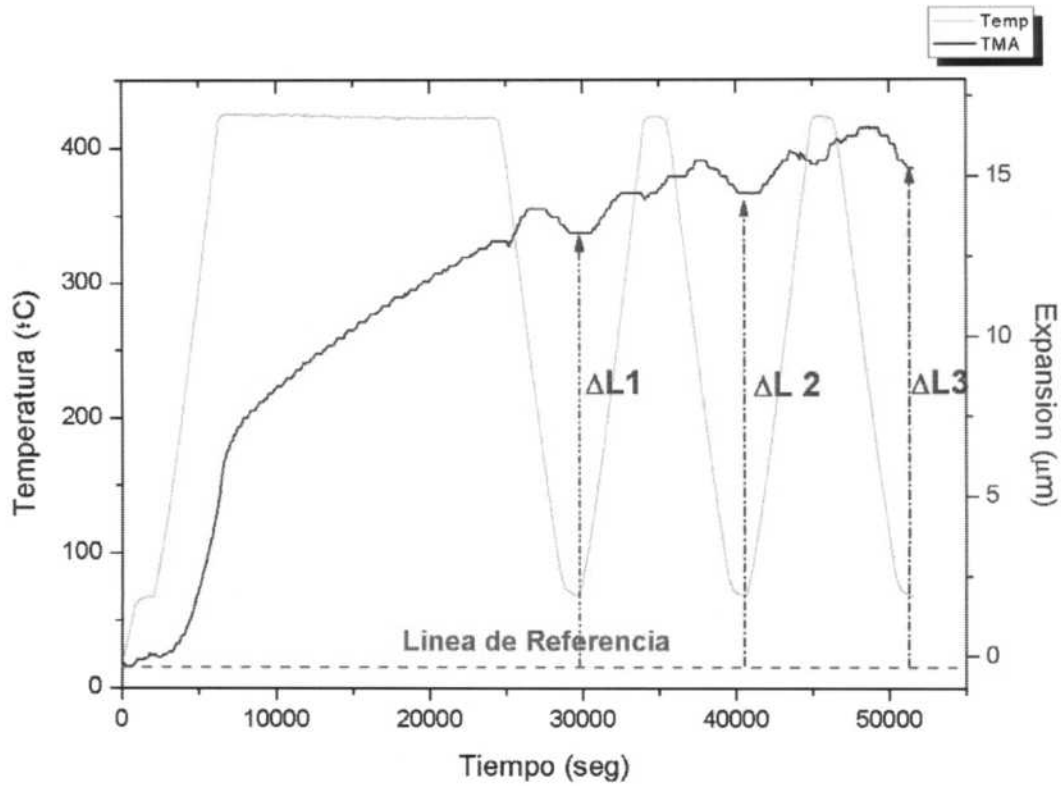


Figura 4.11. Gráfico de expansión por precipitación de hidruros en la dirección radial.

4.3.2. Estimación de la expansión por solubilidad sólida

Las corridas dilatométricas tratan de simular que ocurriría con las dimensiones en las tres direcciones principales de un tubo de presión en operación en una central nuclear. Las dimensiones del tubo se verán afectadas debido a la concentración de hidrógeno en su interior. Al estar operando a 300 °C, siempre habrá una cantidad de hidruros disueltos que en conjunto pueden provocar una expansión mayor que la observada debido a dilatación térmica en los tubos.

La metodología de estimación de la expansión en este caso consiste en trazar una recta isotérmica a 300 °C, tal como se observa en rojo (A) en la figura 4.12. En los puntos de intersección con la curva de temperatura (gris) se traza una vertical (B) hasta cortar la curva de expansión (azul), determinando la intersección (C) en la figura 4.12. El valor en micrones del punto C será utilizado para determina la expansión a 300 °C. Se calcula la diferencia entre el valor de expansión de C con respecto a la expansión de referencia del ciclo (marcado como

(D)), siendo este resultado la expansión por solubilidad sólida del ciclo. En la figura 4.13 se presenta un gráfico con mayor detalle donde se observa más claramente la metodología de la determinación.

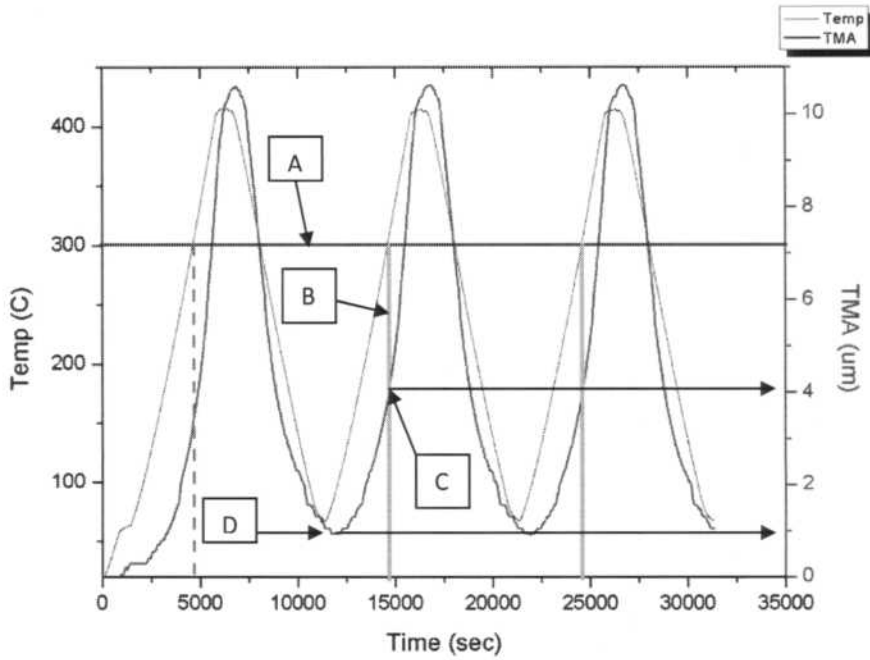


Figura 4.12. Estimación de expansión por solubilidad sólida de hidruros.

Se tomó como convención para esta estimación promediar los valores correspondientes a los ciclos números 2 y 3 de la corrida. El primer ciclo se considera como el ciclo en donde la probeta se acomoda a las condiciones del equipo, y además se realiza la homogeneización de los hidruros precipitados. En los ensayos anteriores, los hidruros se encontraban más densamente ubicados próximos a las paredes laterales de las probetas, por ello es de esperar que durante el 1er ciclo se realice la homogeneización de los hidruros dentro de la matriz de Zr-2.5Nb.

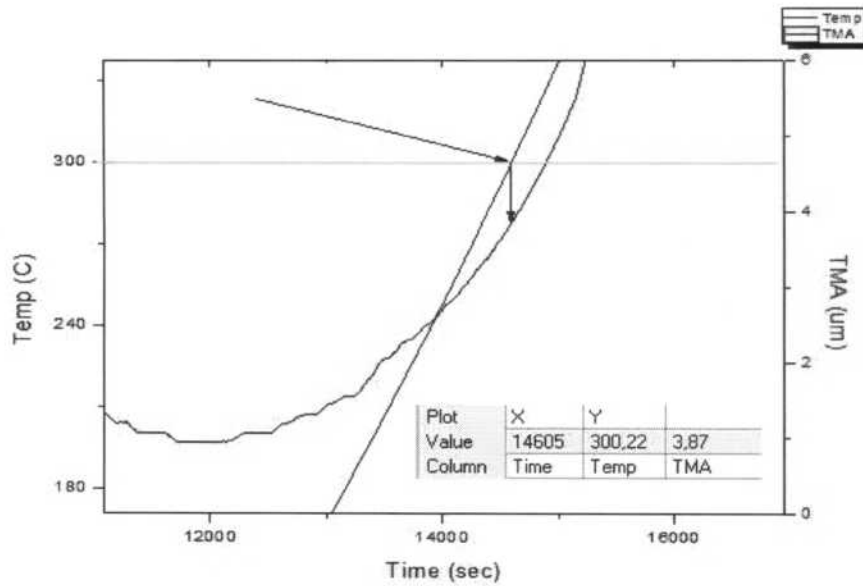


Figura 4.13. Metodología de determinación de expansión por solubilidad sólida.

4.3.3. Estimación de las Temperaturas Terminales de Solubilidad Sólida de precipitación y disolución por dilatometría

Para esta determinación se emplearon los mismos datos que en la estimación de la expansión por solubilidad sólida y se procede a representar una curva dilatométrica. Se grafica la expansión relativa versus la temperatura del ciclo. En nuestro caso de cada ensayo se obtienen 3 curvas dilatométricas que corresponden a cada ciclo realizado.

La temperatura correspondiente al cambio de fase, ya sea por disolución o precipitación, es la correspondiente al cambio de pendiente observado en la curva dilatométrica.

Se toma como convención que durante el calentamiento, el cambio de pendiente indica la finalización del proceso de disolución, mientras que en el enfriamiento, el cambio de pendiente está asociado con el inicio de la detección del proceso de precipitación [1] [2]. Un ejemplo de esta estimación se observa en la figura 4.14. Los valores obtenidos son presentados y analizados durante los capítulos 5 y 6.

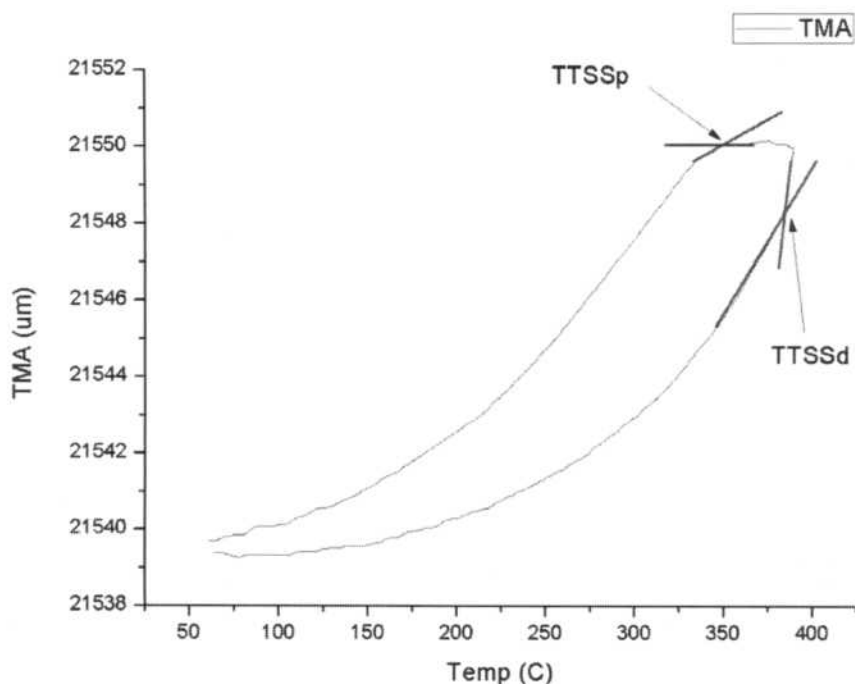


Figura 4.14. Estimación de las Temperaturas Terminales de Solubilidad Sólida por disolución y por precipitación de hidruros mediante dilatometría.

4.3.4. Estimación de la TTSS de precipitación y disolución por calorimetría

Para estimar la TTSSp y TTSSd por medio de calorimetría se procesan los datos obtenidos por el software del Calorímetro y se grafica potencia vs temperatura para cada uno de los ciclos realizados. Luego se determina la temperatura donde se observa un cambio de pendiente. Este cambio corresponde a un cambio de fase, ya sea por disolución o precipitación de hidruros.

Se toma por convención que durante el calentamiento el cambio de pendiente indica la finalización del proceso de disolución TTSSp. Mientras que en el enfriamiento, el cambio de pendiente está asociado con el inicio de la detección del proceso de precipitación, se determina la TTSSd. En la figura 4.15 se observa en azul el cambio de pendiente correspondiente a la curva de calentamiento y la identificación de la TTSSp. Mientras que en rojo se indica el cambio de pendiente en la curva de enfriamiento determinando la TTSSd.

Los valores obtenidos son presentados y analizados durante los capítulos 5 y 6.

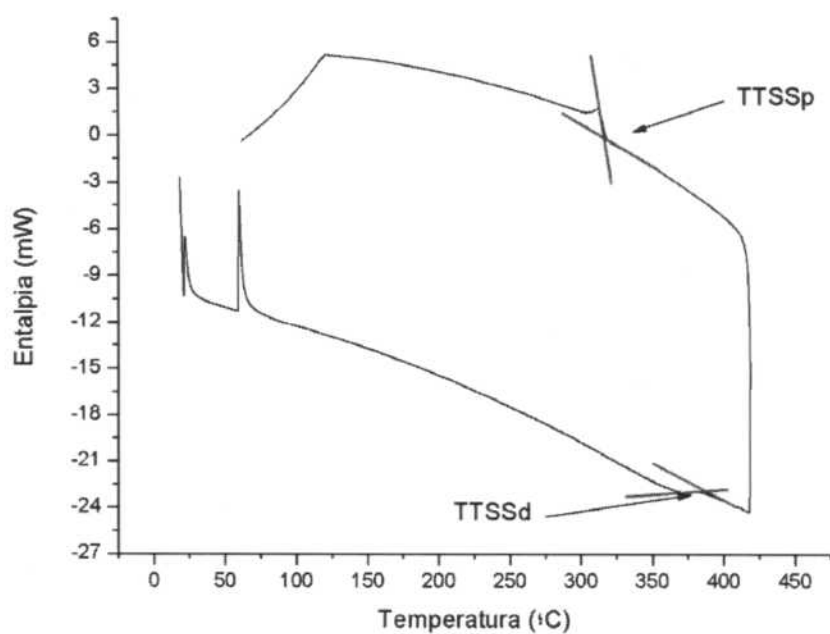


Figura 4.15. Estimación de las Temperaturas Terminales de Solubilidad Sólida por disolución y por precipitación de hidruros mediante calorimetría.

Referencias:

[1] Giroldi J.P.; Tesis de Maestría “Instituto Sábató”; CNEA- UNSAM; cap. 3, 4 y 5 (2007); 37-75.

[2] Ovejero J.C.; Tesis de Maestría “Instituto Sábató”; CNEA- UNSAM; cap. 3 y 4 (2007); 77-111.

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de tesis. En la sección 5.1 se presentan los resultados de la determinación del cambio dimensional de la aleación Zr-2.5Nb por precipitación de hidruros a temperatura ambiente. En este caso el cambio dimensional se estudia en función del contenido de hidrógeno de las muestras. En la sección 5.2 se presentan estos mismos resultados desde un punto de vista cinético, evaluando el cambio dimensional por incorporación de hidrógeno por ciclado térmico. Luego, en la sección 5.3 se evalúa el cambio dimensional por solubilidad sólida del material a 300°C, dado que esta la temperatura de operación de un reactor en condiciones normales. Por último en la sección 5.4 grafican los valores de temperatura de solubilidad sólida terminal en disolución y en precipitación obtenidas utilizando las técnicas de dilatometría y calorimetría diferenciales, los cuales se comparan con los gráficos de Van't Hoff obtenidos por J. Girolodi en este mismo material [1].

5.1. Expansión por Precipitación de hidruros en función de la concentración de hidrógeno

Como se describió en la sección 4.2.2, el hidrógeno se incorporó a la muestra a partir de un depósito superficial (carga catódica) haciéndolo difundir durante la experiencia dilatométrica. A partir de las corridas dilatométricas de difusión y la determinación de los cambios dimensionales se estimaron las tendencias en las tres direcciones principales del tubo (tangencial, axial y radial) en función de la concentración de hidrógeno. En la figura 5.1 se presentan las expansiones relativas para las tres direcciones principales del tubo en función de la concentración de hidrógeno. La figura 5.2 presenta los valores de expansión absoluta.

En ambos gráficos se puede observar que el efecto más importante que puede sufrir el tubo de presión durante su vida útil ocurre en la dirección radial. La expansión en la dirección radial es mucho más significativa que el observado en las otras direcciones. La razón de este comportamiento reside en la forma de estos precipitados y la morfología de la precipitación en esta aleación. Tal como se observó en el capítulo 4, en las metalografías ópticas de las figuras 4.6 y 4.7, los hidruros son plateletas (precipitado bidimensional) que precipitan

paralelamente al plano axial-tangencial del tubo. Vistos en una metalografía de la cara axial-normal del tubo (figura 4.6), los hidruros se presentan como líneas quebradas orientadas en la dirección circunferencial (tangencial) del mismo. A medida que se incrementa la cantidad de hidrógeno en el material, estas plateletas se acumulan con su normal perpendicular a la dirección radial. Para dar una imagen, estas actúan sobre el espesor de la pared del tubo de la misma manera que si se introducen "cuñas" en el espesor de una placa de madera: provocan su ensanchamiento. De esta manera, la incorporación de hidrógeno y posterior precipitación de hidruros generan tensiones elásticas radiales (tema que no se desarrollará aquí) y un incremento en el espesor de la pared del tubo, es decir, la expansión del mismo en la dirección radial. Esto es en definitiva lo que indican los ensayos dilatométricos realizados en la presente tesis. En el capítulo 6 se desarrollará con mayor profundidad el mecanismo de precipitación.

En ambos gráficos se puede observar también que el cambio dimensional por precipitación en las direcciones tangencial y axial es del mismo orden de magnitud en los dos casos aunque con tendencias opuestas: se observa una contracción en la dirección axial y expansión en la dirección tangencial. Estas tendencias se explicarán con los datos presentados en la sección 5.2, donde se muestra el comportamiento del material en las tres direcciones del tubo en función de la cantidad de ciclos térmicos a los que fue sometida la probeta durante el experimento.

En el gráfico a valores absolutos (figura 5.2) se observan las regresiones lineales correspondientes a las tres direcciones del tubo y sus respectivas bandas de error, de $\pm 2 \mu\text{m}$. Este error es la suma del error estadístico y el experimental. Este último se ha estimado en base a un estudio de limitaciones prácticas para lograr un paralelismo micrométrico entre de las caras de apoyo de la probeta, el push-rod y la superficie de apoyo de la probeta en el dilatómetro. Otra fuente de incerteza son los micro-desplazamientos que las probetas pueden experimentar a lo largo del experimento debido a vibraciones. Como muestra el gráfico de la figura 5.2, hay un solapamiento de las bandas de error de las regresiones correspondientes a las expansiones axial y tangencial. Esto indica que las mediciones correspondientes a estas direcciones específicas del tubo se encuentran cercanas al límite de detección del instrumento. No obstante esto, es necesario destacar que las tendencias observadas en ambos casos difieren claramente: se observa una leve expansión en la dirección tangencial, y una leve contracción en la dirección axial. El error en la determinación de la concentración de hidrógeno es del 2%.

Las ecuaciones 5.1, 5.2 y 5.3 corresponden a las regresiones obtenidas para las expansiones por precipitación de hidruros en las direcciones radial, tangencial y axial respectivamente.

$$\Delta L_{p_{radial}} = (0.0559 \pm 0.0106) \times Conc H + (-3.3467 \pm 4.2853) \quad (\text{ec 5.1})$$

$$\Delta L_{p_{tangencial}} = (0.0057 \pm 0.0102) \times Conc H + (-1.2228 \pm 3.0958) \quad (\text{ec 5.2})$$

$$\Delta L_{p_{axial}} = (-0.0081 \pm 0.0108) \times Conc H + (1.7001 \pm 2.8263) \quad (\text{ec 5.3})$$

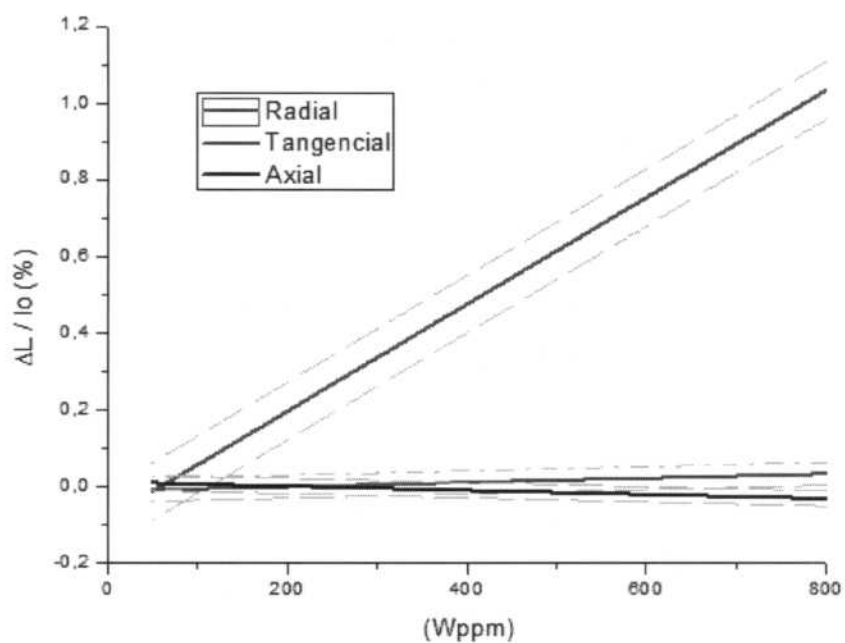


Figura 5.1. Comparación de $\Delta L/lo$ experimentado en las direcciones principales del tubo de presión en función de la concentración de hidrógeno con sus respectivas bandas de error.

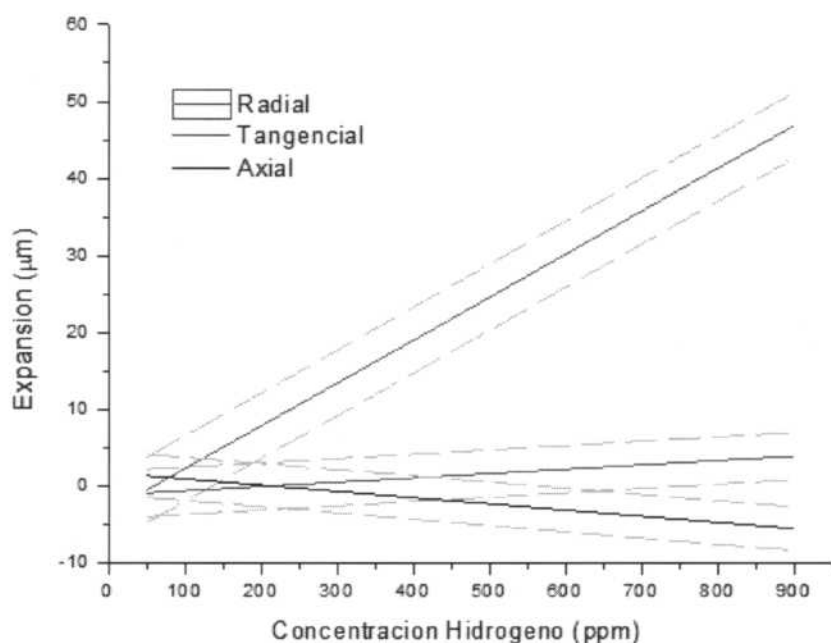


Figura 5.2. Comparación de incremento de longitud experimentado en las direcciones principales del tubo de presión en función de la concentración de hidrógeno.

Los datos experimentales con que se construyeron las regresiones de los gráficos 5.1 y 5.2 se observan en las tablas 5.1-3. Estas tablas presentan los valores medidos para la expansión por precipitación en cada una de las direcciones principales del tubo de presión, es decir, en las direcciones radial, axial y tangencial. Las expansiones que se presentan en ellas son absolutas. Dado que las probetas de cada dirección principal tienen longitudes iniciales distintas (por ejemplo, las radiales no pueden medir más de $\approx 4.2-4.5$ mm, que es el espesor del tubo), para realizar comparaciones es necesario entonces usar valores relativos (figura 5.1). Las dimensiones iniciales de las probetas se han presentado en la sección 4.2.1.

A cada probeta corresponde entonces un valor de expansión (o contracción), una concentración de hidrógeno y un dado número de ciclos térmicos en el dilatómetro para los cuales se alcanzó dicha concentración de hidrógeno.

Tabla 5.1: Datos de expansión por precipitación en la dirección radial y concentraciones de hidrógeno de las probetas.

Concentración de hidrógeno (ppm)	Cantidad de ciclos	Expansión por Precipitación (μm)
80	1	1,9
125	1	5,1
220	1	8,2
295	3	11,6
460	5	15,9
739	10	37

Tabla 5.2: Datos de expansión por precipitación en la dirección axial y concentraciones de Hidrógeno de las probetas.

Concentración de hidrógeno (ppm)	Cantidad de ciclos	Expansión por precipitación (μm)
130	1	-0,1
183	1	-3,3
214	3	0,9
225	5	1,4
258	1	-2
313	10	1,1
419	10	-3,7

Tabla 5.3: Datos de expansión por precipitación en la dirección tangencial y concentraciones de Hidrógeno de las probetas.

Concentración de hidrógeno (ppm)	Cantidad de ciclos	Expansión por precipitación (μm)
157	1	-0,5
215	1	-2,9
217	5	2,1
357	9	3,1
467	10	0,1

5.2. Evolución del cambio dimensional con los ciclos térmicos

Todos los ciclos aplicados para cada probeta culminaron a la misma temperatura máxima (420°C). Este tipo de tratamiento de varios ciclos consecutivos permite obtener una concentración de hidrógeno superior a la del equilibrio (supercarga). En la figura 5.3 se grafica la expansión radial absoluta acumulada en función del n° de ciclos térmicos. En este gráfico se puede verificar el efecto denominado “Supercharging” (concepto desarrollado en la sección 4.2.3 del capítulo 4). Por otra parte la figura 5.4 muestra la expansión radial absoluta en relación a cada ciclo o expansión diferencial. En recuadro se muestran además los valores de Temperaturas de Solubilidad Sólida Terminal en disolución y en precipitación estimadas a partir del trabajo de Giroldi [1] para la concentración de hidrógeno final de cada probeta.

Estos resultados permiten mostrar algunos aspectos de la cinética del ingreso de hidrógeno, donde vale la pena subrayar que en la mayoría de los casos el efecto preponderante ocurre en el primer y segundo ciclo, mientras que los restantes siempre muestran expansiones dentro de un rango de $\pm 2 \mu\text{m}$.

Como es de esperar de acuerdo a lo que observa en los gráficos de las figuras 5.1 y 5.2, la mayor expansión ocurre en la dirección radial (figuras 5.3 y 5.4). Se evidencia también que la tendencia es siempre de expansión, es decir, con cada ciclo la probeta aumenta su longitud en esta dirección. Esta tendencia se observa esencialmente en el gráfico de la figura 5.3. Por otra parte, luego de los primeros ciclos la tasa de crecimiento es pequeña y se mantiene aproximadamente constante (figura 5.4).

En la figura 5.5 se observa la curva de expansión acumulada para la dirección axial. La tendencia es de contracción a medida que ingresa mayor cantidad de hidrógeno a la matriz. Por otra parte la expansión diferencial que se observa en la figura 5.6 muestra que luego de los dos primeros ciclos la tasa de contracción (en este caso) es muy pequeña. Se observa un comportamiento algo errático en la probeta denominada AN D. No obstante esto, se debe tener en cuenta que estas determinaciones son del orden de magnitud del error experimental, de manera que solo cabe considerar tendencias generales en este caso.

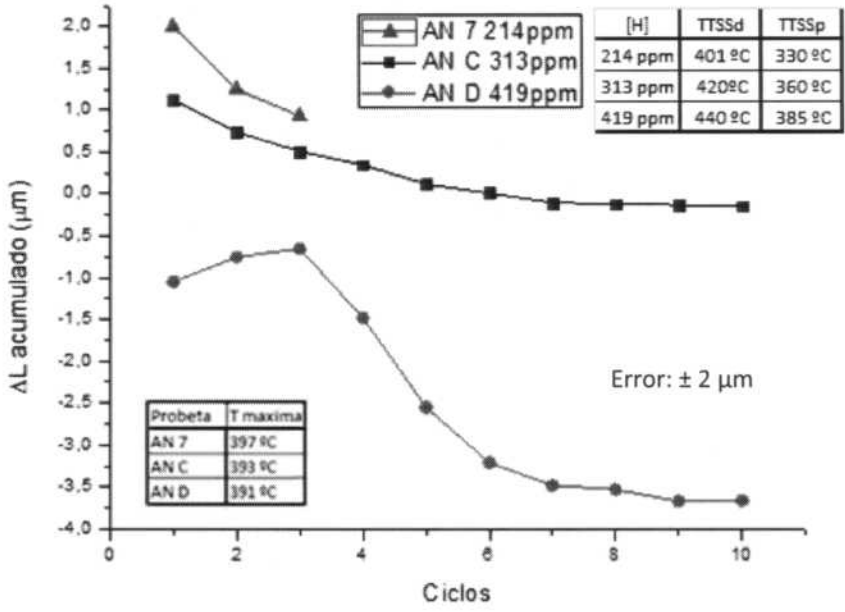


Figura 5.5. Expansión acumulada en función de la cantidad de ciclos para la dirección axial.

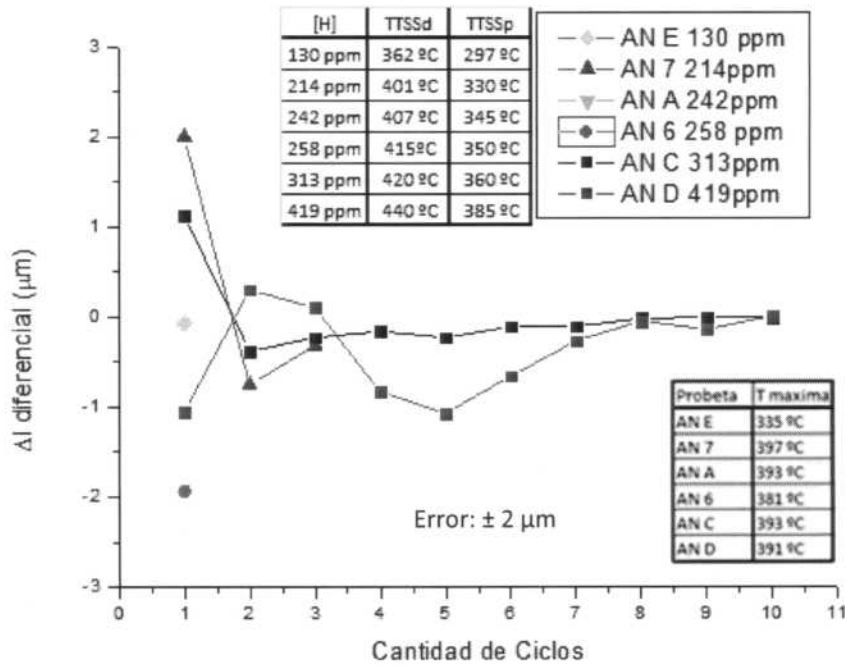


Figura 5.6. Expansión diferencial en función de la cantidad de ciclos para la dirección axial.

Finalmente en los gráficos de las figuras 5.7 y 5.8 se observa el comportamiento de las probetas tangenciales como función del número de ciclos. En este caso se ve una leve tendencia creciente en la curva de expansión acumulada (figura 5.7). Los valores medidos también son del orden del error experimental pero la tendencia tiene sentido opuesto al observado para la dirección axial y también muy inferior a los observados en las probetas radiales. El gráfico de expansión diferencial (figura 5.8) presenta un comportamiento similar al observado para la dirección axial, sólo que en este caso la tasa de expansión luego de los dos primeros ciclos aunque también pequeña, es positiva.

La contracción observada en la dirección axial manifiesta un efecto de tipo Poisson en el material, semejante al de una probeta sometida a una tensión uniaxial, ya que mientras en las direcciones radiales y tangenciales se observan expansiones, en la dirección axial ocurre lo opuesto, hay una contracción respecto de la longitud original de la probeta sin hidrógeno. Desde luego que en el caso que nos ocupa es necesario considerar que el cambio dimensional no se puede atribuir a las deformaciones elástica o plástica puras, como ocurre en un ensayo mecánico, sino al cambio dimensional por incorporación de hidrógeno. Es decir, estas probetas no conservan el volumen, sufren hay un cambio de volumen efectivo que es claramente anisotrópico.

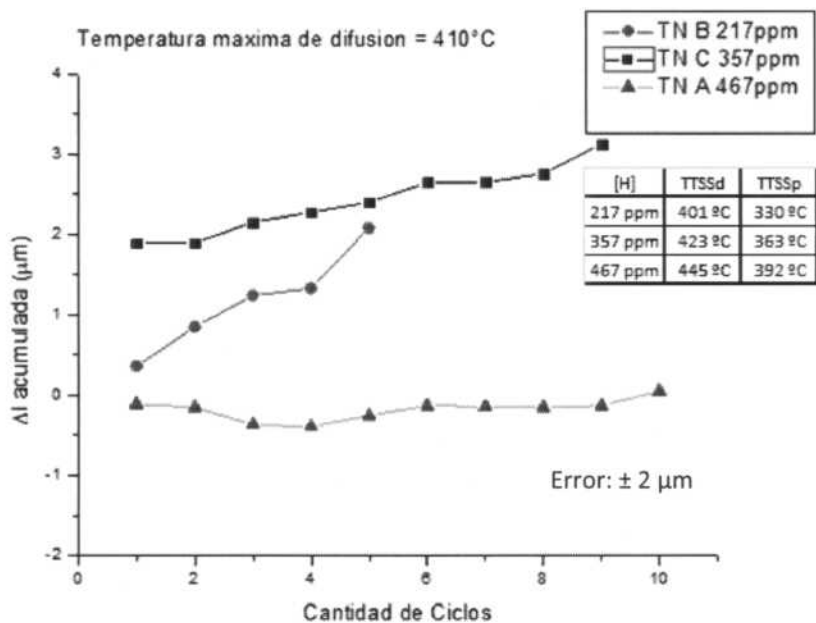


Figura 5.7. Expansión acumulada en función de la cantidad de ciclos para la dirección tangencial a una misma temperatura máxima de tratamiento.

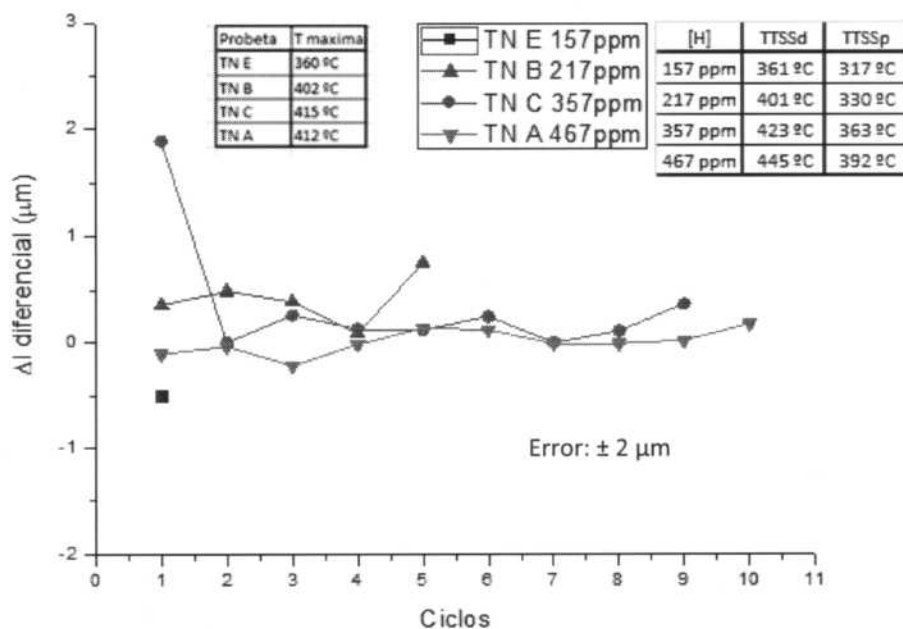


Figura 5.8. Expansión diferencial en función de la cantidad de ciclos para la dirección tangencial.

5.3. Expansión por solución sólida a 300°C

En las tablas 5.4-6 se presentan los resultados de las expansiones por solución sólida a 300°C (temperatura de operación del reactor) determinadas con el método detallado en la sección 4.3.2 del capítulo 4 para las probetas radiales, axiales y tangenciales respectivamente, las correspondientes concentraciones de hidrógeno y el número de ciclos necesarios para alcanzarlas.

Tabla 5.4: Datos de expansión por solución sólida y concentraciones de de hidrógeno para las probetas radiales.

Concentración de hidrógeno (ppm)	Cantidad de ciclos	Expansión por solubilidad sólida (µm)
80	1	0,7
125	1	0,5
220	1	0,6
295	3	0,4
460	5	1,4
739	10	1,4

Tabla 5.5: Datos de expansión por solución sólida y concentraciones de de hidrógeno para las probetas axiales.

Concentración de hidrógeno (ppm)	Cantidad de ciclos	Expansión por solubilidad sólida (µm)
130	1	3,7
183	1	3,8
214	3	3,7
225	5	3,3
258	1	3,4
313	10	3,3
419	10	3,3

Tabla 5.6: Datos de expansión por solución sólida y concentraciones de de hidrógeno para las probetas tangenciales.

Concentración de hidrógeno (ppm)	Cantidad de ciclos	Expansión por solubilidad sólida (μm)
157	1	2,5
215	1	1,9
217	5	2,4
357	9	2,9
467	10	3,0

A partir de estas expansiones se obtuvieron los gráficos de las figuras 5.9 a 5.12.

En el gráfico de la figura 5.9 se comparan las regresiones de las expansiones relativas por solución sólida. Se puede destacar aquí que las tendencias de crecimiento en direcciones radial y tangencial son muy similares. En realidad las pendientes de las tres direcciones coinciden dentro del error experimental, aunque la pendiente axial es de signo opuesto, es decir, al igual que en el caso del cambio dimensional por precipitación, se observa crecimiento en las direcciones radial y tangencial y contracción en la axial. Sin embargo es fundamental aquí notar dos aspectos del comportamiento del material:

1. El cambio dimensional observado en las tres direcciones es del mismo orden de magnitud.
2. El cambio dimensional observado en los tres casos es un orden de magnitud menor al crecimiento por precipitación en la dirección radial (figura 5.1), lo cual relativiza su importancia desde el punto de vista tecnológico.

Es interesante señalar que los cambios dimensionales experimentados por el material tienen el ‘mismo signo’ que en el caso de la precipitación ya analizado. Aquí, dado que el hidrógeno está provocando la expansión de la red cristalina de la fase $\alpha\text{-Zr}$ (98%), el cambio dimensional se puede atribuir a la anisotropía de la estructura hexagonal de esta fase, que se suma a la anisotropía de la microestructura del material del tubo de presión, es decir, a su textura cristalina. De acuerdo a sus factores de textura típicos [2, 3], este material tiene entre el 55% y el 60 % de sus granos con el polo basal orientado en la dirección tangencial del tubo y entre el 32% y el 37% en la dirección radial. De estos gráficos resulta evidente entonces que el prisma hexagonal con átomos de hidrógeno intersticial se expande en la dirección del eje ‘c’ y se

contrae en las direcciones 'a'. Si bien este tipo de análisis no es parte del objetivo de esta tesis, estos resultados merecerán un comentario más detallado en la sección 6.2 del capítulo 6. En las figuras 5.10, 5.11 y 5.12 se muestran las expansiones por solubilidad sólida en cada una de las direcciones principales de los tubos de presión. Se presentan los valores experimentales y la regresión lineal obtenida a partir de ellos, a valores absolutos.

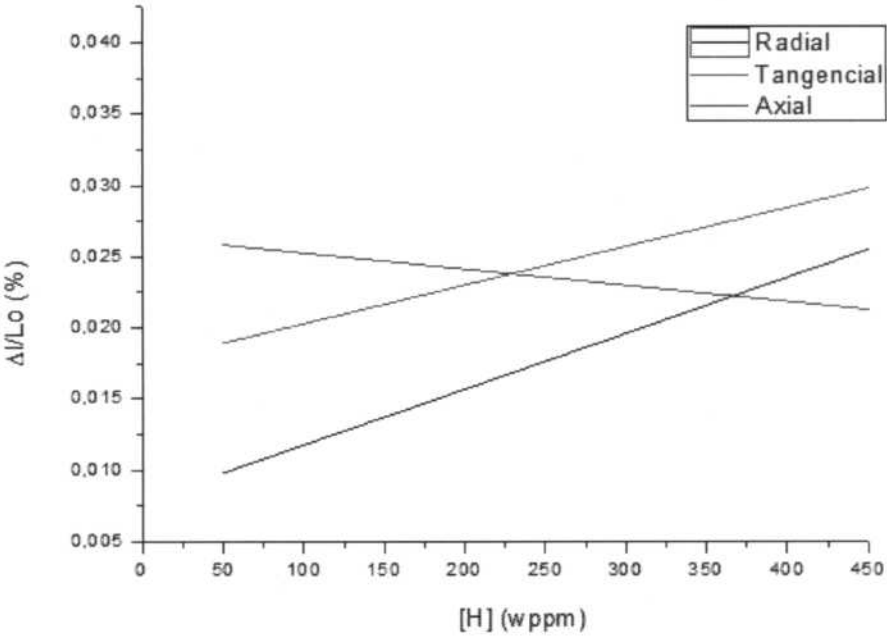


Figura 5.9. Comparación de expansión por solución sólida relativa entre las tres direcciones principales.

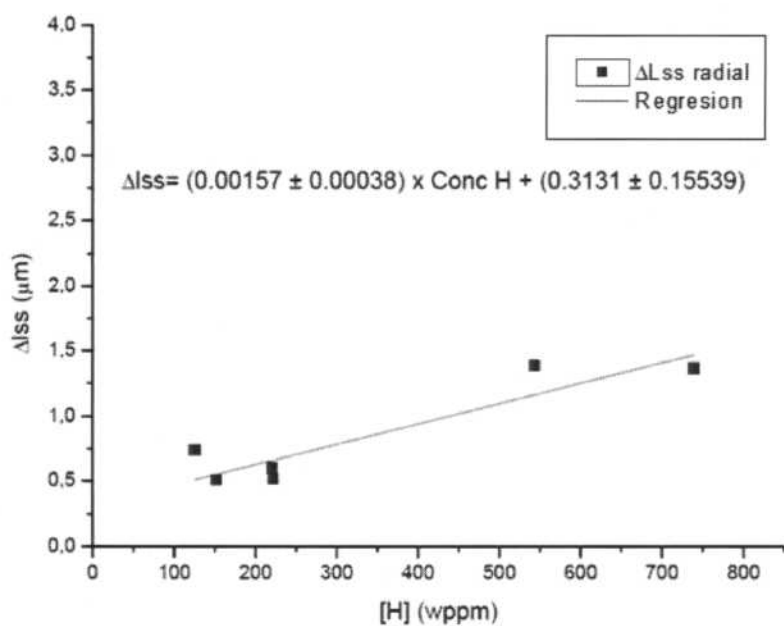


Figura 5.10. Expansión por solución sólida a 300°C para las probetas radiales en función de la concentración de hidrógeno.

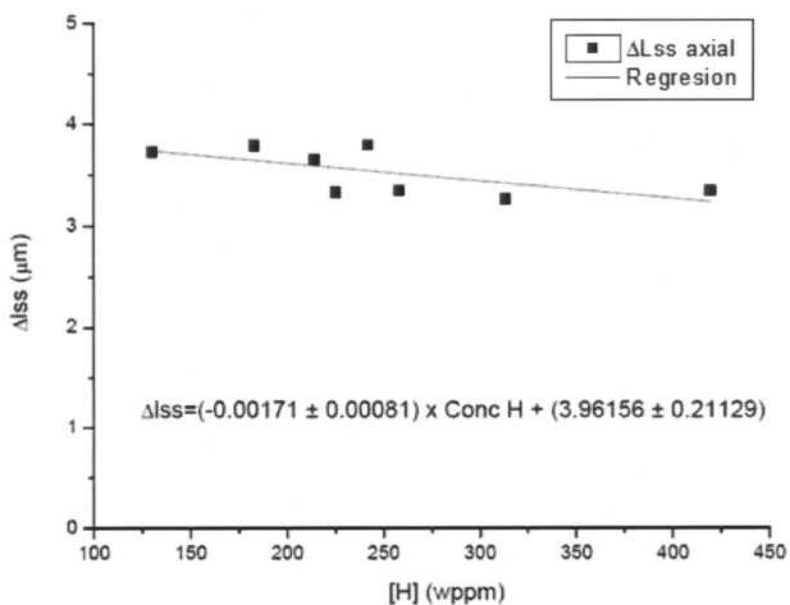


Figura 5.11. Expansión por solución sólida a 300°C para las probetas axiales en función de la concentración de hidrógeno.

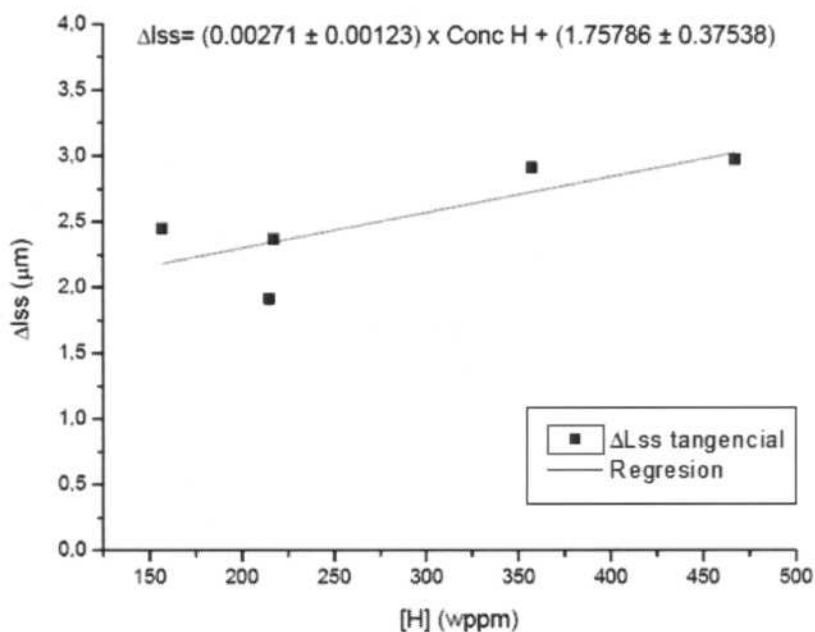


Figura 5.12. Expansión por solución sólida a 300°C para las probetas tangenciales en función de la concentración de hidrógeno.

5.4. Gráficos de Van 't Hoff

Tal cual lo expresado en las secciones 4.3.3 y 4.3.4 del capítulo 4, se determinaron las temperaturas de solubilidad sólida terminal en disolución y en precipitación mediante dilatometría y calorimetría diferenciales. En la tabla 5.7, se presentan los valores obtenidos.

Tabla 5.7. Temperaturas de solubilidad terminal en disolución (TTSSd) y precipitación (TTSSp) obtenidas mediante dilatometría y calorimetría diferenciales.

Concentración H (ppm)	Dilatometría		Calorimetría	
	TTSSd (°C)	TTSSp (°C)	TTSSd (°C)	TTSSp (°C)
207	389,3	338,7	384	332
217	400,3	337,7	397,3	352,7
157	387,7	319	379	320,3
130	366,3	292,7	372	304,3
183	385,7	307	404,3	352
220	414	350,3	417,7	356
125	369,7	280	370,3	275
221	421	359,3	417	366,7
151	374,3	299,7	312,3	237

Los valores presentados en la tabla 5.7 se han graficado junto con las regresiones lineales de Van't Hoff obtenidas por J. Girolodi en su tesis de Maestría [1].

Las regresiones de los gráficos de Van't Hoff obtenidos por Girolodi se presentan en las ecuaciones 5.4 a 5.7. Los gráficos de los resultados dilatométricos en las figuras 5.13 y 5.14 y los calorimétricos en las figuras 5.15 y 5.16.

- Dilatometría disolución : $Ln (C_H) = 11,29 - 4011/T$ (ec 5.4)

- Dilatometría precipitación: $Ln (C_H) = 9,90 - 2768/T$ (ec 5.5)

- Calorimetría disolución: $Ln (C_H) = 11,00 - 3922/T$ (ec 5.6)

- Calorimetría precipitación: $Ln (C_H) = 9,95 - 2916/T$ (ec 5.7)

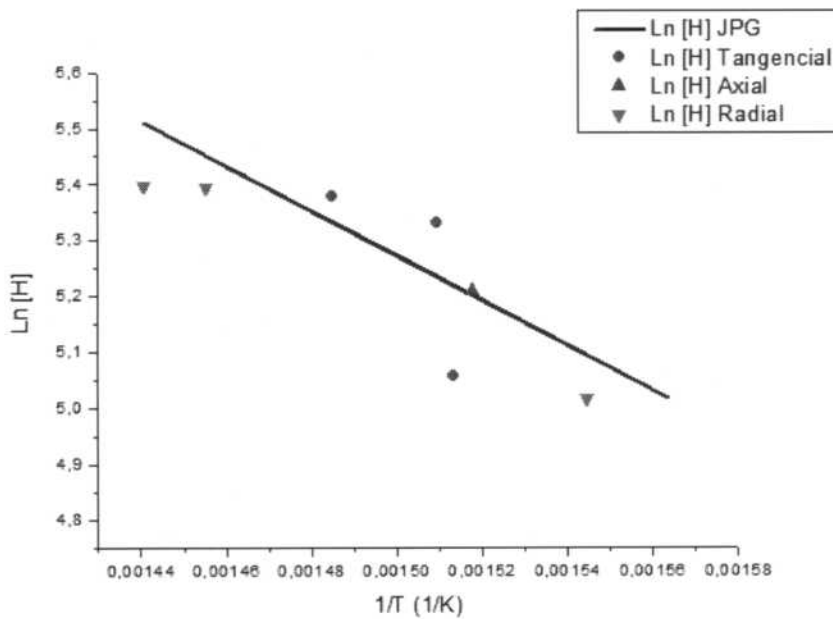


Figura 5.13. Datos experimentales para la disolución de dilatación y la regresión obtenida por Girolodi.

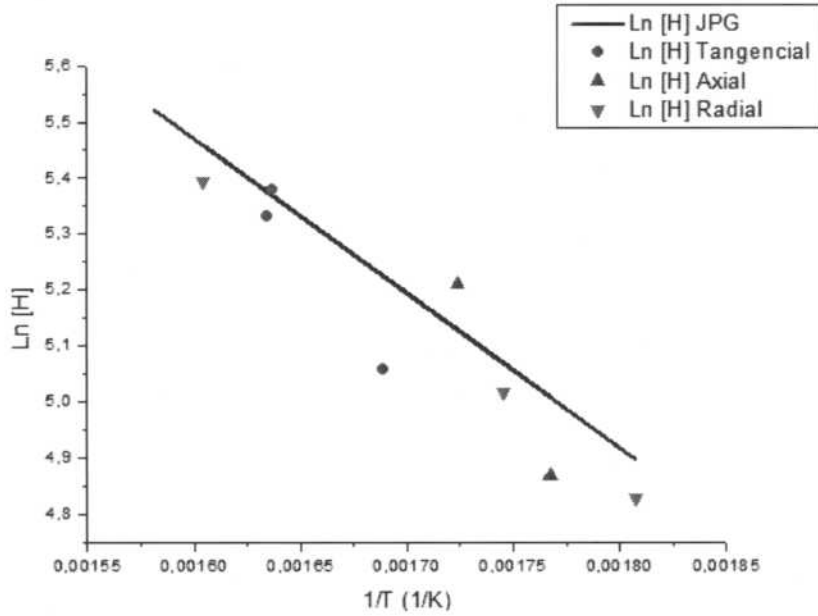


Figura 5.14. Datos experimentales para la precipitación de dilatometría y la regresión obtenida por Girolodi.

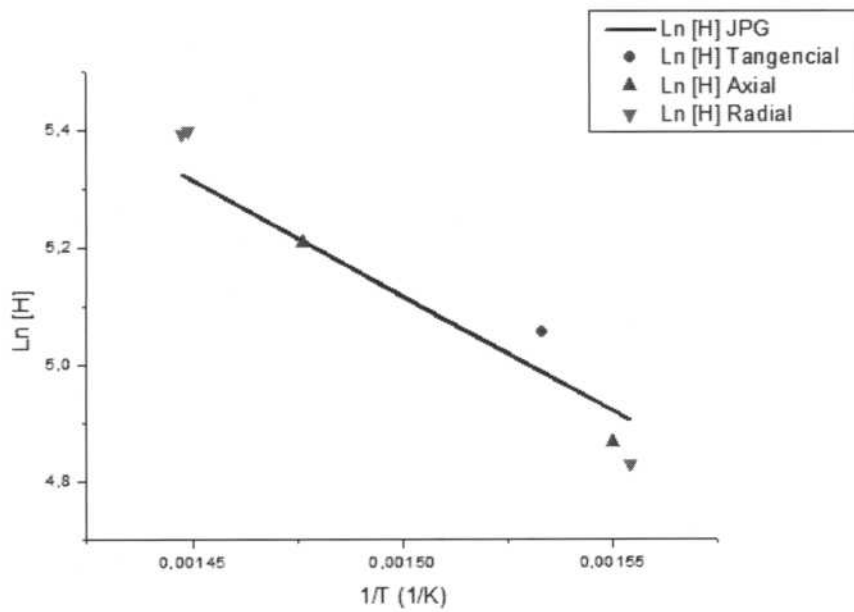


Figura 5.15. Datos experimentales para la disolución de calorimetría y la regresión obtenida por Girolodi.

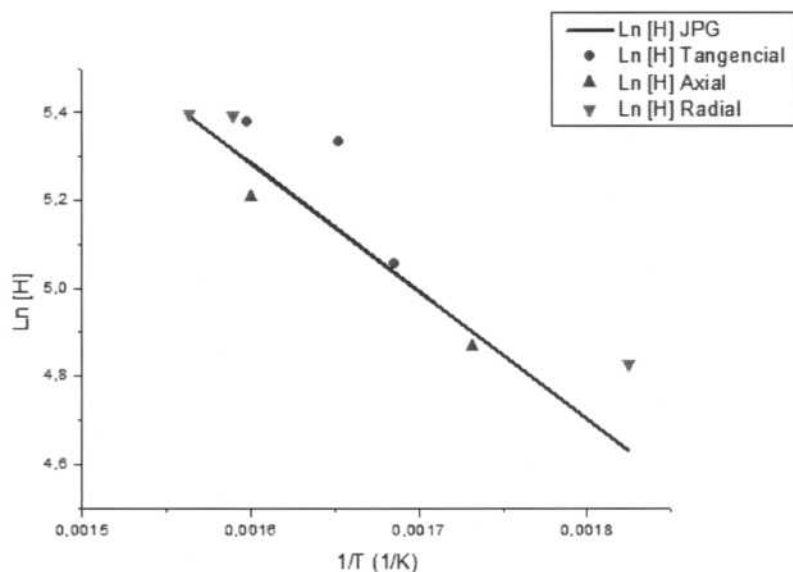


Figura 5.16. Datos experimentales para la precipitación de calorimetría y la regresión obtenida por Giroldi.

Referencias:

[1] Giroldi J.P.; Tesis de Maestría “Instituto Sábato”; CNEA- UNSAM; cap. 6 y 7 (2007).

[2] Vicente Alvarez M.A., Santisteban J. R., Vizcaino P., Flores A., Banchik A. D., Almer J.; “Hydride reorientation in Zr2.5%Nb studied by synchrotron X-ray diffraction”. *Acta Materialia*, Volume 60, Issue 20, December 2012, Pages 6892-6906.

[3] Buioli C.P., Banchik A. D. , Vizcaíno P., Samper R., Testone S.; “ESTUDIO DE LA TEXTURA CRISTALINA DE TUBOS DE PRESIÓN DE Zr-2.5%Nb MEDIANTE FIGURAS DE POLOS DRX”; XXXIX Reunión anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN); Buenos Aires, 3 al 7 de diciembre de 2012.

Capítulo 6

6. Discusión

En este capítulo se discutirán los resultados presentados en el capítulo 5. Se analizará aquí el comportamiento del material de los tubos de presión frente al ingreso de hidrógeno y la precipitación de hidruros, con el objetivo final de cuantificar sus efectos en el cambio dimensional hacia el final de la vida útil del mismo. La primera sección se centra en el análisis de la incorporación de hidrógeno a temperatura constante. Se analizará la expansión en las tres direcciones principales debido a la precipitación de hidruros, realizando luego comparaciones con resultados ya conocidos para el Zircaloy-4. En la sección 6.2 se realiza un análisis de los resultados de cambio dimensional por solución sólida en Zr-2.5Nb en este trabajo y una comparación con un estudio similar ya realizado para Zircaloy-4 recristalizado. Estas primeras secciones corresponden a resultados obtenidos con dilatometría. En la sección 6.3 se analizan los resultados de solubilidad sólida terminal dilatométricos y calorimétricos a través de gráficos de Van't Hoff y se comparan también con estudios previos realizados en este laboratorio. Por último y a fin de lograr una visión global del cambio dimensional debido al hidrógeno en estos componentes, en la sección 6.4 se realiza una estimación de los efectos producidos por el creep combinado con la precipitación de hidruros.

6.1. Expansión por precipitación de hidruros

La incorporación de hidrógeno en los componentes estructurales de las centrales nucleares de potencia es uno de los factores de degradación de la vida útil de estos componentes. Sus efectos se manifiestan en términos de degradación general de las propiedades mecánicas, aparición de fisuración diferida por hidrógeno y también, en el caso de componentes de grandes dimensiones que permanecen largos períodos en el reactor, el cambio dimensional. En nuestro caso, los tubos de presión de las centrales nucleares tipo CANDU como la de Embalse (CNE), se diseñan para permanecer 30 años en servicio, la vida útil del reactor en este caso. Por ello es necesario estimar mediante técnicas de laboratorio el comportamiento de los mismos, antes, durante y luego de su vida útil operativa. Como ya se discutió en los primeros capítulos hay varias maneras por las cuales el hidrógeno ingresa a la matriz metálica. En nuestro caso para el estudio de los efectos del hidrógeno, este se ha incorporado a las muestras por carga catódica (depósito de una capa masiva superficial) que luego es difundida al interior de la probeta durante una corrida dilatométrica para así poder estimar los cambios

dimensionales provocados por la precipitación de hidruros. Luego se determina la concentración de hidrógeno ingresada al volumen del material mediante cromatografía de gases.

Aunque concentraciones de 50-60 ppm son el límite superior para un tubo de presión en operación, se considera la posibilidad de extender esas concentraciones a valores de 100-120 ppm. Este ingreso a lo largo de la vida útil provocará una paulatina expansión debido a la precipitación de los hidruros que debe ser cuantificada.

En esta primera sección se discutirán los resultados obtenidos para las tres direcciones principales del tubo. Luego se compararán los resultados del presente trabajo con los obtenidos por J. C. Ovejero y Cintia Fagundez para Zry-4[1,2].

6.1.1 Zr-2.5Nb: comparación entre direcciones principales

De acuerdo con el artículo de Carpenters [3], el trabajo de acomodación necesario para precipitar un hidruro en la matriz α -Zr produce un incremento de volumen del 17% en la fase α -Zr. Este trabajo extra explica la histéresis observada entre las curvas de solubilidad en disolución y en precipitación [4,5,6]. En el gráfico de la figura 5.2 se observa la expansión de las tres direcciones principales del tubo: tangencial, axial y radial. El aspecto más saliente del mismo es que la expansión no es isótropa como se expresa en las conclusiones del trabajo de Carpenters; muy por el contrario, esta resulta ser claramente anisótropa como se desprende de la comparación presentada en el capítulo anterior. Las regresiones lineales obtenidas (ecuaciones 5.1-3 presentadas en el capítulo 5) indican que la expansión radial es más de un orden de magnitud superior que los cambios dimensionales observados en las direcciones tangencial y axial.

Por otra parte, mientras se observa una suave expansión tangencial con la concentración de hidrógeno (0.006 l/wppm), en la dirección axial ocurre una contracción de magnitud similar (-0.008 l/wppm) que compensa la expansión tangencial (comparando las tendencias y atento a que las mediciones en las direcciones axial y tangencial tienen un error experimental significativo). Estos valores indican que en el Zr-2.5Nb el cambio volumétrico de expansión está fuertemente orientado en la dirección radial (0.056 l/wppm) del tubo. Como la longitud de las muestras radiales es menor (4.2 a 4.5 mm es el espesor de la pared del tubo) que de las axiales o tangenciales, es necesario comparar las expansiones relativas en lugar de las absolutas, como se ha hecho en la figura 5.1.

Al observar estos gráficos concluimos que el efecto predominante se concentra en la dirección radial. Para una concentración de 400 ppm, el cambio dimensional para las direcciones axiales y tangenciales se encuentra en el rango que va de -3 a +3 μm (respecto a un valor inicial nulo, 0 μm) mientras que en la dirección radial, el valor estimado por la ecuación 5.1 en el capítulo 5 nos indica que tendremos una expansión $19 \pm 3 \mu\text{m}$ (para una probeta cuya longitud es $\frac{1}{3}$ que las de las tangenciales y axiales). A partir de este ejemplo podríamos decir que con un ingreso de 200 ppm de hidrógeno, luego de los 30 años de vida útil, la expansión en la dirección radial será la única significativa.

Para explicar estos resultados conviene realizar primero una descripción sintética de los procesos físicos involucrados en el desarrollo de estos experimentos: la probeta dilatométrica direccional con un depósito superficial de hidruros se coloca en el dilatómetro, luego es calentada hasta alguna temperatura en el rango 250-420°C, esta se mantiene constante durante 2 hs para difundir al volumen y homogenizar la concentración de hidrógeno. Luego la probeta se enfría hasta temperatura ambiente. Todo este proceso puede describirse como de expansión hasta saturación a la temperatura de Plateau [6], seguido de una contracción durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, mientras precipita el hidrógeno disuelto. En la figura 3.6 del capítulo 3 se puede observar un ejemplo de esta situación. El cambio de longitud es registrado como una curva de dilatación en función de la temperatura. Como se ve en la figura 5.2 el resultado final depende de la dirección del tubo que se ha analizado, es decir, expansión en relación a su longitud inicial antes de la difusión del hidrógeno si se trata de una probeta radial o tangencial y contracción en el caso de una probeta axial.

El hecho de que estos precipitados tengan forma de placas o plateletas (bidimensionales) en lugar de forma esferoidal (tridimensionales) explica en parte los resultados observados, ya que una orientación preferencial de las plaquetas y la acumulación de las mismas justificarían las diferencias observadas entre las tres direcciones principales. En las figuras 6.1 y 6.2 se presentan metalografías de la sección axial normal. Estas permiten observar la orientación preferencial tangencial (o circunferencial) de las plaquetas de hidruros, tal como fue comentado anteriormente. Comparando los dos gráficos se aclara la idea de la acumulación de plaquetas perpendiculares a la dirección radial a medida que crece la concentración de hidrógeno. La primera metalografía corresponde a una probeta con 130 ppm de hidrógeno, mientras que la segunda contiene 419 ppm. En la figura 6.1 las plaquetas aparecen como líneas quebradas de 100 a 500 μm de longitud. En la figura 6.2 resulta difícil distinguir longitudes dada la alta densidad que se observa.

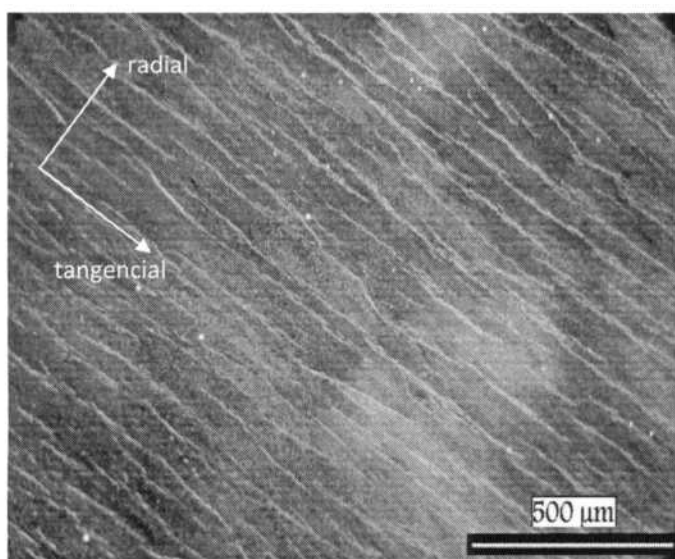


Figura 6.1. Metalografía óptica de 100x de la sección axial normal de una probeta con 130 ppm de hidrógeno.

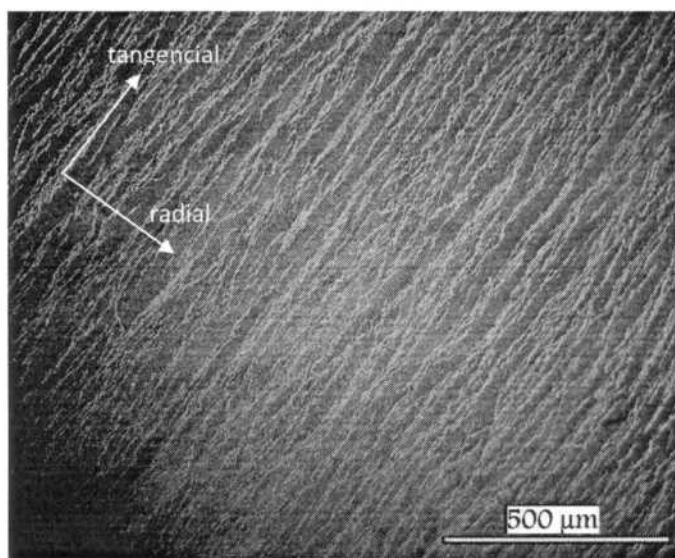


Figura 6.2. Metalografía óptica de 100x de la sección axial normal de una probeta con 419 ppm.

En las figuras 6.3 y 6.4 se observa la precipitación en la sección tangencial normal. En este caso las placas de hidruros no tienen la leve componente radial que se observaba en las metalografías anteriores, pero se sigue notando la acumulación (apilamiento) radial de plaquetas de hidruro. Es conveniente señalar además que la longitud de los hidruros de la

imagen de la figura 6.3, de unos 2 mm de longitud, es claramente superior a los observados de la imagen de la figura 6.1 para dos muestras con concentraciones prácticamente idénticas. La acumulación de hidruros en la muestra de alta concentración de la figura 6.4 corrobora lo dicho de las figuras 6.1 y 6.2.

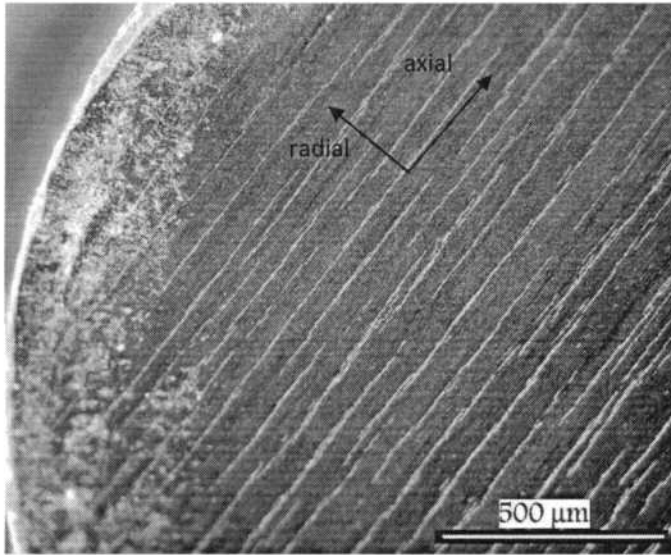


Figura 6.3. Metalografía óptica de 100x de la sección tangencial normal de una probeta con 157 ppm de hidrógeno.

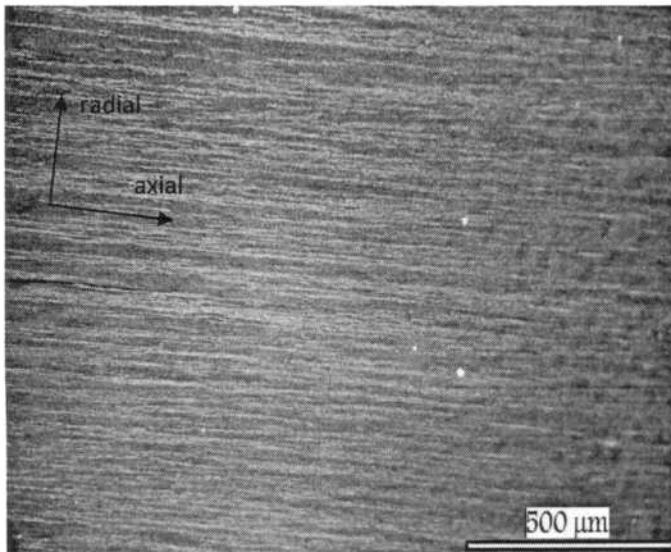


Figura 6.4. Metalografía óptica de 100x de la sección tangencial normal de una probeta con 467 ppm de hidrógeno.

En la figura 6.5 se muestra esquemáticamente la morfología de un hidruro circunferencial típico en este material.

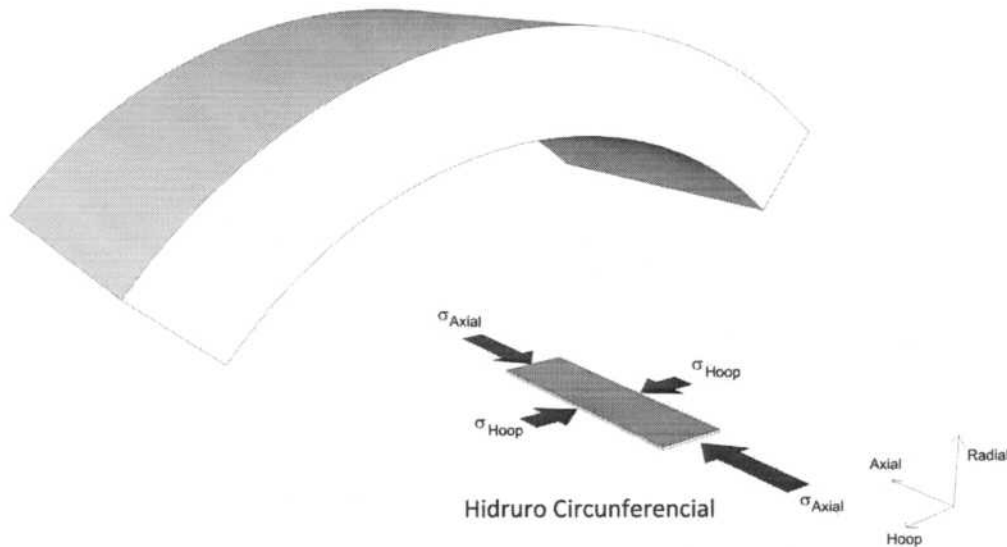


Figura 6.5. Esquema de la morfología de un hidruro circunferencial y las tensiones en operación (gentileza M.A. Vicente Alvarez).

Los estudios sobre la forma de precipitación de los hidruros realizados por Perovic [7] indican que los hidruros de diferente longitud señalados en las metalografías anteriores y esquematizados en 2D en la figura 6.5, lejos de ser cristales únicos, están formados por un conglomerado de microplaquetas (monocristalinas). Estas microplaquetas no pueden distinguirse utilizando microscopía óptica pero sí con microscopía electrónica de barrido (figura 6.6) y en particular, con microscopía electrónica de transmisión.

En su trabajo Perovic corrobora resultados de Carpenters respecto de la orientación cristalina de estas microplaquetas en relación con la matriz: se verifica que estas precipitan mayoritariamente respetando la relación de orientación $\alpha(0002)//\delta(111)$ (ver sección 2.3.3, capítulo 2). El resultado más significativo del trabajo de Perovic consistió en demostrar que el plano de hábito del hidruro formado por estas microplaquetas no verifica la relación anterior, sino solo las microplaquetas en forma individual; estas son las unidades constitutivas que se acomodan mayoritariamente con esta orientación para finalmente formar el hidruro "óptico". Debido a esto, la relación entre la textura de la matriz y la orientación de los precipitados no se manifiesta de manera explícita, como en principio podría esperarse.

En un trabajo previo realizado por investigadores del laboratorio LMFAE, a partir del análisis de los datos obtenidos en un experimento realizado en una de las líneas de difracción de rayos X de alta energía del Advanced Photon Source de Argonne, USA, se obtuvieron diagramas de difracción de probetas de tracción de Zr-2.5Nb previamente hidruradas y homogeneizadas en su distribución de hidruros. En el experimento las probetas de tracción que contenían hidruros se calentaban hasta 400°C para disolver los hidruros y luego se enfriaban (precipitación). Estos experimentos se repitieron cíclicamente tensando las probetas a distintas tensiones pero siempre en el rango elástico. Como resultado de los análisis realizados M. A. Vicente Álvarez ha demostrado en un trabajo reciente que los hidruros tienen textura, de hecho copian la textura de la matriz [8]. En un trabajo posterior basado en el análisis realizado sobre los datos de estos ensayos in situ, se demuestra que esa textura se ve afectada por la presencia de tensiones y que la variación de intensidades en la figura de polos está asociada a la reorientación que los hidruros experimentan al precipitar bajo tensión (origen de la fisuración diferida por hidrógeno), sin que esto implique un cambio en la relación de orientaciones $\alpha(0002)//\delta(111)$ en la que mayoritariamente precipitan las microplaquetas [9].

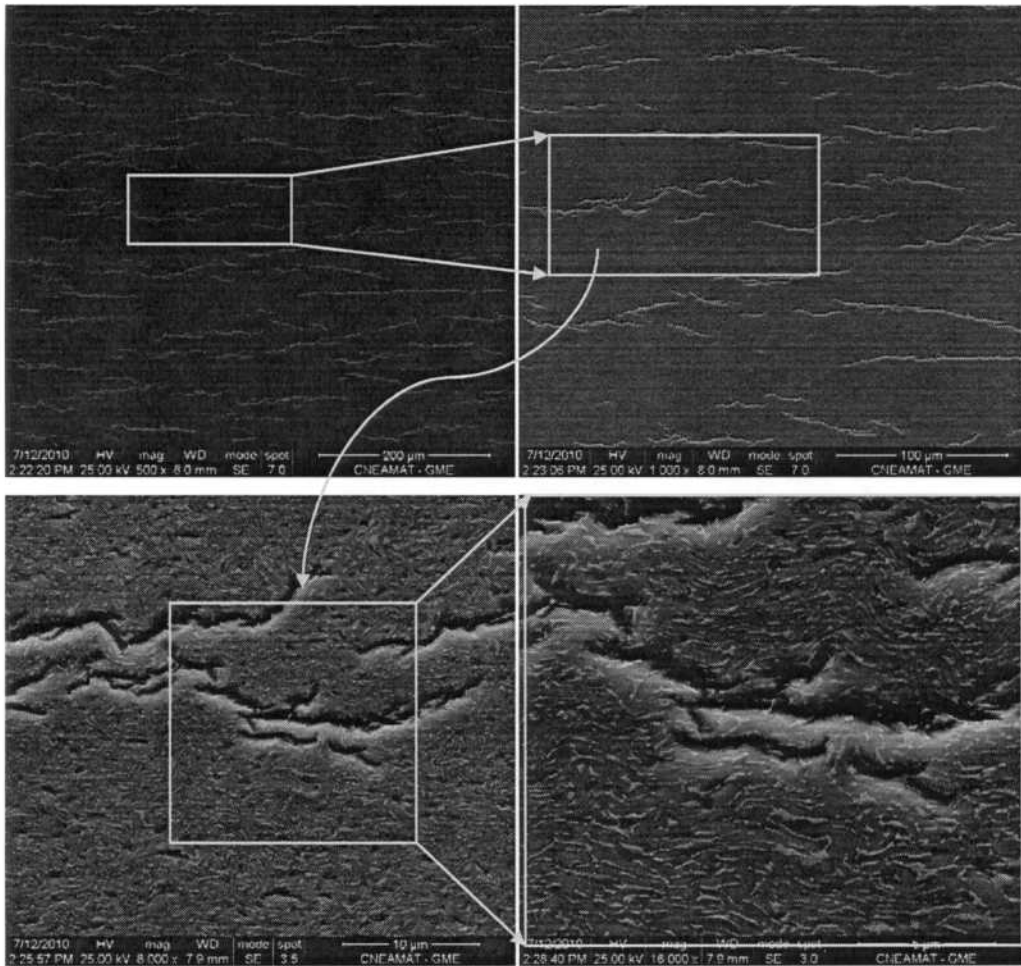


Figura 6.6. Amplificación de hidruros (SEM) en una muestra de Zr-2.5Nb con 145 ppm de hidrógeno. Observación de la cara axial normal.

En este trabajo, partiendo del esquema de precipitación autocatalítica propuesto por Perovic, la figura 6.7 muestra el resultado de la precipitación de microplaquetas en los granos α orientados según las tres componentes principales de la textura de los tubos de presión. Según este modelo simplificado desarrollado por M. A. Vicente Álvarez [8], la microestructura del tubo de presión puede describirse a partir de tres familias de granos α cuyo eje c se orienta en dirección tangencial (m_{Hoop}), formando un ángulo de aproximadamente 20° con la dirección tangencial (m_{Tilted}) y en dirección radial (m_{radial}). El mismo ha permitido reproducir con gran precisión las figuras de polos de la matriz α -Zr.

En este contexto resulta evidente que la forma del grano y la textura juegan un rol esencial. La estructura laminar de los granos α , que son alargados en la dirección axial y tangencial y finos

en la radial, impone diferentes obstáculos a las microplaquetas que aparecen en las distintas componentes de la textura. Así, las microplaquetas pueden crecer considerablemente en los granos con componente m_{radial} (figura 6.7.c), mientras que son rápidamente frenadas por los bordes de grano en los granos α de componente m_{Hoop} (figura 6.7.a). Además, el proceso autocatalítico propuesto por Perovic favorece la nucleación de microplaquetas con el mismo plano de hábito pero desplazadas diagonalmente [9]. El arreglo de microplaquetas para los granos orientados según la componente m_{Hoop} , donde estas se ubican a lo largo del eje c, es repulsivo, mientras que el arreglo en los granos orientados según m_{Tilted} donde la línea de traslación se encuentra formando un ángulo con el eje c, es energéticamente mucho más favorable. Esta es la razón por la cual la mayor expansión debida a la formación de hidruros es en el eje c de la matriz. De modo que cuando un hidruro macroscópico circunferencial se desarrolla en el plano axial-tangencial es muy improbable la precipitación en los granos orientados en la dirección tangencial y las microplaquetas crecen mayormente precipitando en los granos con orientación m_{radial} y m_{Tilted} .

La fuerza impulsora de este crecimiento circunferencial de los hidruros en el material de tubo de presión no está clara aun. Los hidruros circunferenciales también aparecen en las vainas de elementos combustibles de Zircaloy-4 [10,11], las cuales presentan microestructuras y textura considerablemente diferentes a la de los tubos de presión [12]. Marshall encontró una correlación muy interesante y útil entre la orientación de los hidruros y el parámetro de deformación direccional (D ϵ P), el cual representa la deformación plástica introducida a en diferentes direcciones a lo largo del proceso de fabricación [13]. En la práctica, este parámetro es la variable tecnológica utilizada para controlar la orientación de los hidruros, así que la fuerza impulsora se encuentra en la distribución inhomogénea y anisotrópica de la deformación plástica introducida durante el proceso de fabricación.

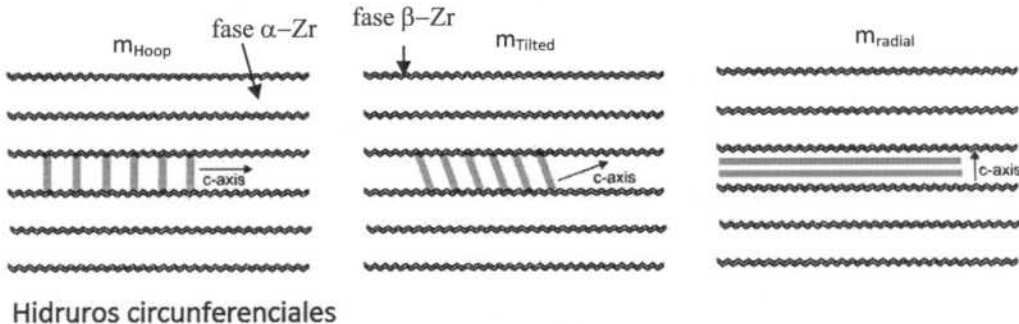


Figura 6.7. Esquema de precipitación de microplaquetas según el proceso autocatalítico

propuesto por Perovic, a) granos con el eje c en dirección tangencial (hoop), b) granos con el eje c orientado a 30°-45° de la dirección tangencial, c) granos con el eje c radial.

Para los casos precedentes, los procesos de fabricación en el caso de los tubos de presión, sean obtenidos por laminación o trefilado en frío, laminado en frío en el caso de las vainas de elementos combustibles, la deformación se introduce a lo largo del eje del tubo (dirección axial), con lo cual las plaquetas o hidruros “ópticos” se forman en el plano axial-tangencial, tal como se esquematiza en la figura 6.5.

6.1.2. Comparación entre Zr-2.5Nb y Zry-4:

La tesis de J.C. Ovejero [1] sobre la expansión por precipitación de hidruros en los canales de refrigeración del reactor PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor) de la Central Nuclear de Atucha I de Zircaloy-4, nos permite realizar comparaciones con respecto a los resultados obtenidos en la sección 5.1 del capítulo 5.

Ovejero, en sus tesis obtuvo las regresiones de las ecuaciones 6.1 y 6.2 para las direcciones axiales y tangenciales (longitudinales y transversales respectivamente llamadas en su trabajo). La dirección radial no fue determinada debido a que el espesor de los canales de combustible es muy pequeño para fabricar probetas en dicha dirección (1.7 mm).

Expansión en la dirección axial:

$$\Delta l_p = (3.63 \pm 2.35) + (0.056 \pm 0.006) \times [H](ppm) \quad (\text{ec } 6.1)$$

Expansión en la dirección tangencial:

$$\Delta l_p = (4.72 \pm 2.82865) + (0.05636 \pm 0.00549) \times [H](ppm) \quad (\text{ec } 6.2)$$

En los gráficos de las figuras 6.8 y 6.9 se representan las regresiones obtenidas para la expansión relativa ($\Delta l/l_0$) en las direcciones axiales y tangenciales en función de la concentración de hidrógeno, que se comparan las regresiones de expansión relativa obtenidas por Ovejero (las probetas de Ovejero tenían una longitud inicial de 18,6 mm).

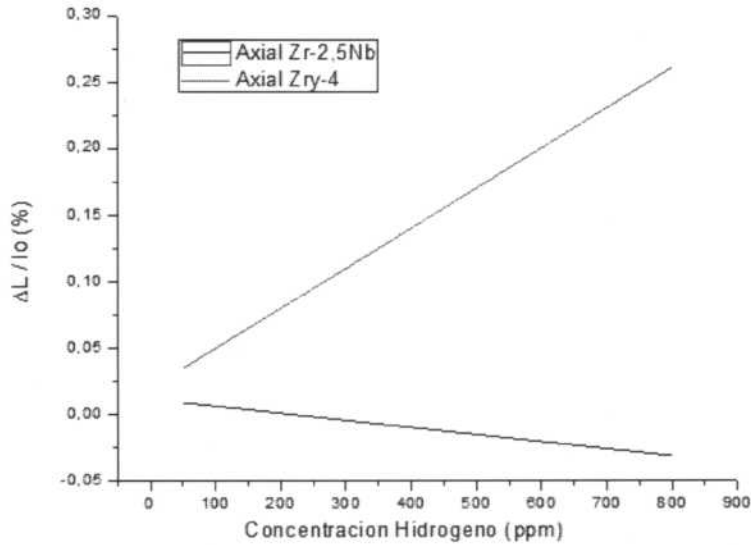


Figura 6.8. Comparación de resultados de cambio dimensional por precipitación entre probetas de Zr-2.5Nb y Zry-4 en la dirección axial.

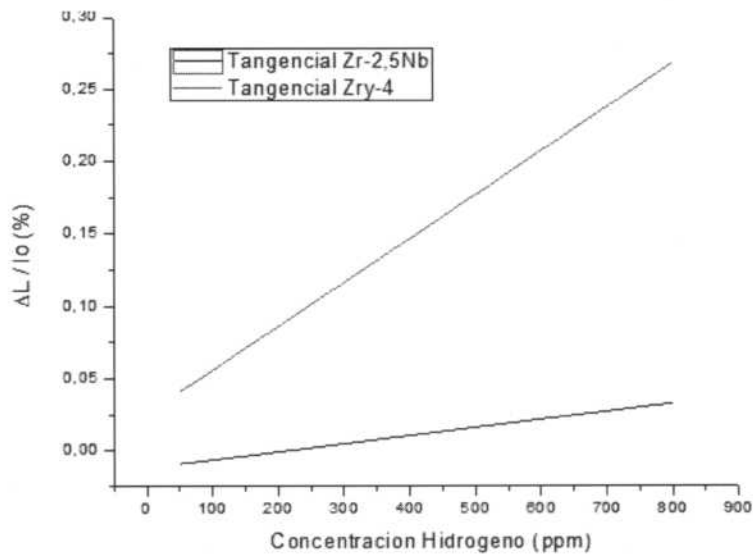


Figura 6.9. Comparación de resultados de expansión por precipitación entre probetas de Zr-2.5Nb y Zry-4 en la dirección tangencial.

Hay una clara diferencia entre la magnitud de los valores obtenidos para el Zr-2.5Nb y para el Zry-4. Es interesante notar que en el Zircaloy-4 tanto en la dirección axial como en la tangencial se registran expansiones. En el Zr-2.5Nb solo hay expansión en la dirección tangencial. La dirección axial se contrae. Para explicar este comportamiento es necesario

reparar las microestructuras de estas dos aleaciones, que presentan diferencias fundamentales en los siguientes puntos:

- i. Estructura del grano y las fases presentes
- ii. Historia termomecánica
- iii. Textura cristalina

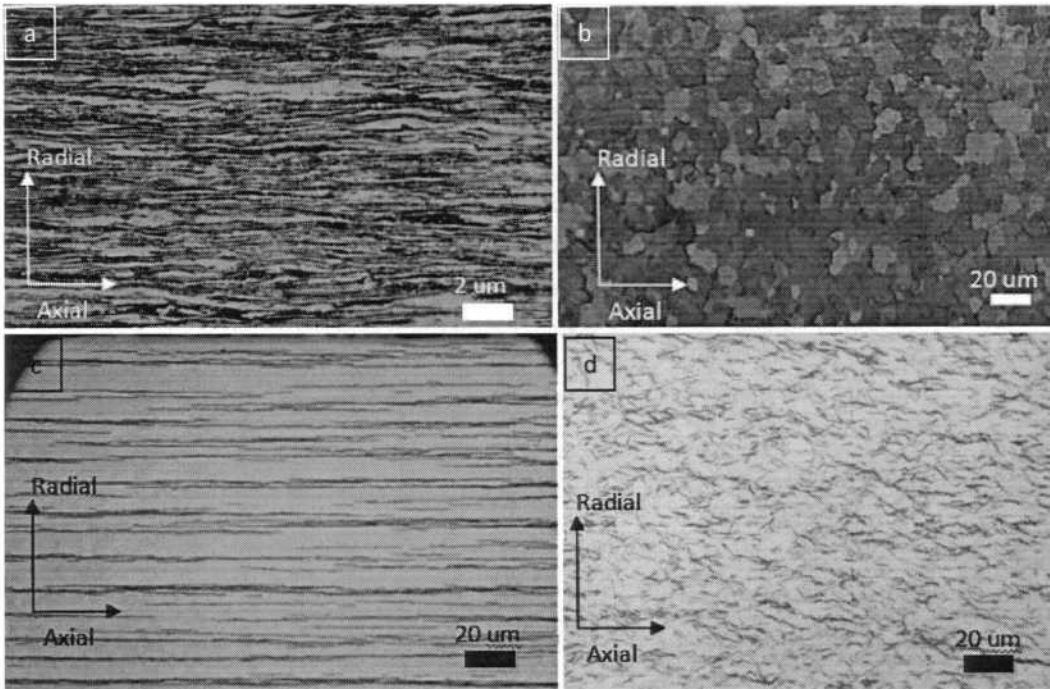


Figura 6.10. a) Microestructura de tubo de presión, b) microestructura de canal de enfriamiento. c) hidruros en tubo de presión, cara tangencial. d) hidruros en canal de enfriamiento, cara tangencial.

Las figuras 6.10 a y b muestran las microestructuras del Zr-2.5Nb de tubo de presión y el Zircaloy-4 de canales de enfriamiento de Atucha 1 respectivamente. El tubo de presión tiene una microestructura deformada con granos alargados en la dirección de laminación ($\approx 30\%$ de deformación acumulada) que no se recrystaliza con el tratamiento térmico de 24 hs a 400°C que recibe en la etapa final de fabricación. Debido a esto los granos α (figura 6.10.a) se encuentran con una deformación plástica y una estructura de bordes de grano que favorece el crecimiento de placas de hidruros en el plano radial-axial (superficies en el plano circunferencial), es decir, perpendiculares a la dirección de aplicación de la carga durante el proceso de laminación [13]. La estructura de bandas alargadas en la dirección axial de las

fases α y β del tubo de presión favorecen la precipitación de plaquetas de hidruro en dirección en el plano axial-tangencial (esquema de la figura 6.5 y figura 6.10.c). Por otra parte la figura 6.10.b muestra la microestructura recristalizada de granos equiaxiados del Zircaloy-4 de los canales de enfriamiento de Atucha 1. En este material el grano no está deformado, de manera que contiene el mínimo de dislocaciones compatibles con el equilibrio termodinámico. Debido al estado de recuperación completa de la microestructura no existen tensiones internas que promuevan la precipitación de hidruros en direcciones específicas. De esto resulta la precipitación en sitios preferenciales en el interior del grano si existen arreglos de dislocaciones debidos a una disolución previa de estas fases guardando alguna memoria con respecto a la dirección de laminación de las chapas de las cuales se fabrican los canales, o bien los bordes de grano, figura 6.10.d. Dado que en general los hidruros se orientan siguiendo la dirección del borde de grano, esta morfología de precipitación tiende a homogeneizar la expansión del material, hecho que se comprueba en las tesis de Ovejero y Fagundez [1,14].

Finalmente cabe agregar que estas microestructuras presentan texturas bien diferentes, como se observa en las figuras 6.11.a y b. Si bien se ha observado que el hidruro copia la textura de la matriz [8], este efecto no influye en la morfología de la distribución de hidruros [7,8], de modo que desde un punto de vista macroscópico los hidruros en el tubo de presión siguen siendo circunferenciales independientemente de que las “unidades constitutivas” de las plaquetas precipiten en cualquiera de las formas indicadas en la figura 6.7. Por lo dicho se observa un engrosamiento muy significativo de la pared del tubo de presión (dirección radial) y a la vez un cambio dimensional despreciable en las direcciones axial y tangencial. De este modo, el cambio dimensional en dirección radial en la microestructura del tubo de presión (figura 5.1) es aun más importante que las expansiones registradas en las direcciones axial y tangencial en la microestructura recristalizada del canal de enfriamiento de Atucha1, figuras 6.8 y 6.9.

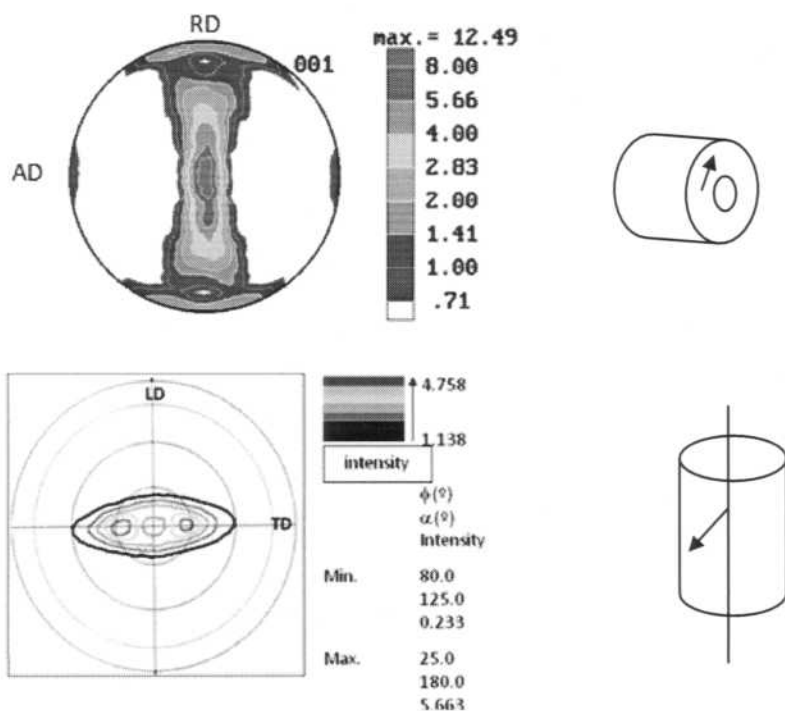


Figura 6.11. a) Textura de tubo de presión polo 0002, cara tangencial del tubo. b) Textura de canal de enfriamiento, polo 0002, cara radial del tubo.

6.2. Expansión por solución sólida

El objeto del estudio de la expansión por solución sólida es estimar cuanto crecerá un tubo de presión a temperatura de servicio, de 300°C en promedio. De este modo, a la expansión por precipitación de hidruros determinada a temperatura ambiente, se deberá sumar la expansión debida a la disolución de la fracción de hidruros que se disuelven a 300°C, unos 90 ppm.

En las figuras 5.10 a 5.12 del capítulo 5 se representan los valores de cambio dimensional por solución sólida en las probetas axial, tangencial y radial respectivamente. Abstrayéndonos de la dispersión de los datos debida a que el error es del orden de magnitud de la expansión, se ven las mismas tendencias que en la expansión a temperatura ambiente (figuras 5.1 y 5.2), es decir, la expansión en la dirección tangencial y contracción en la dirección axial. Las expansiones por solución sólida observadas son muy pequeñas, de 2 a 4 micrones, y similares a las expansiones por precipitación determinadas a temperatura ambiente para estos casos. Por otra parte la expansión absoluta en la dirección radial es menor que las anteriores aquí (debido a la menor longitud de estas probetas). El gráfico de expansión relativa de las tres direcciones analizadas de la figura 5.9 muestra una compensación casi perfecta de la

expansión/contracción en las probetas tangencial/axial y una expansión de la probeta radial algo menor pero del mismo orden de magnitud. De este análisis resulta claro que la expansión por solución sólida es despreciable incluso en la única dirección en la que se concentra toda la expansión del material: la radial, de manera que este efecto no tiene consecuencias tecnológicas de significación alguna.

Digresión: tal cual lo observado ya en la sección 5.3 del capítulo 5, es interesante comentar aquí que si bien las expansiones por solución sólida son despreciables, existe algún efecto de la anisotropía de la fase α -Zr en los valores observados. En la tabla 5.5 correspondiente a la expansión axial (3^{ra} columna) se observa un valor medio de 3.5 μm , independiente de la concentración de hidrógeno, lo cual es de esperar, dado que todas estas muestras tienen un contenido de hidrógeno que supera ampliamente el que se disuelve a 300°C (1^{ra} columna), con lo cual la matriz de estas probetas está sometida a una tensión por solución sólida de la misma magnitud en cualquiera de ellas, en principio. Por otra parte, de acuerdo a la textura de este material, tenemos apenas de 6 a 8% de los granos con su eje c en la dirección axial, es decir, mayoritariamente tenemos granos con ejes c perpendiculares a la dirección axial. Esto implica que en la dirección axial estaríamos midiendo la contracción de la red en las direcciones del tipo $[1\bar{1}00]$ o equivalentes (normal a los planos prismáticos). Por otra parte en la dirección tangencial (tabla 5.6) tenemos una expansión promedio de 2.5 μm . En este caso aproximadamente el 60% de los granos tienen su eje c en esta dirección, o en la dirección m_{tilted} (con su eje c a 20° de la dirección tangencial [9]), que también aportan a esta componente de expansión. En suma, lo que se observa en el caso del cambio dimensional por solución sólida es un efecto de dilatación debida a la anisotropía de la celda hexagonal, que se hace visible por la fuerte textura de este material.

6.2.1 Comparación de datos de solubilidad sólida entre Zr-2.5Nb y Zry-4

En esta sección se presenta la comparación de resultados entre lo obtenido en el presente trabajo en el punto 5.3 y los resultados presentados por Fagundez [14] para el Zircaloy-4 para la misma determinación.

En su tesis Fagundez determinó la ecuación 6.3 para representar el comportamiento del Zircaloy-4 en la dirección axial (no se estudió el cambio dimensional en las direcciones tangencial y radial).

Ecuación de Fagundez para las muestras axiales

$$\Delta l_{SS} = -0.0081 + 0.000189 \times W_{ppm} [H] \quad (\text{ec 6.3})$$

Esta regresión y las obtenidas en nuestro estudio se representan en el gráfico de la figura 6.12. Como era de esperar, los cambios son del mismo orden de magnitud, dado que el efecto consistirá en la disolución a 300 °C de una cantidad limitada de hidrógeno en la matriz. Se observa una pendiente mayor en el caso del Zircaloy-4. Si bien no es objeto de esta tesis ahondar en el estudio de estas diferencias, conjeturamos que es probable que la presencia de fase β -Zr en el Zr-2.5Nb, que tiene una capacidad de disolver hidrógeno mucho mayor que la matriz α -Zr, sea responsable de acomodar una parte significativa del hidrógeno disuelto y que afecte las dimensiones de la celda cubica en forma menos significativa que a la celda hexagonal.

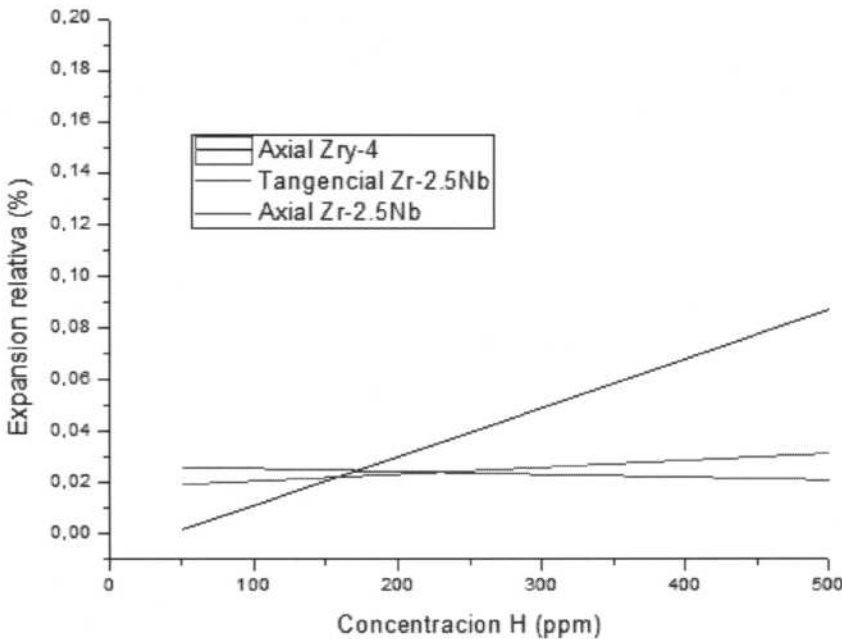


Figura 6.12. Comparación de Expansión por Solubilidad Sólida entre el Zry-4 y el Zr-2.5Nb en la dirección axial.

6.3. Gráficos de Van't Hoff

A partir de las corridas dilatométricas explicadas en la sección 4.2.5 del capítulo 4 (luego de la homogeneización de la distribución de hidruros y eliminación de la capa remanente) y las corridas calorimétricas (sección 4.2.6 del capítulo 4) se determinaron las temperaturas de solubilidad terminal en disolución (TTSSd) y en precipitación (TTSSp). Estos datos obtenidos están expresados en las tabla 5.7 del Capítulo 5. Realizadas las determinaciones de hidrógeno

por cromatografía de gases se realizó una comparación de nuestros datos con las regresiones lineales obtenidas a partir de los gráficos de Van't Hoff de Girolodi, figuras 5.13 a 5.16 [15]. Debido a que las corridas dilatométricas y calorimétricas fueron realizadas hasta una T_{\max} de 425°C para no afectar la microestructura del material, el contenido de hidrógeno de las muestras no supera los 230 ppm. En los gráficos se observan los datos con colores diferentes según la dirección en estudio.

Como se ve, los valores son bastante concordantes con las regresiones existentes. Los datos obtenidos para la precipitación (TTSSp) se presentan menos dispersos. Esto ocurre debido a que el inicio de la precipitación es más abrupto por características del fenómeno en sí (sobre-enfriamiento necesario para precipitar un hidruro) y como consecuencia la determinación del cambio de pendiente en la curva dilatométrica es más precisa (figuras 5.13 y 5.14). El método de estimación de TTSSd y TTSSp se explica en los puntos 4.3.3 y 4.3.4 del capítulo 4.

Otra de las razones por las cuales podrían encontrarse diferencias en los valores es debido a que las velocidades calentamiento-enfriamiento utilizados en ambas tesis son distintos. Mientras que Girolodi, en su análisis, trabajó con varias velocidades llegando a la conclusión de que 5 °C/min era óptima. En la presente, he utilizado una velocidad de 10 °C/min.

6.4. Expansión por hidruros versus termofluencia (creep).

En esta sección se realizará una comparación entre las consecuencias que pueden producir sobre un tubo de presión la expansión por precipitación de hidruros y la deformación debido al creep anisotrópico al que son sometidos los tubos [16].

Como resultado principal de esta tesis podemos decir que los tubos de presión pueden sufrir un engrosamiento de su pared (dirección radial) debido a la precipitación de hidruros, figuras 5.1 y 5.2 del capítulo 5.

En esta sección se decidió presentar una comparación entre el efecto medido en el presente trabajo sobre la dirección radial y los resultados obtenidos por Li y Holt [16] en su trabajo sobre creep térmico anisotrópico sobre Tubos de Zr-2.5Nb presurizados internamente.

Li y Holt realizaron experiencias de creep sobre probetas de Zr-2.5Nb con diferentes microestructuras. Inicialmente partieron de 2 tipos de tubos. Los primeros son los llamados Micro Pressure Tubes (MPT) de Zr-2.5Nb, de microestructura similar a los que se utilizan en las centrales nucleares tipo CANDU pero de menor diámetro. El segundo tipo son los denominados Sheathing Tubes (FS) de Zr-2.5Nb, siendo estos tubos los actualmente utilizados en un reactor experimental de AECL.

A partir de estos dos materiales, Li y Holt realizaron variantes al proceso de extrusión, cambiando temperaturas y velocidades para los MPT con el fin de estudiar distintas microestructuras y texturas (tabla 2, [16]).

A partir de los distintos materiales obtenidos, realizaron mediciones de textura mediante difracción de neutrones, determinación de microestructura por TEM y por último ensayos de creep sobre los distintos tipos de tubos presurizados internamente. Los cambios dimensionales los midieron mediante un sistema de dimensionamiento laser. Los resultados más importantes de este trabajo fueron la estimación del exponente de tensión (n) a las distintas temperaturas y tensiones internas ensayadas. Luego, estimaron la energía de activación del creep a bajas tensiones. Demostraron también una tendencia lineal creciente en la tasa de creep del estado estacionario en función de una relación entre los factores de Kearns [17]. También demostraron que los tamaños de granos más finos presentan comportamientos de creep acelerado. Por último concluyeron que el único factor de los examinados que tiene correlación con el creep anisotrópico es la textura cristalográfica.

En el desarrollo de esta comparación se presentarán inicialmente las dimensiones de un tubo de presión. Con estos datos se realizará una estimación del área lateral de un tubo. Esta área será asimilada al área de una superficie rectangular. En el esquema de la figura 6.13 se muestra el desdoblamiento de un tubo en una placa rectangular, siendo todas las superficies de sus caras de la misma área. La razón de esta imagen es visualizar y a la vez realizar una comparación cuantitativa entre el efecto de la precipitación de hidruros y el efecto del creep. La precipitación de hidruros, tal como resulta de nuestro trabajo, genera una expansión en la dirección radial del tubo, es decir, un engrosamiento de la pared del tubo. Realizando la transformación a la placa, se puede representar este engrosamiento como un aumento del espesor de la placa. En cambio el efecto por el creep tiene su principal componente en la dirección tangencial (circunferencial), lo que en el tubo podría ser representado como un aumento del diámetro del tubo o del perímetro de su circunferencia. Mediante la transformación de la superficie cilíndrica a la placa, se representa el efecto del aumento del perímetro como una expansión en el espesor lateral de la placa.

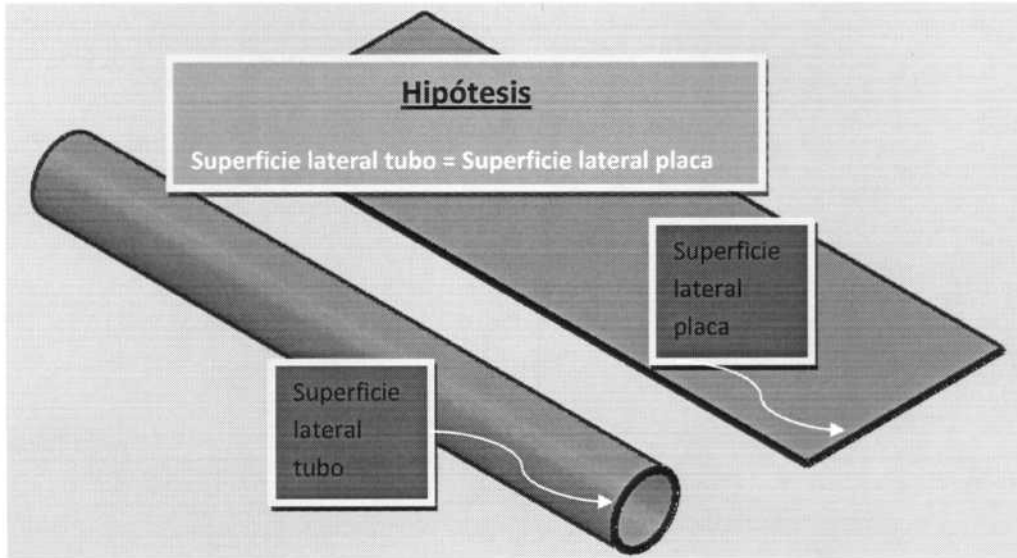


Figura 6.13. Esquema representativo de la equivalencia entre un tubo y una plancha, donde la superficie lateral es igual.

A partir de esta superficie rectangular se realizarán dos estudios por separado. El primero de estos análisis será estimar los cambios de espesor debido a la expansión por precipitación de hidruros a partir de datos obtenidos en el presente trabajo. Luego, a partir de los valores iniciales de la superficie también se realizará una estimación de la expansión transversal sufrida debido al creep anisotrópico utilizando como referencia algunos valores obtenidos por Li y Holt. Por último se compararán los resultados y se estimará el aumento de la superficie debido a la combinación de ambos efectos.

Dimensiones de tubo de presión:

En la tabla 6.1 se muestran las dimensiones originales de un tubo de presión tomando como referencia los valores obtenidos en un tubo laminado en la Planta Piloto de Fabricación de Aleaciones Especiales (PPFAE).

Tabla 6.1. Valores medios de diámetros, espesor, excentricidad y ovalidad. [18]

	ϕ_{int} (mm)	ϕ_{ext} (mm)	es ⁽¹⁾ (mm)	ex ⁽¹⁾ (mm)	ov ⁽¹⁾ . (mm)
ECLT (extrudado corto)	103.57	112.42	4.42	0.07	0.092
ELLT (extrudado largo)	103.64	112.51	4.42	0.09	0.06

⁽¹⁾es: espesor, ex: excentricidad, ov: ovalidad.

Calculo de superficie lateral:

A partir de los datos de diámetros presentados en la tabla 6.1, se esquematiza la superficie lateral de un tubo de presión en el esquema de la figura 6.14. Luego, con estos valores se comprueba el espesor original del tubo y con ello, se estima el valor inicial de la superficie lateral de un tubo de presión.

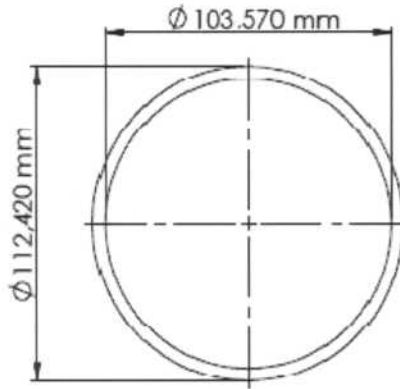


Figura 6.14. Esquema de vista lateral de un tubo con las dimensiones de los diámetros interno y externo.

Diametro interno:

$$D_{int} = 103.57 \text{ mm}$$

Diametro externo:

$$D_{ext} = 112.42 \text{ mm}$$

Espesor:

$$e = \frac{D_{ext} - D_{int}}{2} = 4.425 \text{ mm} \quad (\text{ec } 6.4)$$

En la siguiente ecuación (6.5) se presenta el valor de la superficie lateral de un tubo de presión.

$$\text{Superficie lateral anillo} = \frac{\pi \times (D_{ext}^2 - D_{int}^2)}{4} = 1.501 \times 10^3 \text{ mm}^2 \quad (\text{ec } 6.5)$$

Representación mediante placa rectangular:

La superficie lateral del anillo previamente calculada se puede asimilar a la superficie lateral de una placa rectangular, donde el espesor del anillo es igual a la altura de la placa. Lo que se estima en este paso a partir de los datos ya existentes, es la longitud de la placa para que

ambas geometrías tengan la misma superficie. En la ecuación 6.6 y en la figura 6.15 se presenta la longitud estimada para la placa rectangular.

$$\text{Longitud inicial} = \frac{\text{Superficie lateral anillo}}{\text{Espesor}} = 339.276 \text{ mm} \quad (\text{ec 6.6})$$

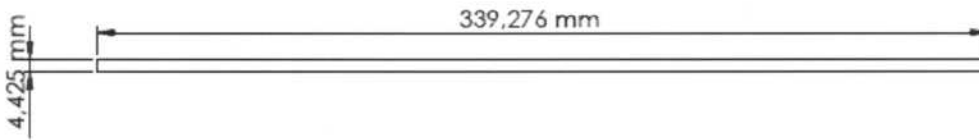


Figura 6.15. Representación de la superficie lateral del tubo de presión en forma de placa.

El objeto de esta simplificación reside en la posibilidad de diferenciar las direcciones de los efectos producidos por la precipitación de hidruros y el creep, siendo estos preponderantes en la dirección radial y en la dirección tangencial respectivamente.

Es necesario aclarar aquí que si bien los valores de perímetro (calculados a partir del diámetro medido) y espesor originales de un tubo de presión tienen un error de determinación del orden de la centésima de milímetro, para los cálculos que siguen, estos valores se consideran fijos, es decir, no propagamos su error. Son valores que corresponden a un tubo de presión estándar y de ahí que los consideramos representativos de un tubo de presión CANDU genérico. Estas serán entonces nuestras dimensiones de referencia.

De este modo, sobre el valor original de espesor que se observa en la figura 6.15, se sumará la expansión calculada a partir de la ecuación $\Delta Lp_{radial} = (0.0559 \pm 0.0106) \times Conc H + (-3.3467 \pm 4.2853)$ (ecuación 5.1 capítulo 5) en la dirección radial (del espesor del tubo) y finalmente se obtendrá la expansión porcentual. Por lo dicho el error involucrado en el cálculo de la expansión radial o expansión del espesor del tubo es el del instrumento utilizado para medirlas, es decir, el dilatómetro. Como se indico en el capítulo 5, el error absoluto de estas determinaciones es de $\pm 2 \mu\text{m}$.

Estimación de la variación de superficie por precipitación de hidruros:

En función de los resultados obtenidos en el capítulo 5 se analizará aquí el cambio dimensional de la superficie lateral del tubo como fue definida más arriba, debida a una expansión en la dirección radial por precipitación de hidruros. Se analizarán valores de este

efecto desde 0.1% (100 ppm) hasta 0.45% (400 ppm). Estos valores se toman como referencia a partir de la figura 5.1 del capítulo 5.

Con la siguiente ecuación se calcula la variación de la superficie original debido a la aplicación de las variaciones porcentuales de longitud por la precipitación de hidruros.

$$\text{Superficie final debido a } H = \text{Superficie inicial} \times (1 + \text{variación por hidruros}) \quad (\text{ec } 6.7)$$

Con los valores obtenidos se calcula el espesor final que presentaría el tubo en función de la cantidad de hidruros que hayan precipitado mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Espesor debido a precipitación de hidruros} = \frac{\text{Superficie final}}{\text{Longitud inicial}} \quad (\text{ec } 6.8)$$

En la tabla 6.2 se presentan los resultados de los cálculos realizados:

Tabla 6.2. Valores de superficie y espesor final debido a la expansión en la dirección radial por precipitación de hidruros.

Porcentaje de variación debido a precipitación de hidruros	Concentración hidrógeno	Superficie final	Espesor final
0 %	0 ppm	$1.501 \times 10^3 \text{ mm}^2$	4.42 mm
0.1 %	100 ppm	$1.503 \times 10^3 \text{ mm}^2$	4.43 mm
0.2 %	200 ppm	$1.504 \times 10^3 \text{ mm}^2$	4.43 mm
0.45 %	400 ppm	$1.508 \times 10^3 \text{ mm}^2$	4.44 mm

Estimación de la variación de superficie por creep

Como resumen de los gráficos presentados por Li y Holt [16] tomamos los valores de referencia que se observan en las tablas 6.3 y 6.4.

Tabla 6.3: Valores de deformación transversal para distintas tensiones de creep a una misma temperatura de ensayo para probetas del tipo Fuel Sheathing (figura 7 [16]).

Temperatura: 350°C	
Tensión de creep [MPa]	Deformación transversal (%)
100	0,3
150	0,6
200	0,9
250	1
300	1,5

Tabla 6.4.: Resumen de deformación transversales y axiales para una probeta del tipo MPT 66 a distintas tensiones de ensayos de creep.

Probeta MPT66 [16]		
Tensión de creep [MPa]	Deformación transversal (%)	Deformación axial (%)
275	0,5	0,12
300	0,9	0,12
325	1	0,1

A partir de los datos presentados en las tablas 6.3 y 6.4 se estimó el posible rango de expansión tangencial del material debido al creep durante la vida útil de un tubo de presión. En función de estos valores la expansión debida al creep podría tener valores desde 0.3% hasta 1.5% en la dirección tangencial.

El cálculo de la variación de la superficie se obtuvo a través de la ecuación:

$$\text{Superficie final debido a creep} = \text{Superficie inicial} \times (1 + \text{variacion por creep}) \quad (\text{ec 6.9})$$

Debido a que la expansión por creep afecta principalmente en la dirección tangencial, se puede considerar en un caso de daño por creep el espesor del tubo constante. Con esta suposición se calculo longitud final de la placa de la siguiente manera:

$$\text{Perímetro final debido a expansion por creep} = \frac{\text{Superficie final por creep}}{\text{Espesor inicial}} \quad (\text{ec 6.10})$$

Estas distintas longitudes representan un cambio en el perímetro externo de la superficie lateral del tubo de presión. En la tabla 6.5 se presentan los cálculos realizados con las ecuaciones 6.9 y 6.10.

Tabla 6.5. Valores de superficie y perímetro debido a la expansión en la dirección tangencial debido a la variación de perímetro por creep.

Porcentaje de variación debido a daño por creep	Superficie final	Perímetro final
0 %	$1.501 \times 10^3 \text{ mm}^2$	339.28 mm
0.3 %	$1.506 \times 10^3 \text{ mm}^2$	340.29 mm
0.6 %	$1.510 \times 10^3 \text{ mm}^2$	341.31 mm
0.9 %	$1.515 \times 10^3 \text{ mm}^2$	343.33 mm
1.2 %	$1.519 \times 10^3 \text{ mm}^2$	343.35 mm
1.5 %	$1.524 \times 10^3 \text{ mm}^2$	344.36 mm

Calculo de Superficie con la combinación de efectos

A partir de los resultados obtenidos en los anteriores cálculos, se presenta la siguiente tabla con los valores de espesores y longitudes obtenidos y el posterior cálculo de la superficie mediante la fórmula:

$$\text{Superficie Final (mm}^2\text{)} = \text{Espesor (mm)} \times \text{Perimetro (mm)} \quad (\text{ec 6.11})$$

En la tabla 6.6 se presenta el cálculo de las superficies laterales finales en función del efecto combinado de la expansión por precipitación de hidruros y el creep.

Tabla 6.6. Valores calculados de superficie final (en mm²) debido a la combinación de diferentes porcentajes de modificación de las dimensiones debido al creep y a la expansión por precipitación de hidruros.

		Variación de perímetro por creep ----->						
		Perímetro	0,0%	0,3%	0,6%	0,9%	1,2%	1,5%
Espesor			339,28 mm	340,29 mm	341,31 mm	342,33 mm	343,35 mm	344,36 mm
Engrosamiento de pared por precipitación de hidruros	0% (0 ppm)	4,42 mm	1501,30 mm ²	1505,80 mm ²	1510,31 mm ²	1514,81 mm ²	1519,31 mm ²	1523,81 mm ²
	0,10% (100 ppm)	4,43 mm	1502,65 mm ²	1507,16 mm ²	1511,67 mm ²	1516,18 mm ²	1520,69 mm ²	1525,19 mm ²
	0,20% (200 ppm)	4,43 mm	1504,35 mm ²	1508,86 mm ²	1513,38 mm ²	1517,89 mm ²	1522,40 mm ²	1526,91 mm ²
	0,45% (400 ppm)	4,44 mm	1508,08 mm ²	1512,61 mm ²	1517,13 mm ²	1521,66 mm ²	1526,18 mm ²	1530,70 mm ²

Por último, en la tabla 6.7 se presenta el cambio porcentual de superficie en función en relación del valor inicial.

Tabla 6.7. Valores del cambio porcentual de superficie debido a la combinación de diferentes porcentajes de modificación de las dimensiones debido al creep y a la expansión por precipitación de hidruros.

		Variación de Perímetro por Creep ----->						
		Longitud	0,0%	0,3%	0,6%	0,9%	1,2%	1,5%
Espesor			339,28 mm	340,29 mm	341,31 mm	342,33 mm	343,35 mm	344,36 mm
Engrosamiento de pared por precipitación de hidruros	0% (0 ppm)	4,42 mm	0,00%	0,30%	0,60%	0,90%	1,20%	1,50%
	0,10% (100 ppm)	4,43 mm	0,09%	0,39%	0,69%	0,99%	1,29%	1,59%
	0,20% (200 ppm)	4,43 mm	0,20%	0,50%	0,80%	1,11%	1,41%	1,71%
	0,45% (400 ppm)	4,44 mm	0,45%	0,75%	1,05%	1,36%	1,66%	1,96%

6.4.1. Análisis de resultados de expansión por precipitación de hidruros y creep combinados

Para realizar una evaluación adecuada del peso relativo de estos dos fenómenos es necesario considerar que:

- Los ensayos de creep realizados por Li y Holt fueron a valores de tensiones transversales de entre 100 y 325 MPa, cuando en una central nuclear los valores máximos que sufre un tubo están bajo tensiones transversales de 130 MPa. Además estos se realizaron a temperaturas similares o superiores a las de operación de las centrales nucleares.
- Para el caso de la expansión por hidruros, para obtener una expansión de 0.45%, el tubo deberá tener una concentración de 400 ppm de hidrógeno, un valor extremadamente alto y tecnológicamente inaceptable para estos componentes. No se espera durante toda la vida útil de un tubo de presión valores mayores a 200 ppm, aunque no se dispone de datos a fin de vida (30 años).

Por todo lo previamente comentado se deduce que esta comparación de resultados es para un caso extremo, ya que para llegar a tener valores de hasta un 2% de cambio de superficie en el área lateral de un tubo deben darse varias situaciones, las cuales son improbables en condiciones operativas normales. Para alcanzar este 2% se debería alcanzar un valor de espesor de 4.44 mm y un perímetro de la superficie lateral del tubo 344.36 mm. Para obtener ese espesor deben ingresar del orden de 400 ppm de hidrógeno, mientras que para alcanzar esa longitud por creep se requiere una tensión de 325 MPa a 350°C durante 450 horas.

Un caso más realista sería suponer una concentración máxima de 200 ppm, que puede existir en las zonas roladas unidas a los end fitting (zonas roladas) a fin de vida de la central (30 años). Observando los resultados en la tabla 6.7, estas condiciones generarían entre un 0.6% y un 0.8% de incremento en la superficie total debido a ambos efectos, de los cuales del 70 al 80% se debería al creep mientras que del 20 al 30% a los hidruros, los que sin duda son valores a tener en cuenta.

Referencias

[1] Ovejero J.C.; Tesis de Maestría “Instituto Sábató”; CNEA- UNSAM; cap. 5 y 6 (2007).

- [2] Carpenter G.J.C.; *J. of Nucl. Mater.*, 48 (1973) 264-266.
- [3] Pan Z. L., Ritchie I. G., Puls. M. P.; *J. of Nucl. Mater.*, 228, (1996), pp. 227–237.
- [4] Pan Z.L., Puls M.P.; *Journal of Alloys and Compounds*, 310 (2000) 214-218.
- [5] Khatamian D.; *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295 (1999) 893-899.
- [6] Mc Ewen S.R., Coleman C. E. and Ells C. E.; *Acta Metall.* Vol 33 N° 5 (1985) 753-757.
- [7] Perovic V., Weatherly G. C., Simpson C. J.; *Acta Metall.* (1983) 1381-1391.
- [8] Vicente Alvarez M. A., Santisteban J.R., Domizzi G., Almer J.; *Acta Materialia*, Volume 59, Issue 5, ISSN: 1359-6454 (2011) 2210-2220.
- [9] Vicente Alvarez M.A., Santisteban J. R., Vizcaino P., Flores A., Banchik A. D., Almer J.; Hydride reorientation in Zr2.5%Nb studied by synchrotron X-ray diffraction. *Acta Materialia*, Volume 60, Issue 20, December 2012, Pages 6892-6906.
- [10] Ells C.E.; *J. Nucl. Mater.*, 28 (1968) 129-151.
- [11] Louthan M. R. and Marshall R. P. *J Nucl. Mater.* 9, vol. N°2 (1963), 170-184.
- [12] Holt R. A.; *J. of Nucl. Mater.*, Vol. 135, Issues 2–3, 1 (1985) 246-259
- [13] Marshall R. P. *J Nucl. Mater* 1967; 24:49-59.
- [14] Fagundez C. P.; Tesis de Maestría “Instituto Sábato”; CNEA- UNSAM; (2006).
- [15] Giroldi J.P.; Tesis de Maestría “Instituto Sábato”; CNEA- UNSAM; (2007).
- [16] Li W., Holt R. A.; “Anisotropic thermal creep of internally pressurized Zr–2.5Nb tubes”; *J. of Nucl. Mater.* 401 (2010) 25–37.
- [17] Kearns J.J.; *Journal of Nuclear Materials* ; No. 6; (1976) p. 292.
- [18] Banchik A. D., Bianchi D. R., Vizcaino P., Flores A. V., Zsieber W. C., Gaveta L. J., Gómez A. G.; “Tecnología de fabricación de Componentes Estructurales del Núcleo base circonio para Reactores Nucleares de Potencia”; INFORME TÉCNICO DD-ATN40MF-001 (2009).

Conclusiones

Los resultados y análisis de la presente tesis se pueden sintetizar en las siguientes conclusiones:

- A partir de los resultados obtenidos por dilatometría, se determinó que el efecto predominante es la expansión en la dirección radial del tubo, es decir, un engrosamiento de la pared del mismo. Este efecto es considerablemente superior a lo que se observa en las direcciones axial y tangencial. La razón de ello reside en la forma de precipitación de los hidruros. Los hidruros precipitan perpendicularmente a la dirección en la que se ejerce la fuerza durante el trabajado mecánico (trefilado o laminación) en el proceso de fabricación de los tubos. La distribución inhomogénea y anisotrópica de la deformación plástica introducida es responsable de la morfología de los hidruros. Esta precipitación, a medida que aumenta la concentración de hidrogeno, genera la expansión en la dirección radial debido a la acumulación paralela de plaquetas de hidruros circunferenciales.
- Los efectos en las direcciones tangencial y axial son inferiores en un orden de magnitud al radial, con valores cercanos al error experimental. A partir de la comparación de la expansión versus la cantidad de ciclos de difusión a los que fueron sometidas a las probetas se pudo diferenciar una tendencia para ambas direcciones. Para la dirección axial la tendencia observada es de contracción mientras que para la dirección tangencial es de expansión.
- En los ensayos de determinación del cambio dimensional por solución sólida a 300°C, se observó un comportamiento del mismo orden de magnitud en las tres direcciones, se ven las mismas tendencias que en el caso del cambio dimensional por precipitación pero con valores un orden de magnitud inferiores a la expansión radial.
- Se realizó una comparación entre el efecto provocado por la expansión por precipitación de hidruros sobre el espesor de un tubo de presión con respecto al efecto generado por el creep sobre el perímetro del tubo en el Zr-2.5Nb. Se observó que a concentraciones de interés tecnológico para estos componentes (~200 ppm), el efecto de los hidruros puede llegar a tener un 30% de incidencia con respecto a lo que puede provocar el creep.
- Se realizaron comparaciones de expansión por precipitación y expansión por solución sólida de los resultados de esta tesis con respecto a resultados obtenidos en Zry-4 en otros estudios. Se observó que las expansiones en el Zr-2.5Nb en las direcciones comparadas (axial y tangencial) son inferiores a la del Zry-4 aunque del mismo orden de magnitud. Se observó la relevancia de las distintas microestructuras en este efecto, lo cual permitió justificar los diferentes resultados. Vale la pena remarcar que la dirección radial no se pudo comparar debido a la dificultad de obtener probetas en esta dirección en los canales de refrigeración de Zry-4.
- Se realizaron estimaciones de las temperaturas de solubilidad terminal de Solubilidad en disolución y en precipitación mediante Dilatometría y Calorimetría. Los valores obtenidos se graficaron comparándose con valores obtenidos por otros autores presentando un acuerdo razonable los datos comparados.

- Se demuestra que la dilatometría es una técnica apropiada para la determinación del comportamiento de expansión en las distintas direcciones principales de componentes estructurales. En el presente trabajo, debido a las dimensiones que tienen los tubos de presión, fue posible obtener probetas en las direcciones radiales, axiales y tangenciales. A partir de los distintos ensayos que se realizaron, se puede asumir un error experimental aceptable de $\pm 2 \mu\text{m}$.

- Se realizaron metalografías ópticas para cada una de las etapas experimentales de la Tesis, resultando la misma una herramienta de gran utilidad para la comprensión de los resultados experimentales.

- Se comprobó el efecto del “Supercharging” luego de la aplicación de varios ciclos de carga en el tratamiento de Difusión.

Como corolario del trabajo realizado podemos decir que la presente tesis representa una contribución al conocimiento del comportamiento de los tubos de presión de Zr-2.5Nb a través de la determinación de la expansión por precipitación de hidruros. Estos resultados servirán de referencia para futuros estudios a realizarse en material activo que se retirará del reactor de la CNE luego de que comience el reemplazo de tubos de presión, en el marco de la extensión de vida de dicha central.

