

**INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA**

**PROF. JORGE A. SABAT**

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN  
CIENCIA Y  
TECNOLOGIA  
DE MATERIALES**

**ELONGACIÓN AXIAL Y TRANSVERSAL  
DE LOS CANALES DE ENFRIAMIENTO  
DE LA CNA-I DEBIDO A LA  
INCORPORACIÓN DE HIDROGENO  
Y A LA PRECIPITACIÓN  
DE LA FASE HIDRURO**

**Juan Carlos Ovejero**

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

**Elongación axial y transversal de los canales de  
enfriamiento de la CNA-I debido a la incorporación de  
hidrógeno y a la precipitación de la fase hidruro**

**Por Ing. Juan Carlos Ovejero**

**Directores**

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

|                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------|
| <b>COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA<br/>CENTRO DE INFORMACION CAC</b> |
|---------------------------------------------------------------------------|

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

**República Argentina**

**2007**

“Dedicado a mi pueblo General Enrique Mosconi ubicado en Salta”

## **AGRADECIMIENTOS**

A los Doctores David Banchik y Pablo Vizcaíno por el apoyo en el desarrollo de la tesis.

Al grupo LMFAE por la dedicación brindada en diversas áreas.

A los profesores de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales.

## RESUMEN

Los componentes estructurales de Zircaloy-4 que conforman la **Columna Térmica** de los Canales de Refrigeración (C.R.) del núcleo de la Centrales Nucleares Atucha I y II sufren transformaciones microestructurales y dimensionales producidas por la *irradiación neutrónica y por el ingreso de deuterio*.

De la revisión de la documentación generada por el diseñador durante los años 1991/94 de los C.R. de Atucha II, y de su respectivo análisis surge la conveniencia de *determinar el efecto de la incorporación del deuterio en la expansión axial y tangencial de los tubos que conforman la Columna Térmica* ya que el deuterio proviene de la reacción de oxidación del Circonio con el agua de refrigeración ( $\text{Zr} + 2 \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2 \text{D}_2$ ).

Teniendo presente el efecto causado por el deuterio, se pretende realizar un estudio sobre probetas de Zircaloy-4 no irradiadas, extraídas en las direcciones axial y transversal de un Tubo Central de un CR como los utilizados en CNA1, con el objetivo de predecir los cambios dimensionales que experimentan los canales de enfriamiento debido a la incorporación de deuterio en la matriz de Circonio, ya que es uno de los fenómenos más notables durante la vida de servicio de un CR. Se sabe también que el hidrógeno tiene un comportamiento muy similar al deuterio, por lo tanto se ha propuesto inferir el efecto del deuterio por el que ofrece el hidrógeno en la matriz de Circonio.

De este modo, como programa de evaluación de los efectos de la incorporación de hidrógeno y la radiación neutrónica en las aleaciones de Circonio, que se lleva adelante en el LMFAE, *se ha propuesto como trabajo de tesis determinar las curvas de expansión debido únicamente a la disolución y precipitación de hidruros en Zircaloy-4 en los sentidos axiales y transversales en el intervalo de (25-650) Wppm*. Esta tarea se ha llevado a cabo utilizando la técnica de dilatometría diferencial, que resultó especialmente apropiada.

Para tal fin se prepararon muestras tomadas de un CR en los sentidos axiales y trasversales, depositando sobre la superficie de las muestras (cátodo) distintos espesores de capa de hidruro mediante carga catódica. Por mecanizado se obtuvieron las respectivas probetas para dilatometría, Calorimetría, metalografía y gases.

Los ensayos dilatométricos se realizaron empleando probetas no irradiadas, disolviéndose durante el tratamiento térmico del ensayo de dilatometría las capas de  $\text{ZrH}_{(1+x)}$  de distinto espesor que fueron depositadas previamente sobre las superficies de las mismas mediante carga catódica.

Con los datos obtenidos mediante la técnica dilatométrica se construyeron las graficas de expansión en los sentidos axial y transversal. En base a las curvas de expansión obtenidas se determinaron las tasas de expansión axial y transversal de los canales de enfriamiento de

CNA-1. A la  $T_m = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  se determinó que las tasas en el sentido axial y transversal tienen un valor de  $4 \times 10^{-4} \text{ } \%/W\text{ppm}$  y las tasas de expansión a la  $T_m = 20^{\circ}\text{C}$  es de  $3 \times 10^{-4} \text{ } \%/W\text{ppm}$ . La igualdad de las tasas en los sentidos axial y transversal es debido a que se trata de la misma dirección cristalográfica, correspondiente al plano basal.

El estudio se completó con la determinación de la temperatura de disolución, **TSSd**, y de precipitación, **TSSp** de la fase  $\delta\text{-ZrH}_{(1+x)}$  mediante calorimetría diferencial, **DSC**, y dilatometría diferencial, **TMA**, a fin de confirmar la disolución completa de la capa superficial de hidruros en la matriz  $\alpha\text{-Zr}$  mediante la comparación con las mediciones directas de la concentración de hidrógeno en el metal.

Los datos obtenidos con estas dos técnicas muestran un buen acuerdo entre si y también con los valores reportados en la literatura y de trabajos anteriores.

Como los CR de la CNA-1 pueden llegar a tener concentraciones de hidruros muy superiores a los 650 Wppm nos hemos propuesto en emplear la técnica de carga catódica y estudiar el efecto producido por la incorporación de hidrógeno y la precipitación de hidruros en los cambios dimensionales experimentado por los CR, cuando se supera la máxima solubilidad, efecto conocido como supercarga (supercharging).

La máxima solubilidad en la matriz de circonio fue alcanzada de dos maneras:

- Una primer método es realizando ciclados térmicos aplicados a probetas con una capa de hidruro de un determinado espesor crítico, aplicados a dos de las probetas transversales, a las cuales se les aplicó una única carga catódica.
- Un segundo método consiste en aplicar una nueva carga catódica a probetas previamente ensayadas con contenidos de hidruros cercanos a la máxima solubilidad. obteniendo probetas con concentraciones de hidruros superiores a los 650 Wppm. Los ensayos realizados nos permito concluir que el nuevo depósito de hidruro facilita el ingreso de hidrógeno a la probeta debido a la reducción del coeficiente de estequiometría **X** de **x = 0,6** a temperatura ambiente a **x = 0,2-0,3** a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## SUMMARY

In the PHWR Atucha I nuclear station the fuel elements are installed in vertical Refrigeration Channels (R.C). The Zircaloy-4 structural components of these Channels are made of two concentric tubes, which are known as Thermal Column. During operation these components undergo microstructural and dimensional transformations induced by the neutron flux, temperature and the corrosion reaction between the aqueous media and the Zr matrix. That corrosion reaction develops an oxide layer at the tube surfaces and release deuterium, part of which incorporates into the Zr matrix.

The documentation of the C.R for PHWR Atucha II station submitted by the designer to the reactor operator includes the evaluation of the effect of the incorporation of deuterium in the axial and tangential expansion of the Thermal Column tubes.

However, being these dimensional changes a significant contribution to the total dimensional changes of the Zircaloy-4 tubes structural components of the R.C, no indication of the procedure to determine the expansion coefficients used to calculate the final dimension of the Zircaloy-4 tubes at the end of life were given.

Then, as part of the Evaluation Program for the Zircaloy-4 Thermal Column a thesis to determine the dimensional changes of the Zircaloy-4 Thermal Column tubes along the axial and tangential directions during hydrogen isotopes dissolution and hydride precipitation in the Zr matrix was proposed.

As is well known that the incorporation of the different hydrogen isotopes produce similar increments on the matrix volume, the effect of deuterium pick up on the axial and tangential tube directions was study with hydrogen instead of deuterium and unirradiated samples taken from a Thermal Column from an existing Atucha I Refrigeration Channel.

Rectangular samples 40 mm in length taken from the Zircaloy-4 Central Tube along the axial and transverse directions were prepared depositing on the sample surfaces  $ZrH_{(1+x)}$  layers of different thicknesses by the cathodic deposition technique. From these samples probes for dilatometry and calorimetry measurements and metallography and gas chromatography analysis were obtained.

From the dilatometric data graphs of expansion along the radial and tangential direction versus hydrogen concentration were drawn and the rates of expansion per unit par per million in weight of hydrogen (wppmH) for both directions were determined.

At 550 °C the rate of expansion along the axial and tangential direction is  $4 \times 10^{-4} \%$  / Wppm while at 20°C it is  $3 \times 10^{-4} \%$  / Wppm. The typical radial texture of the Thermal Column tubes explains the similar expansion rates in both directions.

To confirm the full dissolution of the hydride layers the study was completed with the determination of the temperature of hydride dissolution, TSSd, and precipitation, TSSp of the  $\text{ZrH}_{1+x}$  phase with differential calorimetric (DSC) and precipitation (TMA) techniques, The data collected with these two techniques show a good agreement to each other and also with the values reported in the literature and in previous works.

As the deuterium concentration of the CNA-1 CR can attain values even higher than 650 wppmH we have also study the dimensional changes produced by deuterium concentration higher than the maximum solubility of deuterium in the Zr matrix, effect known us supercharging. Hydrogen solubility higher than the maximum value in the zirconium matrix can be reach with two methods:

- Thermal cycling a sample that was charged with a critical hydride layer. That procedure was applied to two transverse samples, which were cathodic charged only ones.
- With the other method a second hydride layer is cathodic loaded at 82°C after dissolving the first layer and reaching the Zr matrix a hydrogen concentration close to the maximum value. According the Zr-H equilibrium diagram a new concentration gradient develops between the hydride layer and the matrix due to the decrease of the stiquiometric coefficient from  $x = 0,6$  to  $x = 0,2-0,3$  when the temperature increases from 20°C to 550°C.

## **INDICE**

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| Capítulo 1.- Características generales del Zircaloy-4.     |    |
| 1.1. Introducción                                          | 11 |
| 1.2 Proceso de fabricación                                 | 13 |
| 1.3. Microestructura                                       | 15 |
| 1.4 Aleaciones y aleantes                                  | 17 |
| 1.5 Tratamientos Térmicos                                  | 21 |
| 1.6. Propiedades metalúrgicas                              | 22 |
| 1.6.1. Deslizamiento                                       | 23 |
| 1.6.2. Maclado                                             | 23 |
| 1.6.3. Textura                                             | 23 |
| 1.6.4. Fluencia térmica (creep térmico)                    | 25 |
| 1.7 Variación de las propiedades térmicas                  | 26 |
| 1.7.1. Expansión térmica                                   | 26 |
| 1.7.2. Conductividad térmica                               | 26 |
| 1.8. Degradación de las propiedades mecánicas              | 26 |
| 1.8.1. Ductilidad                                          | 26 |
| 1.8.2. Endurecimiento                                      | 27 |
| 1.8.3. Dureza                                              | 27 |
| 1.9. Fluencia del circonio a baja temperatura              | 27 |
| 1.10. Datos de difusión                                    | 28 |
| 1.10.1. Tamaño atómico                                     | 28 |
| 1.10.2. Anisotropía                                        | 28 |
| 1.10.3. Impurezas                                          | 28 |
| 1.11. Daños por irradiación y sus efectos                  | 29 |
| 1.11.1. Cálculos de desplazamiento                         | 29 |
| 1.11.2. Efectos de la irradiación en la matriz de circonio | 30 |
| 1.11.3. Estructura de las dislocaciones                    | 30 |
| 1.11.4. Poros                                              | 31 |
| 1.11.5. Efectos de la irradiación en la segunda fase       | 31 |
| 1.11.6. Disolución y reprecipitación de los precipitados   | 32 |
| 1.11.7. Crecimiento por Irradiación                        | 33 |
| 1.11.8. Influencia del tamaño de grano.                    | 35 |
| 1.11.9. Efecto de la temperatura                           | 36 |
| 1.12. Comportamiento del Zircaloy-4 debido a la corrosión  | 36 |

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 1.13. Radiólisis del agua               | 40 |
| 1.14. Absorción del hidrógeno (pick up) | 42 |
| 1.15. Incorporación de deuterio         | 43 |

## Capítulo 2.- El sistema Zr-H

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Diagrama de equilibrio del sistema Zr-H                               | 50 |
| 2.2. Fases metaestables                                                    | 53 |
| 2.3. Hidruros                                                              | 57 |
| 2.4. Hidruros en el sistema Zr-H estructura cristalina y parámetro de red  | 58 |
| 2.5. Fase $\alpha$ Zr                                                      | 59 |
| 2.6. Fase $\beta$ Zr                                                       | 59 |
| 2.7. Fase $\delta$                                                         | 59 |
| 2.8. Fase $\epsilon$                                                       | 60 |
| 2.9. Fase $\gamma$                                                         | 60 |
| 2.10. Clasificación de los hidruros                                        | 61 |
| 2.10.1 Tipo A Placas de lado inferior a 2 $\mu$ m                          | 61 |
| 2.10.2. Tipo B: Placas alargadas en la dirección axial.                    | 61 |
| 2.10.3. Tipo C: Racimos de placas tipo B                                   | 61 |
| 2.11. Efecto del oxígeno sobre la solubilidad del hidrógeno en el Circonio | 62 |
| 2.12. Propiedades termodinámicas de las fases del sistema                  | 65 |

## Capítulo 3.- Técnicas de análisis térmico.

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| 3.1. Técnicas de Análisis Térmico.               | 77 |
| 3.2. Métodos Termomecánicos                      | 77 |
| 3.3. Métodos dilatométricos                      | 78 |
| 3.4. Tipos de dilatómetros                       | 78 |
| 3.4.1. Dilatómetros Mecánicos                    | 78 |
| 3.4.2. Dilatómetros ópticos.                     | 79 |
| 3.5. Otras técnicas para medir expansión térmica | 80 |
| 3.5.1. Técnica de difracción                     | 80 |
| 3.5.2. Técnicas especializadas                   | 81 |
| 3.6. Dilatómetros absolutos                      | 81 |
| 3.7. Dilatómetros diferenciales o relativos      | 81 |
| 3.8. Configuraciones comunes de los dilatómetros | 82 |

|                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.8.1. Dilatómetros horizontales                                                                                                                     | 82  |
| 3.8.2. Dilatómetros verticales                                                                                                                       | 82  |
| 3.8.3. Configuración inclinada                                                                                                                       | 83  |
| 3.9. El dilatómetro diferencial TMA-60H                                                                                                              | 83  |
| 3.10. Geometría de las probetas utilizadas en el dilatómetro Zhimadzu 60-H                                                                           | 84  |
| 3.10.1 Tipo A                                                                                                                                        | 84  |
| 3.10.2 Tipo B                                                                                                                                        | 85  |
| 3.10.3 Tipo C y D                                                                                                                                    | 85  |
| 3.11. Factores que limitan la exactitud                                                                                                              | 85  |
| 3.12. Estudio de la línea base TMA                                                                                                                   | 86  |
| 3.13. Calibración del cambio relativo de longitud.                                                                                                   | 86  |
| 3.14. Verificación de la calibración en longitud del dilatómetro a partir de un<br>coeficiente de expansión conocido.                                | 87  |
| 3.15. Calibración en temperatura.                                                                                                                    | 88  |
| 3.16. Condiciones experimentales TMA                                                                                                                 | 89  |
| 3.17. Aplicaciones de la dilatometría al sistema Zr-H                                                                                                | 90  |
| 3.18. Datos obtenidos de la curva dilatométrica.                                                                                                     | 90  |
| 3.18.1. Determinación de la temperatura de disolución y precipitación de los hidruros.                                                               | 90  |
| 3.18.2 Determinación de las expansiones debido a la incorporación de hidrógeno<br>y al incremento de longitud debido a la precipitación de hidruros. | 91  |
| 3.19. Calorímetro                                                                                                                                    | 92  |
| 3.20. El calorímetro diferencial DSC-60                                                                                                              | 94  |
| 3.21. Calibración de la temperatura y entalpía del DSC shimadzu                                                                                      | 95  |
| 3.22. Determinación de las condiciones experimentales DSC                                                                                            | 96  |
| 3.23. Estudio de la línea base del DSC shimadzu                                                                                                      | 96  |
| 3.24. Determinación de las $T_{TSSd}$ Y $T_{TSSp}$ mediante DSC                                                                                      | 97  |
| <br>Capítulo 4.- Caracterización del material                                                                                                        |     |
| 4.1. Microestructura y composición química                                                                                                           | 101 |
| 4.2. Hidruración de las muestras                                                                                                                     | 102 |
| 4.3. Experiencias dilatométricas                                                                                                                     | 105 |
| 4.3.1. Incorporación de hidrógeno, determinación del crecimiento y<br>temperaturas de solubilidad terminal.                                          | 105 |
| 4.3.2. Experiencias con ciclados múltiples en el dilatómetro a probetas con simple<br>y doble carga.                                                 | 106 |

|                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3.3. Experiencias dilatómetricas único ciclo con diferentes tiempos de recocido | 107 |
| 4.4. Homogeneidad en la distribución de hidruros                                  | 108 |
| 4.5. Determinación del contenido de hidrógeno.                                    | 109 |

## Capítulo 5.- Resultados

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1. Determinación de las Temperaturas de disolución y precipitación mediante dilatometría.                | 112 |
| 5.2. Determinación de las temperaturas de disolución y precipitación mediante calorimetría.                | 112 |
| 5.3. Graficas de Van't Hoff                                                                                | 113 |
| 5.4. Expansión de las probetas extraídas del canal de enfriamiento                                         | 114 |
| 5.5. Probetas con diferentes tiempos de recocido                                                           | 117 |
| 5.6. Probetas empleadas para micrografías TEM                                                              | 119 |
| 5.7. Incremento de la concentración de hidrógeno en solución sólida por cada micrón de espesor de hidruro. | 120 |
| 5.8. Metalografías obtenidas para probetas transversales cicladas                                          | 123 |
| 5.9. Análisis por rayos X, instrumento usado y condiciones en que se obtuvieron los difractogramas.        | 126 |
| 5.9.1 Instrumento utilizado                                                                                | 126 |
| 5.9.2 Difractogramas obtenidos                                                                             | 126 |

## Capítulo 6.- Discusión

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1. Incorporación de hidrógeno en Zircaloy-4                                                                    | 129 |
| 6.2. Solubilidad terminal del hidrógeno en Zircaloy-4                                                            | 130 |
| 6.2.1. Técnicas experimentales                                                                                   | 132 |
| 6.2.1.a Dilatometría                                                                                             | 132 |
| 6.2.1.b Calorimetría                                                                                             | 135 |
| 6.2.2 Línea de solvus                                                                                            | 136 |
| 6.2.3 Curva de precipitación                                                                                     | 138 |
| 6.2.4 Comparación con datos de la Literatura                                                                     | 140 |
| 6.3. Análisis de la relación entre la expansión unidireccional y la concentración de hidrógeno.                  | 143 |
| 6.3.1. Tasa de crecimiento porcentual.                                                                           | 144 |
| 6.3.2 Estimación de la expansión axial por incorporación de hidrógeno al cabo de 15 años en operación (200 Wppm) | 146 |

|                                                                             |      |
|-----------------------------------------------------------------------------|------|
| 6.4. Sobrecarga (supercharging) de hidrógeno en la fase $\alpha$            | 147  |
| 6.5. Observaciones realizadas sobre probetas fuera del rango de solubilidad | 148  |
| 6.5.1. Probetas cicladas                                                    | 148  |
| 6.6. Análisis por difracción de rayos X                                     | 149  |
| Conclusiones                                                                | 152  |
| Presentaciones a Congresos.                                                 | 154  |
| Apéndice I                                                                  | 155. |
| Apéndice II                                                                 | 157. |

## INTRODUCCIÓN

Uno de los temas de mayor actualidad en la industria nuclear es la extensión de la vida de los reactores nucleares de potencia que se hallan en operación.

El núcleo de un reactor de potencia del tipo PWR y/o BWR es esencialmente un gran recipiente lleno de agua dentro del cual se ubican los Elementos Combustibles (EC). En el tipo de reactor en que el agua esta presurizada, denominado PWR, los E.C. están inmersos en el medio acuoso, mientras que en los de agua en ebullición, BWR, los E. C. están ubicados en Canales de Combustibles (Fuel Channels).

En el caso de los reactores de potencia refrigerados por agua pesada presurizada, los llamados PWHR, los EC se pueden ubicar dentro de un recipiente presurizado, como en el caso de las centrales Atucha I, (CNA-I) y Atucha II (CNA-II), o dentro de tubos de presión, como los reactores de tecnología CANDU. En ambos casos se debe aislar el agua pesada de refrigerante del agua pesada del moderador del flujo neutrónico rápido pues operan a diferentes temperaturas. Por esta razón los EC de los reactores Atucha se ubican en un conjunto de 250 Canales de Refrigeración (CR.), dentro del cual fluye el agua de refrigeración, los que a su vez se encuentran dentro del recipiente de presión sumergidos en el agua del moderador.

Para aislar térmicamente el agua de refrigeración de la del moderador en la parte central de los C.R. se ubican las Columnas Térmicas (C.T), las cuales están formadas por dos tubos concéntricos denominados Tubo Central (C.T.) y Tubo Aislante (T.A.), respectivamente y un folio corrugado entre ellos.

Estos tres componentes estructurales del núcleo del reactor deben operar durante toda la vida útil del reactor y por esta razón se los fabrica con una aleación de Circonio, conocida como Zircaloy, de una buena resistencia a la corrosión y que ha sido y sigue aún siendo empleada en la mayoría de los reactores de potencia.

Estudiar el comportamiento del Zircaloy durante la vida en servicio del reactor es de gran importancia para evaluar las posibilidades de concretar adecuadamente el período de vida útil del reactor y evaluar las posibilidades de extenderla.

La operación de los C.T. de los reactores Atucha bajo un flujo neutrónico de alta energía y en un entorno acuoso a alta temperatura produce cambios microestructurales que para largos periodos de operación produce cambios macroscópicos detectables [1-3]. Estos cambios se observan en las dimensiones originales, en el desarrollo de capas de óxido en cada superficie de Zircaloy en contacto con agua y en el incremento del contenido original de

hidrógeno de cada tubo de los C.T. por incorporación de deuterio (D) proveniente de la reacción de corrosión entre el circonio y el agua pesada (D<sub>2</sub>O).

Se sabe que la incorporación de átomos de hidrógeno en la matriz de un metal incrementa el volumen de dicho metal en un valor aproximadamente de 2,8 Å<sup>3</sup>/at.H [4]. También es conocido el fenómeno de crecimiento a volumen constante del circonio producido por la irradiación con neutrones rápidos.

Por lo tanto en las condiciones de operación bajo irradiación neutrónica rápida y a una temperatura que facilita la reacción de corrosión y por ende la incorporación del deuterio en el circonio, ambos fenómenos se combinan en las C.T.

A la temperatura ambiente el hidrógeno se presenta en forma de hidruros, fragilizando el Zry-4 y como consecuencia se produce una falla mecánica del material.

Como tema de tesis se ha pensado en inferir el efecto del deuterio en las C.T. estudiando el efecto producido por el hidrógeno en los cambios dimensionales de la matriz de Circonio haciendo uso de técnicas de análisis térmico (dilatometría y calorimétricas) [5].

El trabajo de tesis se desarrolló teniendo en cuenta el siguiente procedimiento:

#### 1.- Preparación de las Muestras

1.1.- Extracción de muestras en las direcciones axial y transversal del Tubo Central de un C.T. del tipo utilizado en CNA-1, pero no irradiado, con el propósito de realizar ensayos dilatométricos (TMA), calorimétrico (DSC), análisis de concentración de hidrógeno por cromatografía gaseosa y metalografía.

1.2.- Hidruración de las muestras mediante la técnica de carga catódica empleándose una solución de ácido sulfúrico diluida en agua destilada a 83 °C y una densidad de corriente entre 3,5 mA/mm<sup>2</sup> y 5 mA/mm<sup>2</sup>. Se aplicaron diferentes periodos de carga entre 24 y 200 hs. con el propósito de formar diferentes espesores de capas de hidruro en la superficie de las muestras.

1.3.- Obtención de probetas cargadas a partir de las muestras hidruradas y mecanizadas para ensayos de

a.- Dilatometría

b.- Calorimetria

c.- Cromatografía Gaseosa y Metalografía

#### 2.- Mediciones en Dilatometría y en Calorimetria.

El ensayo involucra una experiencia del tipo dilatométrica, con un ciclo térmico determinado, alcanzándose una temperatura máxima de  $T_m = 550^{\circ}\text{C}$  y velocidades de calentamiento y enfriamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Se obtiene como dato el incremento de longitud que experimenta por expansión térmica la probeta respecto del cristal de cuarzo. Con dicho dato calculamos el coeficiente de expansión térmica del Zr y así comparar dicho coeficiente con los obtenidos por otros autores.

Dado que el cambio de longitud a medir es del orden de las decenas de micrones, el instrumento a utilizar es crítico en el proceso de medición. Por esta razón se utilizó un dilatómetro diferencial cuya precisión es de  $0.25\text{ }\mu\text{m}$ , lo que exige un cuidadoso proceso de calibración.

2.1. Calibración del dilatómetro: Se realiza comparando el incremento que experimenta una probeta de Zry-4 con un contenido de hidrógeno de 25 Wppm respecto de un cristal de cuarzo.

2.2. Determinación de las curvas dilatométricas de probetas de diferentes concentraciones de hidrógeno y estimación del aumento de longitud debido a la incorporación de hidrógeno en la matriz y a la precipitación de hidruros.

Las corridas dilatométricas consisten en un ciclo térmico: de calentamiento, tiempo de permanencia u homogeneización y enfriamiento. Durante el calentamiento de la probeta se produce el ingreso por difusión de los átomos de hidrógeno desde la capa de hidruros al interior de la matriz de Zr. Durante el enfriamiento el hidrógeno que ingresó a la matriz de Zr, precipita en forma de hidruros.

Las curvas dilatométricas que obtuvimos del ensayo nos permitieron extraer los siguientes datos:

a.- La expansión que experimenta una dada probeta debido a la incorporación del hidrógeno en la matriz de Zr.

b.- El incremento de longitud debido a la precipitación de los hidruros dentro de la matriz de Zr.

c.- La temperatura de solubilidad terminal ( $T_{TSSd}$ ).

d.- La temperatura de precipitación de los hidruros ( $T_{TSSp}$ )

2.3. Determinación de las temperaturas de solubilidad terminal ( $T_{TSSd}$ ) y temperatura de precipitación de los hidruros ( $T_{TSSp}$ ) mediante la técnica de calorimetría diferencial (DSC) con el propósito de compararlas con los temperaturas obtenidos por TMA.

2.4. Verificación mediante metalografía de la homogeneidad de la distribución de los hidruros en el interior de la matriz de Circonio, así como en los bordes de las mismas.

2.5. Determinación por cromatografía gaseosa de la concentración total de hidrógeno en cada una de las probetas.

2.6. Determinación de las tasas de crecimiento tanto en la dirección axial como en la transversal, debido a la incorporación de hidrógeno en la matriz de Circonio y a la precipitación de hidruros comprendido dentro del rango de interés comercial.

Para calcular dichas tasas construimos, las siguientes graficas con los datos obtenidos de las curvas dilatométricas de las probetas ensayadas:

a).- Dos gráficas de la expansión lineal versus la concentración de hidrógeno que las probetas experimentan cuando ingresa hidrógeno en el interior de la matriz de Circonio durante el ciclo de calentamiento hasta 550°C, una en la dirección axial y otra en la transversal.

b).- Dos gráficas debido al incremento en longitud versus concentración que experimenta las probetas cuando precipitan los hidruros de circonio en la matriz., una en la dirección axial y otra en la transversal.

*De esta manera conociendo las tasas de crecimiento debido a la expansión por hidrógeno y por precipitación de hidruros se puede estimar el incremento de longitud que experimenta un dado material de Zry-4, a la temperatura de operación de los reactores.*

*Las temperaturas  $T_{TSSd}$  y  $T_{TSSp}$  obtenidas por DSC permitieron corroborar que las temperaturas obtenidas de las experiencias realizadas por TMA para cada una de las probetas se corresponden con las temperaturas obtenida por medio de DSC. Permittiéndonos concluir que las elongaciones medidas se deben a la incorporación de hidrógeno y a la precipitación de los hidruros en la matriz de una cierta concentración, verificada en forma directa por cromatografía de gases.*

### 3.- Mediciones dilatométricas con probetas fuera del límite de solubilidad

Como los CR de la CNA-1 pueden llegar a tener concentraciones de hidruros muy superiores a los 650 Wppm nos hemos propuesto evaluar la posibilidad de emplear la técnica de carga catódica para estudiar el efecto que produce la incorporación de hidrógeno y la precipitación de hidruros en los cambios dimensionales experimentado por los CR, cuando se supera la máxima solubilidad, efecto conocido como sobrecarga (supercharging).

Una manera en la que superamos la máxima solubilidad es realizando ciclados térmicos aplicados a probetas con una capa de hidruro de un determinado espesor crítico. Estos ensayos fueron aplicados a dos de las probetas transversales, a las cuales se les aplicó una única carga catódica [6].

Otra posibilidad es empleando un nuevo método que consiste en aplicar una nueva carga catódica a probetas previamente ensayadas con contenidos de hidruros cercanos a la máxima solubilidad. Este proceso, el cual llamamos doble carga, nos permitió obtener probetas con

concentraciones de hidruros superiores a los 650 Wppm y determinar el efecto de sucesivos ciclos térmicos sobre la concentración final de hidrógeno y su distribución. Los ensayos realizados nos permito concluir que el nuevo depósito de hidruro facilita el ingreso de hidrógeno a la probeta debido a la reducción del coeficiente de estequiometría  $X$  de  $x = 0,6$  a temperatura ambiente a  $x = 0,2-0,3$  a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### Referencias:

- [1] Griffiths, J, F Mecke, J.E. Winegar, "Evolution of microestructure in zirconium alloys during irradiation, Zirconium in the nuclear industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295, Bradley E. R. and G. P. Sabol, Eds., American Society for Testing Materials, West Conshohocken, P.A. (1996), pp 580-602.
- [2] Griffiths M., R.W. Gilbert, V. Fidleris, "Acelerated Irradiation Growth of Zirconium Alloys, Zirconium in the nuclear industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, American Society for Testing Materials, Philadelphia, (1989) pp 658-677.
- [3] De Carlan Y., Regnard, C., Griffiths, M., Gilbon D., Lemaignan C., "Influence of Iron in the nucleation of  $\langle c \rangle$  componenets dislocations loops in Irradiated Zircaloy-4 Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1296, Bradley E. R., and Sabol G. P., Eds., American Society for Testing Materials, West Conshohocken, PA, (1996) pp 638-653.
- [4] S.R. MacEwen, C. E. Coleman y C. E. Ells Acta Metall Vol 33 N° 5 (1985) 753-757
- [5] Y.C. Liu, F. Sommer, E.J Mittemeijer Thermochemica Acta 413 (2004) 215-225
- [6] R. Westerman "Charging Zircaloy-2 with hydrogen beyond the solubility limit" Journal of Nuclear Material 18 (1966), 31-38.

## **CAPITULO 1**

*En el presente capítulo se pretende realiza una descripción sobre las importancias de las aleaciones de circonio como elementos estructurales en las centrales nucleares, haciendo una revisión histórica de sus orígenes, proceso de fabricación, propiedades mecánicas, y el efecto que genera la radiación así como la incorporación de hidrógeno y deuterio por efecto de la corrosión, haciendo fundamental énfasis en las aleaciones llamadas Zircaloy.*

### **1.1. Introducción**

Tan pronto como se observó la fisión del uranio  $^{235}\text{U}$  L. Szilard y F Joliot Curie reconocieron la posibilidad de usar el fenómeno de la reacción en cadena como fuente de energía. Inicialmente, los reactores de experimentación fueron diseñados sin imponer exigencias sobre su rendimiento térmico. En ese momento el objetivo era entender la física del neutrón y estudiar el comportamiento de los materiales bajo irradiación.

Se construyeron reactores de “pileta”, de operación a baja temperatura, en donde los materiales empleados en la estructura estaban expuestos a un medio relativamente inocuo. Las aleaciones de aluminio y de berilio fueron elegidas como materiales de referencia para los componentes estructurales del núcleo debido a la baja sección eficaz de captura de neutrones lentos y la baja velocidad de corrosión en agua a temperaturas inferiores a  $100^{\circ}\text{C}$ .

El diseño de los reactores para submarinos nucleares, exigía una alta eficiencia térmica, para suplir tales exigencias fue necesario encontrar materiales que pudieran soportar la alta temperatura del líquido refrigerador, normalmente agua.

El circonio (Zr), con su muy baja sección de captura de neutrones lentos, era un candidato potencial, pero era baja su ductilidad y su resistencia a la corrosión.

La necesidad de incrementar el rendimiento neutrónico impulsó el desarrollo de las aleaciones base circonio de aplicación Industrial. Al finalizar la segunda Guerra Mundial, durante el programa de desarrollo del submarino nuclear se realizó un gran esfuerzo en esa dirección. Ensayos, investigaciones y programas de investigación y desarrollo (I + D) realizada por la marina americana dieron lugar al desarrollo de un proceso eficiente para la separación del hafnio (Hf) y de procedimientos industriales de producción de lingotes.

Según se dice, durante el ensayo de una serie de aleaciones binarias y ternarias, una contaminación accidental de una aleación Zr-2,5% Sn (Zircaloy-1) con acero inoxidable permitió descubrir una aleación con un buen comportamiento a la corrosión.

Variaciones de la composición alrededor de esta aleación condujeron al llamado Zircaloy-2. El Zircaloy-3, una variante de muy bajo estaño, fue remplazado por el Zircaloy-4,

una variante del Zircaloy-2 de muy bajo contenido de níquel, desarrollada con el propósito de disminuir la absorción del hidrógeno durante su vida en servicio.

En los reactores actuales de energía atómica se utilizan regularmente las aleaciones del circonio para la construcción de los componentes estructurales y el encapsulado (vainas) del combustible.

Los reactores de agua liviana (LWR) y los de agua presurizada (PHWR) emplean normalmente el Zircaloy-4, que es el caso de los canales de enfriamiento (C.R.) de la Central de Atucha II (Figura 1.1.). El Zircaloy-2 es empleado en los reactores de agua de ebullición (BWR).

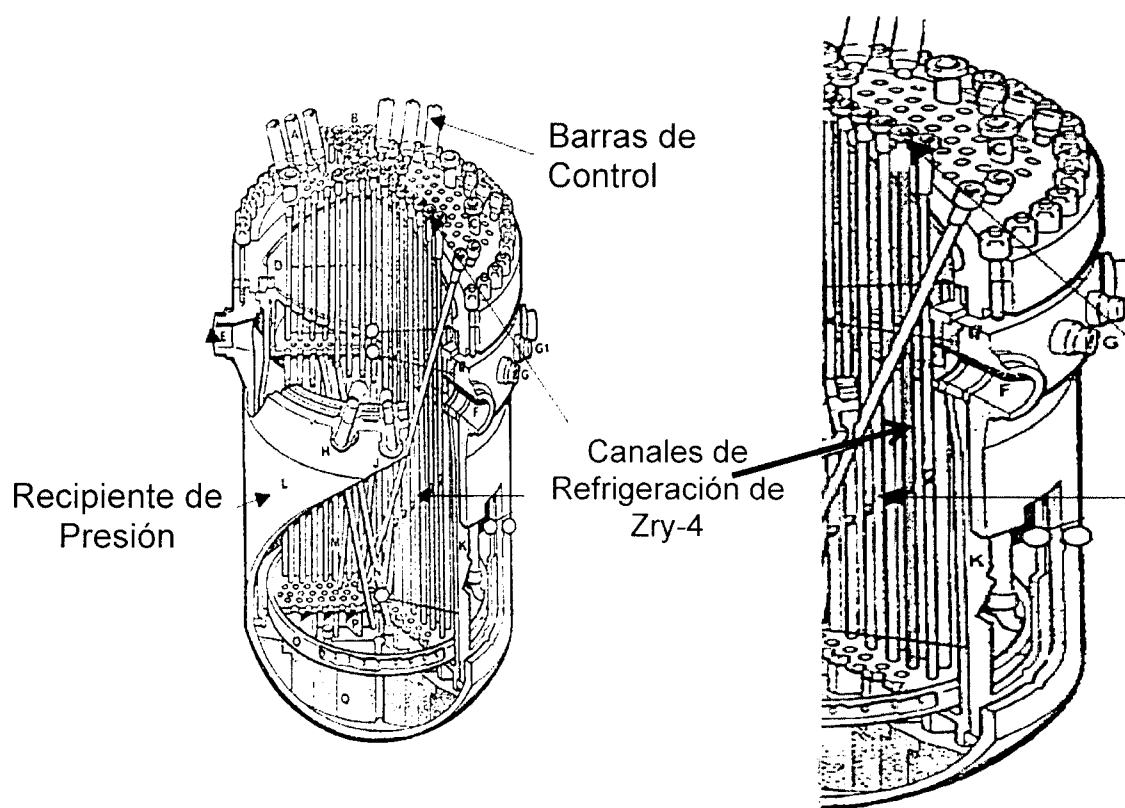


Figura 1.1. Recipiente de presión de CNA-II. Detalle de los canales de enfriamiento de Zry-4.

Las vainas y el ensamble de los combustibles se hacen de Zircaloy-2 o de Zircaloy-4. La superficie interna de estos componentes está sometida a los productos de fisión a temperatura cercana a  $400^{\circ}\text{C}$ . La superficie externa está en contacto con agua liviana o agua pesada a temperatura de  $280$  a  $350^{\circ}\text{C}$ . Valores típicos de flujo térmico a través de la vaina se ubican en el rango de  $30$  a  $50\text{ W/cm}^2$ . Dependiendo del diseño del reactor estas vainas tienen distintas geometrías.

Las barras combustibles de los reactores (PWR) emplean vainas de  $4$  a  $5$  metros de largo y de  $9$  a  $12\text{ mm}$ . de diámetro, con espesores de pared de  $0.6$  a  $0.8\text{ mm}$ . Las barras de combustibles de los reactores (BWR) son generalmente un poco más grandes.

Los componentes estructurales de los elementos combustibles son los tubos guías y las grillas, los cuales componen el esqueleto del elemento.

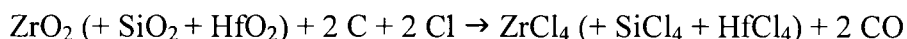
## **1.2 Proceso de fabricación**

El circonio se encuentra en la naturaleza normalmente asociado a su contraparte inferior de la tabla Periódica, el hafnium. 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 ( $\text{ZrSiO}_4$ ) con una producción mundial de cerca de un millón de toneladas métricas por año. La mayoría de la producción de circón se utiliza en su forma original, o en la forma de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) 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 oxígeno. Los pasos que se siguen para la obtención de una determinada aleación son: Procesamiento del mineral, separación del hafnium de matriz de circonio, reducción a metal, fundición de la aleación y deformación en caliente y frío.

El primer paso de la ruta de elaboración es convertir el circón en  $\text{ZrCl}_4$ , mediante un Carbo-cloración en un horno de lecho fluidizado a  $1200^\circ\text{C}$  el esquema de la reacción es el siguiente:



Después de este paso, el circonio y el hafnio se separan usando uno de los dos procesos siguientes:

1.- Proceso húmedo: Después de la reacción con el Thiocyanate de amonio ( $\text{SCNH}_4$ ), se obtiene una solución de thiocyanate de hafnio circonio  $(\text{Zr/Hf})\text{O}(\text{SCN})_2$ . Una extracción líquida - líquida se realizó con metil-isobutíl-acetona (MIBK, nombre del proceso).

El  $\text{ZrO}_2$  libre de Hf se obtiene después de varias otras etapas químicas: Hidrocloración, sulfatación, neutralización con  $\text{NH}_3$ , y calcinación. Luego de un segundo proceso de Carbo-cloración el resultado final es  $\text{ZrCl}_4$  [1].

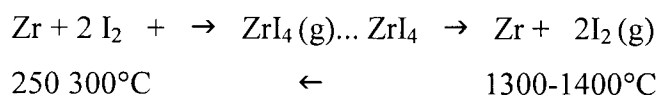
2.- Proceso de separación: Es un proceso de destilación extractiva empleándose una mezcla de  $\text{KCl-AlCl}_3$  como solvente a  $350^\circ\text{C}$ . La fase vapor, generada por una caldera en la parte inferior de la columna de destilación, se enriquece de hafmio, mientras que la fase líquida, atrapa el circonio [2].

En ambos casos, el circonio metálico se obtiene por una reducción del  $\text{ZrCl}_4$  en forma gaseosa por magnesio líquido alrededor de  $850^\circ\text{C}$  en un ambiente libre de oxígeno.

Cantidades residuales de Mg y  $\text{MgCl}_4$  se eliminan de la “torta” de esponja por destilación a  $1000^\circ\text{C}$ .

Después de fragmentar mecánicamente la torta, los pedazos de la esponja se clasifican, se obtiene la materia prima para la preparación del lingote.

El circonio de alta pureza se obtiene con el proceso de Van Arkel. Este proceso incluye la reacción del circonio con yodo a temperatura moderada, el transporte gaseoso de la fase  $\text{ZrI}_4$  y la descomposición del yoduro a alta temperatura en un filamento eléctricamente calentado. El yodo desprendido es nuevamente empleado en la reacción a baja temperatura en un proceso de ciclo cerrado, según el esquema siguiente:



Las aleaciones industriales se obtienen a partir de un compacto de esponja que contiene los elementos de la aleación: oxígeno (en la forma de  $\text{ZrO}_2$ ), estaño, hierro, cromo, níquel y niobio, en la proporciones requeridas para obtener la aleación deseada. Los compactos se funden generalmente tres veces en un horno de vacío de electrodo consumible. Estas fundiciones al vacío reducen el contenido de gas y aumentan la homogeneidad del lingote. Los diámetros típicos del lingote se extienden entre 50 y 80 cm., para una masa de 3 a 8 TM.

Las aplicaciones industriales de las aleaciones de circonio requieren que el material tenga forma de tubo o de placa. El Primer paso del proceso mecánico de la ruta de fabricación es la forja o el laminado en caliente en la fase  $\beta$ , a una temperatura cercana a  $1050^\circ\text{C}$ . Por extrusión en caliente se obtienen los llamados tubos “Shells” y posteriormente los “Trex” (tubos extrudados y reducidos); para obtener productos planos el material se lamina en caliente.

Esta etapa, a fin de aumentar la resistencia a la corrosión del producto final para el caso de las aleaciones de Zircaloy, se incorpora un templado desde la fase  $\beta$ . Este tratamiento controla la distribución de las partículas de la segunda fase, siempre y cuando las transformaciones posteriores no se realicen a temperatura superior a  $800^\circ\text{C}$  [3]. La reducción adicional de tamaño de las piezas se realiza posteriormente a temperatura ambiente por laminación estándar o por el método de laminación por “paso de peregrino”.

1.3. Microestructura

El circonio puro cristaliza a temperatura ambiente es un apilamiento compacto hexagonal, hcp; con una relación  $c/a = 1,593$  (es decir una pequeña compresión en la dirección del eje cristalográfico  $c$ , respecto a la relación ideal de apilamiento compacto  $c/a = 1,633$ ).

Los parámetros de red son  
 $a_0 = 0.323 \text{ nm}$  y  $c_0 = 0.515 \text{ nm}$  [4]

Los coeficientes de expansión térmica han sido medidos por Lloyd [5] en monocristales. La diferencia en los coeficientes de expansión térmica a lo largo de los ejes  $\langle a \rangle$   $\langle c \rangle$  provoca que la relación  $c/a$  tiende hacia la relación ideal a medida que crece la temperatura, esto significa que tiende a un comportamiento más isotrópico cuando aumenta la temperatura. A  $865^\circ\text{C}$ , el circonio experimenta una transformación alotrópica, y la fase  $\alpha$  de baja temperatura (hcp) se transforma en la fase cúbica  $\beta$  (bcc) de alta temperatura.

Durante el enfriamiento posterior, según sea la velocidad de enfriamiento, la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  puede ser de tipo martensítica o bainítica, con una definida relación de orientaciones cristalinas de las plaquetas  $\alpha$  en los granos  $\beta$  previos, Burgers [6]:

$$(0001)_\alpha // \{110\}_\beta \text{ y } \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 111 \rangle_\beta$$

El circonio puro funde a  $1860^\circ\text{C}$ , razón por la cual puede ser clasificado como metal refractario débil. Las propiedades principales de las aleaciones del circonio y del circonio se resumen en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 propiedades principales de las aleaciones del circonio

|                                                     | Unidad                                          | Promedio           | [1120] dir.        | [0001] dir.         |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Masa Especifica                                     | $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$                   | 6500               |                    |                     |
| Expansión Térmica                                   | $\text{K}^{-1}$                                 | $6,7\cdot 10^{-6}$ | $5,2\cdot 10^{-6}$ | $1,04\cdot 10^{-5}$ |
| Modulo de Young's                                   | Gpa                                             |                    | 99                 | 125                 |
| Parámetros de red                                   | nm                                              |                    | $a_0=0.323$        | $c_0=0.515$         |
| Conductividad Térmica                               | $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  | 22                 |                    |                     |
| Calor Especifico                                    | $\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 276                |                    |                     |
| Sección Transversal. De captura termal del neutrón. | Barn                                            | 0.185              |                    |                     |

La razón principal por la cual se elige al circonio como material nuclear es su baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos, lo cual es de cerca de 30 veces menor que la del hierro, dando una mejor eficiencia de los neutrones térmicos en el reactor.

Se debe tener también en cuenta el comportamiento fuertemente anisotrópico del circonio. Para el caso de las propiedades elásticas y después de cualquier tratamiento térmico, las diferencias en la expansión térmica y del módulo de Young a lo largo de las direcciones principales de la red hexagonal inducen el desarrollo de tensiones internas entre granos adyacentes debido a incompatibilidades de deformación por efectos térmicos: luego de recocidos a 500°C, los planos  $\langle c \rangle$  están por esta razón, en tensión tensil a valores que, dependiendo de la textura original, pueden alcanzar valores de 85 Mpa, [7].

De una manera similar, después de la deformación plástica, la recuperación elástica depende de la orientación y lleva a tensión de compresión a lo largo del  $\langle c \rangle$  planos de casi 200 Mpa [8].

Para un material industrial, los coeficientes de expansión elástico y térmico tienen que ser calculados considerando la textura del material, la cual se describe mediante las figuras de polos [9] o mejor aún, usando las funciones completas de distribución de la orientación [10].

La solubilidad relativa de los varios elementos de aleación en la fase  $\alpha$  y  $\beta$  es una de las razones básicas para la selección de aleantes, así como para elegir los tratamientos térmicos.

Al poseer una estructura hexagonal los planos mas importantes de deslizamiento son tres: planos basal, prismáticos y piramidal cuyos correspondientes índices de Miller son:  $\{0001\}$   $\{01\bar{1}0\}$   $\{01\bar{1}2\}$ , como se muestra en la (Figura 1.2.)

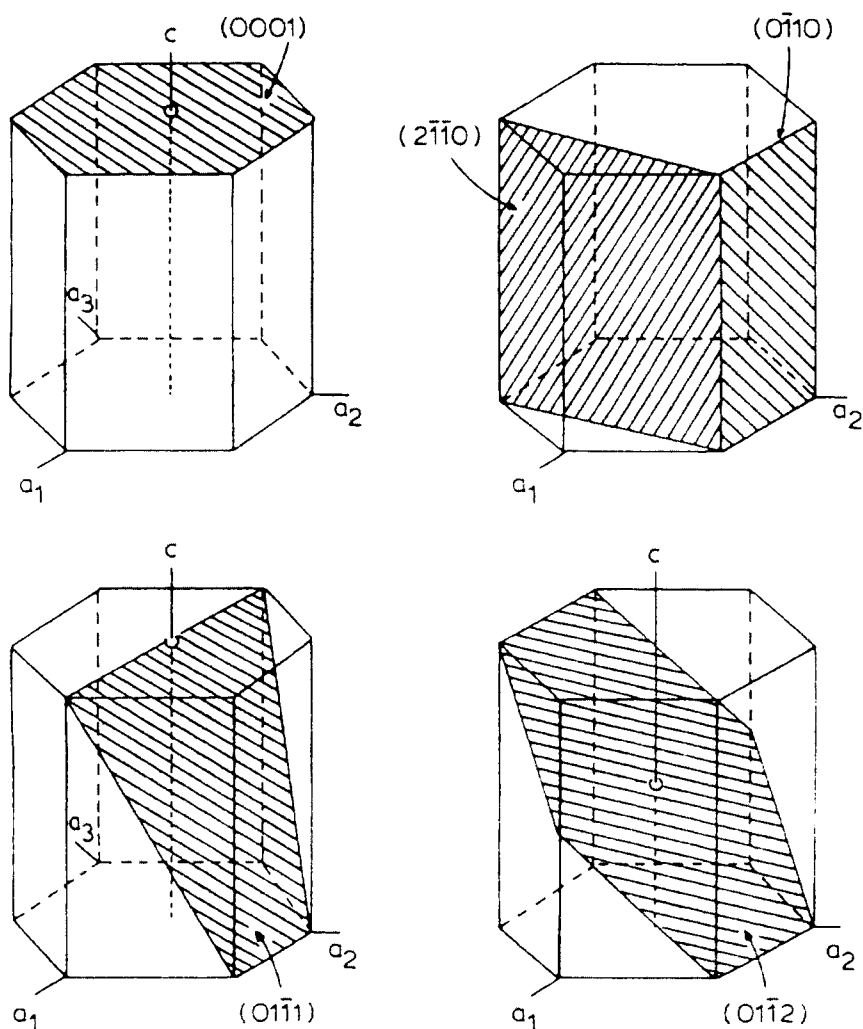


Figura 1.2. Algunos planos importantes en el sistema hcp sus correspondientes índices Miller-Bravais. Plano prismático (0110). Piramidal (0112) o (0111). Basal (0001).

#### 1.4 Aleaciones y aleantes

El número de aleaciones y aleantes que en la actualidad se emplean en aplicaciones nucleares es muy limitado: además del circonio puro, solamente cuatro aleaciones se describen en las normas (ASTM 1990) en curso Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Aleaciones según norma ASTM 1990.

| ASTM Ref. Nombre común            | R 60802<br>Zircaloy-2 | R 60804<br>Zircaloy-4 | R60901<br>Zr-Nb | R60904<br>Zr-Nb |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Elementos de aleación (% totales) |                       |                       |                 |                 |
| Sn                                | 1,2 - 1,7             | 1,2 -1,7              | -               | -               |
| Fe                                | 0,07 - 0,2            | 0,18 - 0,24           | -               | -               |
| Cr                                | 0,05 - 0,15           | 0,07 - 0,13           | -               | -               |
| Ni                                | 0,03 - 0,08           | -                     | -               | -               |
| Nb                                | -                     | -                     | 2,4 - 2,8       | 2,5 - 2,8       |
| O                                 | En el orden de 1000 - |                       | 0,09 - 0,13     | TBS             |

|                         | 1400 wppm |     |      |     |
|-------------------------|-----------|-----|------|-----|
| Impurezas (máxima wppm) |           |     |      |     |
| Al                      | 75        | 75  | 75   | 75  |
| B                       | 0,5       | 0,5 | 0,5  | 0,5 |
| Cd                      | 0,5       | 0,5 | 0,5  | 0,5 |
| C                       | 270       | 270 | 270  | 270 |
| Cr                      | -         | -   | 200  | 100 |
| Co                      | 20        | 20  | 20   | 20  |
| Cu                      | 50        | 50  | 50   | 50  |
| Hf                      | 100       | 100 | 100  | 100 |
| H                       | 25        | 25  | 25   | 25  |
| Fe                      | -         | -   | 1500 | 650 |
| Mg                      | 20        | 20  | 20   | 20  |
| Mn                      | 50        | 50  | 50   | 50  |
| Mo                      | 50        | 50  | 50   | 50  |
| Ni                      | -         | 70  | 70   | 35  |
| Ni                      | 80        | 80  | 80   | 65  |
| Pb                      | -         | -   | -    | 50  |
| Si                      | 120       | 120 | 120  | 120 |
| Sn                      | -         | -   | -    | 100 |
| Ta                      | -         | -   | -    | 100 |
| Ti                      | 50        | 50  | 50   | 50  |
| U                       | 3,5       | 3,5 | 3,5  | 3,5 |
| V                       | -         | -   | -    | 50  |
| W                       | 100       | 100 | 100  | 100 |

Los primeros tres de la tabla se utilizan para vainas de combustibles y para materiales estructurales figura 1.1. como los tubos guías en reactores de tipo PWR y BWR, los canales rectangulares de los BWR y los materiales estructurales de los reactores tipo CANDU.

La necesidad de mejorar el funcionamiento de las partes estructurales de los elementos combustibles nucleares, principalmente la resistencia a la corrosión, han conducido a metalurgista y diseñadores del combustible a realizar esfuerzos intensivos de (I + D) para mejorar las propiedades de las aleaciones de circonio variando composiciones químicas de avanzada y mejoras en los procesos termomecánicos, optimizando la microestructura dentro de las especificaciones actuales de las aleaciones descritas en las especificaciones ASTM. De echo, aún cuando los conceptos de seguridad restringen la introducción de nuevas aleaciones debido a la gran cantidad de datos que son necesarios para verificar el comportamiento seguro de los elementos combustibles en caso de producirse accidentes en el reactor, las especificaciones para aleaciones actualmente en uso son suficientemente amplias como para optimizar las características de calidad dentro de los rangos especificados de composición.

Los aleantes principales serán analizados en uno por vez:

El oxígeno debe ser considerado como elemento de aleación, y no como una impureza. Se agrega a los compactos antes de fundir como pequeñas cantidades de óxido de circonio en polvo. El contenido de oxígeno generalmente está en el rango de (800-1600) Wppm y su propósito es aumentar la resistencia mecánica por endurecimiento por solución sólida. La adición de 1000 Wppm de oxígeno aumenta la resistencia mecánica en 150 Mpa temperatura ambiente [11]. El oxígeno es un estabilizador de la fase  $\alpha$ , ampliando la región de la fase  $\alpha$  del diagrama de fase por la formación de una solución sólida intersticial

El diagrama de fase del Circonio-Oxígeno-Hidrogeno se desarrolla en capítulo 2.11. a altas concentraciones de oxígeno estabiliza la fase  $\alpha$  hasta temperaturas de estado líquido. Durante la oxidación a alta temperatura, simulando un accidente en el reactor, una capa de circonio estabilizado por oxígeno se encuentra entre la estructura  $\beta$  templada y la zirconia.

El estaño es también un estabilizador  $\alpha$ . Forma en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  una solución sólida sustitutiva. Precipitados base estaño fueron descritos en la literatura [12], pero parecen ser defectos en la preparación de la muestra de microscopía electrónica de transmisión, TEM [13]. En el rango de las concentraciones entre 1.2 y 1.8% el estaño se emplea para aumentar la resistencia a la corrosión, atenuando especialmente el efecto detrimental del nitrógeno en la resistencia a la corrosión. Debido al mejor control de los parámetros del proceso, y por lo tanto el contenido de nitrógeno, se tiende en la actualidad a bajar la concentración de estaño. El estaño, sin embargo, también aumenta la resistencia a la deformación y por lo tanto su composición no debe ser reducida excesivamente.

El hierro, el cromo y el níquel se consideran como  $\beta$  eutectores, porque en sus diagramas de fase, estos elementos tienen una descomposición eutectoide de la fase  $\beta$ . Como se dijo estos elementos fueron agregados a las aleaciones de circonio-estaño después de una contaminación supuestamente accidental de acero inoxidable, donde una porción de material fundido mostró un incremento en la resistencia a la corrosión, conduciendo a Zircaloy-2 y Zircaloy-4.

A concentraciones normales estos elementos son completamente solubles en la fase  $\beta$ , la temperatura de disolución de esos elementos está en el rango de 835-845°C es decir, en el alto rango  $\alpha$  más  $\beta$  [14].

Su máxima solubilidad en fase  $\alpha$  es muy baja: en el rango 120 Wppm para el hierro y 200 Wppm para el cromo [15]. Para las aleaciones binarias Zr-Cr y Zr-Ni, las formas estables de la segunda fase son  $Zr_2Ni$  o el  $Cr_2Zr$ . Estas son las fases efectivamente observadas en el Zircaloy, con el hierro substituyendo metal de transición correspondiente. La fase de  $Zr_3Fe$ ,

que aparece en el diagrama binario Zr-Fe no se encuentra en Zircaloy, probablemente porque su formación tarda demasiado tiempo. [16].

Por lo tanto las fórmulas generales de los compuestos intermetálicos en Zircaloy son  $Zr_2(Ni, Fe)$  y  $Zr(Cr, Fe)_2$ . En Zircaloy-4, el valor del cociente de concentraciones  $[Fe]/[Cr]$  en los precipitados es igual al valor correspondiente a la composición nominal de la aleación. En las aleaciones de Zircaloy-2, la distribución del contenido de Fe entre los dos tipos de fases intermetálicas conduce a una relación más compleja entre composición nominal y la composición de precipitado, dando un amplio rango al cociente de concentraciones  $[Fe]/[Cr]$  en  $Zr(Cr, Fe)_2$ , y  $[Fe]/[Ni]$  en  $Zr_2(Fe, Ni)$  [13,17].

La estructura cristalina de los precipitados de  $Zr(Cr, Fe)_2$  es fcc ( $C_{15}$ ) o hcp ( $C_{14}$ ), dependiendo de la composición y el tratamiento térmico, con fallas de apilamiento específico. Ambas estructura son fases de laves. Según una regla empírica propuesta por Shaltiel [18]. La estructura cristalográfica del equilibrio depende del cociente  $[Fe/Cr]$  ya que es cúbica por debajo de 0.1 y por encima de 0.9 y es hexagonal en la zona intermedia. En aleaciones comunes, y aún en una misma muestra, ambos tipos de estructura se observan al azar. Los precipitados de  $Zr_2(Ni, Fe)$  tienen una estructura  $C_{16}$ , tetragonal centrada en el cuerpo, tipo  $Al_2Cu$ .

Las dimensiones de estos precipitados son importantes pues afectan las propiedades de las aleaciones, especialmente la velocidad de corrosión. Este efecto se ha observado en precipitados de grandes dimensiones mejorando la resistencia a la corrosión uniforme en las aleaciones de Zircaloy usada en los reactores tipo PWR.

Se ha mostrado que la precipitación después del templado desde la fase  $\beta$  es rápida (menos de 10 minutos en  $500^\circ C$ ) y que el índice de aglomeración de éstos precipitados controla sus tamaños en la microestructura final. Es por lo tanto considerar la historia completa de los varios tratamientos térmicos posteriores al templado  $\beta$  si se desea evaluar la distribución de tamaño final de precipitado.

El niobium (columbium) es un estabilizador de la fase  $\beta$ . Desde la fase  $\beta$  de circonio puro hasta la fase  $\beta$  de niobio puro existe una solución sólida sustitutiva completa a temperatura alta. Una transformación monotéctica se produce cerca de  $620^\circ C$  y alrededor de 18,5% de niobio. Por templado en agua desde la fase  $\beta$  o desde la región de la fase  $\alpha + \beta$ , los granos ricos en niobio transforman por la descomposición martensítica en una fase hcp sobresaturada  $\alpha'$ , el tratamiento térmico posterior a temperaturas inferiores al monotectoide produce la precipitación de partículas de fase  $\beta$  Nb en los límites de maclas de las agujas  $\alpha'$  [19]. Además una fase metaestable  $\omega$  se puede obtener por envejecimiento posterior al

templado o por enfriamiento lento desde la fase  $\beta$ . Una relación epitaxial simple se obtiene entre la fase  $\omega$  y la fase matriz  $\beta$  [20].

El hidrógeno no es un componente de la aleación que se haya introducido por conveniencia de diseño. Sin embargo su comportamiento debe ser evaluado pues durante la corrosión del circonio por reacción con el agua, una cierta fracción, tanto del hidrógeno producido por la reducción de agua por oxidación de la matriz de circonio como el hidrógeno presente para el control de la química del agua, puede ser absorbida en volumen por la aleación.

Hasta alcanzar el límite de solubilidad (cerca de 15 Wppm a 200°C y 200 Wppm a 400°C) los átomos del hidrógeno están situados en los sitios tetraédricos de la celda hcp de la matriz de circonio. Por encima del límite de solubilidad el hidrógeno precipita como una fase  $\delta$  fcc ( $\text{ZrH}_{1.66}$ ) de equilibrio. El diagrama de equilibrio se detalla en el capítulo 2.1. Altas velocidades de enfriamiento causan la precipitación de la fase  $\omega$  metaestable, tetragonal centrada en el cuerpo,  $\text{ZrH}$  [21].

Debido al incremento de volumen de la matriz, que se produce por la precipitación de hidruros, esta fase tiende a reducir su energía de deformación nucleandose en planos cristalográficos de bajo índice. Los planos de hábitos son el  $\{10\bar{1}0\}$  para el circonio puro  $\{10\bar{1}7\}$  para aleaciones del tipo Zircaloy en epitaxy con la matriz de acuerdo a la relación  $(111)\delta // (0001)_{\text{Zr}}$  [22].

El crecimiento macroscópico adicional de las cadenas de hidruros se produce en el plano de tensiones tensiles máximas, o en el plano basal si no está sometida la matriz a tensiones tensiles [23]. Por esto, tanto la textura del material como así mismo el estado de las tensiones son parámetros críticos para el control de la morfología de los hidruros, los cuales son caracterizados como un componente frágil de la precipitación a bajas temperaturas.

### ***1.5 Tratamientos Térmicos***

Durante la forja a alta temperatura se desarrolla una capa de óxido no protectora, por lo tanto, si no se toman ciertos cuidados el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno, pueden difundir en volumen dentro del lingote.

Algunas de las precauciones que tienen que ser tenidas durante el proceso termomecánico son la reducción del tiempo de permanencia a alta temperatura en atmósfera desprotegidas, la remoción de escoria y el decapado químico durante las etapas intermedia de forja.

De esta forma, luego de la fundición del lingote, el proceso termomecánico usado comúnmente para las aleaciones industriales es:

Forja en caliente (1000 a 1050°C) en fase  $\beta$

Templado en caliente a partir de la fase homogénea  $\beta$  (superior a 1000°C).

Forja y laminación, extrusión de tubos, a temperaturas intermedias en alto fase  $\alpha$

Serie de varias laminaciones en frío seguido por recocidos intermedios en horno de vacío.

La homogenización en fase  $\beta$  disuelve completamente todas las partículas segunda fase pero da lugar a un crecimiento significativo del grano: Después de 30 minutos a 1050°C, el tamaño de grano puede alcanzar varios mm.

Durante el templado en agua, los granos de la fase  $\beta$  se transforman en agujas de la fase  $\alpha$  por medio de una transformación bainítica generada por la baja velocidad de enfriamiento de las grandes piezas procesadas. Estas agujas de fase  $\alpha$  se nuclean en los límites de granos y cada grano previo de fase  $\beta$  conduce a una serie de orientaciones cristalográficas que corresponden a las 12 diferentes permutaciones de las relaciones de Burgers. Esto genera una microestructura tipo cesta. Los elementos  $\beta$  eutectoides son rechazados por el frente de la transformación y precipitan en los límites de esas agujas. Este templado  $\beta$  se aplica a fin de aumentar la resistencia a la corrosión del producto final, y es un estado de referencia para las transformaciones posteriores. Las etapas de laminación en frío aumentan la homogeneidad de la distribución de los precipitados.

Después de cada paso de laminación en frío de la chapa o del tubo, es necesario realizar un tratamiento de recocido para recuperar la ductilidad. Se realiza generalmente a 550-600°C para recrystalizar completamente el material (Rx). La microestructura resultante es la de granos de circonio equiaxiales con los precipitados situados en los límites de grano y dentro de ellos.

Para mejorar las propiedades mecánicas del producto final, la temperatura del tratamiento térmico final se puede reducir para evitar la recrystalización completa. Este tratamiento genera la estructura conocida como relevado de tensiones (SR), identificados por sus granos alargados y alta densidad de dislocaciones.

### ***1.6. Propiedades metalúrgicas***

Las propiedades mecánicas de las aleaciones del circonio son fuertemente dependientes de diferentes parámetros tales como: composición, textura y estado metalúrgico.

Las aplicaciones industriales requieren conocer, en la mayoría de los casos, las propiedades del material entre 300 y 400°C y el comportamiento a temperatura ambiente se utiliza fundamentalmente para comparación.

De acuerdo a la revisión de Tenckhoff [24] la deformación del circonio hexagonal sigue dos mecanismos principales el deslizamiento o el maclado, y su activación depende la orientación relativa del grano respecto al campo de tensiones.

**1.6.1. Deslizamiento:** El deslizamiento por dislocaciones ocurre sobre todo en los planos prismáticos en la dirección de los ejes  $\langle a \rangle$ . Esta combinación se conoce como los sistemas de deslizamiento  $\{10\bar{1}0\} \langle 12\bar{1}0 \rangle$ . La alta ductilidad del circonio no se puede explicar solamente con este tipo de deslizamiento, que da solamente dos sistemas independientes de deformación (por la permutación de los índices). Por lo tanto, a altas deformaciones y a medida que se aumentan la temperatura, el deslizamiento del tipo  $(a+c)$  se activa en los planos  $\{11\bar{2}1\}$  o  $\{10\bar{1}1\}$ .

**1.6.2. Maclado:** Según el estado de tensiones varios sistemas se pueden activar: Para tensiones tensiles en la dirección del eje  $\langle c \rangle$ , observadas en las aleaciones de Zircaloy.

Se ha observado que las tensiones de corte resultas de los sistemas de maclas son mas altas que la que son necesarias para activar un sistema de deslizamiento, pero debido a la dependencia del factor de Schmid con la orientación, el maclado se puede activar antes que el deslizamiento cuando la orientación de un grano es apropiada. Por lo tanto, hay cinco mecanismos independientes de deformación que funcionan en cada grano y el criterio de Von Mises para compatibilidad de tensión de grano a grano se satisface.

**1.6.3. Textura:** A grandes deformaciones, como las generadas durante los procesos mecánicos, los sistemas de maclado y de deslizamiento pueden interactuar en forma estacionaria de forma tal que se tienda a alinear los planos basales paralelos a la dirección de deformación principal para laminación y paso de peregrino [25] y perpendicular a esa dirección para el proceso de extrusión [26]. La textura final puede cambiar con las condiciones específicas de los mecanismos de procesamiento utilizados [27; 28].

Para materiales laminados en Frío (chapas o tubos), la textura son tales que la mayoría de los granos tienen su eje  $\langle c \rangle$  inclinado  $30\text{-}40^\circ$  respecto de la normal a la chapa, o a la superficie del tubo, hacia la dirección tangencial (Figura 1.3.).

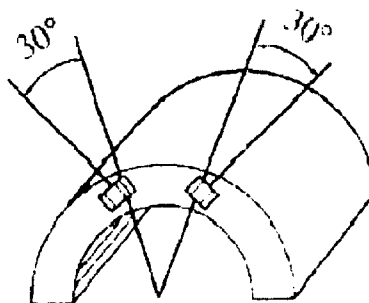


Figura 1.3 Textura usual de un canal de enfriamiento con el eje  $c$  de los granos inclinados  $30^\circ$  respecto de la normal a la superficie del tubo.

Durante la laminación de tubos, la dispersión de la textura puede ser reducida cambiando la relación entre la reducción del espesor a la reducción del diámetro (factor Q): una reducción en espesor mayor que la reducción de diámetro da una textura más radial, es decir una textura con los polos  $\langle c \rangle$  mas cercanos a la dirección radial (Figura 1.4.).

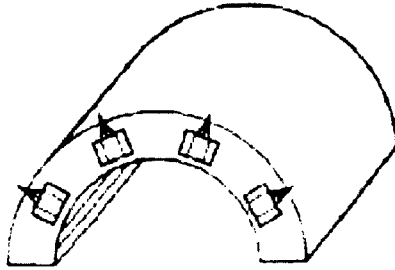


Figura 1.4 Textura radial de un canal de enfriamiento con el eje  $c$  paralelo respecto de la normal de la superficie.

Después del laminado en frío. La dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  es paralela a la dirección de laminación. Durante el tratamiento térmico de recrystalización, se produce una rotación de  $30^\circ$  alrededor de la dirección  $\langle c \rangle$  y el eje  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  se alinean con la dirección de laminación para algunos granos (Figura 1.5.).

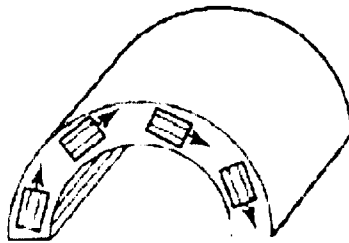


Figura 1.5 Textura circunferencial de un canal de enfriamiento con el eje  $c$  perpendicular respecto de la normal de la superficie.

A temperatura ambiente el circonio puro, libre de oxígeno y en el estado recocido, tiene una resistencia mecánica de 150 MPa. Esta tensión de fluencia puede ser incrementada por endurecimiento por solución sólida con aleantes que tengan alta solubilidad en la fase  $\alpha$  del circonio. El oxígeno, el estaño y el niobio son elementos a considerar. El nitrógeno sería eficiente pero degrada la resistencia a la corrosión. El estaño causa un pequeño aumento en la resistencia a la elongación [29]. Por el contrario, el agregado de 800 Wppm de oxígeno aumenta la tensión de fluencia en el rango de 250-300 MPa. Como en otros metales, la reducción del tamaño de grano también se utiliza para obtener una mayor resistencia, lo cual

condujo a especificar un tamaño del grano equivalente al número 7, o más fino, de la escala ASTM para los productos típicos. Para todos esos materiales la ductilidad sigue siendo alta (mayor a 20%). Aumentos adicionales de la resistencia mecánica se obtiene por trabajado en frío, obteniendo tensiones de fluencia del orden de 400-450 Mpa. Esta etapa es seguida de un tratamiento térmico de relevado de tensiones, el cual es necesario para restablecer la ductilidad, sin una reducción drástica de la resistencia mecánica.

Finalmente la textura por si sola puede aumentar la resistencia mecánica de la aleación cambiando el factor de Schmid para el deslizamiento o maclado, esto se puede confirmar observando la diferencia en la resistencia mecánica entre las direcciones axiales y transversales. Además, debido a la forma distorsionada de la curva de fluencia multiaxial, y por lo tanto, del vector de la deformación, la deformación es también anisotrópica. Para aleaciones de circonio libres de hidrógeno, a diferencia de lo que ocurre en aceros ferríticos, no existe transición dúctil-frágil dependiente de la temperatura y la ruptura es siempre dúctil. La fragilización de las aleaciones de circonio esta relacionada con el comportamiento del hidrógeno, durante operación, una cierta cantidad de H es siempre absorbida.

El hidrógeno precipita como plaquetas cuya forma depende de la textura y del estado de tensiones. Puede difundir a lo largo de gradientes térmicos, generando una concentración local mucho más alta de hidruros, estos no son dúctiles a bajas temperaturas, y el comportamiento a la fractura de una aleación que contiene una cantidad significativa de hidrógeno es fuertemente dependiente de temperatura y el contenido de hidrógeno.

La distribución geométrica de los hidruros tiene también una gran influencia: en el caso de hidruros paralelos al plano microscópico de la fisura, el crecimiento de la fisura se incrementa por el percolado de las plaquetas fracturadas [30].

Los valores publicados de la resistencia a la fractura  $K_{Ic}$  se ubican en el rango de 120-150 Mpa \*m<sup>0.5</sup> que el medido en circonio libre de hidrógeno o a alta temperatura. La temperatura de transición ha sido ubicada alrededor de 250-300°C para 200Wppm de hidrógeno y disminuye con el contenido. Para contenidos de 400Wppm, la resistencia a la fractura a temperatura ambiente se reduce a valores inferiores a 30 Mpa \*m<sup>0.5</sup> [30;31].

**1.6.4.Fluencia térmica (creep térmico):** Las tensiones aplicadas a las piezas estructurales sometidas a las condiciones de operación de un reactor son suficientes como para inducir el fenómeno de fluencia térmica, esta se mezcla con el crecimiento inducido por irradiación, con una velocidad de fluencia térmica altas comparadas con metales de temperatura de fusión similar, imponiendo limitaciones en el diseño.

## ***1.7. Variación de las propiedades térmicas***

***1.7.1. Expansión térmica:*** Una de las varias razones de la elección del circonio como metal de referencia para la construcción de las vainas combustibles es su capacidad de relajar tensiones proveniente de la interacción combustible/vaina. Algunas de estas tensiones son de origen térmico y se deben a los diferentes coeficientes de expansión térmica del combustible y la vaina. G. F. Slaterry ha realizado un estudio del efecto de la presencia de hidruros en la expansión térmica de las aleaciones base circonio [32]. En las aleaciones estudiadas (Zry-2, Zry-4 y Zr<sub>2</sub>5%Nb). Slaterry observa que el coeficiente de expansión es una función creciente del contenido de hidrógeno. Cuanto mayor sea el contenido de hidrógeno mayor es el coeficiente de expansión. Se ha observado también que la expansividad térmica en dichas aleaciones es dependiente de la naturaleza y distribución de la fase hidruro. La presencia de hidruros  $\gamma$  de menor coeficiente de expansión que la matriz, puede restringir la expansividad de la aleación, es decir, disminuir su coeficiente de expansión. *En cambio la presencia de hidruro  $\delta$  de mayor coeficiente de dilatación que la matriz, produce un marcado incremento en la expansividad.*

Este efecto sobre la expansividad del material con el aumento del contenido de hidrógeno genera en los grandes componentes estructurales un aumento de longitud que se suma al provocado por el crecimiento por irradiación.

***1.7.2. Conductividad térmica:*** La presencia de hidrógeno en aleaciones de circonio sólo produce cambios menores en la conductividad térmica aún en amplios rangos de temperatura (25-900) °C. A temperatura ambiente, el circonio tiene una conductividad térmica de 0.04 cal/cm. s °C mientras que para el material conteniendo 45.3 y 56.6 % atómico de hidrógeno los valores de conductividad respectivos son 0.045 y 0.052 cal/cm. S °C [33].

## ***1.8. Degradación de las propiedades mecánicas***

La naturaleza y la magnitud de los efectos adversos de la presencia de hidruros en el material dependen de la cantidad, estructura, forma, tamaño y distribución de los mismos. El comportamiento mecánico de las aleaciones de circonio hidruradas es fuertemente afectada por la dirección en que se aplica la carga respecto de la orientación de los hidruros en la matriz. El material es más frágil cuando están dispuestos en forma paralela a la dirección de la aplicación de la carga [33].

***1.8.1. Ductilidad:*** es importante para concentraciones inferiores a los 150 Wppm [H]. La elongación observada es cercana al 20% (entre 14-19 %) [34]. La caída de ductilidad se comienza a manifestar a concentraciones de 400Wppm y para valores cercanos a los 900 Wppm [H] la elongación es casi nula. Tanto el materia laminado como el que posee un

relevamiento de tensiones presenta un comportamiento similar hasta los 400 Wppm [H] y a concentraciones mayores el material con relevado de tensiones posee una elongación superior [34-36].

**1.8.2. Endurecimiento:** Los hidruros dificultan la deformación plástica y por ende, traban los mecanismos naturales que posee el material sin hidrógeno aún para altas concentraciones (65-70Kg/mm<sup>2</sup>). El mismo comportamiento se ha observado para la tensión de fluencia. A concentraciones cercanas a los 900 Wppm [H] el material prácticamente no acepta deformación plástica [34].

**1.8.3. Dureza:** La dureza se incrementa ligeramente con el aumento de la concentración de hidrógeno cuando esta se encuentra dentro del campo  $\alpha+\delta$ , aunque en la literatura existe una gran dispersión de los datos experimentales [33].

### **1.9. Fluencia del circonio a baja temperatura**

A temperatura ambiente, se observa el deslizamiento de los límites de grano a bajas velocidades de deformación. Los primeros experimentos de la fluencia térmica del circonio puro mostraron una gran variación de la energía de activación con la temperatura, lo que indica que existen numerosos mecanismos operando en este proceso de deformación, que no ha sido clarificado [37]. En el rango de las temperaturas de operación del reactor, las energías de activación es de 2.7 eV para las aleaciones típicas son cercanos a los valores de autodifusión del circonio. Los exponentes de la tensión en la ecuación de la velocidad de fluencia todavía está en discusión; ya que se informaron que para altas tensiones dichos exponentes están en el entorno del valor 2 [38], o mucho más alto, para bajas tensiones [39]. Los mecanismos considerados son complejos, predominando el mecanismo de deslizamiento de dislocaciones controlado por trepado local.

Las deformaciones por creep se miden en las direcciones axiales y transversales para poder trazar el locus de tensiones de fluencia de creep. Ensayos realizados en Zircaloy relevados de tensiones (SR) y completamente recrystalizado (RX), han mostrado que los resultados son explicados mas satisfactoriamente si se considera el deslizamiento prismático como el mecanismo activo en material RX y deslizamiento basal en material SR.

La mayoría de los parámetros metalúrgicos afectan la velocidad de creep. Para el caso del Zry-2 y Zry-4 sus resistencias al creep son similares para el mismo proceso termomecánico. El estado metalúrgico del material también influye: aunque un material SR tiene una alta resistencia a tensiones tensiles, su alta densidad de dislocaciones permite que deforme 2 a 3 veces mas rápidamente que para el caso de RX. El efecto de los aleantes en las propiedades del creep es levemente diferente a su efecto sobre la resistencia mecánica a la

tracción. El oxígeno también produce una mejora importante en las propiedades del creep. El estaño aumenta la resistencia al creep [40]. El carbón también reduce la velocidad de creep, pero su solubilidad en el circonio es baja (150Wppm).

### **1.10. Datos de difusión**

La revisión sobre los datos disponibles de difusión de solutos y autodifusión en  $\alpha$ -circonio fueron revisados por Hood [41].

Las tres consideraciones principales en un estudio de la difusión  $\alpha$ -circonio y en fase  $\alpha$  de aleaciones base circonio son: El efecto del tamaño atómico, la anisotropía de la difusión en la red hexagonal y el efecto de las impurezas.

**1.10.1. Tamaño atómico:** Los solutos de pequeño tamaño atómico pueden difundir en la subred intersticial a velocidades de 10 a 20 órdenes de magnitud más altas que la autodifusión o la difusión sustitucional.

Los solutos pequeños que difunden rápidamente (H, Fe, Ni,..., O y N) se caracterizan por tener energías de activación entre 0.6 y 2.5 eV y factores preexponenciales del orden de  $10^{-7}$  a  $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Estos solutos difunden por los intersticios. El (Zr, Hf, Nb, Sn) tienen la característica de autodifusión o difusión sustitucional, con energías de activación de 2.8 a 3.3 eV y con factores preexponenciales del orden de  $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Para el caso del Zr es de 3.3 eV, del cual 1.9 eV corresponde a la energía de formación de la vacancia y 1.4eV a la energía de migración [42].

**1.10.2. Anisotropía:** Se ha reconocido que los valores de la difusión a lo largo de los ejes cristalográficos  $\langle a \rangle$  y  $\langle c \rangle$  en circonio son generalmente diferentes. Por esa razón, en principio, las medidas de la difusión en  $\alpha$ -circonio tienen que ser hechas en ambas direcciones. En la practica esto se puede hacer más fácilmente para los solutos rápidos para los cuales se ha determinado que los coeficientes de difusión son máximo a lo largo de la dirección  $\langle c \rangle$ , por un factor dado por el cociente  $D_{//} / D_{\perp} = 3$  ( $D_{//}$  es el coeficiente de difusión paralelo al eje  $\langle c \rangle$  y el  $D_{\perp}$  es perpendicular al eje  $\langle c \rangle$ ). Para la autodifusión la única medida disponible [43] da un factor de  $D_{//} / D_{\perp} = 1.3$ . La difusión de otros difusores lentos es también casi isotrópicas [44].

**1.10.3. Impurezas:** El efecto de las impurezas en la autodifusión del circonio ha comenzado ha ser recientemente entendido. Se determinó que la difusión sustitucional en el circonio está dominada por el efecto del hierro residual. La difusión del Hf en el circonio nominalmente puro (50 Wppm de Fe) es hasta dos ordenes de magnitud más grande que la difusión del Hf en circonio ultrapuro (Fe < 1 Wppm).

En un experimento definitorio, cuando la cantidad de Fe agregado al material ultrapuro alcanza los niveles del material nominalmente puro, los coeficientes de difusión del Hf aumentan hasta alcanzar los valores observados en el circonio nominalmente puro [37]. La energía de migración obtenida en el incremento del contenido de Fe es de 0.7 eV en contraste al valor intrínseco de 1.4 eV.

**1.11. Daños por irradiación y sus efectos**

**1.11.1. Cálculos de desplazamiento**

La raíz de todos los efectos de la irradiación, es el desplazamiento de los átomos de sus posiciones normales en la red producido por choques con las partículas incidentes. En el caso del comportamiento en el reactor, nos referimos al choque de los neutrones con los átomos del material.

Para el caso del circonio y de neutrones de 1 MeV, el retroceso del átomo que originalmente chocó con el neutrón (llamado primer átomo golpeado, PKA), tiene una energía máxima de hasta 44 KeV.

Este PKA deposita su energía en una región relativamente localizada, causando desplazamiento de segundo grado.

Como la energía se deposita en una región muy localizada se crea una zona de alta densidad de desplazamiento, comúnmente llamada cascada de choque (Figura 1.6.) El número de desplazamientos en esta cascada, causada por un PKA de energía E, se describe por  $\nu(E)$ , valores típicos de  $\nu(E)$  son del orden de 100 a 200.

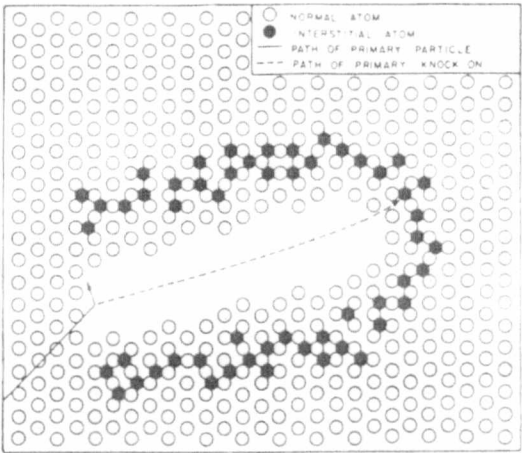


Figura 1.6 Zona de alta densidad de desplazamiento, cascada de choque causada por un PKA.

El procedimiento para calcular  $\nu(E)$  y relacionarlo con el número de desplazamientos inducidos en un material por una fluencia de neutrones determinada se explica adecuadamente en la literatura [45]. Ed para la producción de un daño visible en circonio puro es cerca de 25

eV, variando aproximadamente en 1 eV con la orientación cristalográfica. Esta energía es mucho más alta que la energía de formación del par de Frenkel. Después de ser desplazado de su posición más estable de la red, los átomos tienen la posibilidad de elegir entre varias configuraciones intersticiales, de las cuales la energía mas baja es la más probable a encontrarse. Estas configuraciones han sido estudiadas por cálculos de red usando potenciales interatómicos que predicen propiedades macroscópicas del circonio con una cierta exactitud [46].

Los cálculos [47] muestran que el intersticial más estable está situado en la posición  $E_s$ , y tiene una energía de 3.83 eV.

### ***1.11.2. Efectos de la irradiación en la matriz de circonio***

A las temperaturas de funcionamiento del reactor, los defectos puntuales que no se recombinan inmediatamente, pueden emigrar a los sumideros, tales como límites de granos, superficies libres y dislocaciones. Debido a la desigual eficiencia de los diferentes sumideros para captar defectos, las vacancias e intersticiales pueden acumularse en diferentes sumideros, produciendo en consecuencia efectos macroscópicos, por ejemplo cuando las dislocaciones de la red no están presentes en grandes cantidades (como en el caso de material recristalizado), los defectos puntuales pueden aglomerarse en los loop de dislocaciones, causando un gran aumento de la densidad de dislocaciones.

### ***1.11.3. Estructura de las dislocaciones***

El material en su condición de fabricación contiene dislocaciones generadas durante el trabajado en frío. Estas dislocaciones son del tipo mixto y tanto componente del tipo  $\langle a \rangle$  como de tipo  $\langle a+c \rangle$  de las dislocaciones pueden observarse. Las dislocaciones que se desarrollan bajo irradiación son sobre todo “loops” tipo  $\langle a \rangle \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Tanto loops de vacancias como de intersticiales han sido observados, en proporciones aproximadamente similares. La estructura de las dislocaciones en aleaciones de circonio fue estudiada en un experimento internacional tipo “round robin”, que involucra varios laboratorios [48], La descripción es más completa en la revisión de Griffiths [49] debido al estudio de muestra de más alta fluencia.

Esta es una característica inusual del desarrollo microestructural bajo irradiación en circonio y sus aleaciones, en comparación con metales cúbicos y otros metales hcp, donde solamente un tipo de loop generalmente se desarrolla. Cerca del límite de grano  $\{12\bar{1}2\}$ , los loops de tipo  $\langle a \rangle$  son mayoritariamente del tipo vacancias. El efecto es menos marcado en los límites de grano paralelo al plano (0001), en los cuales las zonas depletadas todavía

existen, pero son más pequeñas. Esto indica que los límites de granos pueden ser sumideros netos de intersticiales. Las dislocaciones del tipo  $\langle a \rangle$  se distribuyen por si mismas en capas paralelas al plano basal. Los loops de vacancias existen a temperaturas entre 353 y 723 K, temperatura por encima de la cual los loops son desestabilizados por la emisión térmica de vacancias, [50]. Una disminución de la fracción de loops de vacancias respecto a los de intersticiales a temperaturas superiores a la indicada fue medida por Jostsons.

Después de la irradiación por neutrones alrededor  $3 \cdot 10^{25} \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$  a temperaturas entre 560 y 773 K, las dislocaciones con componentes  $\langle c \rangle$  comienzan a desarrollarse en Zry-2 recocido. Están situados en el plano basal, son de tipo vacancias y tienen un vector de Burgers  $1/6\langle 20\bar{2}3 \rangle$ . No se sabe cual es la razón de la aparición de los loops de tipo  $\langle c \rangle$  después de la dosis mencionada, pero ellos han sido correlacionados al fenómeno de crecimiento rápido (Breakaway) proporcionando sumidero adicional para las vacancias. Es interesante observar que bajo irradiación con electrones, se observan dislocaciones con componente  $\langle c \rangle$  del tipo  $1/2[0001]$  y  $1/2[11\bar{2}3]$ , que respalda la idea general de que bajo irradiación se desarrollan dislocaciones con componentes  $\langle c \rangle$ .

#### ***1.11.4. Poros***

En el Zircaloy no se desarrollan poros bajo irradiación neutrónica en forma significativa [51]. Estudios con TEM no han permitido detectar muchas cavidades y poros en aleaciones de circonio irradiadas con neutrones o partículas cargadas [52] que no pudieron encontrar en circonio irradiado evidencia de la presencia de poros empleando técnicas de difusión de neutrones a pequeño ángulo. Se piensa que la razón es que los gases podrían estabilizar poros y cavidades, como el oxígeno, el hidrógeno y el nitrógeno son muy solubles en la matriz de circonio donde su concentración de equilibrio puede ser absolutamente alta. Sin embargo algunas cavidades se han encontrado en circonio de alta pureza luego de irradiación con neutrones, en la zona deprimida de intersticiales, cerca de límites de grano [49]. Esto es probablemente debido a la alta concentración de vacancias en esas regiones. Por razones desconocidas, los poros también se encuentran cerca de las partículas de segunda fase. Sin embargo su densidad es absolutamente baja y no se piensa que pueda tener mucho efecto en el comportamiento de la irradiación de las aleaciones de circonio.

#### ***1.11.5. Efectos de la irradiación en la segunda fase***

Transformación de la estructura cristalina a una amorfa (amorfización) de los precipitados. Uno de los efectos más llamativos de la irradiación en las aleaciones de circonio es la transformación de la estructura cristalina de los precipitados intermetálicos  $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$  y

$Zr_2(Ni,Fe)$ , normalmente presentes en el Zircaloy, a una estructura amorfa (amorfización). Estos precipitados, experimentan una amorfización bajo irradiación con neutrones, [53]; [17]. Transformación observada entre 550 y 620 K en aleaciones Zircaloy. En el rango de temperatura más alta, los precipitados  $Zr_2(Ni, Fe)$  son totalmente cristalinos, mientras que los precipitados  $Zr(Cr,Fe)_2$  parcialmente amorfo desarrollando una estructura "duplex" consistente en una capa amorfa que comienza en la interfaz de la matriz del precipitado, y se mueve gradualmente en el precipitado hasta que el precipitado se amorfiza totalmente. La amorfización se asocia a un decremento del hierro de la capa amorfa de la matriz de circonio. Mientras que la concentración del cromo en el precipitado sigue siendo constante. Se piensa que la amorfización se produce por una pérdida de la estabilidad de la estructura cristalina irradiada respecto a la amorfa, debido a la acumulación del daño por radiación. Una revisión de la evidencia experimental y de los modelos teóricos para la amorfización de esos precipitados bajo irradiación con neutrones y con partículas cargadas fue dada por [54,55].

### 1.11.6. Disolución y reprecipitación de los precipitados

Después de la amorfización, se acelera la disolución de los precipitados. Una interfase aserrada se forma a medida que los precipitados se disuelven, indicando, o una disolución del precipitado a lo largo de direcciones preferenciales [56], o una minimización de la energía interfacial por facetado (Figura 1.7.).

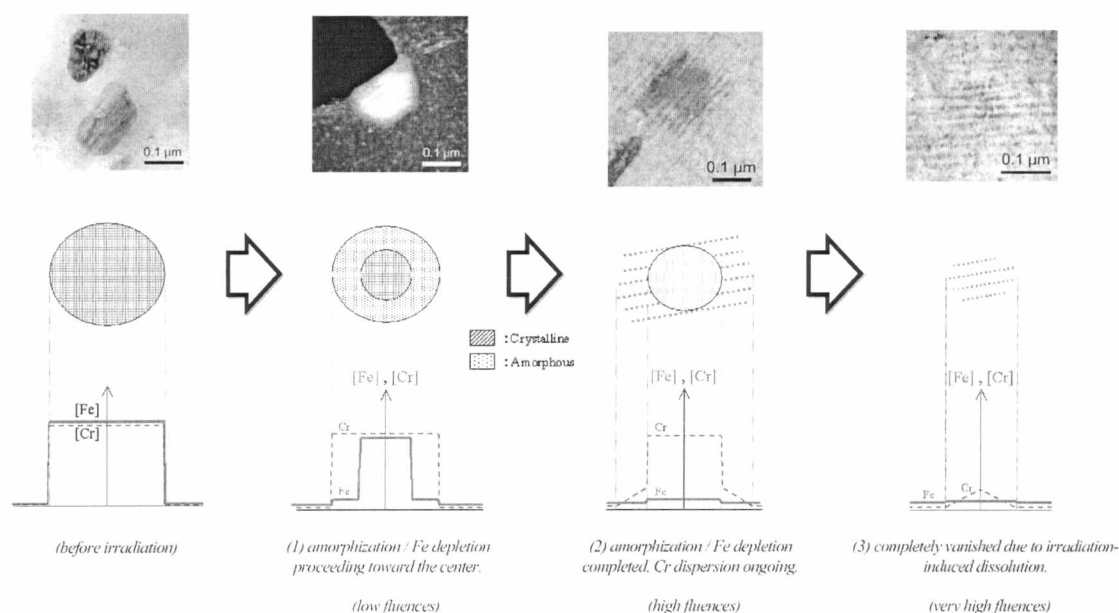


Figura 1.7.- Efecto de la irradiación sobre los precipitados  $Zr(Cr,Fe)_2$

Después de la disolución del precipitado y de recocidos post-irradiación el hierro y el cromo reprecipitan en la matriz, formando precipitados ricos en cromo cerca de la partícula

original, precipitados ricos en hierros más alejados de dicha partícula original. Esto ilustra la diferencia en la movilidad en esos dos elementos en el circonio. Es posible que algo de hierro y de cromo permanezcan en solución sólida. Aunque la disolución del precipitado se puede acelerar por la transformación amorfa, también sucede bajo irradiación con neutrones a temperaturas más altas, donde no ocurre la amorfización no siendo una condición previa para la disolución.

Se observaron precipitados de  $Zr_5Sn_3$  en Zry-2 luego de ser irradiados a  $7,4 \cdot 10^{24} \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$  ( $>1\text{MeV}$ ) a 875 K dosis total cerca de 3dpa [57]. Precipitados de  $ZrSnFe$  se han encontrado en las aleaciones Excel ( $Zr-3,5\%\text{Sn}-1\%\text{Nb}-1\%\text{Mo}$ ) después de ser irradiado con neutrones a una fluencia de  $1,5 \cdot 10^{26} \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$  a 690 K [49].

Consecuencias importantes para el crecimiento por irradiación y para la resistencia a la corrosión pueden tener la redisolución de la segunda fase y la redistribución de los aleantes.

#### ***1.11.7. Crecimiento por Irradiación***

El crecimiento por irradiación se refiere a los cambios dimensionales a volumen constante que experimenta un material bajo irradiación y sin tensiones aplicadas [58]. Para los monocristales de circonio el crecimiento por irradiación consiste en una extensión a lo largo de la dirección  $\langle a \rangle$  y en consecuencia, una contracción a lo largo de la dirección  $\langle c \rangle$ .

En materiales policristalinos la situación es más completa, puesto que los límites de grano pueden actuar como sumideros preferenciales para los defectos puntuales, de modo que la forma de grano y su orientación desempeña un importante rol. Sin embargo el comportamiento del crecimiento de materiales policristalino también consiste, en la extensión a lo largo del eje  $\langle a \rangle$  y de una contracción a lo largo del eje  $\langle c \rangle$ . El proceso de fabricación de los componentes de la aleación define una textura. Para los tubos de Zircaloy, los planos prismáticos son preferentemente alineados perpendicularmente a la dirección axial, lo cual implica que el crecimiento por irradiación incrementa la longitud axial y reduce el diámetro y el espesor de la vaina. Además de la posibilidad de la falla por arqueando de barras con movimientos restringidos [59], el crecimiento afecta el diseño y la seguridad, las distorsiones fijan los límites operacionales del quemado.

El crecimiento por irradiación está afectado por variables microestructurales, tales como cantidad de trabajado en frío, tensiones residuales y adición de aleantes, así como por variables de irradiación como el flux y la temperatura.

La deformación por crecimiento de material trabajado en frío sigue una pendiente en general una pendiente lineal constante con la fluencia, que crece con la temperatura. Después

de la fluencia cerca de  $3 \cdot 10^{25} \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$ , ocurre el fenómeno de aceleración (Breakaway), la velocidad de deformación salta aproximadamente a los valores observados en los materiales trabajados en frío [58]. El fenómeno de aceleración del crecimiento se ha relacionado con el desarrollo de dislocaciones con componentes  $\langle c \rangle$  [60,61].

En general, cuando existe una alta densidad de dislocaciones, dominan en comportamiento del crecimiento, que es lineal y constante. La mayoría de los defectos creados se pierden en las dislocaciones.

Los elementos de aleación pueden también tener un efecto en las velocidades de crecimiento. Se ha sugerido [49] que los elementos de las impurezas, incluyendo el hierro, estabilizan embriones de loops con componentes  $\langle c \rangle$ , permitiendo el desarrollo de dislocaciones con componentes  $\langle c \rangle$ . El hierro incrementa la autodifusión del circonio, que es otro mecanismo posible de incrementar el crecimiento, aumentando el movimiento del defecto puntual a las dislocaciones.

La influencia del estaño ha sido medida por Zee y col [62]: se encontró que el Zr 0.1% Sn crece considerablemente más que el Zr 1.5% Sn. Es posible que ésta sea una consecuencia de la intercepción del átomo del hierro por los átomos de Sn, imposibilitando de esta forma que el hierro incremente el crecimiento. Recientemente un nuevo grupo de aleaciones con bajo contenido de Sn, Zirlo [63], han mostrado crecimiento por irradiación perceptiblemente menores.

El crecimiento por irradiación es producido por la repartición de los intersticiales y de las vacancias a diversos sumideros que se distribuyen anisotrópicamente en el material. Estos sumideros pueden ser dislocaciones por trabajado en frío o inducidas por irradiación de tipo  $\langle a \rangle$ ,  $\langle c \rangle$  o  $\langle a+c \rangle$  y límites de granos de diversas orientaciones. Un ejemplo es la formación de loops de intersticiales en planos  $\langle a \rangle$  o loops de vacancias en planos  $\langle c \rangle$  y  $\langle a+c \rangle$  o ambos, según lo propuesto inicialmente por Buckley [64]. El modelo original Buckley propone que:

$$(\epsilon_x)' \propto (1-3 \cdot F_x)$$

Donde  $(\epsilon_x)'$  es la velocidad de deformación debido al crecimiento en la dirección  $\langle x \rangle$  y  $F_x$  es la fracción resuelta de polos basales en la dirección  $\langle x \rangle$ . Dado que los loops basales no se detectaron inicialmente en material irradiado, modelos alternativos se propusieron que incluían otros sumideros de vacancias; tales como límites de grano [65], o consideraban efectos de migración anisotrópica de defectos [66].

Holt [67] ha presentado un cálculo basado en la teoría de velocidades de reacción que incluye la migración anisotrópica de defectos, el efecto de la textura y todos los sumideros de los defectos puntuales propuestos en modelos anteriores. Se encuentra que el crecimiento en muestras trabajadas en frío se puede explicar por una repartición de vacancias a dislocaciones

de la red de tipo  $\langle a+c \rangle$  e intersticiales a dislocaciones tipo  $\langle a \rangle$ . A fin de racionalizar la velocidad de crecimiento linear a 350K, una energía de migración de las vacancias menor a 0.7 eV. es necesaria, según lo mostrado inicialmente por [68]. Esto respalda el mecanismo por medio del cual el hierro incrementa la migración de las vacancias.

Debido al alta concentración de defectos producidos por la irradiación con neutrones (defectos puntuales, dislocaciones), se inhibe el deslizamiento de las dislocaciones y en consecuencia, aumenta la tensión de fluencia después de la irradiación.

Este efecto se satura rápidamente a una fluencia que varía con la temperatura de irradiación. Para los reactores de potencia, el incremento de la tensión de fluencia (YS), o el UTS satura por encima de  $5 \cdot 10^{24}$  a  $10^{25} \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$ , este valor de la saturación es igual para Zircaloy SR y RX. Esto es debido al hecho que la microestructura inicial no controla más los mecanismos de deformación. La densidad creciente de loops de dislocaciones controla la tensión de equilibrio crítico de corte para deslizamiento de dislocaciones, bajo irradiación con neutrones, satura rápidamente debido a la superposición de los volúmenes de la absorción para intersticiales y para vacancias, el aumento de la tensión de fluencia satura también, asociado a una reducción de la ductilidad., afectando tanto el alargamiento uniforme, como al alargamiento total, alrededor de 20% a 24%. [69, 70].

#### ***1.11.8. Influencia del tamaño de grano.***

En el rango de temperatura de 593 a 633 °K y fluencias de hasta  $6 \times 10^{25} \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$ , existe una correlación entre el crecimiento de vainas combustibles con el tamaño de grano del Zircaloy. Por debajo de los  $2 \mu\text{m}$  el crecimiento en la dirección longitudinal disminuye linealmente con el tamaño de grano en vainas relevadas de tensiones (SR) y/o parcialmente recristalizada (PR). El crecimiento se estabiliza para tamaños de grano mayores de  $3 \mu\text{m}$ . Fortis et al [71] han observado que en materiales recristalizados (RX) el crecimiento disminuye levemente para tamaños de granos  $> 3 \mu\text{m}$ . Los datos obtenidos sobre muestras de merimiento irradiadas a 568 °K indican una correlación más débil. En Zircaloy recristalizado e irradiado a 353°K [72], también se encuentra que el crecimiento es débilmente dependiente del tamaño de grano entre 5 y  $40 \mu\text{m}$ . Para irradiaciones a 553°K estos autores encuentran una dependencia significativa, siendo mayor el crecimiento para las muestras con tamaño de grano de  $5 \mu\text{m}$ .

En el largo plazo, correspondiente a la etapa de aceleración del crecimiento, algunos autores dudan que el tamaño de grano sea una variable relevante para el crecimiento [67]. Sin embargo hay datos experimentales en Zircaloy que indican un efecto fuerte e inverso del crecimiento con el tamaño de grano para temperatura de irradiación de 680K [73].

**1.11.9. Efecto de la temperatura:** En la (Figura 1.8.) se observa el comportamiento del Zircaloy con la temperatura. Cuando comienza el crecimiento acelerado se observa una fuerte dependencia de la velocidad de crecimiento con la temperatura a  $T > 550^\circ\text{K}$ , la velocidad de crecimiento crece con la temperatura [74]. Para fluencias menores a la que se inicia el crecimiento acelerado la dependencia con la temperatura a  $550^\circ\text{K}$  es muy baja.

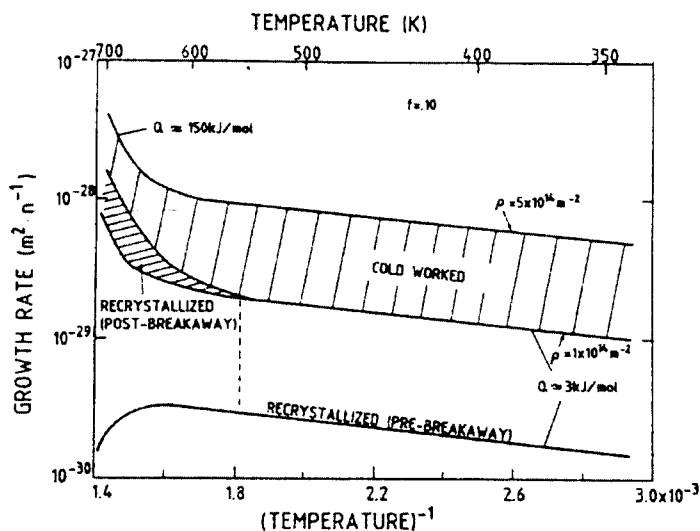


Figura 1.8 Comportamiento del Zircaloy con la temperatura.

## 1.12. Comportamiento del Zircaloy-4 debido a la corrosión

Las aleaciones de circonio son altamente resistentes a la corrosión en medios normales y se utilizan por esa razón en la industria química [75]. Sin embargo, esas aleaciones no son inmunes a la oxidación y en un medio acuoso a altas temperaturas, tal como el que se encuentra en un reactor de potencia ( $280\text{--}340^\circ\text{C}$  a  $10\text{--}15\text{ MPa}$ ), la corrosión y la hidruración controlan la vida media esperada por el diseño de las barras de combustible y otros componentes.

En las primeras etapas, se desarrolla una película negra compacta y fina de un óxido que es protector e inhibe la continuación de la oxidación. Esta capa densa de circonio es rica en la forma alotrópica tetragonal, una fase realmente estable a alta presión y temperatura. El crecimiento del espesor de la capa de óxido, llamado “d” sigue una ley específica con el tiempo “t” descrita generalmente por una expresión cuadrática del tipo:  $d \propto t^{0.5}$  la energía de activación es de  $130\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $1.35\text{ eV at}^{-1}$ ) para la corrosión en el régimen de óxido denso [76] es equivalente a la difusión del oxígeno en circonio [77]. Se considera que el oxígeno difunde de la superficie libre del óxido como  $\text{O}^{2-}$ , por un mecanismo de vacancias a través de la capa de zirconia y reacciona con el circonio en la interfase del óxido con la matriz. Pero

estudios recientes respaldan el hecho que esos iones difunden sobre todo a través de límites de grano. [78].

Para capas muy finas de óxido, La Zirconia crece epitaxialmente en el circonio metálico [79]. El cociente de Pilling Bedworth, es igual a 1.56 para la zirconia. Así a medida que el óxido crece, la acumulación de tensiones debido al incremento del volumen asociado a la oxidación induce una orientación preferencial del óxido que reduzca las tensiones comprensivas en el plano de la superficie [80]. Esto da lugar a varias texturas de fibra. Esas tensiones son las que explican la estabilización de la forma tetragonal de zirconia en esta capa. Mientras que progresa la oxidación, las tensiones comprensivas en la capa de óxido no se pueden contrapesar por las tensiones extensibles en el sustrato metálico y la deformación plástica en el metal limita la compresión del óxido. La fase tetragonal llega a ser inestable y el óxido transforma a una forma monoclinica [78]. La transformación del tipo martensítico se asocia al desarrollo de una porosidad interconectada muy fina que permite que el agua que oxida tenga acceso más cercano a la interfaz, de la corrosión [81]. La talla de esos poros se ha medido para ser muy pequeña Cox ha utilizado un porosímetro modificado del mercurio para determinar las tallas más pequeña de 2nm. Su trabajo ha sido confirmado por cinética de la absorción del nitrógeno a las tallas del poro más pequeño en 1nm, correspondiente a una fracción de volumen del orden de 1% [82]. Una vez que ha ocurrido esta transición, sólo una porción de la capa de óxido sigue siendo protectora. La cinética de corrosión por lo tanto es controlada por la difusión del oxígeno solamente con la capa protectora densa del oxígeno al lado del sustrato del metal.

En esta capa densa del óxido la estructura de la zirconia, que controla la cinética de la corrosión de postransición, es compleja y aún bajo discusión. Saliendo de la interfase óxido de metal, una capa muy delgada de óxido amorfo ha estado señalada bajo condiciones determinadas, cerca de 10 nm. de espesor [83]. La existencia de epitaxy muestra que esta capa, si presente, no debe ser continua. Es seguida por una zona de cristalitos muy pequeña de zirconia, 10-20 nm., que llega a ser más grande en diámetro y acumulado en dimensión de una variable más lejos en la capa del óxido [84]. Para las capas gruesas del óxido, en exceso de 50  $\mu\text{m}$ , el óxido se puede romper, dejando partículas de zirconia libres fluyendo en el agua refrigerante, y dando lugar a una película mucho mas fina del óxido. En un sentido, este proceso podría ser beneficioso puesto que reduce en el metal la temperatura de la interfase del óxido que controla el parámetro de la cinética de oxidación. Sin embargo, consideraciones de diseño en el espesor restante del revestimiento después de que la oxidación no permita romper con almádena masivo de los reactores comerciales. Otras consecuencias indeseables de romper con almádena son las acumulaciones de la actividad en las consideraciones del líquido

refrigerador y de seguridad, puesto que esas partículas pueden interferir con el funcionamiento de válvulas.

En BWRs, la corrosión nodular es la consideración limitadora del diseño. Este compartimiento, específico al reactor del agua hirviendo, puede ser reproducido probando las aleaciones en vapor a 500°C [85]. Varios mecanismos se han propuesto para la nucleación de esos nódulos, conduciendo a los varios sitios posibles para la nucleación del nódulo: Límites de grano metálico de la matriz, ruptura local del óxido denso continuo en un primer tiempo del crecimiento. Variaciones locales en densidades de la composición y del precipitado o la orientación cristalográfica de racimos de grano [86].

Una de las hipótesis propone que los nódulos se generan por la precipitación de hidruros en la interfaz óxido-metal. Los trabajos que soportan la hipótesis son realizados a temperaturas tales que ninguno de los especímenes contiene suficiente hidrógeno para exceder su límite de solubilidad, de esta forma, la evidencia de grupos de precipitados locales de hidruros después de su enfriamiento desde 500°C es mas probable que sea el resultado de un rápido ingreso local de hidrógeno que sigue a la nucleación de nódulos, en vez de ser su causa. En la literatura existe evidencia de que la tasa crítica de ingreso de hidrógeno debe ser excedida localmente antes de que se formen capas de hidruros sólidas cerca de la interface óxido metal, Cox[87]. Por otro lado el Zry-4 que tiene una velocidad de hidrógeno mejor que el Zry-2, generalmente desarrolla corrosión nodular más severa. También hay observaciones de que durante la oxidación isotérmica a 500°C del Zircaloy, tanto hidrógeno como los hidruros no se presentan en forma efectiva en la interface óxido-metal donde existe alta concentración de oxígeno disuelto, Roy[88]. Estas observaciones dificultan la validez de esta hipótesis.

Otra hipótesis explica la corrosión nodular como el resultado de las sub-superficies que se forman en los intermetálicos embebidos en el óxido de pretransición, Ramasubramanian [89]. En este caso se argumenta que los intermetálicos representan sitios catódicos que pueden conducir a la formación de hidrógeno gaseoso dentro del óxido barrera y así romper el óxido e hincar la formación de un nódulo. La formación de nódulos a través de este mecanismo no necesita la presencia de oxígeno disuelto en el reactor para la formación de los nódulos. De todas maneras la importancia del hidrógeno en este proceso no debe descartarse, debido a que la corrosión nodular no ocurre en los ensayos de corrosión fuera de pila cuando se adiciona oxígeno al medio Garzarolli [90]. Kuwae et al [91] proponen el siguiente mecanismo: Las moléculas de  $H_2O$  interactúan con el óxido en la superficie del mismo y se disocian en  $O^{2-}$  y  $H^+$ . Los iones de  $O^{2-}$  disociados en la superficie de la película inicial de óxido difunden hacia el metal, mientras que los protones permanecen en la superficie. Los iones  $O^{2-}$  reaccionan con

el Circonio en la interface  $\text{ZrO}_2$  – Zircaloy para producir  $\text{ZrO}_2$  y electrones. La baja conductividad eléctrica del  $\text{ZrO}_2$  produce la migración de los protones en preferencia a la conducción de los electrones lo cual da origen a gas  $\text{H}_2$  parte del cual difunde hacia el metal pero con el tiempo la presión de hidrógeno aumentaría hasta la rotura de la película de  $\text{ZrO}_2$ . Iniciando la corrosión nodular.

Cheng y Adamson [92] proponen que la nucleación de los nódulos ocurre dentro de los granos y no está directamente relacionada con la presencia de precipitados intermetálicos. El nivel de contenido de soluto en la matriz es el factor clave para controlar la corrosión nodular, las áreas locales de baja concentración de soluto constituyen los sitios de nucleación de nódulos.

Estos autores indican que el óxido inicial uniforme tiene una estructura subestoesquiométrica,  $\text{ZrO}_{2-x}$ , mientras que el óxido nodular es cuasi-estoesquiométrico,  $\text{ZrO}_2$ . Cuando el óxido inicial crece en el Zircaloy, incorporará precipitados y elementos de soluto en el  $\text{ZrO}_{2-x}$ . Los cationes de soluto tales como  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  o  $\text{Ni}^{+2}$  reemplazarían al  $\text{Zr}^{+4}$  en el óxido, con lo cual se incrementaría la concentración de vacancias de oxígeno en el  $\text{ZrO}_{2-x}$ , lo cual produce un crecimiento del óxido por difusión de los iones de oxígeno tal que la ley cinética de crecimiento sea cúbica o parabólica. Si el óxido inicial está creciendo en áreas donde existe poco soluto se espera que tenga una estructura más próxima a la estequiométrica  $\text{ZrO}_2$ , donde debido a la falta de vacancias de oxígeno, el óxido  $\text{ZrO}_2$ , crece más lentamente resultado en un óxido más delgado que en las áreas adyacentes, este óxido cuasi-estoesquiométrico no puede mantener la estabilidad en un ambiente corrosivo, como se evidencia por la inestabilidad de la  $\text{ZrO}_2$  formado en el Circonio. Por lo tanto, se transformará de una capa cristalina sólida a una capa granular altamente porosa que permita el acceso al  $\text{H}_2\text{O}$  hacia el metal. Si la zona pobre en soluto es lo suficientemente grande como para permitir el acceso al  $\text{ZrO}_2$  granular crecer hasta cierta profundidad por repetitivas formación y ruptura de  $\text{ZrO}_2$  cuasi-estoesquiométrico. Se desarrollará un óxido granular localizado  $\text{ZrO}_2$ , el cual, superando cierto tamaño crítico continuará creciendo a una velocidad más rápida que el óxido uniforme; formando finalmente el nódulo. El mecanismo de crecimiento propuesto por estos autores implicaría que cuando la matriz del material tiene un alto contenido de soluto, en las probetas templadas a alta velocidad desde  $\beta$ , el crecimiento del óxido es mayor, pero del tipo uniforme, impidiendo la formación de nódulos.

Charquet [93] observa que la presencia de una alta densidad de precipitados y una orientación adecuada de los granos impide la formación de los nódulos y que zonas libres de precipitados y mal orientadas son propensas a la formación de los mismos. Existen zonas que funcionan como barreras al crecimiento de los nódulos y se encuentran microestructuras obtenidas del

templado desde fase  $\beta$  que presenta zonas con núcleos de óxido de mayor espesor en los comienzos de la oxidación pero que luego no evolucionan a la formación de nódulos.

En función de estas observaciones experimentales se argumenta que un mecanismo de formación de nódulos debe tener en cuenta los factores siguientes.

- 1.- Los granos representan los elementos estructurales unitarios.
- 2.- La orientación del grano y la textura media.
- 3.- La microestructura general, especialmente la densidad de precipitados
- 4.- Una estructura (precipitados, solución sólida en la matriz, dislocaciones) que conduzca solo a una resistencia moderada a la corrosión, tal que diferencias en las orientación pueden producir variaciones locales en el comportamiento a la oxidación.
- 5.- El efecto barrera de ciertas regiones resistentes a la corrosión que limitan la extensión lateral de zonas de rápida oxidación inicial.
- 6.- Un tamaño crítico, que probablemente se necesario alcanzar, para que un núcleo se desarrolle en nódulo.

El mecanismo de formación de nódulos se puede resumir a través de las siguientes etapas:

- 1.- Formación del óxido negro inicial de espesor irregular, donde un grupo local de granos se corroe más rápidamente debido a su orientación favorable y sobre ello el óxido es de mayor espesor.
- 2.- Este grupo de granos, rápidamente alcanza el punto de transición y comienza a cubrirse de óxido blanco. Los granos pronto están completamente oxidados.
- 3.- El óxido blanco entra en contacto con nuevos granos del sustrato, algunos de ellos cuya orientación es favorable, comienzan a oxidarse rápidamente incorporándose de esta forma al nódulo y entonces y entonces alcanzan a nuevos granos permitiendo que el proceso continúe.

### ***1.13. Radiólisis del agua***

La interacción de las partículas de irradiación (neutrón,  $\gamma$ ,  $\beta$ ) con agua de refrigeración genera especies radiolíticas oxidantes, que se asume que son las responsables del gran aumento de la velocidad de corrosión de las aleaciones de circonio en el reactor, comparadas con condiciones similares fuera del reactor.

Se ha analizado detalladamente la radiólisis del agua en el núcleo del reactor. Con el objeto de conocer la concentración de la especie radiolítica bajo condiciones estacionaria durante la irradiación y su posible efecto sobre la velocidad de corrosión del circonio [94]. El

principal proceso de la radiólisis es la descomposición instantánea de la molécula de agua por interacción con el electrón en “spurns” (pequeño volumen de alta interacción a lo largo del camino del electrón), que genera especies metaestables que se recombinan en una gran variedad de formas. La complejidad de las reacciones de recombinación se puede ilustrar por el gran número (35 - 40) de reacciones que se debe considerar, cada una con su propia velocidad de reacción.

La concentraciones de los productos intermedios y finales dependen fuertemente de la tasa de irradiación y de las condiciones iniciales, por lo tanto, cambios locales de la intensidad de la irradiación conducen a cambios drásticos en la concentración de especies radiolíticas. Ciertas especies aparecen por períodos de tiempo muy corto como pasos intermedios hacia especies de larga vida [95]. Por esto, programas de cómputo se utilizan para el cálculo de la evolución de esas especies en función de las condiciones iniciales del producto químico y de la irradiación [96].

Una forma de disminuir la acumulación creciente de los productos radiolíticos de oxidación es agregar hidrógeno al agua de refrigeración. En consecuencia se produce una reducción general de la especie radiolítica estable y se detecta una disminución de la velocidad de corrosión del óxido fino.

El incremento de la corrosión por radiólisis puede ocurrir también en reactores PWR en la etapa post-transición en capas gruesas de óxido, o durante la prueba de corrosión de probetas en los “loops” de corrosión del reactor.

Recientemente, algunos casos particulares de incremento localizados de la corrosión se han relacionado con un aumento de la cantidad de especies metaestables oxidantes debido a radiólisis por partículas betas. El incremento de la corrosión por irradiación se observa claramente para el caso de capas gruesas de óxido, donde un incremento en un factor tres o cuatro se considera normal. [97].

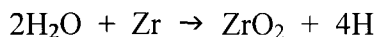
Además de la radiólisis, correspondientes a evoluciones químicas por reacciona de volumen, se deben considerar específicamente el echo que en la superficie de los poros la relación superficie a volumen es muy grande, lo cual permitiría reacciones adicionales en la superficie de los poros, en vez de una recombinación entre ellos como ocurre en volumen. Por ejemplo, las moléculas de  $H_2O_2$ , se pueden fijar por absorción en la superficie de los poros, lo cual conduce a la siguiente reacción:



En vez de la recombinación en dos etapas con  $2H$  como la reacción típica de la reformación de agua luego de la radiólisis. Esto conduce a un potencial de oxígeno más alto en la superficie del  $ZrO_2$ , que a su vez genera una mayor velocidad de corrosión.

#### ***1.14. Absorción del hidrógeno (pick up)***

Durante la oxidación, en el reactor o en autoclaves, de los componentes de aleaciones base circonio la reducción del agua por las aleaciones de circonio sigue el esquema general de la reacción.



Según lo descrito anteriormente, la reacción actúa en varias etapas y la oxidación avanza en la interfase metal-óxido por la difusión de los iones  $\text{O}^{2-}$  a través del óxido. La reducción de las moléculas de agua en la interfase refrigerante-óxido libera hidrógeno como radicales  $\text{H}^\cdot$ . Esos radicales son químicamente absorbidos en las extremidades de los poros del óxido y su evolución controla el comportamiento del hidrógeno.

La mayoría de ellos se recombinan, formando las moléculas del hidrógeno, las cuales se escapan a través de los poros y se disuelven en el líquido refrigerante.

Una cantidad limitada de hidrógeno puede ingresar en el óxido y difundir a través de él hacia la matriz metálica. Cuando excede la solubilidad sólida terminal del hidrógeno en circonio se forma hidruro de circonio. Experimentos de corrosión empleando agua dopada con tritio, han mostrado que el hidrógeno disuelto en el líquido refrigerante no es atrapado por la matriz, y que los radicales formados durante la reducción del agua son necesarios para la absorción (pick up) del hidrógeno [98].

Se ha podido medir el coeficiente de difusión de H en  $\text{ZrO}_2$ , pero con dificultad debido a su muy bajo valor y a la contribución de la difusión por los límites de grano y por lo superficial a la difusión en los poros del óxido.

Khatamian y Manchester [99], han confirmado resultados anteriores que situaban dicho coeficiente en el rango de  $10^{-17}$  a  $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a la temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , dependiendo el valor de las condiciones de medición y de la composición química de la aleación en la cual se crece el óxido. Con valores tan bajos, la penetración del hidrógeno en el óxido es limitada, y de echo la capa de zirconia es una capa protectora con respecto al ingreso de hidrógeno.

Se debe tener cuidado de no introducir catalizadores de la reacción de  $k_a$  disociación de la molécula del hidrógeno, ya que podría incrementar la fracción de hidrógeno producida por la reducción del agua que queda atrapada en la aleación de circonio.

Una de las consecuencias del ingreso del hidrógeno en el circonio puede ser la fisuración retardada por precipitados de hidruros (DHC) [100]. Este mecanismo requiere el ingreso de hidrógeno en un componente de una aleación de circonio, su migración hacia un campo de tensiones o bajo un gradiente térmico y su concentración en la región de baja temperatura o de tensiones tensiles más altas. Cuando la concentración local excede la solubilidad sólida terminal, que sucede primero en regiones más frías, las fases del hidruro

pueden precipitar. La solubilidad sólida terminal de hidrógeno en circonio es absolutamente baja, 80-100 Wppm a 300°C. A bajas temperaturas los hidruros se fisuran cuando las tensiones son suficientemente altas, este mecanismo se repite continuamente hasta que falla el componente.

### ***1.15. Incorporación de deuterio***

Los componentes estructurales como es el caso de la central CNA1 absorben hidrógeno fundamentalmente debido a la corrosión de Zr con el refrigerante en el circuito primario de enfriamiento [101]. Otras fuentes de hidrógeno son el gas disuelto en el sector de los enfriadores primarios en reactores PWR (pressurized water reactors) [102] o PHWR (pressurized Heavy waters reactors) y el hidrógeno resultante del proceso de corrosión por gases o vapores que contienen hidrógeno, aunque este último caso ocurre solo en vainas de los elementos combustibles [103]. El hidrógeno responsable de los problemas que presentan en los canales de enfriamiento de la CNA1 proviene de la reacción de corrosión del circonio con agua.

Durante la operación del reactor el agua pesada fluye a través de los tubos y reacciona lentamente con la superficie metálica, formando una capa de óxido que depende de la posición y tiempo de permanencia dentro del reactor, puede superar los 100 µm de espesor [104]. La pérdida de espesor del tubo en esta reacción es muy pequeña y no representa un problema para la vida útil del componente.

Aunque cierta fracción de D/H se disuelve en el agua refrigerante, una fracción del hidrógeno liberado es absorbida por el metal. En el caso del Zry-2 esta fracción es importante y la velocidad de absorción aumenta con el crecimiento de la capa de óxido. El Zry-4 tiene un mayor desempeño frente a la absorción de hidrógeno. El incremento de la concentración de isótopos de hidrógeno se vuelve crítica cuando se supera el límite de solubilidad sólida a la temperatura de operación, ya que en este caso se tienen hidruros durante la operación del reactor.

### **Referencias**

- [1] Stephen, W W (1984) 6<sup>th</sup> int. Conf: Zr Nucl. Ind., June 28 July 1, 1982, Vancouver, Canada. ASTM-STP824. Philadelphia. PA: Am. Soc. Test. Mat.. pp. 5-36.
- [2] Moulin, L., Thouvenin, JP., Brun, P (1984b). 6<sup>th</sup> int. Conf: Zr Nucl. Ind., June 28 July 1, 1982, Vaoncouver, Canada. ASTM-STP 824. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 37 - 44.

- [3] Schemel J. H. (1977), ASTM Manual on Zirconium and Hafnium. ASTM-STP639. Philadelphia PA: Am. Soc. Test. Mat.
- [4] Douglass D. L. (1971), The Metallurgy of Zirconium, Atomic Energy Review, Vienna.
- [5] Lloyd, L. T (1963), ANL 6591.
- [6] Burgers, W G (1934), Physica 1, 534-546
- [7] MacEwen, S. R., Faber, J. Jr., Turner, A. L. P. (1983). Acta Metall. 5, 657-676
- [8] Holt, R. A., Causey, A. R. (1987), J. Nucl. Mater. 150, 306-318.
- [9] Rosenbaum, H., Lewis, J.E. (1977) J. Nucl. Mater. 67, 237-282.
- [10] Sayers, C. M. (1987). J. Nucl. Mater. 44, 211-213.
- [11] Armand, M., Gibord, J. P., Tortil, P., Triollet, G. (1965), Mem. Sient. Rev Metall. 62, 275-283.
- [12] Bangarau, N. V. (1985), J Nucl. Mater. 131, 280-290.
- [13] Charquet, D., Alhertiere, E. (1985), Proc. Workshop: Second Phase Particle in Zircalloys, Erlangen, F.R.G. Kerntechnische Gesellschaft, pp. 5- 11.
- [14] Miquet, A., Charquet, D., Michaut, C., Allibert, C. H. (1982), J. Nucl. Mater. 105, 142-148.
- [15] Charquet, D., Tricot, R., Wadier, J. F. (1989b) 8<sup>th</sup> Int. Conf. Zr Nucl. Ind. June 19-23, 1988, San Diego, CA: ASTM-STP 1023. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 374-391
- [16] Bhanumurthy, K., Kale, G. B., Khera, S. K. (1991), J. Nucl. Mater. 185, 208-213
- [17] Yang, W. J. S. Tucker, R. P., Cheng, B., Adamson, R. B. (1986). J. Nucl. Mater. 138, 185-195.
- [18] Shaltiel, D., Jacob, I., Davidov, D. (1976), J. Less. Comm. Met. 53, 117-131
- [19] Williams, C. D., Gilbert, R. W. (1966) J. Nucl. Mater. 18, 161 – 166.
- [20] Dawson, C. W., Sass, S. L. (1970), Met. Trans. 1, 2225-2233
- [21] Weatherly, G. C. (1981) Acta Metall. 29, 501-512
- [22] Bradbrook, J. S., Lorimer, G. W., Ridley, N. (1972), J. Nucl. Mater. 42, 142-160
- [23] Kerns, J.J, Woods, C. R. (1966) J. Nucl. Mater. 20, 241-261
- [24] Tenckhoff, E. (1988), Deformation Mechanisms, Texture and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy. ASTM-STP824. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.
- [25] Tenckhoff, E. (1978), Met. Trans. 9A, 1401-1412.
- [26] Cheadle, B. A. (1975), The Physical Metallurgy of Zr Alloys, CRNL report, 1208.
- [27] Moulin, L., Reschake, S., Tenckhoff, E. (1984a), 6<sup>th</sup> Int. Conf.: Zr Nucl. Ind., June 28 July 1 1982, Vancouver, Canada. ASTM-STP 824. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 225-243.

- [28] MacEwen, S. R., Christodoulou, N., Turner, C., Jackman, J., J., Holder, T. M., Faber, J. Jr., Hittelman, R. L. (1988), 8<sup>th</sup> int. Conf. Text. Mat (ICTOM8): Kallend, J. S., Gottstein, G. (Eds.) Warrendale, PA: Met. Soc, pp. 825-836.
- [29] Isobe, T., Matsuo, Y. (1991) 9<sup>th</sup> int. Conf: Zr. Ind. Nov. 1991, Kobe, Japan. ASTM-STP Philadelphia. PA: Am. Soc. Test. Mat. pp 346-367.
- [30] Asada, T., Kamoto, H., Chiba, N., Kasai, Y. (1991) 9<sup>th</sup> Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov 1990, Kobe Japan. ASTM-STP 1132. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp 99-118.
- [31] Simpson, L. A., Chow. C. K. (1987), 7<sup>th</sup> Int. Conf: Zr Nucl. Ind.: ASTM-STP 939. Philadelphia. PA: Am. Soc. Test. Mat. pp. 579-596.
- [32] G.F. Slattery, *The effect of hydride on the thermal expansivity of zirconium alloys*, Journal of Less-Common Metals, vol 2 (1966) pp 89-98.
- [33] A. Aladjem, *Zirconium- Hydrogen*, Hydrogen Metal System I, Chapter 7, Balaban (1996) pp 309-319.
- [34] P. Vizcaíno, *Determinación de la temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno y la entalpía de disolución de la fase hidruro en Zircaloy-4 irradiado con neutrones*, Tesis Doctoral, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, (2003) pp 160-166.
- [35] J.B. Bai, C. Prioul, D. Francois, Proceedings of the Sixth International Conference, Kyoto, Japan, vol 2, 29 July-2 August 1991.
- [36] J.H. Huang, S.P. Huang, *Effect of hydrogen contents on the mechanical properties of Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials, Vol 208 Issues 1-2 (1994), pp166-179.
- [37] Gibert, E. R., Duran, S. A., Bement, A. L., (1969), ASTM-STP 456 Philadelphia, PA. Am. Soc. Test. Mat., pp. 210-226.
- [38] Matsuo, Y. (1987), J. Nucl Sci. Tech. 24, 111-119.
- [39] Murthy, K. L., Adams, B. L. (1985), Mater. Sci. Eng. 70, 169-180.
- [40] McLenteer, W. A., Baty, D. L., Stein, K. O. (1989), 14<sup>th</sup> ASTM Int. Simp. Effects Irradiation Mater., ASTMSTP 1046. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp 457-469.
- [41] Hood, G. M (1988) J. Nucl. Mater. 159, 149-175.
- [42] Hood, G. M., Zou, H., Schultz. R. J., Roy, J. A., Jackman, J. A. (1992) J. Nucl. Mater. 189, 226-230.
- [43] Hood, G. M., Shultz, R. J. (1974), Acta Met. 22, 459-464
- [44] Zhou. H. (1992), Chalk River, Unpublished results.
- [45] Olander, D. R. (1976), Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, TID-26711Pt. Springfield, VA: National Technical Information Service.
- [46] Bacon, R. (1988) J Nucl. Mater. 159, 176-189.
- [47] Fuse M. (1985) J. Nucl. Mater. 136, 250- 277

- [48] Northwood, D. O., Gilbert, R. W., Bahlen, L. E., Kelly, P. M., Blake, R. G. Jostsons, A., Madden. P. K., Faulkner, D., Bell, W, Adamson. R. B. (1979) J. Nucl Mater. 79, 379-394.
- [49] Griffiths M. (1988) J. Nucl Mater. 159, 190-218.
- [50] Jostsons, A., Kelly, P. M., Blake, R. G., Farrell, K. (1979), Proc. 9<sup>th</sup> Simp. Effects Radiation on Materiales: ASTM-STP633. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp 46-61.
- [51] Farrell, K. (1980), Rad. Eff: 53, 175-194.
- [52] Baig, M. R., Messoloras, S., Stewart, R. J. (1989), Rad. Effects 108, 355-358.
- [53] Gilbert, R. W., Griffiths, M., Carpenter, G. J. C. (1985), J. Nucl. Mater. 135, 265-268.
- [54] Motta, A. T., Lefebvre, F., Lemaignan, C. (1991), 9<sup>th</sup> Int. Symp. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 718-739.
- [55] Motta A. T., Lemaignan, C., Olander, D. R. (1992), 15<sup>th</sup> ASTM Int. Symp. Effects Irradiation Mater., Nashville 1990, ASTM STP 1125. Philadelphia. PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 689-702.
- [56] Yang, W. J. S., (1989). 14<sup>th</sup> Int. Symp. Effects. Rad. Mater., 1988 Andover, MA. ASTM-STP 1046. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 442-456.
- [57] Woo, O. T., Carpenter, G. J. C. (1987), J. Nucl. Mater 159, 397-404
- [58] Fidleris, V. (1988), J. Nucl. Mater. 159, 22-42.
- [59] Franklin D. G., Adamson R. B., (1988). J. Nucl. Mater. 159, 12-22.
- [60] Holt, R. A., Gilbert R. W. (1983), J. Nucl. Mater. 116, 127-130.
- [61] Holt, R. A., Gilbert R. W. (1986), J. Nucl. Mater. 137, 185-189.
- [62] Zee, R. H., Rogerson, A., Carpenter, G. J. C., Watters, J. (1984), J. Nucl. Mater. 120, 223-229.
- [63] Boman, L., H., Klip, G. R., Balfour, M. G., Schoenberger, G. (1991), 9<sup>th</sup> Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kohe, Japan.ASTM-STP 1132, Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., poster session.
- [64] Buckley S. N. (1961), Properties of Reactor Materials and Effects of Irradiation Damage. Litter, D. J. (Ed.) London: Butterworths, p. 443.
- [65] Carpenter, G. J. C., Northwood, D. O. (1975), J. Nucl. Mater. 56, 260-266.

- [66] Woo, C. H. (1988), J. Nucl. Mater. 159, 237-256.
- [67] Holt R. A. (1988), J. Nucl. Mater. 159, 310-338.
- [68] Buckley, S. N., Bullough, R., Hayns, M. R. (1980), J. Nucl. Mater. 89, 283-259.
- [69] Morize, P (1984), Ann. Chim. Fr. 9, 411-421.
- [70] Price K. G., Richinson, P. J. (1978), AECL 6364.
- [71] Fortis, A. M; Rodriguez, C.; Gonzalez, H, Grupo crecimiento y Creep, Capitulo 1.
- [72] R. A. Murgatroid; A. Rogerson, Proc. Bnes Conf. London, 1984, vol. 2 93.
- [73] M Griffiths; R. W. Gilbert; V. Fidleris. ASTM STP. 1023 (1989) 658-677.
- [74] V. Fidleris.; P. R. Tucker y R. B. Adamson. ASTM STP 939 (1987) 49.
- [75] Tricot, R. (1989), Matériaux et Techniques, Avril May, 1-32.
- [76] Billot, P., Giordano, A., Thomazet, J. (1989) 8<sup>th</sup> Int. Conf. Zr Nucl. Ind., June 19-23 1988, San Diego, CA: ASTM-STP 1023. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 165-184.
- [77] Smith T. (1969), J. Electrochem. Soc. 112, 560-567.
- [78] Godlewski, J., Gros, J. P., Labaertin, M., Wadier, J. F., Weidinger, H. (1991), 9<sup>th</sup> Int. Conf. Zr. Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp 416-436.
- [79] Ploc, R. A. (1983), J Nucl. Mater. 113, 75-80.
- [80] David, G., Geschier, R., Roy, C. (1971), J. Nucl. Mater. 159, 12-22. (ver)
- [81] Cox, B. (1969), J Nucl. Mater. 29, 50-66.
- [82] Ramasubramanian, N. (1991), 9<sup>th</sup> Int. Conf: Zr Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japon: ASTM-STP 1132. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 613-623.
- [83] Warr, B. D., Elmoselhi, M. B., Brenenstuhl, A., Lichtenberger, P. C., Newcomb. S. B., McIntyre, N. S. (1991), 9<sup>th</sup> Int. Conf. Zr. Nucl. Ind., Nov. 1990, Kobe, Japan: ASTM-STP 1132. , Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp 740-757.
- [84] Bradley, E. R., Perkins, R. A. (1989) Proc. Tech. Com. Meet. IAEA: Fundamental Aspects of corrosion in Zr-Base Alloys in Water Reactor Eviroments, Sept. 11-15, 1989, Portland, OR, pp. 101-106.

- [85] Schemel, J. H. (1987), 7<sup>th</sup> Int. Conf. Zr Nucl. Ind: ASTM-STP 939. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., pp. 243-256.
- [86] Ramasubramanian, N. (1989), Proc. Tech. Com. Meet. IAEA: Fundamental Aspects of Corrosion in Zr Base Alloys in Water Reactors Environments, Sept. 11-15, Portland, OR: IWGFPT/34, pp. 36-44.
- [87] Cox, B., Ling, V.C., "Effect of Thermal Cycling on the Movement of the ( $\alpha$ Zr +  $\delta$ ZrH<sub>1.66</sub>) Phase Boundary in Zr-2.5%Nb", Canadian Report AECL-6538, (1979).
- [88] Roy, C., "Hydrogen Distribution in Oxidized Zirconium Alloys by Autoradiography", Canadian Report AECL-2085, (1964).
- [89] Ramasubramanian, N., "Out-Reactor Nodular Corrosion Behavior of Zircalloys", Journal of Nuclear Materials 119 (1983).
- [90] Garzarolli, F., Steinberg, E., Weidinger, H.G., "Microstructure and Corrosion Studies for Optimized PWR and BWR Zircaloy Cladding", Zirconium in the Nuclear Industry, Eight International Symposium, ASTM STP 1023, Van Swam, L.F.P., Eucken, C.M., Eds. (1989).
- [91] Kuwae, R., Sato, K., Higashinakawa, E., Kawashima, J., and Nakamura, S., "Mechanism of Zircaloy Nodular Corrosion", Journal of Nuclear Materials 119 (1983).
- [92] Cheng, B., Adamson, R.B., "Mechanistic Studies of Zircaloy Nodular Corrosion", Zirconium in the Nuclear Industry, Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Adamson, R.B., Van Swam, L.F.P., Eds., (1987).
- [93] Charquet, D., Tricot, R., Wadier, J.F., "Heterogeneous Scale Growth During Steam Corrosion of Zircaloy-4 and 500°C", Zirconium in the Nuclear Industry, Eight International Symposium, ASTM STP 1023, Van Swam, L. F.P., Eucken, C.M., Eds. (1989).
- [94] Burns, W. G., Moore, P. B. (1976), Rad. Effects 30, 233-242.
- [95] Lukas, S. R. (1988), J. Nucl., Mater. 158, 240-252.
- [96] Buxton G. V., Elliot, A. J. (1991), Proc. JAIF, Int. Conf. Water Chem. Nucl. Power Plants, Apr. 22-25, 1991, Fukui City, Japan.
- [97] Marlowe M. O., Armijo, J. S., Cheng, B., Adamson, R. (1985), Proc. ANS Top. Meet. Light Water Reactor Performance, April 24-24, Orlando, FL. La Grange Park, IL: ANS, pp. 3-73, 3-90.
- [98] Cox, B., Roy, C. (1965). , The Use of Tritium as Tracer in Studies of Hydrogen Uptake by Zr Alloys, AECL-2159.

- [99] Khatamian, D., Manchester, F. D. (1989), J. Nucl., Mater. 166, 300-306.
- [100] Cheadle, B. A., Coleman, C. E., Ambler, J. F. (1987), 7th Int. Conf. Zr Nucl. Ind., Philadelphia, PA: Am Soc. Test. Mat. , Submitted.
- [101] B.F. Kammenzind, D.G. Fanklin, R. H. Peters, W. J. Duffin, ASTM STP 1295 (1996) pp 338.
- [102] J. C. Clayton, ASTM STP 824 (1984) pp 572.
- [103] J. C. Clayton, ASTM STP 1023 (1988) pp 266.
- [104] A.D. Banchik, J. Divito, I. González, C. Rodríguez, D. Bianchi, R. Volpi, E. Korob, *Resultados obtenidos de la medición de espesor de capa de óxido de circonio y concentración de hidrógeno más deuterio en los canales de refrigeración 107 y 90, posición K-15 y T-12, respectivamente*, Informe interno, 1990.

## CAPITULO 2

### Sistema Zr-H

*En este capítulo se describen el diagrama de equilibrio del sistema Zr-H las fases que lo componen, las estructuras cristalinas, tipos de hidruros, influencia del oxígeno en el sistema Zr-H y propiedades termodinámicas de las diferentes fases presentes*

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

El diagrama de equilibrio de este sistema es de tipo eutectoide, como se observa en la (Figura 2.1.) y lo componen las siguientes fases:

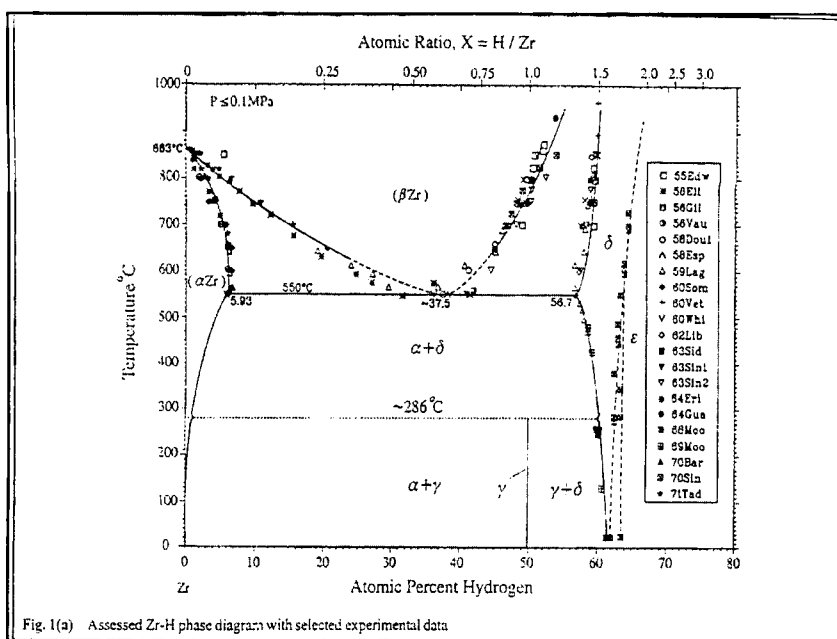
1.  $\alpha$ Zr, de estructura hcp. En ella el hidrógeno se encuentra en solución sólida y se localiza en sitios intersticiales en forma aleatoria. La máxima solubilidad en esta fase es de 5,9% atómico ( $X = 0.063$ )  $550^{\circ}\text{C}$  ( $X=\text{H}/\text{Zr}$ , fracción atómica).
2. La fase  $\beta$ Zr, con una composición eutectoide a  $550^{\circ}\text{C}$  a una concentración de 37,5% atómico ( $X = 0.60$ ).
3. La fase  $\delta$  fcc.
4. La fase  $\epsilon$  fct con  $c/a < 1$  y la fase  $\gamma$ , metaestable, también fct con  $c/a > 1$ . El diagrama que se muestra en la figura 2.1 se construyó en base datos aportados por muchos autores, seleccionando aquellos de los límites entre fase del sistema [1].

La tabla 2.1 resume los valores de la temperatura de la reacción eutectoide  $\beta\text{Zr} \leftrightarrow \alpha\text{Zr} + \delta$ .

Los datos obtenidos por distintos autores concuerdan y el valor aceptado es de  $550 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .

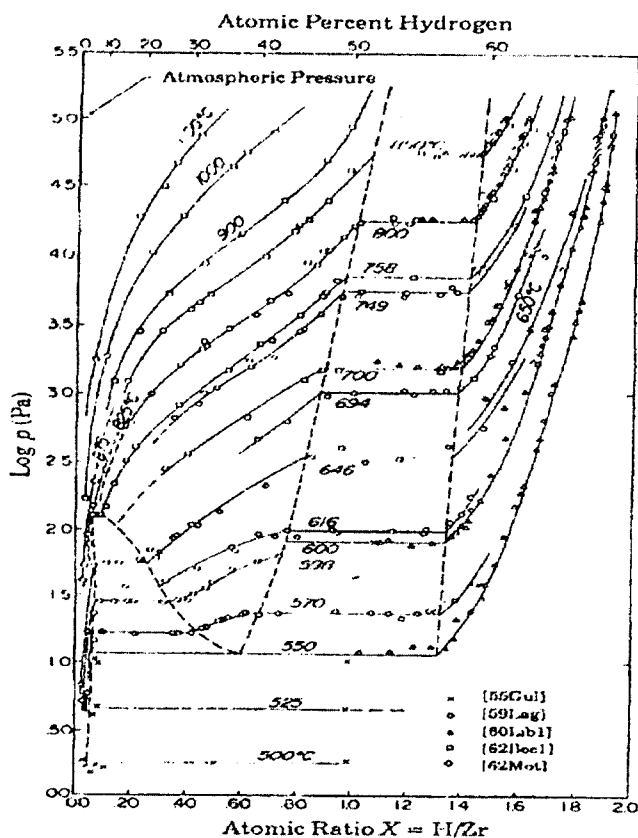
**Tabla. 2.1** Valores experimentales de la temperatura de la reacción eutectoide  $\beta\text{Zr} \leftrightarrow \alpha\text{Zr} + \delta$ .

| Referencia | Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Método                   |
|------------|------------------------------------|--------------------------|
| [2]        | $547 \pm 2$                        | PCT                      |
| [3]        | $560 \pm 10$                       | DRX                      |
| [4]        | $550 \pm 5$                        | Dilatometría             |
| [5]        | 550                                | Calorimetría             |
| [6]        | $550 \pm 5$                        | Dilatometría, RDXy       |
|            |                                    | Microscopía óptica       |
| [7]        | $< 560$                            | Microscopía óptica y RDX |
| [8]        | 550                                | PCT                      |
| [9]        | 553                                | Dilatometría y PCT       |
| [10]       | 547                                | PCT                      |



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

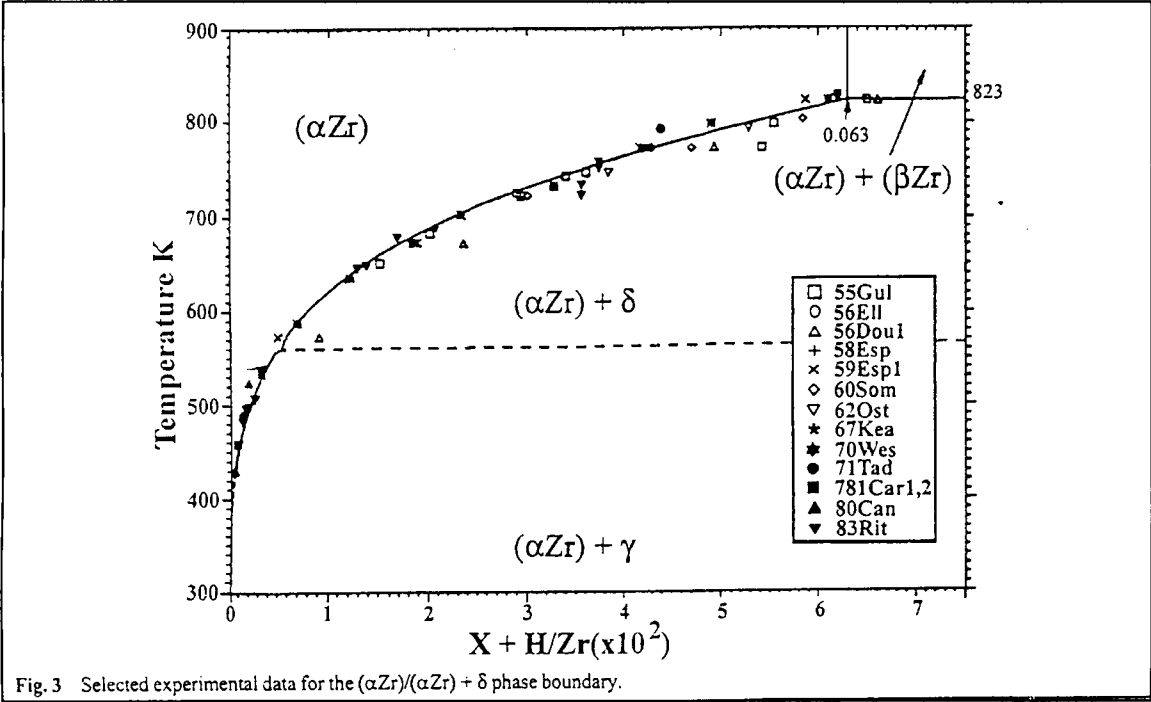
La (Figura 2.2) es una versión simplificada de las isotermas usadas para delimitar los rangos de estabilidad de las fases  $\alpha$ Zr,  $\beta$ Zr y  $\delta$  por encima de la temperatura eutectoide.



**Figura 2.2** Isotermas que delimitan los rangos de estabilidad de las fases  $\alpha$ Zr,  $\beta$ Zr y  $\delta$  por encima de la temperatura eutectoide.

La (Figura 2.3) muestra la línea de solvus  $\alpha\text{Zr}/ [\alpha\text{Zr} + \delta]$ , el solvus fue obtenido ajustando una curva exponencial a los datos seleccionados, en el rango de  $156^\circ\text{C} < T < 550^\circ\text{C}$ , obteniéndose la ecuación (1)

$$(1) \text{X} \{ \alpha\text{Zr}/ [\alpha\text{Zr} + \delta] \} = 16.075 \times \exp. (-4562/T).$$



**Figura 2.3** Sector del diagrama de fases Zr-H en el que se observa la línea de solvus del H en Zr.

El valor más aceptado para la composición de hidrógeno en  $\alpha\text{Zr}$  a la temperatura eutectoide es de  $5.9 \pm 0.3$  % atómico y se halla en concordancia dentro de los límites de error con los datos experimentales existentes para la composición del límite de fases  $\alpha\text{Zr}/ [\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}]$  y  $\beta\text{Zr}/ [\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}]$  corresponden a las ecuaciones de Van't Hoof., usando el valor 3893 J/mol para el calor de transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  en Zr puro. La temperatura aceptada en la revisión de [1] para el equilibrio  $\alpha \leftrightarrow \beta$  es  $863^\circ\text{C}$ , [11].

La unión de los límites de fase  $\beta\text{Zr}/[\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}]$  y  $\alpha\text{Zr}/[\alpha\text{Zr} + \delta]$  debería obtenerse en principio de la composición de la fase  $\beta\text{Zr}$  a la temperatura eutectoide, sin embargo, muy probablemente debido a los largos tiempos involucrados para alcanzar el equilibrio estable en la vecindad de la temperatura eutectoide, esa porción del diagrama es muy incierta y se requerirá más trabajo experimental para mejorarla. En consecuencia [1] asume el valor experimental de  $37.5 \pm 6$  % atómico para la composición de la fase  $\beta\text{Zr}$  a la temperatura eutectoide.

Existen algunas discrepancias respecto del equilibrio  $\delta/\epsilon$  y la transformación  $\delta \leftrightarrow \epsilon$  (si esta es de primer orden o mayor), dado que el efecto del oxígeno como impureza tiene a estabilizar el campo de dos fases  $\delta \leftrightarrow \epsilon$  [12, 13]. Sin embargo [1] acepta la existencia de este campo de dos fases basándose en los estudios de [12], que empleó la técnica de presiones parciales de  $H_2$  vs composición (PCT) y [14] que usó difracción de rayos X (DRX), resistividad, dilatometría y un microscopio óptico a temperatura (Hot stage microscope), debido a la naturaleza minuciosa de su trabajo. Los autores aceptan la existencia de ese campo de dos fases para bajas temperaturas y agregan que [14] realizando varias experiencias independientes concluye que el campo de dos fases existe hasta 455°C, donde se angosta hasta ser prácticamente una sola línea para altas temperaturas con características similares a aquellas de una transición de segundo orden, [15]. Los límites de fases concuerdan con los resultados de [12] por encima de 455°C.

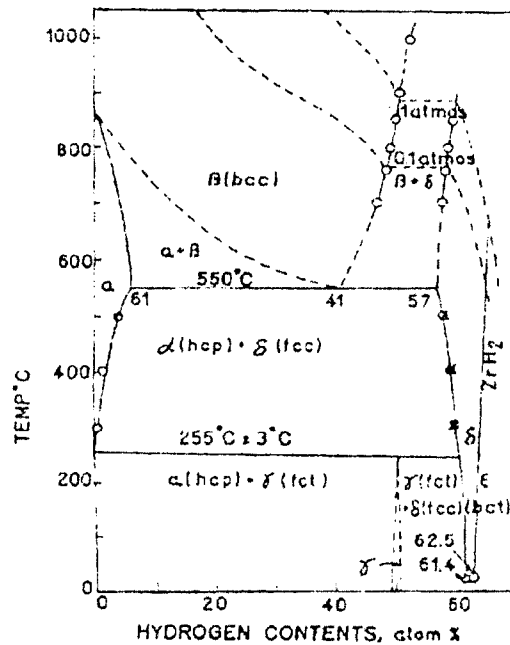
Para las fases  $\delta$  y  $\epsilon$  a temperaturas por debajo de -73°C, se observan anomalías en la dependencia del calor específico con la temperatura, [16], el módulo elástico, [17,18] y el tiempo de relajación protón spin-red, [19], que ha sido atribuido a la existencia de una transición orden-desorden y la formación de superestructuras. Sin embargo no hay evidencia experimental firme de cambios estructurales en esas anomalías.

## ***2.2. Fases metaestables***

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

R. Beck utilizando DRX, microscopía óptica y PCT identificó positivamente una fase hidruro metaestable,  $\gamma$  que alcanza un pico para muestras con concentraciones hipereutécticas (40 a 50 H% atómico) y plantea la existencia de una transformación  $\delta \rightarrow \gamma$ .

Muestras con altas concentraciones de hidrógeno (>10 H % atómico) fueron templadas en agua, sometidas a largos recocidos a temperatura ambiente (6,5 meses) por [20] y finalmente recocidas sucesivamente algunas horas a temperatura moderadas (220, 330, 100°C). Los resultados de los análisis térmicos realizados a muestras hipereutécticas indican un pico alrededor de los 255°C, según el autor, corresponde a la temperatura de transición para la transformación peritética  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ . El autor considera a estos resultados pruebas contundentes de la estabilidad de la fase  $\gamma$  a bajas temperaturas y la incluye en el diagrama Zr-H como se observa en la (Figura 2.4) [20].



**Figura 2.4** Diagrama de fases Zr-H, incluyendo la fase  $\gamma$

En estudios posteriores orientados a determinar el límite de solubilidad del hidrógeno en  $\alpha$ Zr usando una fricción interna, el autor observa una disminución significativa en la pendiente del gráfico, [21]. El autor obtiene como resultado del ajuste una entalpía de disolución de 10Kj/mol de H, menos de un tercio de la obtenida por Kearns (34.5 Kj/mol de H) en el rango 260-550°C para los Zircalloys, [22]. En un trabajo posterior de [23] con un microscopio de alta tensión (High voltage microscope), existe una mención a este tema. El autor estudiando la disolución in-situ de hidruros  $\gamma$ , determina la temperatura de solubilidad para una muestra de concentración muy baja, 6 Wppm (0.056 % atómico), encontrando un valor que concuerda con los resultados de [21] para rango de bajas concentraciones, [23]. Sin embargo estudios muy detallados realizados en ese período por [24], [25], [26], poniendo mucha atención en el estudio de las condiciones en que se produce la precipitación, no reproducen estos resultados. En cambio observan que la precipitación de esta fase es dependiente:

1. La velocidad de enfriamiento
2. La concentración de hidrógeno de la muestra

Los autores realizan recocidos muy prolongados (varias semanas) a muestras de Zr y Zircaloy-2 con concentraciones de hidrógeno que cubren todo el rango de solubilidad en fase  $\alpha$ Zr y luego las enfrían en condiciones muy variadas, desde el templado en agua ( $10^4$ °C/seg.) hasta enfriamiento en horno (3°C/min.).

Los resultados de microscopía óptica y DRX establecen diferencias en la morfología de los hidruros  $\gamma$  (agujas) y los hidruros  $\delta$  (placas). A altas velocidades de enfriamiento, templado en agua o aceite, observan una distribución uniforme y muy fina de hidruros intragranular además de precipitados en bordes de grano con forma de agujas ( $\gamma$ ) encontrado que las relaciones de orientación para dichos precipitados son:

$$(111)_{\gamma} // (0001)_{\alpha}, [1\bar{1}0]_{\gamma} // [12\bar{2}0]_{\alpha}$$

En condiciones de enfriamiento menos violentas, templado en aire, esa distribución uniforme deja lugar a hidruros mas grandes inter e intragranulares formando cadenas. Observando además la aparición de la fase  $\delta$  vinculada a la fase  $\gamma$ .

En condiciones de enfriamiento lentas, la fase  $\gamma$  es completamente remplazada por la fase  $\delta$  que precipita mayoritariamente en forma de largas cadenas de placas intergranulares aunque con presencia intragranular también. Las relaciones de orientación para los precipitados  $\delta$  en borde de grano son:

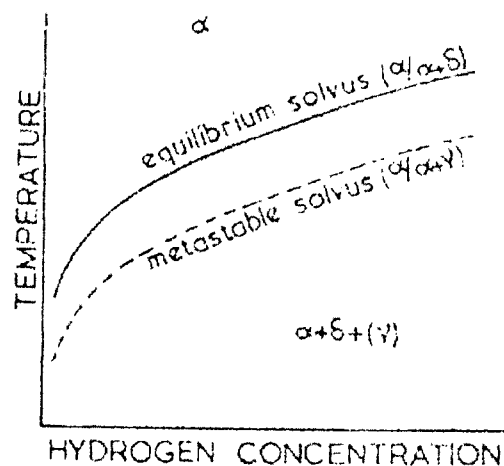
$$(111)_{\delta} // (0001)_{\alpha}, [1\bar{1}0]_{\delta} // [12\bar{2}0]_{\alpha}$$

$$(111)_{\delta} // (10\bar{1}0)_{\alpha}, [1\bar{1}0]_{\delta} // [12\bar{2}0]_{\alpha}$$

Para precipitados intragranulares observado también la relación

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

Por otra parte observan que la magnitud de la concentración de hidrógeno también es una condición necesaria para la aparición de la fase  $\gamma$ . Para concentraciones cercanas al límite de solubilidad en fase  $\alpha\text{Zr}$ , digamos 5.9 H %at. (675 Wppm [H]) resulta imposible obtener fase  $\gamma$  a cualquier velocidad de enfriamiento, mientras que a concentraciones de 0.46 H %at. (50 Wppm [H]) solo se obtiene fase  $\delta$  a velocidades de enfriamiento en horno, [26] Según los autores la precipitación de la fase  $\gamma$  esta asociada a un fenómeno de sobresaturación debido a la competencia entre velocidad de difusión del hidrógeno y la velocidad de enfriamiento. Este fenómeno se ha estudiado realizando tratamientos de solubilización a alta temperatura y templando hasta temperaturas intermedias para producir una sobresaturación específica, y luego enfriando a distintas velocidades. La experiencia indica que se obtiene fase  $\gamma$  para velocidades de templado y fase  $\delta$  para velocidades de enfriamiento en horno. Proponiendo una línea de solvus (metaestable) para la fase  $\gamma$  como lo de la (Figura 2.5), con enfriamientos rápidos la sobresaturación llevaría a cruzar ambas curvas, la de la fase  $\delta$  y la de la  $\gamma$  también, precipitando finalmente como fase  $\gamma$  [24, 25].

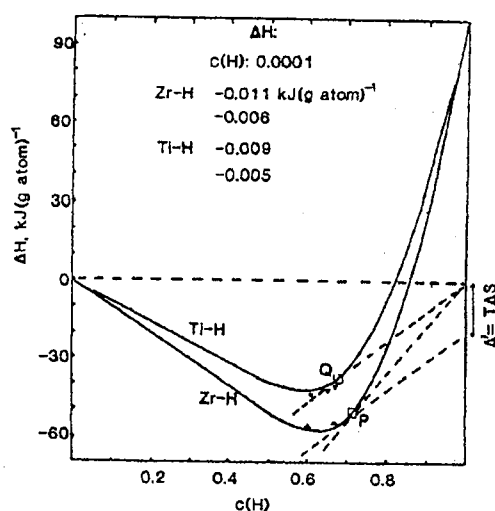


**Figura 2.5** Esquema de un diagrama de fases meta estable para el sistema Zr-H.

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

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

La curva correspondiente al sistema Zr-H tiene un mínimo para concentraciones de H de 60% at., esto es, la concentración para la fase  $\delta$ . Según estos resultados, la fase  $\gamma$  es aún menos estable que la  $\epsilon$ , y la fase  $\delta$  es la más estable.



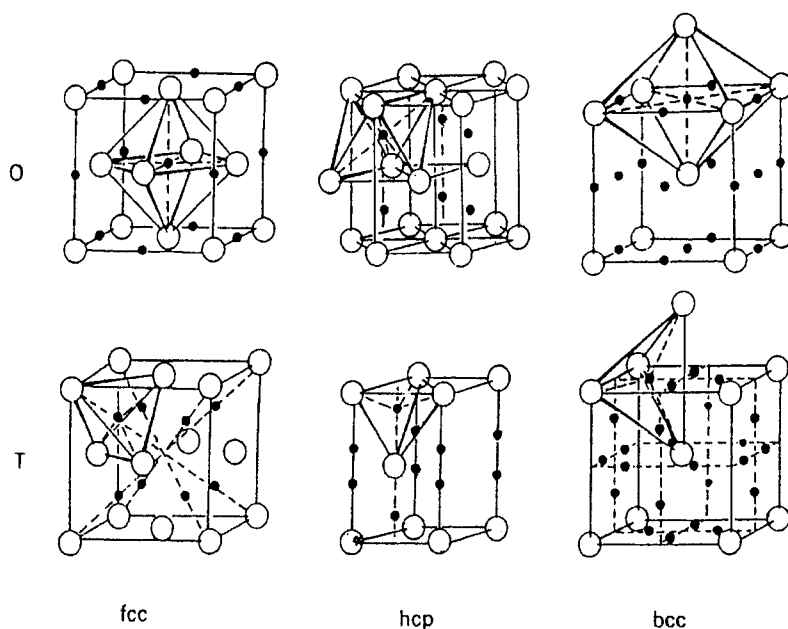
**Figura 2.6** Gráficos de los calores de formación para los sistemas Zr-H y Ti-H

### 2.3. Hidruros

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

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

El número de sitios intersticiales por átomo metálico (M) esta dado en la (tabla 2.2). En la red fcc los sitios T y O están rodeados por un tetraedro y/o octaedro regular de átomos metálicos. En la red hcp el poliedro formado por los átomos M más cercano se distorsiona dado que el cociente  $c/a$  se aparta del valor ideal (1.663). En la red bcc un sitio O esta rodeado por un octaedro fuertemente distorsionado, teniendo dos átomos M a una distancia menor que los cuatro átomos restantes.



**Figura 2.7.** Sitios intersticiales octaédricos (O) y tetraédricos (T) en las estructuras fcc, hcp y bcc.

**Tabla 2.2** Número y tamaño de los sitios intersticiales

| Estructura | fcc   | hcp   | bcc   |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| Sitio(a)   | O     | T     | O     | T     |
| Número(b)  | 1     | 2     | 3     | 6     |
| Tamaño©    | 0.414 | 0.225 | 0.155 | 0.291 |

(a) O: Sitios octaédricos, T: Tetraédricos.

(b) Número por átomos metálicos (M).

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

En la determinación de la estructura de los hidruros los estudios de DRX han sido complementados con difracción de neutrones y scattering inelástico para localizar la posición de los átomos de hidrógeno. La estructura más común de los di-hidruros es la de tipo  $\text{CaF}_2$  (fluorita), en las cuales sitios T en la red fcc son los ocupados por los átomos de hidrógeno.

Todos los tipos de hidruros del tipo  $\text{CaF}_2$  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  $\text{CaF}_2$  que se acorta en uno de sus ejes cristalográficos, esto aparece a concentraciones de hidrógeno mayor que los valores críticos de  $x = 1,96; 0,984; 0,887$  respectivamente para  $x = 2.0$  [28, 29, 30].

#### 2.4. Hidruros en el sistema Zr-H estructura cristalina y parámetro de red

En el sistema Zr-H las transformaciones metálicas de subred dependen de la concentración de hidrógeno, temperatura y velocidad de enfriamiento. La red cambia de una estructura hcp ( $\alpha\text{Zr}$ ) o bcc ( $\beta\text{Zr}$ ) a una estructura fcc para la fase  $\delta$  o fct con  $c/a < 1$  para la fase  $\epsilon$ . En todas estas fases los sitios ocupados en forma aleatoria por los átomos de hidrógeno son los T, [31, 32], en lugar de los sitios O.

También se han reportados estructuras ordenadas para la fase metaestable fct con  $c/a > 1$  (fase  $\gamma$ ) [31], y para las fases  $\delta$  y  $\epsilon$  enfriando por debajo de la temperatura ambiente, [16, 17, 18, 33]. Las estructuras cristalinas y Los parámetros de red son dados en las (tablas 2.3. y 2.4).

**Tabla 2.3** Estructura cristalina de las fases presentes en el sistema Zr-H

| Fase                 | Composición<br>H% atómico | Símbolo<br>De<br>Pearsons | Grupo<br>espacial          | Designación<br>estructura | Prototipo       | Referencias |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------|-------------|
| $\alpha\text{Zr(a)}$ | 0- 5.93                   | $\text{HP}_2$             | $\text{P6}_3/\text{mmc}$   | $\text{A}_3$              | Mg              |             |
| $\beta\text{Zr(b)}$  | 0-54.55                   | $\text{CI}_2$             | $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ | $\text{A}_2$              | W               |             |
| $\delta$             | 56.71-66.67               | $\text{CFI}_2$            | $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ | $\text{C}_1$              | $\text{CaF}_2$  | [35]        |
| $\epsilon$           | 62.96-...                 | $\text{TI}_6$             | $\text{I4}/\text{mmm}$     | $\text{L}'2_b$            | $\text{ThH}_2$  | [36]        |
| $\gamma (*)$         | 50.0                      | $\text{TP}_6$             | $\text{P4}_2/\text{n}$     | ...                       | $\text{ZrH0.5}$ | [37]        |

(a) hasta  $863^\circ\text{C}$ ; (b) desde  $863$  hasta  $1855^\circ\text{C}$ , (\*) Meta estable

**Tabla 2.4** Parámetros de red para el sistema Zr-H

| Fase          | Composición en la Medición, H % at. | Parámetro de red, nm |          | Comentario | Referencia |
|---------------|-------------------------------------|----------------------|----------|------------|------------|
|               |                                     | a                    | c        |            |            |
| $\alpha$ Zr   | 0                                   | 0.32317              | 0.51476  | a 25°C     |            |
| $\beta$ Zr    | 0                                   | 0.36095              | ...      | a 865°C    |            |
| $\beta$ Zr    | 45.                                 | 0.368                | ...      | a 600°C    | [3]        |
| $\delta$      | 62.55                               | 0.47803              | ...      | a 24°C     | [35]       |
| $\varepsilon$ | 66.22                               | 0.497565             | 0.445095 | a 24°C     | [36]       |
| Meta estables |                                     |                      |          |            |            |
| $\gamma$      | 50.0                                | 0.45957              | 0.49686  | ...        | [37]       |

**2.5. Fase  $\alpha$ Zr**

A partir de experiencias de scattering inelástico de neutrones a 600°C y X = 0.05 (522 Wppm [H]), [38] concluye que los átomos de hidrógeno están ubicados en los sitios T en lugar de los O. Esta observación es consistente con resultados anteriores de difracción de neutrones, [19]. Se ha comprobado que la absorción de átomos de deuterio incrementa linealmente con X (X=D/Zr) los parámetros de la red hcp en el rango 0 <X<0.03 de acuerdo a las relaciones  $a = a_0 + 0.110 X$   $c = c_0 + 0.292 X$  respectivamente, con los valores de  $a_0$  y  $c_0$ , 0.32416 y 0.51731 a 504°C, [39].

**2.6. Fase  $\beta$ Zr**

En esta fase la ubicación de los átomos de hidrógeno no es conocida con certeza. Con dos átomos de Zr por celda unitaria, hay 12 sitios T y 6 sitios O disponibles para los átomos de hidrógeno. Haciendo consideraciones basadas en la energía de deformación algunos autores han propuesto que los átomos de hidrógeno se ubiquen en los sitios O, con un radio efectivo de 0.024 nm en lugares de los sitios T que son algo mayor (0.045 nm) [40] sin embargo los análisis basados en energías de deformación no son indicadores muy confiables de las posiciones intersticiales. La expansión de la red arroja un parámetro  $a_0=0.368$  nm a 600°C para X=0.82, [3], lo que representa un incremento del 2% comparado con el valor de  $\beta$ Zr puro, extrapolado desde 865°C.

**2.7. Fase  $\delta$**

Experiencias con DRX y difracción de neutrones a temperatura ambiente revelan una estructura CaF<sub>2</sub>, donde los átomos de deuterio se localizan en los sitios T, [31], hasta temperatura de 650°C, [41]. Con cuatro átomos de Zr por celda hay 8 sitios en (3, 3, 3) y posiciones equivalentes para los átomos de hidrógeno.

Algunos autores han discutido la posibilidad de tener una secuencia ordenada de tres tipos diferentes de distribuciones de vacancias en la subred (fase hidruro) para  $X = 1,5$  cuando la fase  $\delta$  se enfría por debajo de la temperatura ambiente, [42], mientras que otros, por consideraciones teóricas, concluyen que cualquier superestructura que se forme no debería encontrarse por encima de  $-213^{\circ}\text{C}$ , [43].

Mediciones con difracción de neutrones en una muestra de  $X = 1.66$  mostraron que los átomos de hidrógeno se ordenan completamente a  $-268.8^{\circ}\text{C}$  y la superred resultante está caracterizada por una celda unitaria de parámetros  $a \approx b' \approx 4a$  y  $c' \approx 2a$  pertenecientes a la fase  $\delta$ , [33]. También se han observado a  $-193^{\circ}\text{C}$  reflexiones de superred adicionales que se atribuyen a cambios en la distribución de vacancias. Sin embargo, mediciones con difracción de neutrones previas en una muestra con  $X = 1.82$  conteniendo un 28% de fase  $\delta$ , enfriada hasta  $-196^{\circ}\text{C}$  no revelaron la formación de superestructura alguna, de manera que los cambios en las propiedades físicas reportados por [16, 17 y 19], se han atribuido a la presencia y transformación de la fase metaestable  $\gamma$  en las muestras usadas por esos autores. [41]

## 2.8. Fase $\epsilon$

Esta fase tiene una estructura tipo  $\text{Ca}_2\text{F}$  distorsionada (fct) con los átomos de hidrógeno en los sitios T [44, 31, 41, 32]. La tetragonalidad de la celda aumenta con el incremento de la concentración de hidrógeno, [45]. El cociente  $c/a$  disminuye en la cercanías de la composición estequiométrica a un valor de 0.893, [46, 39]. La variación en los parámetros de red ( $a$  y  $c$ ) fueron observadas por [45] teniendo en cuenta los resultados de [15, 36 y 14].

Para la fase  $\epsilon$  con  $X < 2$ , algunos autores predicen una transición orden-desorden y describen la superestructura correspondiente para  $X = 1.75$ , [43]. Sin embargo, hace falta más evidencia experimental que soporte esta hipótesis, ya que los datos experimentales que indican lo contrario respecto de la formación de dichas superestructuras en muestras enfriadas hasta temperaturas de  $-184^{\circ}\text{C}$ , [47], o  $-196^{\circ}\text{C}$ , [41].

## 2.9. Fase $\gamma$

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

## 2.10. Clasificación de los hidruros

**2.10.1. Tipo A:** Placas de lado inferior a  $2\ \mu\text{m}$ , cuyas formas no se pueden visualizar con buena resolución a 500 aumentos. Se pueden confundir con otras partículas globulares o poligonales, como por ejemplo carburo de circonio (Figura 2.8) [48].



**Figura 2.8** Hidruros tipo A, placas de lado inferior a  $2\ \mu\text{m}$ .

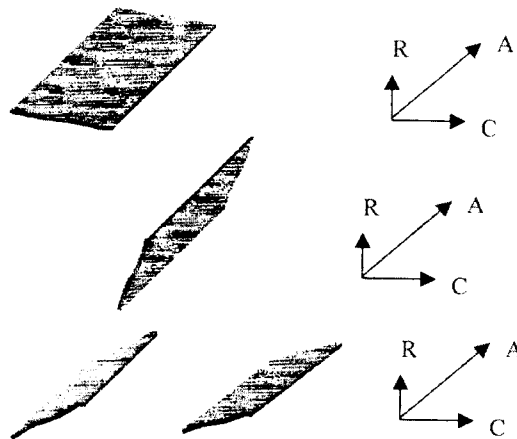
### 2.10.2. Tipo B:

Placas alargadas en la dirección axial.

Pueden descansar sobre el plano circunferencial axial, en este caso se presentan como filamentos alineados en la dirección circunferencial cuando se observa el corte CR y alineados en la dirección axial sobre el corte AR. Como el espesor es muy delgado ( $< 1.5\ \mu\text{m}$ ) no es posible detectarlos sobre el corte CA porque el reactivo de ataque los disuelve.

También pueden orientarse paralelos al plano AR, en este caso se revelan sobre los cortes CR (como filamentos orientados en la dirección radial) y CA (orientados en la dirección axial). Sobre el corte RA no se observan (Figura 2.9.).

Todas las orientaciones intermedias entre los dos planos mencionados son también posibles.

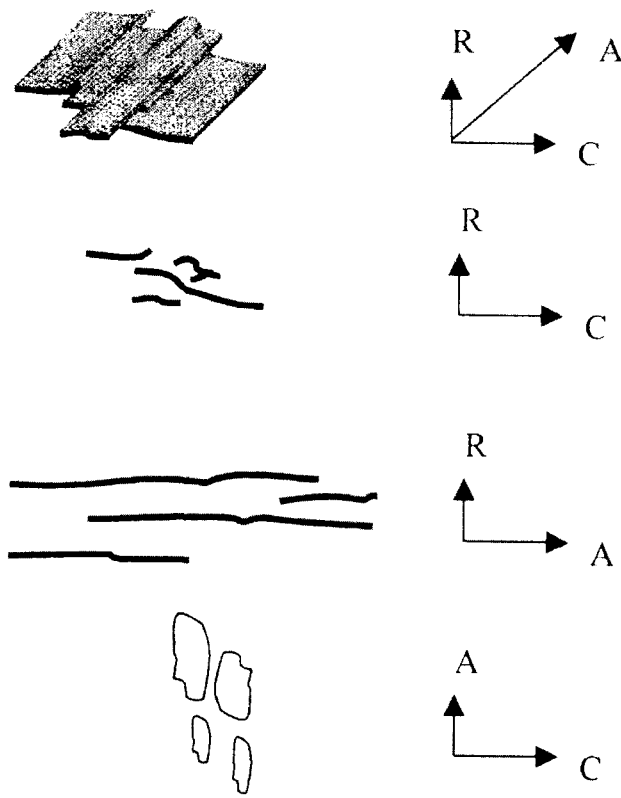


**Figura 2.9** Hidruros tipo B, placas alargadas en la dirección axial.

**2.10.3. Tipo C:** Racimos de placas tipo B, que pueden tener todas las orientaciones posibles. En el corte CR se ven como filamentos entrelazados (Figura 2.10.).

En el corte AR se observan como filamentos agrupados pero más alineados en la dirección axial.

En el corte CA se observan las placas que están próximas al plano AR como filamentos alienados en la dirección axial. También se observan trazas de las placas orientadas entre los planos CA y RA como figuras irregulares.

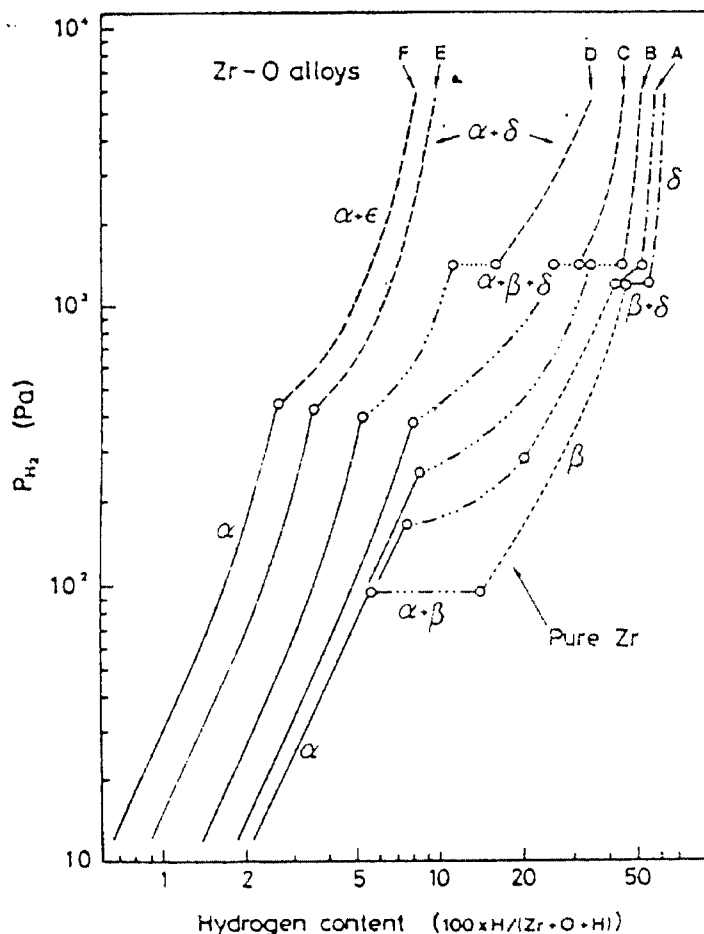


**Figura 2.10** Hidruros tipo C, racimos de placa tipo B

### ***2.11. Efecto del oxígeno sobre la solubilidad del hidrógeno en el Circonio***

Conocer el efecto que tiene el oxígeno sobre la solubilidad del hidrógeno es de fundamental importancia durante el funcionamiento de un PWR, ya que es una de las impurezas intersticial mas importantes disuelta en la matriz de Circonio, tal como fue descripta en el capítulo 1. Existe abundante literatura sobre el sistema binario Zr-H que explica las diferentes concentraciones de hidrógeno absorbido por pick-up en la matriz de Circonio. Además hay suficiente información sobre el sistema ternario Zr-H-O [49, 50, 51, 52]. Edward et al [52] han estudiado las fases de equilibrio en el diagrama de fase del sistema Zr-H-O a presiones de H sobre  $10^2$  Pa. y han encontrado una reducción en la solubilidad con adiciones de oxígeno dentro de la matriz de Zr. Mallet y Albretch[50] determinaron que la solubilidad del hidrógeno incrementa con el contenido de oxígeno. Yamanaka, Taku Tanaka y Masonabu Miyake [53] estudiaron el efecto que tiene el oxígeno sobre la solubilidad del hidrógeno en Circonio, utilizando para tal fin Circonio puro y aleaciones Circonio-oxígeno. Los resultados obtenidos por Yamanaka en su estudio sobre el sistema ternario Zr-H-O se

muestra en la Figura (2.11.), donde la presión de hidrógeno en equilibrio es dada en función del contenido de hidrógeno para varias concentraciones de oxígeno en la matriz. A bajos contenidos de hidrógeno las curvas (P-C) indican una relación lineal para cada aleación Zr-O.

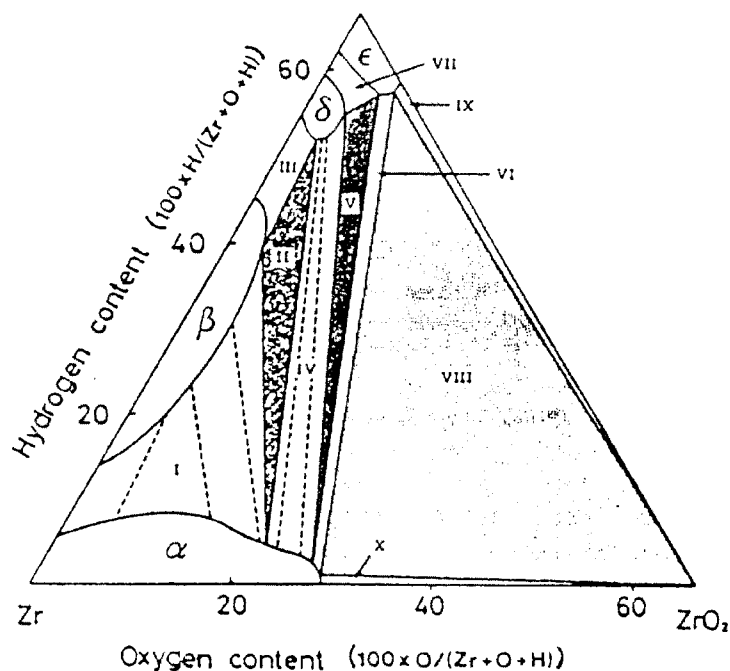


**Figura 2.11.** Curvas contenido de hidrógeno a presión de hidrógeno isotérmico para el Zr puro y aleaciones Zr-H-O a 700°C.

Sugiriendo que en la solución ternaria diluida con fase  $\alpha$ , los datos obtenidos siguen la ley de Sieverts para aleaciones con una relación O/Zr de (0.026-0.389). Además las desviaciones son evidentes en aleaciones ricas en oxígeno cuando incrementa la presión de hidrógeno sobre  $10^2$  Pa. La discontinuidad aparece en altos contenidos de hidrógeno. Este cambio en la pendiente aparece resultado de una fase diferente, cual es  $\beta$  (bcc),  $\delta$  (fcc hidruro) o  $\epsilon$  (fct hidruro). Para el Circonio puro existe un plateau donde dos fases sólidas están en equilibrio,  $\alpha + \beta$  y  $\beta + \delta$ . Las curvas P-C para aleaciones Zr-O muestran algunas curvas en las dos regiones de fases. Un único plateau fue encontrado para aleaciones Zr-O con una razón O/Zr de 0.111, 0.177 y 0.250, en esta región existen tres fases sólidas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$ . A altas presiones, las curvas P-C para las aleaciones con O/Zr (0.053-0.333) corresponde a la región de dos fases  $\beta + \delta$  o  $\alpha + \delta$ . Si la fase  $\delta$  disuelta solamente limitó la cantidad de oxígeno,

las curvas P-C para las aleaciones Zr-O con O/Zr de 0.389 representaría la región de dos fases  $\alpha + \epsilon$ .

En la (Figura 2.12) se muestra una sección isotérmica a 700°C del sistema ternario Zr-H-O se muestra la presencia de X regiones formadas por las siguientes fases: I.-  $\alpha + \beta$ , II.-  $\alpha + \beta + \delta$ ; III.-  $\beta + \delta$ ; IV.-  $\alpha + \delta$ ; V.-  $\alpha + \delta + \epsilon$ ; VI.-  $\alpha + \epsilon$ ; VII.-  $\delta + \epsilon$ ; VIII.-  $\alpha + \epsilon + \text{ZrO}_2$ ; IX.-  $\epsilon + \text{ZrO}_2$ ; X.-  $\alpha + \text{ZrO}_2$ .



**Figura 2.12** Sección isotérmica del sistema ternario Zr-H-O a 700 °C.

En esta sección isotérmica existe un triángulo característico representando la región de tres fases  $\alpha + \beta + \delta$ . La composición de las fases sólidas y la presión de hidrógeno son fijadas termodinámicamente en esta región de tres fases. Esta región de tres fases es adyacente a las regiones de dos fases (I, III y IV). La línea de lazo en la sección isotérmica conecta las fases conjugadas en las regiones de dos fases. La solubilidad terminal del hidrógeno en fase  $\alpha$  es levemente incrementada por la presencia de oxígeno, y el oxígeno tiene la mas baja solubilidad en las fases  $\beta$  y  $\delta$  que en la fase  $\alpha$ . Ells et al. [49] han propuesto que a 750°C el oxígeno estabiliza la fase  $\alpha$  hasta una taza de 0.3 de H/(Zr + O + H). Además Yamanaka demuestra un pequeño efecto de estabilización del oxígeno para la fase  $\alpha$ . Aunque la región de fase  $\alpha$  no pudo ser determinada experimentalmente por Yamanaka. La fase  $\epsilon$  existe a 700°C como muestra el diagrama. Estudios futuros son necesarios para establecer un diagrama completo del sistema ternario Zr-H-O.

Las aleaciones de Zr-O con razones entre (0.026-0.177), para una dada presión de hidrógeno tienen mayor solubilidad que el circonio puro [53]. La solubilidad en las aleaciones de Zr-O pasa por un máximo a la razón de O/Zr 0.111. La entalpía de solución primero disminuye con el contenido y pasa por un mínimo en 0.111. Las variaciones tanto de la entalpía como de la solubilidad son complicadas. El incremento en la solubilidad puede ser atribuido a una interacción entre el hidrógeno y el oxígeno en la matriz. Pero esta situación se revierte para altas concentraciones de oxígeno [53].

La solubilidad del hidrógeno en un metal está asociada con el estado y localización del hidrógeno en la red. Experiencias realizadas con aleaciones binarias Zr-O [54,55], muestran que los sitios intersticiales octaédricos son altamente disponibles para recibir los átomos de oxígeno, mientras que el hidrógeno se localiza en los sitios intersticiales tetraédricos [56,57]. Mukawa et al. [58] encontró por mediciones de scattering de neutrón elástico inelástico para la solución sólida hexagonal  $Zr_{0.4}H_{0.1}$  que los átomos de hidrógeno ocupan los sitios tetraédricos, también confirmaron la ocupación de los sitios octaédricos por parte del oxígeno y los sitios tetraédricos por parte del deuterio por medio de difracción con neutrones. La presencia de O en los sitios octaédricos parece afectar el estado y configuración de los átomos de hidrógeno en los sitios tetraédricos adyacentes. Esto es probable que cambie la solubilidad del hidrógeno en el Circonio.

Yamanaka analizó el cambio de la solubilidad por medio de un modelo de solución diluida [53] y estimó las funciones termodinámicas parciales del hidrógeno en las soluciones ternarias Zr-H-O. Los cambios en la solubilidad del hidrógeno con el contenido de oxígeno fueron explicados en términos de la diferencias de la entalpía parcial molar y la entropía parcial en exceso entre el Circonio puro y las aleaciones Zr-O. El complicado cambio en la solubilidad del hidrógeno debido a la incorporación de átomos de oxígeno en la red fue atribuida a la interacción entre la diferencias de la entalpía parcial y la entropía parcial en exceso respecto del Circonio puro.

## ***2.12. Propiedades termodinámicas de las fases del sistema***

Las propiedades termodinámicas fueron revisadas por [59, 60, 61, 28 y 46]. La mayor parte de los datos provienen de mediciones PXT de equilibrio, [62, 63, 64, 65, 66, 67, 2, 68, 8, 69, 70, 71, 72, 37, 12] y de mediciones calorimétricas, [63, 5, 73, 74, 75 y 76].

En la tabla 5 se muestran algunos valores de entalpía molar parcial de solución ( $\Delta_{sol}H_H$ ) del hidrógeno en Zr. Para  $\alpha$ Zr los resultados varían entre -32.9 y -64 KJ/0.5 moles de  $H_2$  reportados por [68] y [77] respectivamente, mientras que de los resultados reportados por [67, 70, 71, 78 y 72] se obtuvo un valor promedio de -59.0 KJ/0.5 moles de  $H_2$ . El valor

estimado de -48.9/Kj/0.5 moles de H<sub>2</sub> de la tabla 5 fue obtenido a partir de experiencias microcalorimétricas de alta temperatura (700 y 890 K) para hidrógeno y deuterio. Las mediciones directas de  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$  usando métodos microcalorimétricos tienen más crédito que las mediciones indirectas basadas en las variaciones de temperatura de la presión de H<sub>2</sub> de equilibrio [2,79].

En  $\alpha\text{Zr}$   $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$ , es independiente de la concentración y la temperatura, [2, 79, 80 y 81]. La dependencia de la entropía molar parcial relativa con la concentración fue determinada por [79] y [80] para soluciones muy diluidas ( $10^{-4}$  para H y  $10^{-3}$  para D) en  $\alpha\text{Zr}$ . [81] estimó las entropías parciales en exceso ( $S^{\text{ex}}$ ) por 0.5 moles de H<sub>2</sub> en Zr a dilución infinita por medio de la relación:

$$S^{\text{ex}} = \Delta H_{\text{H}}/T - 2R \ln P_{\text{H}_2} + R \ln(n_{\text{H}}/n_{\text{Zr}}) + 2 S^{\circ}_{\text{H}}$$

Donde  $S^{\circ}_{\text{H}}$  es la entropía Standard del hidrógeno (o sea la entropía molar de gas H<sub>2</sub> puro a 1.013 bar)  $n_{\text{H}}$  y  $n_{\text{Zr}}$  el número de átomos de H y Zr en  $\alpha\text{Zr}$  y  $P_{\text{H}_2}$  es la presión de H<sub>2</sub> de equilibrio. Los valores de  $S^{\text{ex}}$  calculados por [81] de los datos de [79] y [2] para  $P_{\text{H}_2}$  a 785 K son 32.8 y 33.3 kJ/0.5 moles de H<sub>2</sub>, respectivamente. Analizando los datos reportados por [2] para la absorción de H por  $\beta\text{Zr}$ , [60] concluye que  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$  en  $\beta\text{Zr}$  es una función de la concentración. (La tabla 2.5) muestra que las entalpías de solución parciales molares relativas decrecen con el incremento de la concentración de hidrógeno (y eso es cierto implícitamente para D) y llegando a una valor casi constante de -75kJ/0.5 moles de H<sub>2</sub> [2, 8, 61, 82].

Las entalpías relativas molares parciales de solución ( $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$ ) también decrecen con el aumento de la concentración de hidrógeno en  $\beta\text{Zr}$  (tabla 2.6). [82] calculo  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$  para  $0.11 < X < 0.85$  (9.9 a 45.9 H% at.) usando las energías libres relativas molares parciales de Gibbs ( $\Delta_{\text{sol}}G_{\text{H}}$ ) obtenidas de sus propios datos PTX, [83, 84]. Algunos valores de esas cantidades están incluidos junto con los valores de  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$  y  $\Delta_{\text{sol}}S_{\text{H}}$  con la concentración a concentraciones muy bajas de H y D ( $X$  aprox 0.01). [85] encontró para concentraciones muy bajas de H en metales bcc algunos indicios de que  $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{H}}$  y  $\Delta_{\text{sol}}S_{\text{H}}$  se desvían significativamente de los valores obtenidos por extrapolación lineal de valores validos a altas concentraciones. Sin embargo nadie ha encontrado anomalías del tipo de las descritas por [86] que se manifiesta como un mínimo fuertemente marcado en la entalpía de solución parcial para concentraciones de hidrógeno y del deuterio del orden 1 at.% en Titanio y Circonio.

**Tabla 2.5** Valores seleccionados de entalpías relativas molares parciales de solución de hidrógeno gaseoso en la fase del sistema Zr-H.

| Fase                                              | Composición;<br>H % at. | Entalpía molar parcial de<br>solución de H, KJ/0.5<br>moles de H <sub>2</sub> | Referencia |
|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| $\alpha$ Zr                                       | ...                     | -50.9                                                                         | [2]        |
|                                                   | 0.01 - 0.1              | -51.9                                                                         | [79]       |
|                                                   | 5.84                    | -49.0                                                                         | [81]       |
| $\beta$ Zr                                        | 0.05                    | -7.6                                                                          | [68]       |
|                                                   | 9.9                     | -44.8                                                                         | [82]       |
|                                                   | 20.0                    | -63.2                                                                         | [82]       |
|                                                   | 31.5                    | -73.2                                                                         | [2]        |
|                                                   | 33.3                    | 79.3                                                                          | [8]        |
|                                                   | 45.9                    | -74.5                                                                         | [82]       |
| (a) Estimados por [50] de curvas P-X-T publicadas |                         |                                                                               |            |

**Tabla 2.6** Valores relativos molares parciales de las Energías libres de Gibbs, Entalpías y entropías de solución de H gas en  $\beta$ Zr.

| Composición,<br>H % atómico                                                    | Energía libre de<br>Gibbs de solución<br>de H parcial<br>relativa a 1073 K<br>Kj/ 0.5 moles de H <sub>2</sub> | Entalpía parcial<br>Relativa de<br>solución de H,<br>KJ/0.5 moles de H <sub>2</sub> | Entropía parcial<br>relativa de solución<br>de H, KJ/ 0.5 moles<br>de H <sub>2</sub> |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 9.9                                                                            | -25.7                                                                                                         | -44.8                                                                               |                                                                                      |
| 16.0                                                                           | -22.8                                                                                                         | -58.6                                                                               |                                                                                      |
| 24.2                                                                           | -19.8                                                                                                         | -67.0                                                                               |                                                                                      |
| 32.0                                                                           | -18.3                                                                                                         | -71.6                                                                               |                                                                                      |
| 37.9                                                                           | -15.4                                                                                                         | -75.3                                                                               |                                                                                      |
| 44.1                                                                           | -12.8                                                                                                         | -74.5                                                                               |                                                                                      |
| El estado Standard del hidrógeno es el del gas ideal puro a 1.013 bar. De [82] |                                                                                                               |                                                                                     |                                                                                      |

La (tabla 2.7) da algunos valores para entalpías y entropías relativas molares parciales en la fase  $\delta$  calculados por [27] y obtiene también para la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía de formación de  $\delta$  ( $X = 1.5$ ) al 25°C los siguientes valores:

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

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

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

Por otro lado, [28] ha reportado que  $\Delta_f H_\delta$  alcanza un mínimo (-60 kJ/0.5 moles de H<sub>2</sub> a  $X = 1.63$ ) utilizando un modelo basado en el de Miedema, [87], de calor de formación de aleaciones binarias, [88].

**Tabla 2.7** Entalpías y Entropías molares parciales de H en fase  $\delta$

| Composición, X                                                  | Entalpía parcial relativa,<br>kJ/0.5 moles de H <sub>2</sub> | Entropía parcial relativa<br>kJ/0.5 moles de H <sub>2</sub> |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1.40                                                            | -99.2                                                        | -85.5                                                       |
| 1.50                                                            | -93.3                                                        | -83.7                                                       |
| 1.60                                                            | -89.1                                                        | -81.2                                                       |
| 1.70                                                            | -81.6                                                        | -79.5                                                       |
| Datos obtenidos por PTX en el rango de temperaturas 500 a 850°C |                                                              |                                                             |

Todas las composiciones estequiométricas son nominales y representan concentraciones relativas en la aleación metal-hidrógeno (no son compuestos que involucran uniones moleculares).

Las funciones termodinámicas  $S^0$ ,  $H_0-H^0_0$  y  $G^0-G^0_0/T$  fueron calculados por [89] con mediciones de capacidad calorífica entre 5 y 350K para la fase  $\epsilon$  en compuestos de composición estequiométrica nominal ZrH<sub>2</sub> y ZrD<sub>2</sub>. Los resultados fueron presentados en tablas por [89] y los valores asignados a las entropías ( $S^0$ ), entalpías ( $H^0$ ) y energías libres de Gibbs ( $G^0$ ) están referidas a condiciones Standard, mientras que  $H^0_0$  esta referido a 0 K. A 298.15 K los valores de esas funciones son:

$$S^0 = 35.04 \pm 0.08 \text{ kJ/K mol de ZrH}_2$$

$$H_0-H^0_0 = 5373 \pm 8 \text{ J/K mol de ZrH}_2$$

$$G^0-G^0_0/T = -17.02 \pm 0.04 \text{ J/K mol de ZrH}_2$$

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

A 298.15 K los calores específicos ( $c_p$ ) reportados por [89] para ZrH<sub>2</sub> y ZrD<sub>2</sub> son  $30.95 \pm 0.06 \text{ J/K mol de ZrH}_2$  y  $40.30 \pm 0.08 \text{ J/K mol de ZrD}_2$  respectivamente. [89] encontró que la diferencia en las capacidades caloríficas es observable por encima de los 100 K, mientras que debajo de esa temperatura son casi iguales. Otros estudios de  $c_p$  a alta temperatura fueron reportados por [5, 73, 74].

A bajas temperaturas (debajo de los 11K), [89] encuentra la siguiente expresión para sus resultados.

$$C_p = 4.1 \times 10^{-3} T + 1944 (T/\theta)^3 \text{ J/K mol de ZrH}_2$$

Donde la temperatura de Debye ( $\theta$ ) fue establecida por ellos en 311.4 K

En un trabajo posterior a la revisión de [1, 90] determinó la entalpía de la reacción de H<sub>2</sub> (g) con Zr con calorimetría a temperaturas moderadas (323K) y altas (928 K) en un extenso rango de concentraciones de hidrógeno. A altas temperaturas determinó las entalpías de solución en fase  $\alpha$ Zr, ( $\alpha$ Zr +  $\beta$ Zr),  $\beta$ Zr,  $\beta$ Zr +  $\delta$ ,  $\delta$ . Por otra parte midiendo en forma simultanea las presiones de equilibrio combinando los valores que surgen de  $\Delta G_H = 2RT$

$\ln(p_{H_2})$  y las entalpías obtuvo los valores de entropía correspondiente. A temperaturas moderadas, 323 K no logró medir las presiones de equilibrio. El valor de entalpía medido para la reacción  $2 H_2(g) + b Zr \rightarrow b ZrH_{1.5}$  fue de  $-87 \pm 1.5$  kJ/K mol de H.

En su análisis de solvus,  $\alpha Zr / [\alpha Zr + \delta]$ , el autor destaca la sorprendente linealidad en los gráficos de Van't Hoff.  $(-\log[H/Zr])$  vs.  $T^{-1}$ , hasta altos contenidos de hidrógeno en contraste con otros sistemas como V-H o Pd-H en los cuales estos gráficos no son lineales para  $[H/M] > 0.005$  (Pd-H). Según el autor este hecho implica que el valor de la entalpía de disolución,  $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ , derivado de esa manera es un parámetro termodinámico significativo ya que corresponde a la entalpía de transferencia de un mol de hidrógeno a de la fase hidruro a la fase disuelta  $\alpha Zr$ , [91]. Según el autor, esta linealidad se debe al rol relativamente pequeño que juega la no-linealidad a altas temperaturas en que se alcanza la solubilidad terminal del hidrógeno. Según [91] la interacción H-H puede ser representada por  $h_1 \times [H/Zr]$  y su importancia relativa puede representarse por  $h_1 \times [H/Zr] / RT$ , donde  $h_1$  es la entalpía para la interacción H-H. En el sistema Zr-H este cociente es relativamente pequeño dado que la temperatura es alta y la energía de interacción no es tan grande como en otros sistema metal hidrógeno. De este modo, la linealidad permite concluir que  $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$  debe verificar la ecuación (2), [91]

$$(2) \Delta H_{\delta \rightarrow \alpha} = \Delta H_{\alpha \rightarrow \delta} + \Delta H_H^0$$

[90] midió  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$  para chequear la autoconsistencia de sus datos termodinámicos vía ecuación [2], donde  $\Delta H_H^0$ . Es la entalpía de solución a dilución infinita. El valor de -87 kJ/mol H es el obtenido por el autor en sus experiencias calorimétricas a 323 K para  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$  y -49.3 kJ/mol de H para  $\Delta H_H^0$ . Al reemplazarlo en la ecuación [2] obtiene un valor de 37.7 kJ/mol H, similar al valor  $\Delta H_{solv} = 37.9$  kJ/mol H obtenido por [92].

[90] observa además que los valores seleccionados por [92] de trabajos previos en la determinación de  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$  no son compatibles con la ecuación [4] debido a que el autor no tuvo en cuenta la histéresis en los procesos de formación ( $\Delta H_{\alpha \rightarrow \delta}$ ) y descomposición ( $\Delta H_{\delta \rightarrow \alpha}$ ) de la fase  $\delta$  en dicha selección, como ha sido observado previamente por [9, 93, 94]. La (tabla 9) presenta algunos valores de entalpías para la reacción  $\alpha \rightarrow \delta$  como también entalpías molares parciales de solución a dilución infinita en fase  $\alpha Zr$ , [90].

En la (tabla 2.8) se observan dos grupos de valores, unos rodean los -85 kJ/mol H y los otros 95 kJ/mol de H. [90] argumenta que debido a la diferencia de capacidades caloríficas entre productos y reactivos, hay una pequeña diferencia entre los valores medidos a 773K (temperatura promedio para la mayoría de los datos de PCT) y 300K, temperatura a la que se obtuvo el valor calorimétrico de solución.

**Tabla 2.8** entalpías obtenidas de la reacción del H con Zr para formar  $ZrH_{1.5}$  y entalpías de solución de  $2H_2$  en  $\alpha Zr$ .

| Método para el Plateau        | $\Delta H_{plat},$<br>kJ/mol H | Referencia | $\Delta H^0_0,$<br>kJ/mol |            |
|-------------------------------|--------------------------------|------------|---------------------------|------------|
|                               |                                |            | H                         | Referencia |
| Calorimetría de reacción      | -87±1                          | [90]       | -49.3±1                   | [90]       |
| PCT                           | -95                            | [67]       | -58.0                     | [95]       |
| Calorimetría de flujo térmico | -86                            | [76]       | -59.2                     | [67]       |
| PCT                           | -95                            | [98]       | -52.1                     | [79]       |
| PCT                           | -83.4                          | [99]       | -54.6                     | [96]       |
| PCT                           | —                              | —          | -53.5                     | [97]       |

Referencias.

[1] E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San Martín, “The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System”, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11, 4, (1990), pp. 385-395.

[2] C. E. Ells, A. D. MacQuillan, “A Study of the Hydrogen-Pressure Relationships in the Zirconium-Hydrogen System”, J. Inst. Met., 85, (1956) pp. 89-96.

[3] D. A. Vaughan, J. R. Bridge, “High Temperature X-Ray Investigations of the Zirconium-Hydrogen System” Roczn. Chem., 30, (1956), 691.

[4] L. Spango, P. Azou, P. Bastien, “Dilatometric Study of the Zirconium Hydrogen System”, C. R. Acad. Sci. (Paris), 247, (1958) pp. 1199-1202.

[5] T. M. Douglas, “The Zirconium-Hydrogen System: Some Thermodynamics Properties from a Heat Content Study”, J: Am. Chem. Soc., 80, (1958), pp. 5040-5046.

[6] L. Espango, P. Azau, P. Bastien. “Dilatometric Study of the Zirconium-Hydrogen System Between Room Temperature and 550°C, C. R. Acad. Sci. (Paris), 248, (1959), pp. 2003-2005.

[7] D. Whitwham, “Metallographic Study of Zirconium-Hydrogen alloys” Mém. Sci. Rev. Métall., 57, (1960), pp. 525-528.

[8] L. D. La Grange, L. J. Dykstra, J. M. Dixon, U. Merten, “A Study of the Zirconium-Hydrogen and Zirconium-Hydrogen-Uranium System Between 600 and 800 °C” J: Phys. Chem., 63, (1959), pp. 2035-2041.

[9] W. H. Erickson and D Hardie, “The influence of alloying Elements of the Terminal Solubility of Hydrogen in  $\alpha$ Zirconium”, J: Nucl. Mater., 13, (1964), pp. 254-262.

[10] M. Tada, Y. C. Chuang, “Study on the Equilibrium in Zirconium-Hydrogen System” Chitaniumu Jirikoniumu, 19, (1971), pp. 260-264, in Japanese.

- [11] C. B. Alcock, K. T. Jacob, S. Zador, "Thermochemical Properties", Zirconium Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys, O. Kubaschewski, Ed., Atomic Energy Review, Special Issue N°6, IAEA, Vienna, (1976).
- [12] G. G. Libowitz, "A Pressure Composition Temperature Study of The Zirconium Hydrogen System at High Hydrogen Contents", J. of Nucl. Mater., 5, (1962), pp. 228-233.
- [13] K. P. Singh, J. G. Parr., "Hydrogen Solubility in Zr-O Alloys" Trans. Faraday Soc., 59, 2256-2259 (1963).
- [14] K. E. Moore and W. A. Young. "Phase Studies of the Zr-H System at High Hydrogen Concentration", J: Nucl. Mater., 27, (1968), pp. 316-324.
- [15] H. L. Yakel, Jr., "Thermocrystallography of Higher Hydrides of Titanium and Zirconium", Acta Crstallogr., 11 (1958), pp. 46-51.
- [16] L. S. Topchyan, I. A. Naskidashvili, R. A. Andrievskii, V. I. Savin, "Low Temperature Phase Transition in the Zirconium-Hydrogen System", Fiz. Tverd. Tela, 15, (1973), pp. 2195-2197 in Russian; TR: Sov. Phys. Solid State, 15, (1974), pp. 1461-1462.
- [17] L. A. Naskidashvili, L. S. Topchyan, V. A. Melink-Shakhnazarov, R. A. Andrievskii, V. L. Savin, I. N. Byblin-Skaya, D. S. Krizhak, "Low Temperature Phase Transformation in the Zirconium Hydrogen System", Radiation Physics of Solid and Radiation Metallography, Mets-niereba, Tbilisi, USSR, (1974), pp. 123-138, in Russian.
- [18] I. N. Bydlinskaya, I. A. Naskidashvili, V. A. Melik-Shakhnazarov and V. J. Savin, "New Low-Temperature Phase Transition in Zirconium Hydride", Fiz. Tverd. Tela, 22, 886-888, (1980) in Russian; TR: Sov. Phys. Solid State, 22, (1980), pp. 517-518.
- [19] L. A. Naskidashvili, Yu. G. Sharmianov, N. Vilcu, D. Demco, V. Simplaceanu, "Low-Temperature NMR Investigation of Zirconium Hydride", Fiz. Tverd. Tela, 19, (1977) pp. 3465-3466, in Russian; TR: Sov. Phys. Solid. State., 19, 2036-2037 (1977).
- [20] S. Mishra, K. S. Sivaramakrishnan, M. K. Asundi "Formation of the  $\gamma$  Phase by a Peritectoid Reaction in the Zirconium Hydrogen System", J. Nucl. Mater., 45, (1972/73), pp. 235-244.
- [21] S. Mishra, M. K. Asundi, "Determination of Solid Solubility Limit of Hydrogen in Alpha Zirconium by Internal Friction Measurement", ASTM STP 551, American Society for Testing and Materials, (1974), pp. 63-71.
- [22] J. J. Kearns, "Terminal Solubility and Partitioning of Hydrogen in the Alpha Phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4", J: Nucl. Mater., 22, (1967), pp. 292-303.
- [23] G. J. C. Carpenter, J. E. Watters, "An In-Situ Study of the Dissolution of  $\gamma$  Zirconium Hydride in Zirconium", J. Nucl. Mater., 73, (1978), pp. 190-197.

- [24] J. S. Bradbrook, G. W. Lorimer, N. Ridley. "The Precipitation of Zirconium Hydride in Zirconium and Zircaloy-2", J. Nucl. Mater., 42, (1970), pp. 142-160.
- [25] B. Nath, G. W. Lorimer, N. Ridley, "The Relationship Between Gamma and Delta Hydrides in Zirconium-Hydrogen Alloys of Low Hydrogen Concentration", J. of Nucl. Mater., 49, (1973/74), pp. 262-280.
- [26] B. Nath, G. W. Lorimer, N. Ridley, "Effect of Hydrogen Concentration and Cooling Rate of Hydride Precipitation in  $\alpha$ -Zirconium", J. of Nucl. Mater., 58, (1975), pp. 153-162.
- [27] D. G. Ivey, D. O. NorthWood. "Phase Stability in Zr-H and Ti-H System", Mater. Sci. Tech., 1, (1985). Pp. 600-602.
- [28] G. G. Libowitz, "Thermodynamics of Metal Hydrides", The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides, W. A. Benjamin Inc., New York, (1965), pp 1-8, 1966.
- [29] K. M. Mackey, "Hydrogen Compound of Metallic Elements", Spon, London, 1966.
- [30] Yuh. Fukai, "The Metal Hydrogen System", Springer Series in Materials Science, 21, Ed. H. K. V. Lotsch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1993.
- [31] S. S. Sidhu, N. S. Satya Murty, E. P. Campos, and D. D. Zaubers, "Neutron and X-Ray Studies of non-Stoichiometric. Metal Hydrides" Nonstoichiometric Compounds (Advances in Chemistry Series N° 39), The American Chemical Society, Washington, DC, (1963), pp. 87-98.
- [32] V. F. Petrunin, S. K. Dolunkhanyan, M. G. Zemlyanov, S. V. Marchenko, E. E. Parshin, "Positions of Hydrogen Atoms in Zirconium Hydride", Fiz. Tverd. Tela 23, (1981), pp. 1926-1930. in Russian; Phys. Solid State, 23, (1981), pp. 1126-1128.
- [33] A. G. Mandzhavidze, V. M. Fedorov, N. G. Baazov, V. V. Gogova, J. Lecejewicz, "Neutron Diffraction Analysis of  $ZrH_{x+1.66}$  Hydride at Low Temperature", Metallofizika, 3, (1981), pp. 105-110, in Russian; TR: Phys. Met., 3, (1981), pp. (917-922).
- [35] K. G. Barraclough, C. J. Beever. "Some Observations on the Phase Transformations in Zirconium Hydrides", J. Nucl. Mater., 34, (1970), pp. 211-217.
- [36] C. P. Kempter, R. O. Elliot, K. A. Gschneider, "Thermal Expansion of Delta and Epsilon Zirconium Hydrides" J: Chem. Phys., 33, (1960), pp. 837-840.
- [37] R. L. Beck, "Zirconium Hydrogen Phase System", Trans. ASM, 55, (1962), pp. 542-555.
- [38] R. Khoda-Bakhsh, D. K. Ross, "Determination of the Hydrogen Site Occupation in the  $\alpha$  Phase of Zirconium Hydride and in the  $\alpha$  and the Phase  $\beta$  of Titanium Hydride by Inelastic Neutron Scattering". J: Phys. F. Met. Phys. 12, (1982), pp. 15-24.
- [39] R. C. Bowman Jr., B. D. Craft. "Effects of Thermal Treatments on Lattice Properties and Electronic Structure of Zr-H" Phys. Rev. B, 31, (1985), pp.5604-5615.

- [40] M. N. Shety, K. P. Singh, "Strain Energy Model for Solid Solubility Limits in Zr-H, Ti-H and Zr-Nb-H System", Proc. Inerdiscip. Meet. Hydrogen Met., Bhabha At. Res. Cent. Bombay, India, (1980), pp. 201-213.
- [41] V. E. Petrunin, V. P. Glazkov, V. J. Savin, V. A. Somenko, V. K. Fedotov, S. Sh. Shilshiteyn, S. V. Marchenko, "Investigation of Phase Equilibria in Zirconium Deuterides" Fiz. Met. Metalloved., 46, (1978), pp. 206-209 in Russian; TR: Phys. Met. Metallogr., 46, (1978), pp. 181-184.
- [42] I. A. Naskidashvili, "Low Temperature Phase Transition in the Hydrogen Sublattice of Zirconium Hydrides", Fiz. Tverd. Tela. 18, (1976), pp. 1502-1507 in Russian; TR: Sov. Phys. Solid State, 18, (1976), pp. 874-877.
- [43] I. G. Ratishvili, "Possible Equilibrium States of Zirconium-Hydrogen System in the Low Temperature Range", Fiz. Met. Metalloved., 55, (1983), pp. 665-675 in Russian; TR., Phys. Met. Metallogr., 55, (1983), pp. 34-43.
- [44] R. E Rundle, "The Crystal Structure of Thorium and Zirconium Dihydrides by X-Ray and Neutron Diffraction", Acta Crystallogr. 5, (1952), pp. 22-26.
- [45] L. Spango, P. Azou and P Bastien, "X- Ray Study of the Zirconium-Hydrogen System", C. R. Acad. Sci. (Paris), 249, (1959), pp. 1105-1107.
- [46] R. L. Beck and W. M. Mueller, "Zirconium Hydrides and Hafnium Hydrides", Metal Hydrides, W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz, Ed., Academic Press, New York, (1968), pp. 241-335.
- [47] R. C. Bowman Jr, E. L. Venturini, W. K. Rhirn, "Proton NMR Line Shapes in Zr" Phys. Rev. B, 26, (1982), pp. 2652-2655.
- [48] G. Domizzi, G. Vigna, "Caracterización de muestras irradiadas extraídas de los tubos de presión B-298 y B-102 retirados de la CNE" Proyecto CP-E-11/99.
- [49] C.E. Ells and A.D. McQuillan, J. Inst. Met. 85 (1956) 89.
- [50] M.W. Mallet and W.M. Albrecht, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 142.
- [51] M. M. A. Hall, S. L. H. Martin and A. L. G. Rees, Trans. Faraday Soc. 41 (1945) 306.
- [52] R.K. Edwards and P. Levesque, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1312.
- [53] S. Yamanaka, T. Tanaka, M. Miyake, "Effects of Oxygen on Hydrogen solubility in Zirconium", Journal of Nuclear Materials, 167 (1989), 231-237.
- [54] S. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 855.
- [55] J.P. Abriata, J. Garces and R. Versaci, Bull. Alloy Phase Diagr. 7 (1986) 116.
- [56] PP. Narang, G.L. Paul and K.N.R. Taylor, J. Less-Com Met. 56 (1977) 125.
- [57] B. Khoda-Bakhsh and D.K. Ross, J. Phys. F12 (1982)15.

- [58] R.B. McLellan, *Phase Stability in Metals and Alloys* (McGraw-Hill, New York. 1967) pp. 393.
- [59] G. G. Libowitz, "The Nature and Properties of Transitions Metal Hydrides", *J: Nucl. Mater.*, 2, (1960), pp. 1-22.
- [60] D. G. Westlake, "Enthalpy Data for the Zirconium-Hydrogen System", *J: Nucl. Mater.*, 7, (1962), pp. 346-347.
- [61] T. B. Douglas, "High-Temperature Thermodynamic Functions for Zirconium and Unsaturated Zirconium Hydrides", *J: Res. Natl. Bur. Stand. A*, 67, (1963), pp. 403-426.
- [62] A. Sieverts and E. Roell. "Zirconium. Thorium and Hydrogen", *Z. Anorg. Allg. Chem.*. (1926), pp. 153, 289-308, in German.
- [63] M. N. A. Hall, S. L. H. Martin, A. L. G. Rees. "The Solubility of Hydrogen in Zirconium and Zirconium-Oxygen solid solutions", *Trans. Faraday Soc.*, 41, (1945), pp. 306-316.
- [64] E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, "Crystal Structure and Thermodynamic Studies on the Zr.H System", *J. Elektrochem. Soc.*, 101, (1954), 474-480.
- [65] R. K. Edwards, P. Levesque, and D. Cubicciotti, "Solid Solution Equilibria in the Zirconium-Hydrogen System" *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1037-10311 (1955)
- [66] F Gilbert USAEC Rep. NAA-SR-1026 (1955); as cited by Westlake.
- [67] E. A. Gulbransen, K. F. Adrew, "Solubility and decomposition Pressures of Hydrogen in  $\alpha$ Zirconium", *Trans. AIME*, 203 (1955) pp. 136-144.
- [68] M. W. Mallet and W. M. Albrecht, "Low Pressure Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium", *J. Elektrochem. Soc.*, 104, (1957), pp. 142-146.
- [69] D. E. Atkins, "Dissociation Pressures of Hydrided Zirconium-Uranium Alloys", USAEC Rep. NAA.SR.4245 (15 Feb. 1960)
- [70] J. R. Morton, D. S. Stark, "The Dissociation Pressures of Titanium and Zirconium Deuterides as Functions of Composition and Temperature", *Trasn. Faraday Soc.*, 56, (1960), pp. 351-356.
- [71] V. V. Sorma, N. G. Pavlovskaya, "Equilibria in the Titanium Hydrogen and Zirconium Hydrogen System at Low Pressures", *Zh. Fiz. Khim.*, 34, (1960), 1104-1109 in Russian; TR: *Russ. J:Phys. Chem.*, 34, (1960), pp. 525-528.
- [72] G. Ostberg, "Determination of Hydride Solubility in Alpha Phase Zirconium Zircaloy-2 and Zircaloy-4", *J: Nucl. Mater.*, 5, (1962), pp. 208-215.
- [73] M. Douglas, A. C. Victor, "Heat Content of Zirconium and of Five Compositions of Zirconium hydride from 0 to 900 °C", *J. Res. Natl. Bur. Stand.* , 61, (1958), pp. 13-23.
- [74] R. L. Beck "Thermophysical Properties of Zirconium Hydride" *Trans. ASM*, 55, (1962), pp. 556-564.

- [75] D. R. Fredrickson, R. L. Nuttall, H. E. Flotow; W. N. Hubbard, "The Enthalpies of Formation of Zirconium Dihydride and Zirconium Dideuteride", *J. Phys. Chem.*, 67, (1963) pp. 1506-1509.
- [76] A. G. Turnbull, "Heats of formation of Zirconium Hydrides" *Aust. J. Chem.*, 17, (1964), pp. 1063-1071.
- [77] M. Nagasaka, T. Yamashina, "Solubility of Hydrogen and Deuterium in Titanium and Zirconium under Very Low Pressure", *J. Less-Common Met.*, 45, (1976), pp. 53-62.
- [78] N. Someno, "Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium", *J. Jpn. Inst. Met.*, 24, (1960), pp. 248-253 in Japanese.
- [79] F. Ricca, T. A. Giorgi, "Equilibrium Pressures of Hydrogen Dissolved in  $\alpha$ -Zirconium", *J. Phys. Chem.*, 71, (1967), pp. 3627-3631.
- [80] F. Ricca, "Thermodynamic properties of Hydrogen and Deuterium in  $\alpha$ -Zirconium", *J. Phys. Chem.*, 71, (1967), pp. 3632-3637.
- [81] Yu. V. Vionokurov, P. M. Moguntnov, "Thermodynamic of solutions of Hydrogen and Deuterium in  $\alpha$ -Zr", *Zh. Fiz., Khim.*, 53, (1979), pp. 2233-2237, in Russian, TR: *Russ. J. Phys. Chem.* 53, (1979), pp. 1273-1276.
- [82] V. K. Sinha, "The Thermodynamic properties of the Zr-H<sub>2</sub> and Zr-Nb-H<sub>2</sub> System", *Metall. Trans. A*, 7, (1976), pp. 472-475.
- [83] V. K. Sinha, K. P. Singh, "A Pressure Composition Temperature Study of the Zirconium 2.5 wt% Niobium Hydrogen System", *J. Nucl. Mater.*, 36, (1970), pp. 211-217.
- [84] V. K. Sinha, K. P. Singh, "A Pressure Composition Temperature Study of Zr-Nb-H System", *Metall. Trans.*, 3 (1972/73), pp. 1581-1585.
- [85] O. J. Klrppa, P. Dantzer, M. E. Melnichak, "High Temperature Thermodynamics of the Solid Solution of Hydrogen in bcc Vanadium, Niobium, and Tantalum", *J. Chem. Phys.*, 61, (1974), pp. 4048-4058. properties
- [86] A. D. Mcquillan, A. D. Wallbank, "Thermodynamic Behaviour of Dilute Solution of Hydrogen and Deuterium in Titanium and Zirconium", *J. Chem. Phys.*, 51, (1969), pp. 1026-1031.
- [87] E. C. E. Bouten, A. R. Miedema, "On the Heats of Formations of the Binary Hydrides of Transition Metals" *J. Less-Common Met.*, 71, (1980), pp. 517-518.
- [88] A. R. Midema, "The Electronegativity Parameter for Transition Metal: Heat of Formation and Charge Transfer in Alloys", *J. Less-Common Met.*, 32, (1973), pp. 117-126.
- [89] H. E. Flotow, D. W. Osborne, "Heat Capacities and Thermodynamic Function of ZrH<sub>2</sub> and ZrD<sub>2</sub> from 5 to 530 K and Hydrogen Vibration Frequency in ZrH<sub>2</sub>", *J. Chem. Phys.*, 34, (1961) pp. 1418-1425.

- [90] P. Dantzer, W. Luo, T. B. Flanagan, J. D. Clewley, "Calorimetrically Measured Enthalpies for the Reaction of H<sub>2</sub> With Zr and Zr Alloys", *Mt. Trans. A*, 24A, (1993), pp. 1471-1479.
- [91] T. B. Flanagan, W. A. Oates, S. Kishimoto, "Solvus Thermodynamics of Metal-Hydrogen Interstitial Solution", *Acta Metall.*, 31, (1983), pp. 199-206.
- [92] E. Zuzek, "On the Equilibrium in the Zr-H System. *Surf: Coatings Techno.*", 28, (1986), pp. 323-338.
- [93] M. Puls, *Acta Metall.*, 29, (1981), pp. 1961-1968.
- [94] M. Puls, *Acta Metall.*, 32, (1984), pp. 1259-1269.
- [95] M. Someno, *J. Jpn. Soc. Met.*, 1955, vol. 24, pp. 136-144.
- [96] K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, 136, (1985), pp. 1-5.
- [97] S. Yamanaka: Ph.D. Thesis, Osaka University, Osaka, Japan, 1989.
- [98] E. Fromm, E. Gebhardt, "Gase and Kohlenstoff in Metallen" Springer-Verlag, Berlin, 1946.
- [99] A. Searcy, D. Meschi, "Thermodynamic of Nuclear Materials", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1962.

## CAPITULO 3

### *Técnicas experimentales*

*En este capítulo se desarrollaron los temas referidos a las técnicas de Análisis Térmico utilizadas y a las aplicaciones de las mismas al sistema Zr-H empleando para ello Dilatometría diferencial (TMA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).*

#### **3.1. Técnicas de Análisis Térmico**

La definición aceptada para el análisis térmico dada por R. Mackenzie [1,2] y la Confederación Internacional de Análisis térmico (ICTA) es: *un grupo de técnicas en la cual una propiedad física de una sustancia y/o producto de una reacción es medida como una función de la temperatura mientras que la sustancia está sujeta a un programa de temperatura.*

Las técnicas más empleadas y de interés para la presente tesis son: termogravimetría (TGA); análisis térmico diferencial (DTA); calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termomecánico o dilatometría (TMA).

La técnica de dilatometría puede aplicarse a compuestos inorgánicos, metales, sustancias orgánicas y polímeros de alto peso molecular.

La técnica de dilatometría diferencial es de nuestro especial interés ya que se plantea como objetivo principal el estudio mediante TMA de la elongación de los canales de refrigeración de la CNA1 debido a la incorporación de hidrógeno y a la precipitación de la fase hidruro de circonio.

#### **3.2. Métodos Termomecánicos**

Bajo el nombre de métodos termomecánicos se incluyen las técnicas: TDA (termodilatometría o dilatometría diferencial), TMA (análisis termomecánico o termodilatométricos).

Estas técnicas estudian los cambios de volumen como resultado del cambio del volumen específico cuando un determinado material presenta una transformación de fase y como consecuencia de ello, un cambio en sus dimensiones, las cuales pueden ser detectadas por una de las técnicas anteriores. Lo que diferencia estas técnicas es el método de medición. Según el número de dimensiones medidas podemos clasificar a las técnicas como lineal o volumétrica.

La norma ASTM E 473 [3], define la DTA como una técnica con la cual se mide el cambio dimensional relevante de un material sometido a un programa de temperatura en una atmósfera controlada y a una carga despreciable.

La norma ASTM E 473 [3] define a la técnica TMA como aquella que mide la deformación de un material bajo la acción de una carga no oscilatoria como una función de la temperatura

o del tiempo mientras el material está sujeto a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La carga puede ser de compresión, tensión flexión o torsión y debe ser suficientemente baja.

La técnica posee varias aplicaciones:

Entre ellas tenemos la determinación del coeficiente de expansión térmica de un dado material a una cierta temperatura.

Cuando se producen cambios dimensionales debido al relevamiento de tensiones internas, la técnica DTA permite estudiar dichos cambios aplicando tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

En ciertos casos es necesario conocer el módulo de Young de un material, para este caso es conveniente utilizar la técnica TMA.

Los materiales sólidos exhiben cambios estructurales, resultado de las transformaciones de fase a ciertas temperaturas, estas transformaciones van acompañadas por cambios significativos del volumen específico [4-7]. La técnica DTA permite estudiar las diferentes transformaciones de fase ocurridas debido al cambio de volumen, midiendo la variación en longitud de un espécimen de material.

### ***3.3. Métodos dilatométricos***

Los métodos dilatométricos se dividen en dos clases: absolutos y relativos.

Los métodos absolutos son aquellos en los cuales se mide la expansión de la muestra durante el ciclo térmico directamente. Si bien estos métodos presentan una resolución superior del cambio de longitud (5nm frente a un rango entre los 10-2000nm para los métodos relativos) son complicados en su operación.

Los métodos relativos son aquellos en los cuales el cambio de longitud de la muestra en estudio se mide con respecto al cambio de longitud de otro material denominado de referencia. Este es el caso de la Dilatometría diferencial (TMA).

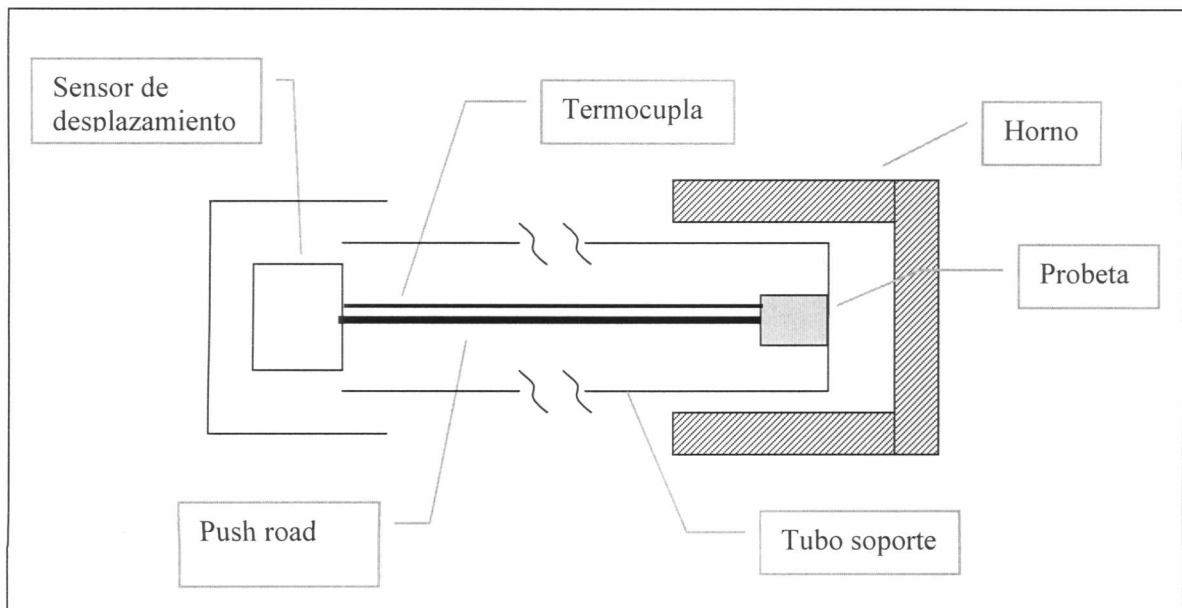
### ***3.4. Tipos de dilatómetros***

Los dilatómetros pueden ser del tipo mecánico u óptico.

#### ***3.4.1. Dilatómetros Mecánicos***

Los tipos mecánicos son antiguos pero de uso frecuente. La expansión que experimenta el material al ser calentado es transmitida a un sensor que se encuentra fuera de la zona de calentamiento del horno. Este dispositivo es del tipo “push rod”, un dispositivo mecánico construido con un material que provee una buena reproducibilidad en su expansión térmica

como lo es el cuarzo amorfo o la alúmina poli o monocristalina (zafiro). La probeta del material a estudiar descansa sobre la base del tubo soporte. (Figura 3.1).



**Figura 3.1** Esquema representativo de un dilatómetro horizontal del tipo “push road”.

Estos equipos poseen un “push road” de un material similar al del tubo soporte que se pone en contacto con la probeta. El movimiento del “push road” respecto de la base del tubo soporte es detectado usualmente por un transductor lineal de desplazamiento variable (LVDT).

Un LVDT es un sensor electro-mecánico que provee un voltaje AC de señal de salida proporcional al desplazamiento relativo entre la bobina diferencial y el “push road”, este cambio relativo de desplazamiento se traduce en una señal eléctrica que es enviada a una PC para su análisis, donde según el estudio se tendrá un programa específico.

### **3.4.2. Dilatómetros ópticos.**

Se los utiliza para la observación visual de una probeta mediante la creación virtual de una imagen en un ordenador, especialmente cuando las probetas son de pequeñas dimensiones en el orden de las centésimas de micrones. Su ámbito de aplicación está relacionado con el estudio de los materiales sinterizados y cuando se requiere medir el comportamiento termomecánico de materiales ultra livianos, donde la estabilidad mecánica de la probeta está limitada por las altas temperaturas, por tratarse de láminas de pequeños espesores en el orden de los 100 micrones y longitudes de 50 mm, disponiéndose de soportes especiales para su análisis.

Los cambios dimensionales que sufre un material con el aumento de la temperatura pueden ser medidos por óptica, con técnicas que pueden ser divididas en tres grupos principales. El

primer grupo involucra la creación de una imagen de las partes de interés de la probeta y la determinación de algún movimiento especial de cualquiera de sus extremos o de alguna marca bien definida realizada a lo largo de la misma. Esto requiere que el camino óptico sea perpendicular a la dirección del desplazamiento. Dentro de esta técnica se incluye: el método telemicroscópico y por comparador óptico, [8,9], con una exactitud de  $2\mu\text{m}$ .

El segundo grupo está basado en las mediciones de interferencia óptica y difiere fundamentalmente del primero en que el camino óptico es paralelo a la dirección del desplazamiento medido, con una exactitud de 20 nm. El desplazamiento puede ser determinado en términos de la longitud de onda utilizada. Con este método pueden determinarse movimientos de una pequeña fracción de longitud de onda, aunque no todos los materiales presentan un comportamiento lo suficientemente reproducible como para garantizar la medición. Ejemplo de este tipo de dilatómetro es el utilizado por Waterhouse y Yates [10] para medir expansiones térmicas de Plata y Paladio a bajas temperaturas. Existen trabajos recientes como el de Miiller y Cezairliyan [11] que han desarrollado una técnica especial de calentamiento por pulsos lo que permite utilizar este tipo de instrumento para altas temperaturas. La utilización de una fuente de rayos láser permite mayor exactitud en las mediciones. La norma ASTM E 289 99 [12] recomienda el uso de esta técnica hasta los 700 °C.

El tercer grupo emplea interferometría de puntos o interferometría de speckle, que utiliza la formación de un patrón de interferencia en la superficie del espécimen (Speckle) a través del cual, por el cambio en el patrón, se determina el desplazamiento. El uso de esta técnica para medir coeficientes de expansión a sido utilizada por Kim et al [13].

### **3.5. Otras técnicas para medir expansión térmica**

#### **3.5.1. Técnica de difracción**

Se puede medir la expansión térmica de un material a través de mediciones del parámetro de red cristalino mediante difracción de rayos X y realizando estas mediciones a diferentes temperaturas. Mediante la ley de Bragg se calculan las distancias entre planos “d”, calculadas mediante la formula de Bragg  $n\lambda = 2d\sin(\theta)$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda y  $\theta$  el ángulo de incidencia sobre la superficie del cristal y n el orden de difracción. Conociendo la distancia d a dos temperaturas puede obtenerse el coeficiente de expansión promedio.

Algunos investigadores utilizaron esta técnica a temperaturas cercanas a los 1200°C. [14]

La técnica citada es útil cuando se tienen probetas pequeñas. Una desventaja es que si se mide directamente la variación en el parámetro de red, esta expansión no necesariamente se corresponde con la expansión macroscópica del material. Esto puede ocurrir cuando hay más

de una fase, ya que la expansión macroscópica puede deberse a cambios en las proporciones de las fases presentes. Este método de difracción no es aplicable cuando existe una fase líquida ya que al ser amorfa no difracta los Rayos X.

### ***3.5.2. Técnicas especializadas***

Se ha medido la expansión térmica de alambres con un microscopio de fuerza atómica. Como el calentamiento de la muestra es realizada por efecto Joule la técnica se denomina *Scanning Joule Expansion Microscope* (SJEM) y al presente dicha técnica está reservada o limitada a componentes electrónicos. La sensibilidad de la técnica es de 1pm ( $10^{-12}$ m).

Moelle et al [15] calculó la expansión térmica del diamante policristalino a través de mediciones de calor específico en un rango desde 20 a 577°C.

Otro método rápido es el que utiliza medidores de deformación (strain gauges) de resistencia eléctrica adheridos a la superficie de la probeta. Con un arreglo adecuado de strain gauges en varias direcciones puede estudiarse la anisotropía de la expansión. La limitación que presenta este método es que las mediciones deben realizarse a temperaturas cercanas a la ambiente o temperaturas bajas.

Otros tipos de dilatómetros corresponden a los capacitivos, desarrollado por Subramanyam [16] para medir expansiones térmicas de aluminio y germanio a bajas temperaturas.

### ***3.6. Dilatómetros absolutos***

Este tipo de equipo mide directamente el cambio dimensional que sufre una probeta sometida a un programa de temperatura. Este grupo incluye los dilatómetros ópticos, y los mecánicos tipos “push roads” entre otros.

### ***3.7. Dilatómetros diferenciales o relativos***

Estos dispositivos siempre miden la diferencia de expansión entre dos probetas, donde una de las probetas corresponde a la referencia. Ambas probetas se colocan lado a lado dentro de un tubo soporte del dilatómetro y en contacto con dos “push road”. Cada “Push road” sigue el cambio dimensional de las probetas en forma independiente.

El movimiento relativo de los “push road” se transmite a un LVDT que transforma esta diferencia de desplazamiento en una diferencia de potencial que es amplificada, digitalizada y finalmente adquirida por una PC con un software específico.

Una de las principales ventajas de este tipo de dispositivo es que se elimina el efecto de dilatación del “push road” y del tubo soporte. (Son cancelados puesto que tanto la muestra como la referencia están afectadas por los mismos). Otra ventaja, es la eliminación del efecto

térmico de la dilatación de las probetas dejando en evidencia el cambio dimensional producido por ejemplo por una transformación de fase.

En la Figura 3.2 se puede ver un esquema de un dilatómetro tipo “Push Road” vertical.

### ***3.8. Configuraciones comunes de los dilatómetros***

De los dispositivos antes mencionados, los que permiten mayor versatilidad en cuanto a la configuración son los dilatómetros mecánicos, en particular los del tipo “push road”, que son los más difundidos en el mercado. Las dos configuraciones más comunes en el mercado son los dilatómetros horizontales y verticales.

#### ***3.8.1. Dilatómetros horizontales***

Este dispositivo posee un tubo horizontal dentro del cual se coloca la probeta que es introducida en la cavidad de un horno horizontal. (Figura 3.1).

Para mantener la muestra en el lugar indicado el “push road” 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 “push road” y eventualmente el del tubo soporte de la probeta. El proceso es muy lento y por ello no tiene ningún efecto perjudicial a corto plazo.

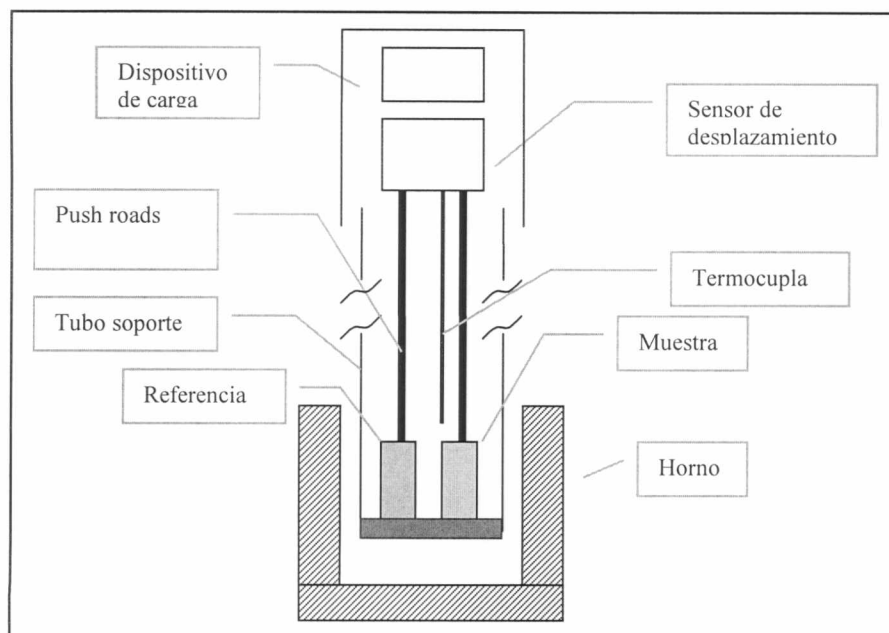
La principal ventaja de esta disposición es que se consigue una mejor uniformidad térmica en la muestra y es altamente recomendado para probetas de gran longitud.

#### ***3.8.2. 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 “push road” no se presenta y el pandeo no representa un problema por debajo de los 1700°C.

Este tipo de configuración es altamente recomendado para casos de sinterizado.

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, no debiéndose trabajar con probetas muy grandes.



**Figura 3.2** Dilatómetro diferencial vertical tipo push road

Existe una variación de diseño, en el cual el horno está en la parte superior y el dilatómetro en sí, se inserta desde abajo. Esta configuración no aporta demasiadas ventajas. Las pequeñas ventajas que representa este diseño se vuelven 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 “push road”, etc.

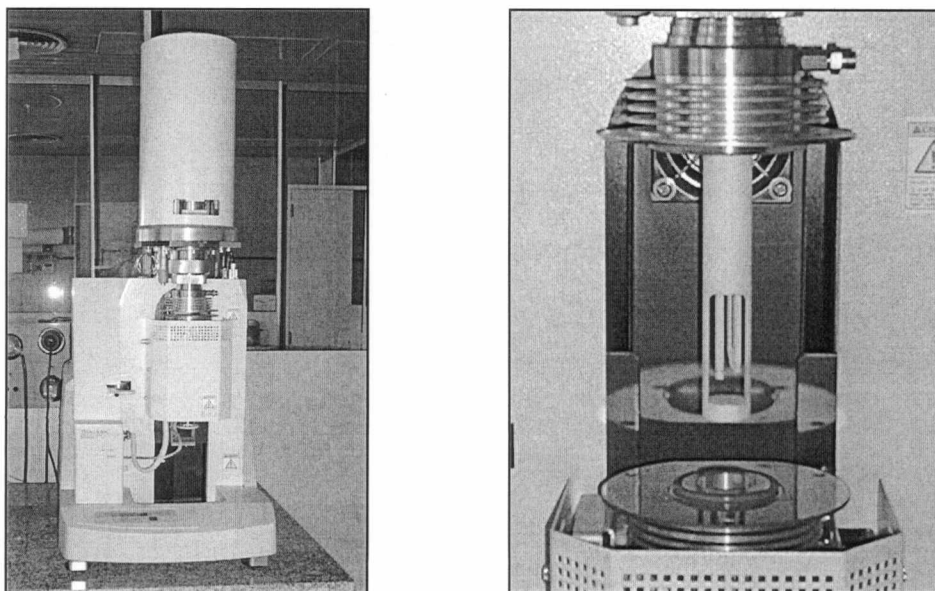
### ***3.8.3. Configuración inclinada***

Aunque es una configuración poco frecuente, existen dilatómetros ligeramente inclinados, usualmente a  $75^\circ$  respecto de la horizontal, pero es esencialmente un dilatómetro vertical. Esta configuración presenta una importante ventaja. Algunas veces no es fácil mantener una probeta parada sobre su extremo cuando se calienta, la probeta tiende a moverse, lo que causa una gran dispersión de los resultados. En un dilatómetro inclinado, a la probeta se le permite inclinarse 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.

### ***3.9. El dilatómetro diferencial TMA-60H***

El equipo utilizado para el desarrollo de este trabajo es el analizador termomecánico TMA 60H de Shimadzu (Figura 3.3). De los equipos antes descriptos el TMA 60H se encuadra dentro de los dilatómetros verticales diferenciales de tipo “push road”.

Este equipo permite trabajar en un rango de temperaturas desde la ambiente hasta los 1500°C, aplicando una carga (de compensación) de hasta 5 N. La temperatura se mide con una Termocupla de Pt/Pt Rh que se encuentra muy próxima a la probeta.



**Figura 3.3** (a) TMA 60-H Shimadzu cerrado (b) vista de los palpadores y soporte de probeta del TMA 60-H.

El rango de medición de desplazamiento es de  $\pm 5$  mm y la resolución de señal es de  $0.25\mu\text{m}$ . El equipo permite programar velocidades de carga que van desde los  $\pm 0.001$  N/min hasta los 9.8 N/min y 99 ciclos térmicos continuos con velocidades de calentamiento/enfriamiento entre  $\pm 0.1$  °C/min y 50°C/min, permitiendo además mantener a la probeta por varias horas a la temperatura máxima.

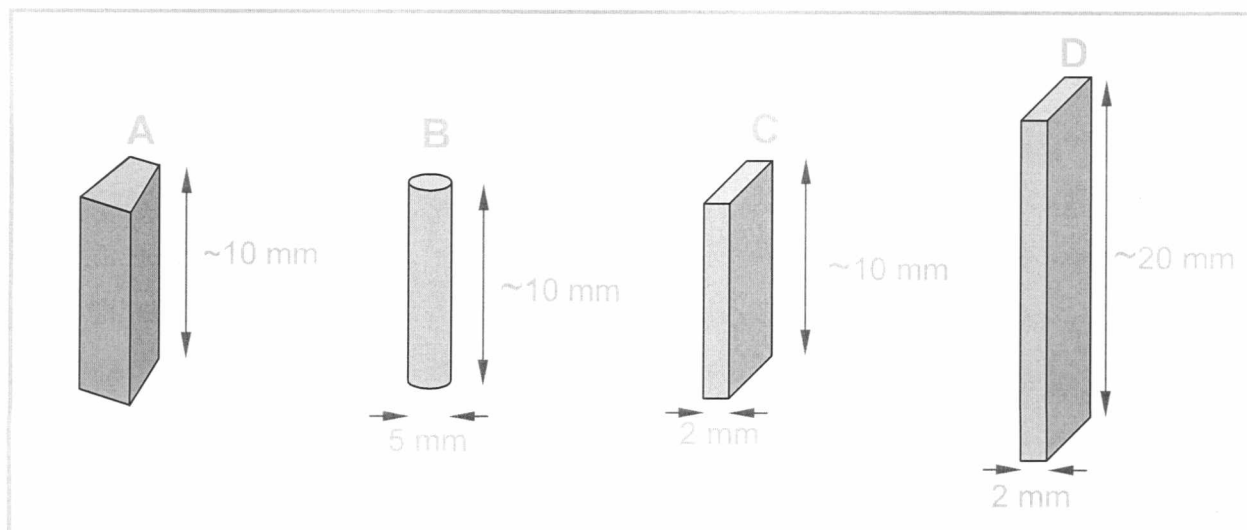
Este equipo puede funcionar en atmósfera controlada de aire o gas (reactivo o inerte) con un flujo variable entre 30 a 50 ml/min.

### ***3.10. Geometría de las probetas utilizadas en el dilatómetro Shimadzu 60-H***

Se clasifican por tipos y pueden ser:

**3.10.1 Tipo A:** Son fáciles de cortar, pero al tener gran superficie de apoyo, es difícil prepararlas para dilatometría, ya que se requieren superficies paralelas. Además, por ser más voluminosas, requieren mayor tiempo de carga (Figura 3.4.).

**3.10.2 Tipo B:** Esta geometría facilita notablemente la obtención de caras paralelas para dilatometría, pueden requerir de maquinado. Es muy difícil pulir la superficie cilíndrica para la posterior medición de la concentración de hidrógeno, considerando esto una desventaja (Figura 3.4.).



**Figura 3.4.** Geometría de las probetas para dilatometría del modelo Zhimadzu 60-H.

**3.10.3 Tipo C y D:** En este tipo de probeta es relativamente fácil conseguir superficies de apoyo paralelas, y no requieren maquinado. Las probetas más cortas (C) no son adecuadas para la determinación de la temperatura de solubilidad si la concentración de hidrógeno es muy baja, ya que no es fácil detectar el cambio de pendiente en la curva resultado de una experiencia de dilatometría. (Figura 3.4.).

Las dimensiones de las probetas están recomendadas en el manual de instrucción Shimadzu, Termomechanical Analyzer TMA-60/60H, para el caso del dilatómetro diferencial.

### **3.11 Factores que limitan la exactitud**

El dilatómetro diferencial tiene dos factores que limitan la exactitud de la determinación del cambio de longitud:

1.- La línea base: en dilatometría se define como la curva que se obtiene de una corrida dilatométrica con dos probetas idénticas, idealmente se debería obtener una línea horizontal, pero en un sistema real, las diferencias de expansión entre los Push Road y el mismo tubo soporte de alúmina policristalina afecta al valor de la expansión medida. [17-18]

2.- La exactitud de la temperatura de la probeta, ya que la Termocupla correspondiente usualmente está localizada entre la probeta investigada y la probeta de referencia, no estando así, en contacto directo con la probeta.

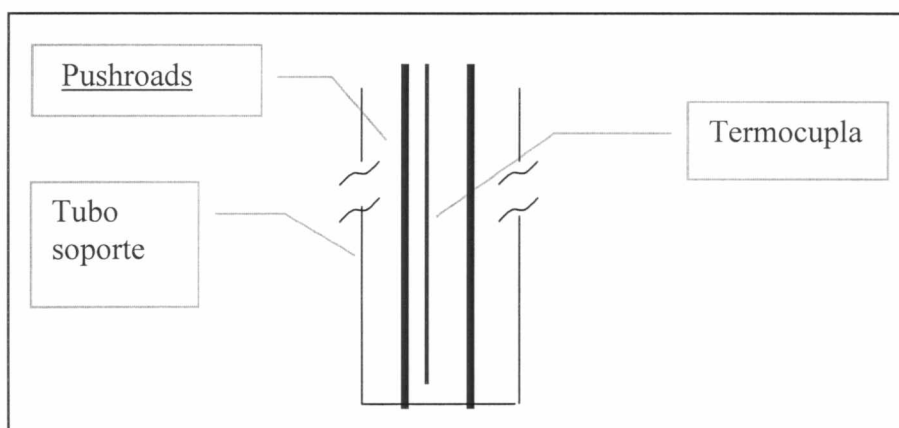
En las mediciones de dilatometría diferencial, la temperatura y la señal de desplazamiento son medidas en función del tiempo. Estos valores son determinados por la termocupla cercana a la probeta y por el LVDT en la cabeza de medición respectivamente. Ambos requieren calibración.

### 3.12. Estudio de la línea base TMA

Existen varias formas de determinar la línea base de este instrumento. Pueden medirse dos probetas de un material perfectamente conocido y de iguales dimensiones de manera que la diferencia entre ambos materiales se deba sólo a la dilatación de los “push road” y al tubo soporte. También se puede realizar una corrida sin ningún material, Figura 3.5., o bien colocar en la referencia un material de comportamiento conocido y en el sitio de la muestra una probeta del mismo material de los “push road”.

### 3.13 Calibración del cambio relativo de longitud.

En un sistema dilatométrico ideal, la dilatación medida es simplemente la diferencia de dilatación entre la probeta y su referencia en el ciclo térmico. El procedimiento involucrado consiste en utilizar una probeta de referencia de comportamiento conocido (alúmina policristalina) y como probeta un material puro del que se conozca su comportamiento de expansión [19-21]. Se realizan una corrida en el rango de temperatura de interés y a velocidades de refrigeración/calentamiento iguales a las que se utilizarán durante las experiencias. A partir de este ensayo se obtiene la expansión del material puro.



**Figura 3.5.** Disposición de los push road para determinar la línea base del dilatómetro.

De este modo la calibración puede expresarse como:

$$\Delta l/l)_{\text{calibración}} = \Delta l/l)_{\text{bibliografía}} - \Delta l/l)_{\text{medido}}$$

Siendo:  $\Delta l/l)_{\text{bibliografía}}$  el valor de expansión para el material puro obtenido de la literatura.

$\Delta l/l)_{\text{medido}}$  el valor de expansión medido durante la experiencia para el material puro.

### 3.14. Verificación de la calibración en longitud del dilatómetro a partir de un coeficiente de expansión conocido.

El método de calibración consiste en realizar un ensayo en el dilatómetro utilizando una probeta de Zr-4. Como probeta de referencia se utilizó material de cuarzo cristalino, cuyo coeficiente de expansión térmica es de  $3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{K}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ . Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las longitudes de la probeta de Zry-4 con un contenido de hidrógeno de 25 Wppm así como su referencia son del mismo valor  $L_0 = 12.800 \text{ mm}$ . La temperatura máxima alcanzada durante el ensayo fue de  $575^{\circ}\text{C}$ .

Las corridas dilatométricas fueron realizadas en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

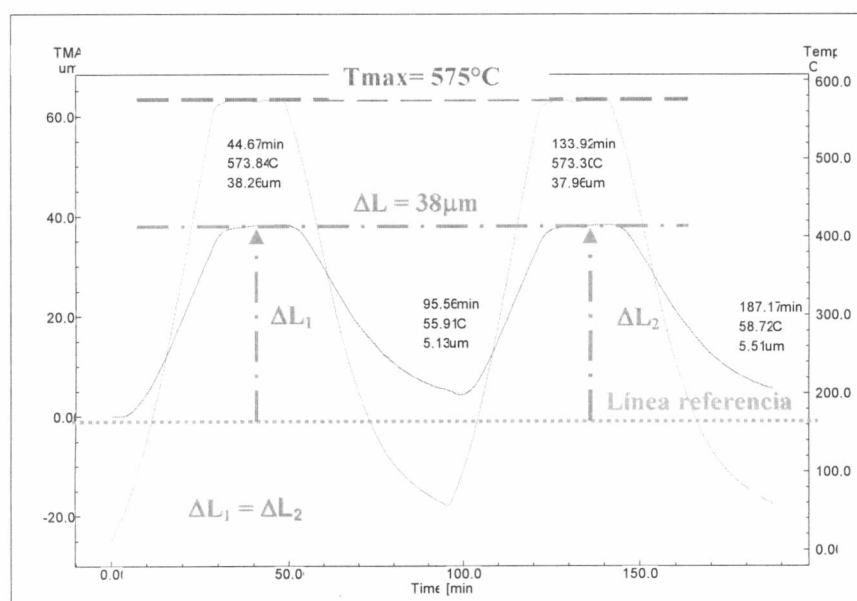
La referencia de cuarzo fue cortada con una cortadora de diamante de reducida velocidad de corte.

El objetivo del ensayo es verificar la correcta calibración en longitud del dilatómetro a partir del valor del coeficiente de expansión térmica de la probeta de Zry-4 calculado mediante la formula (1), para luego ser comparado con los obtenidos en la literatura.

$$(1) \text{ Coeficiente de expansión } Zry-4 = \Delta L / (L_0 * T_{\text{máx}}) + \text{Coef. de expansión } \text{cuarzo}(550^{\circ}\text{C})$$

El procedimiento para calcular el coeficiente de expansión térmica del Zircaloy-4 se resume de la siguiente manera:

Una vez realizadas las corridas en el dilatómetro, se pueden extraer de las curvas la información correspondiente al incremento de longitud relativo de la probeta de Zry-4 respecto a la referencia de cuarzo a la temperatura de  $575^{\circ}\text{C}$ .

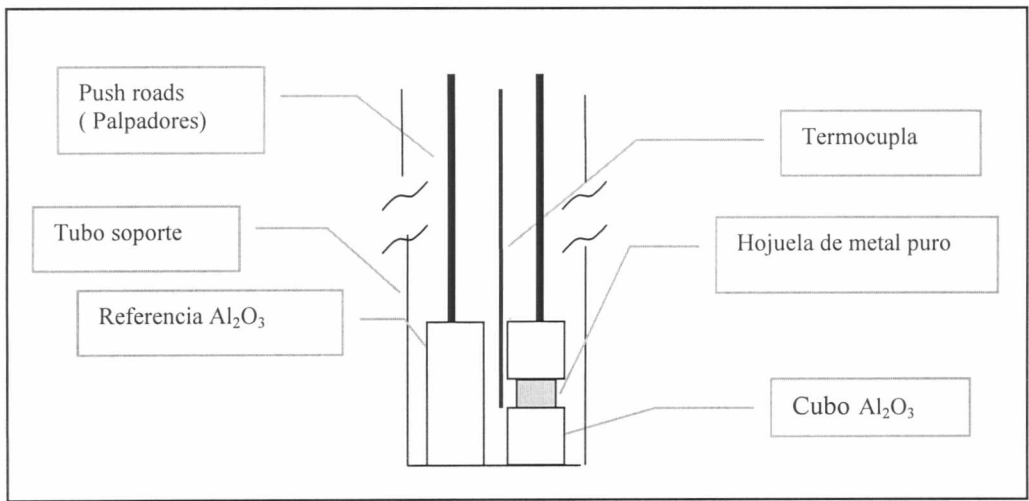


**Figura 3.6.** Curva dilatométrica de una probeta de Zry-4 con 25 Wppm de H contrastado con una referencia de cuarzo hasta una  $T_{\text{máx}}$  de  $575^{\circ}\text{C}$ .

Reemplazando los valores correspondientes de  $T_{\text{máx}}$ , y de  $\Delta L$  obtenidos de la gráfica dilatométrica (Figura 3.6.) en la formula (1), se calcula el coeficiente de expansión térmica del Zry-4. El valor del coeficiente resultó ser  $\alpha_{Z_{\text{yr}}} = 5.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ . La diferencia en un 4% respecto al valor dado por la literatura para un monocristal de circonio,  $\alpha_{Z_{\text{r}}} = 5,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ , se debe al efecto de la textura radial del C.R.

### 3.15. Calibración en temperatura.

Un método frecuentemente aplicado para calibrar en temperatura un dilatómetro consiste en utilizar el punto de fusión de sustancias metálicas puras [21-24]. En el caso de los modelos Shimadzu el fabricante proporciona los patrones correspondientes. En el caso del presente trabajo los patrones son el In (indio) y Zn (zinc) cuyas temperaturas de fusión son  $157^{\circ}\text{C}$  y  $419.59^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Estos patrones tienen la forma de hojas de 0.1 mm de espesor y un 1 mm de diámetro y se las coloca entre dos cubos de alúmina de referencia, (Figura 3.7). La calibración en temperatura no depende solamente del rango de temperatura de trabajo sino también de la velocidad de calentamiento/enfriamiento, por ello debe ser realizada a la misma velocidad a la que se realizarán los ensayos posteriores.



**Figura 3.7** Esquema de la disposición de la muestra de metal puro utilizada para la calibración en temperatura del dilatómetro diferencial.

La fusión de un material puro se observa en la curva dilatométrica como un cambio abrupto de la pendiente de la curva. En la (Figura 3.8.) se muestra un ejemplo típico de fusión de un patrón de In. El criterio utilizado para la determinación de la temperatura de fusión es tomar la temperatura en el punto de finalización de la transformación. En el caso de la (Figura 3.8.) dicho punto corresponde a  $157,38^{\circ}\text{C}$ .

En el dilatómetro TMA-60 la calibración se expresa como:

$T_c = T_m + \Delta T$  donde  $T_c$  es la temperatura corregida (luego de la calibración)

$T_m$  es la temperatura medida

$\Delta T$  es un término dependiente del factor de corrección definido como:

$$\Delta T = A + B \cdot T$$

A y B son coeficientes de corrección obtenidos a partir de la diferencia entre la temperatura de fusión de los materiales medidos y los valores esperados. En este caso A y B son

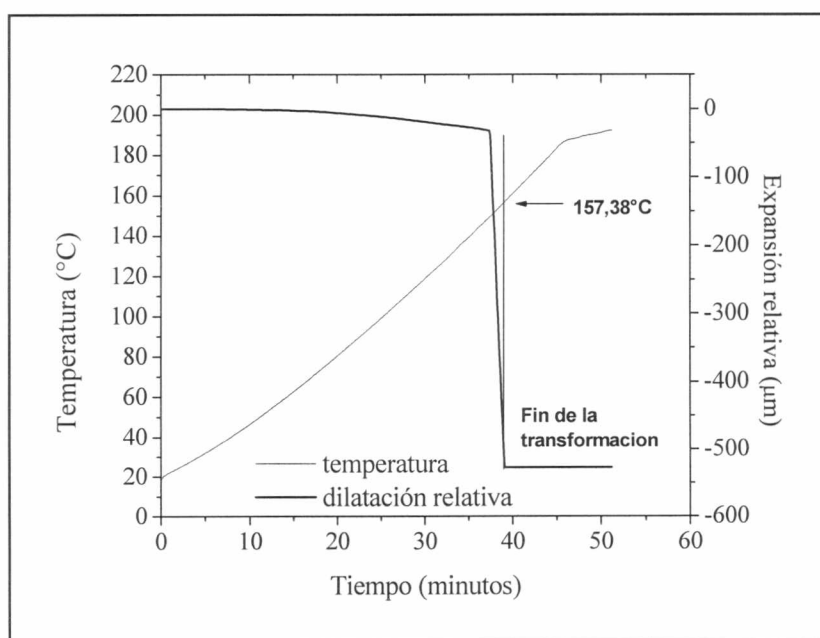
$$A = -10,75123 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{y} \quad B = 0,04515,$$

de donde resulta  $\Delta T = -3,65^\circ\text{C}$ .

### 3.16. Condiciones experimentales TMA

Se debe realizar un correcto pulido de las bases de las probetas dilatométricas. Una diferencia aceptable en longitud entre la probeta y su referencia son  $\pm 10 \text{ } \mu\text{m}$ .

Para lograr un correcto paralelismo entre la probeta y la referencia se pulen las bases de tal manera que la diferencia de longitud entre el punto central de la base y dos puntos correspondiente a los extremos de la base no sea mayor de  $\pm 5 \text{ } \mu\text{m}$ .



**Figura 3.8.** Curva de fusión de un metal puro (In) obtenida mediante TMA.

La aplicación de una fuerza o carga sobre la probeta es necesaria para asegurar el buen contacto entre el “push road” y la probeta. La magnitud de dicha carga depende de la compresibilidad del material y el rango de temperatura de trabajo. Se sugieren valores entre 1 y 100 mN (0,1-10gf).

Las velocidades de calentamiento/enfriamiento pueden variar entre 5°C/min y 10°C/min. Como en la generalidad de las técnicas de análisis térmico, el valor adoptado para la velocidad de calentamiento/enfriamiento surge de un compromiso entre dos condiciones experimentales extremas que corresponden al apartamiento de las condiciones de equilibrio termodinámico, esto es, utilizando velocidades muy altas o bien utilizando velocidades muy bajas con el resultado de experiencias demasiado largas. Para este trabajo se empleó el valor de 5°C/min .

### ***3.17. Aplicaciones de la dilatometría al sistema Zr-H***

Erickson y Hardie utilizaron la técnica de dilatometría absoluta con el objetivo de determinar si las curvas de solubilidad terminal eran afectadas por aleantes tales como el O, Ti, Pb, Y e In [25].

G.F. Slattery utilizó el método de dilatometría absoluta para determinar las curvas de solubilidad terminal del hidrógeno en aleaciones base Zr[26], el estudio de la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  en Zr-2.5%Nb[27] y el estudio de la transición ( $\gamma \rightarrow \delta$ ) en las aleaciones de Zry-4, Zry-2, Zr2,5%Nb[28], y en la determinación de los coeficientes de expansión térmica lineal en aleaciones de Zr con diferentes contenidos de hidrógeno [28].

C.N. Rao utilizó esta técnica en estudios de deformación de Zry-2 [29].

### ***3.18. Datos obtenidos de la curva dilatométrica.***

Las curvas dilatométricas que obtuvimos de los ensayos nos permitieron medir:

- a.- La expansión ( $\Delta l_{ss}$ ) que experimenta una probeta debido a la incorporación del hidrógeno en la matriz de Zr.
- b.- El incremento ( $\Delta l_p$ ) de longitud debido a la precipitación de los hidruros dentro de la matriz de Zr.
- c.- La temperatura de solubilidad terminal en disolución ( $T_{TSSd}$ ).
- d.- La temperatura de solubilidad terminal en precipitación ( $T_{TSSp}$ ).

#### ***3.18.1 Determinación de la temperatura de disolución y precipitación de los hidruros.***

La temperatura asociada a la disolución,  $T_{TSSd}$ , y precipitación,  $T_{TSSp}$ , de la fase hidruro se detecta como un cambio de pendiente en la curva de expansión. Para determinar dicho punto

simplemente se trazan rectas tangentes antes y después de dicho cambio y en la intersección de la misma se lee la temperatura.

En la (Figura 3.9.a) se observa un curva dilatométrica de una probeta de Zry-4 correspondiente a la dirección longitudinal de un canal de enfriamiento que contiene 500 Wppm de hidrógeno. La velocidad de calentamiento/enfriamiento aplicada fue de 5°C/min y la temperatura máxima alcanzada es de 550°C.

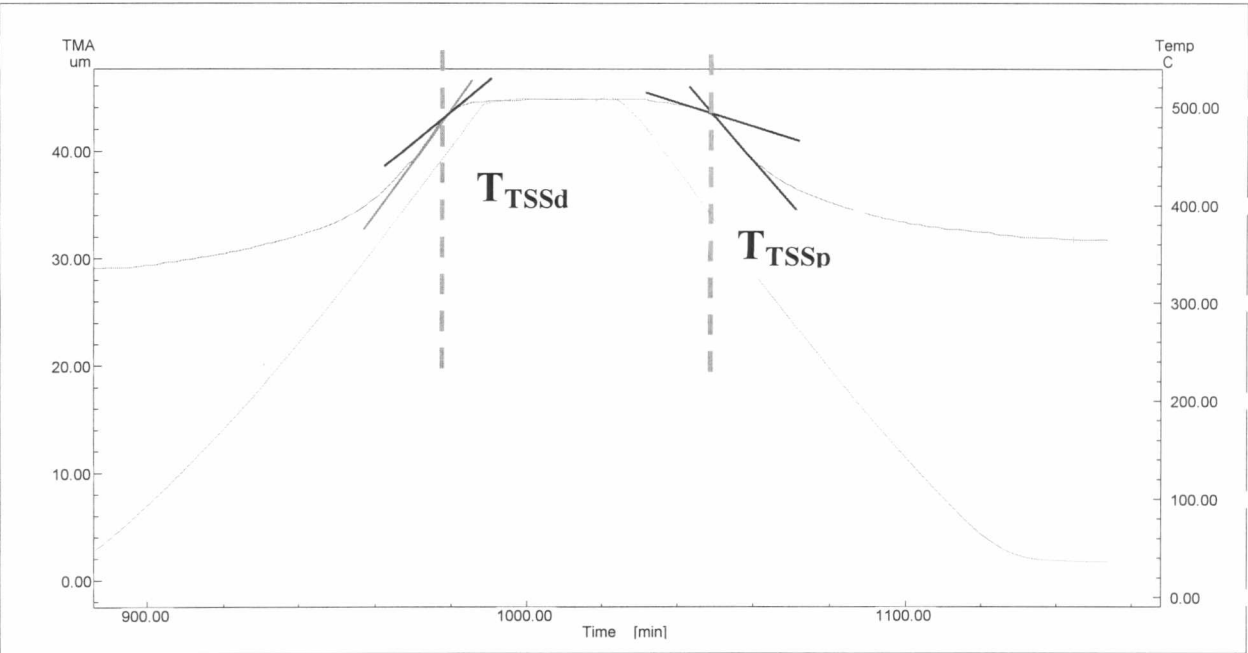
**3.18.2 Determinación de las expansiones debido a la incorporación de hidrógeno y al incremento de longitud debido a la precipitación de hidruros.**

En el capítulo 6 se desarrollará en detalle sobre la relación que existe entre el ingreso del hidrógeno y la expansión que experimentan las probetas de Zr, sin embargo en este apartado se pretende realizar una descripción breve de lo que acontece en el sistema.

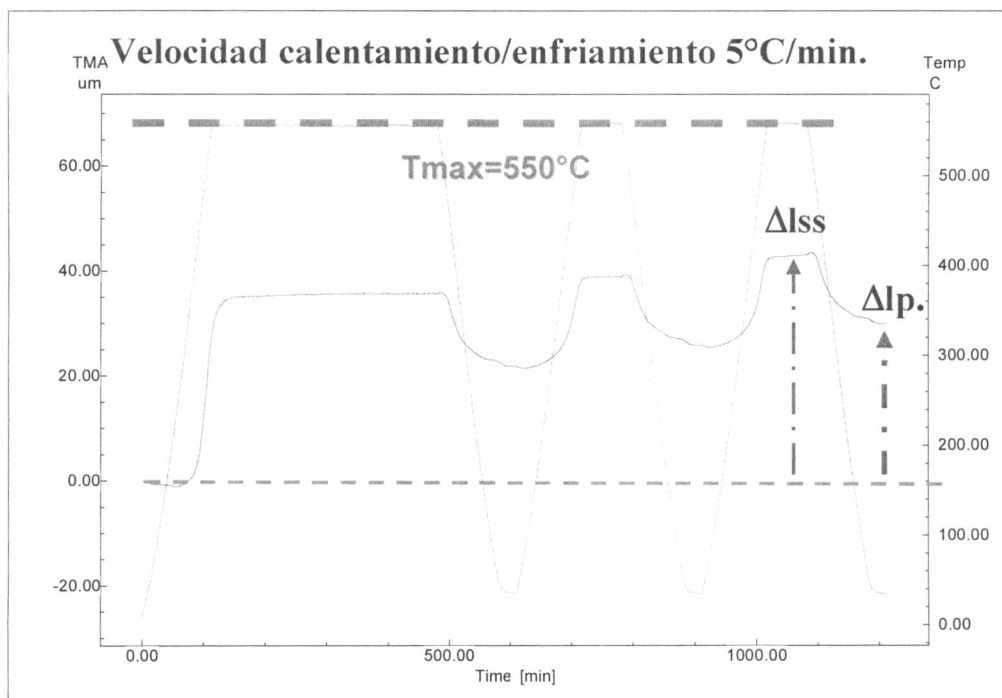
Durante el calentamiento de la probeta se produce el ingreso del hidrógeno por difusión desde la capa de hidruros al interior de la matriz de Zr. Durante el enfriamiento el hidrógeno que ingreso al volumen, precipita en forma de hidruros.

En el último ciclo se miden las temperaturas de solubilidad y el crecimiento producido por la precipitación de hidruros en el volumen.

Los  $\Delta l_{ss}$  y  $\Delta l_p$  en estas condiciones son tomados en el último ciclo como se puede observar en la (Figura 3.9.b.)



**Figura 3.9.a.** Procedimiento para determinar  $T_{TSSd}$ ,  $T_{TSSp}$  en una curva dilatométricas luego del primer ciclo. Detalle de una probeta de Zry-4 con  $[H]= 500$  Wppm.



**Figura 3.9.b.** Curva dilatométrica de una probeta con [H]= 500 Wppm.

### 3.19. Calorimetría

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido definida como 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 [30,31]. La curva obtenida se denomina curva DSC y muestra la cantidad de calor aplicado en función de la temperatura o del tiempo.

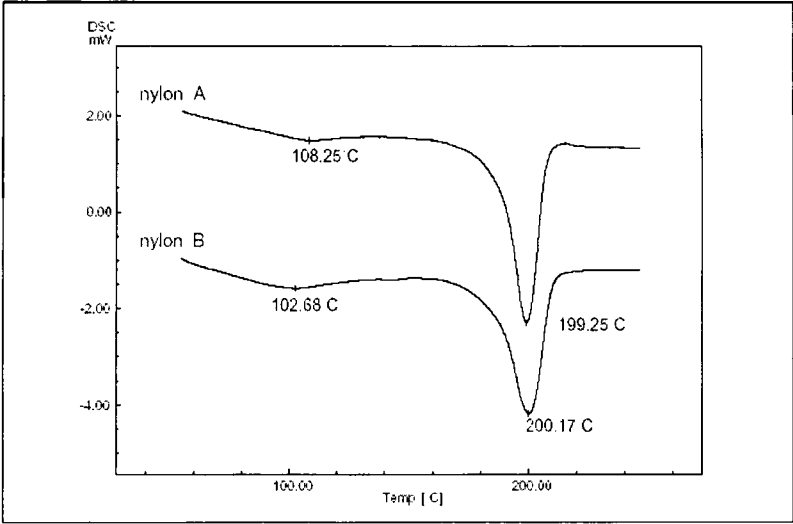
En la (Figura 3.10.) se observa una curva típica de DSC para una reacción endotérmica, ejemplificada en la fusión de dos tipos de nylon, denominados A y B. En la (Figura 3.11.) se ejemplifica una reacción exotérmica, en este caso, la cristalización de los mismos compuestos antes mencionados, A y B.

Existen diferentes tipos de DSC, tales como “de potencia compensada”, de flujo térmico y algunos derivados de DTA como lo es el caso del DSC de flujo térmico, tipo Boersma. En la (Figura 3.12.) se observan los principios de funcionamiento de los diferentes DSC y DTA.

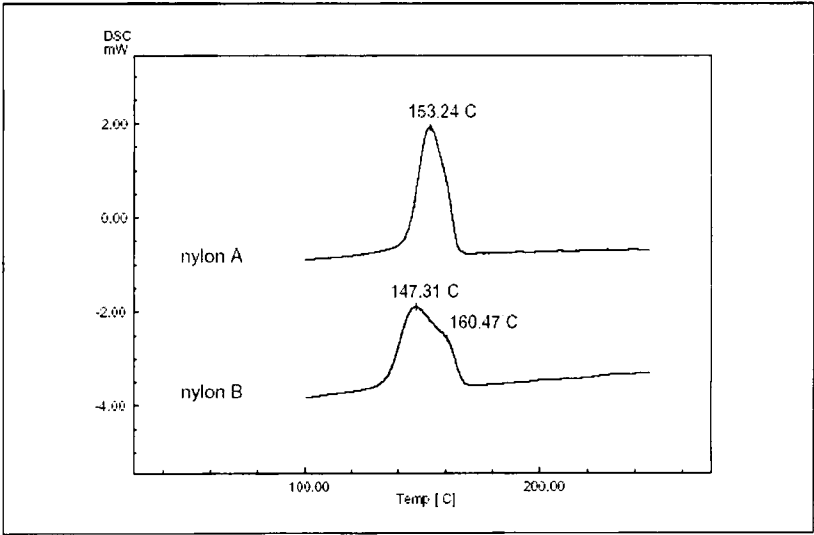
En los DSC de potencia compensada, (Figura 3.12) (f), la probeta y la referencia se mantienen a la misma temperatura mediante el uso de fuentes de calor individuales. En estos instrumentos el parámetro que se mide es la diferencia de potencia de entrada en las fuentes,  $d(\Delta q)/dt$  o  $dH/dt$ .

Si la probeta está rodeada por una termopila, el flujo de calor se mide directamente, (Figura 3.12) (e), como ocurre con los calorímetros del tipo Tian-Calvet.

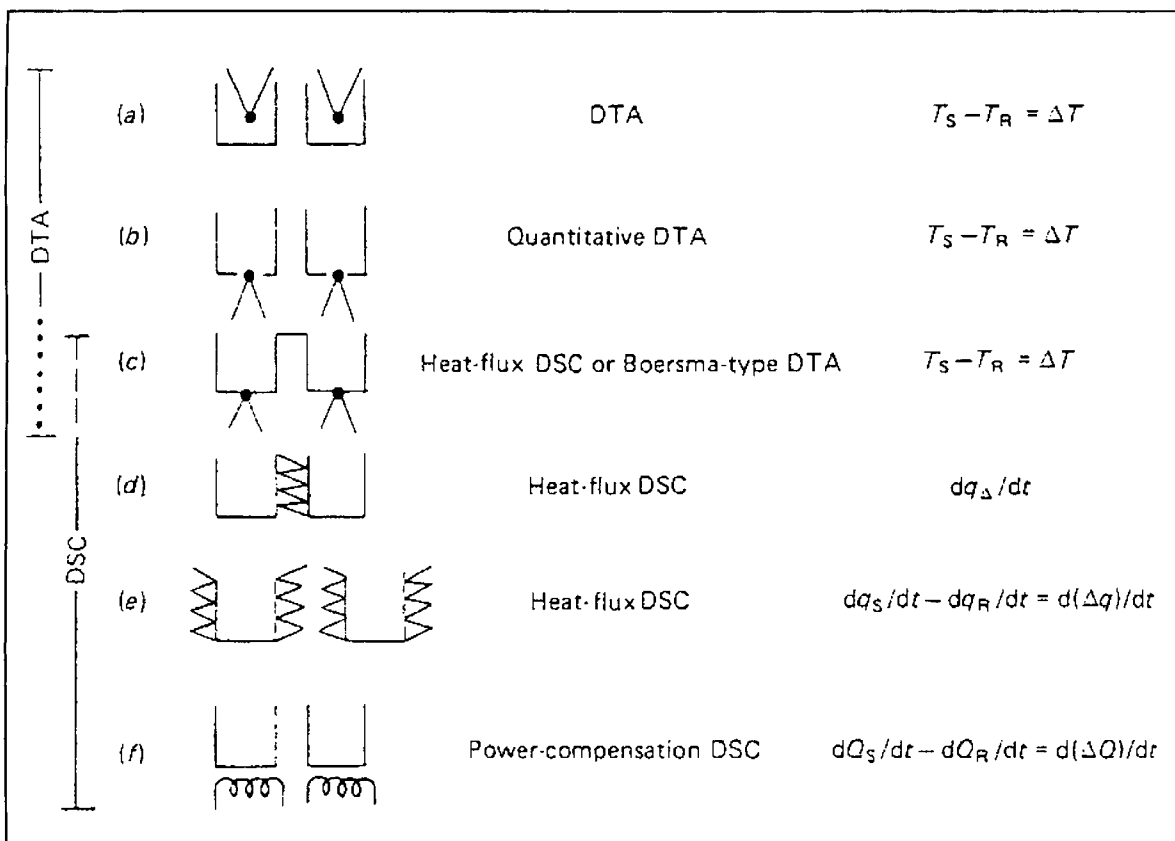
Un sistema simple, también de flujo térmico, consiste en medir el flujo de calor entre la probeta y la referencia, (Figura 3.12.) (d). En este caso se mide  $d(\Delta q)/dt$  teniendo todas las juntas calientes en contacto con la probetas y la fría en contacto con la referencia. De manera que hay al menos tres tipos de sistemas DSC, (d), (e) y (f) y otros derivados de DTA (a), (b) y (c), de los cuales el (c), es considerado del tipo Boersma.



**Figura N° 3.10.** Curvas DSC para la fusión de dos polímeros (reacción endotérmica).



**Figura N° 3.11.** Curvas DSC para la cristalización de dos polímeros (reacción exotérmica).



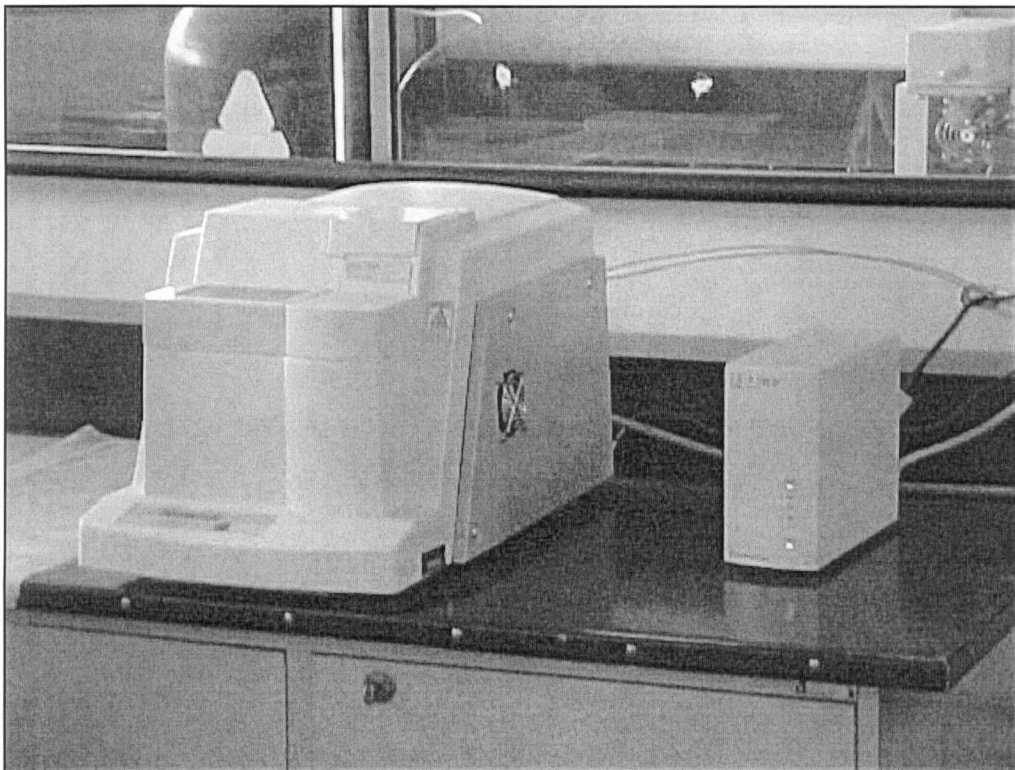
**Figura 3.12.** Esquema que indica el principio de funcionamiento de los DTA/DSC.

### 3.20. El calorímetro diferencial DSC-60

El equipo utilizado en este trabajo es el DSC-60 de Shimadzu que puede observarse en la (Figura 3.13.) Es un calorímetro diferencial tipo flujo térmico cuyo diseño es similar a los del tipo c derivado de un DTA. El equipo permite programar ciclos térmicos con velocidades de calentamiento/enfriamiento en el rango de 0.1 a 100°C/min.

El rango de temperatura en el que puede operar va desde la temperatura ambiente hasta 600°C aunque tiene la posibilidad de trabajar desde 0 a -150°C utilizando nitrógeno líquido. Puede también mantenerse la muestra a la temperatura mínima por varias horas y además funcionar bajo atmósfera controlada con flujos hasta 100 ml/min.

La información (curva calorimétrica) se almacena en una PC con un software diseñado para tal fin. Los archivos de datos se analizan con un software general (Excel, Origin).



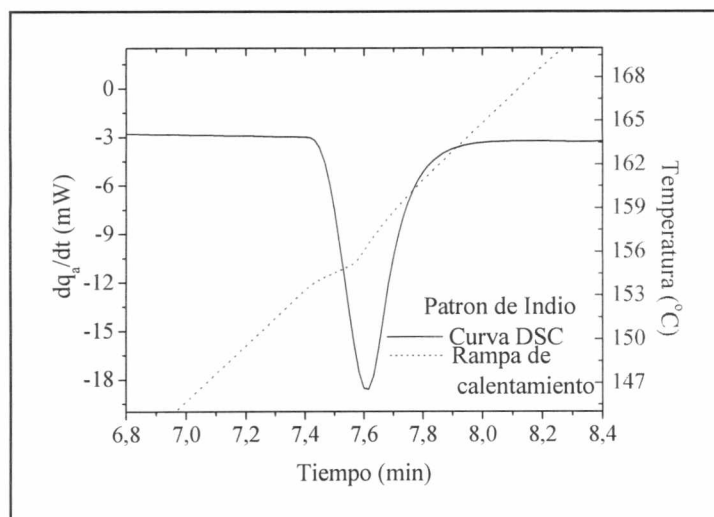
**Figura 3.13** El calorímetro DSC-60.

### ***3.21. Calibración de la temperatura y entalpía del DSC Shimadzu***

Para la calibración en temperatura y entalpía se utilizan los mismos patrones utilizados para la calibración en temperatura del TMA-60 H: indio (In) y Zinc (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 3.14)



**Figura 3.14** Curva DSC de un patrón de In puro.

La corrección de temperatura se calcula como en el caso anterior

$$T_c = T_m + \Delta T.$$

Donde  $T_c$  es la temperatura corregida

$T_m$  es la temperatura medida

$\Delta T$  es una expresión dependiente de la temperatura aproximada linealmente a la siguiente ecuación:  $(C + D * T_m)$

$C$  y  $D$  son constantes obtenidas a partir de las temperaturas de fusión medidas y las teóricas de los patrones, cuyos valores son  $C = -1.06035$  °C y  $D = -0.02997$  respectivamente.

En cuanto a la calibración del flujo de calor, ésta puede calcularse a partir de la expresión

$$W_c = G * W_m$$

$W_c$  es el flujo de calor corregido,  $W_m$  es el flujo de calor medido

$G$  es la constante o factor de calibración, la cual es calculada a través de la medición de la entalpía de fusión del material patrón. En el presente caso se obtuvo,  $G = 0.96743$ .

### ***3.22. Determinación de las condiciones experimentales DSC***

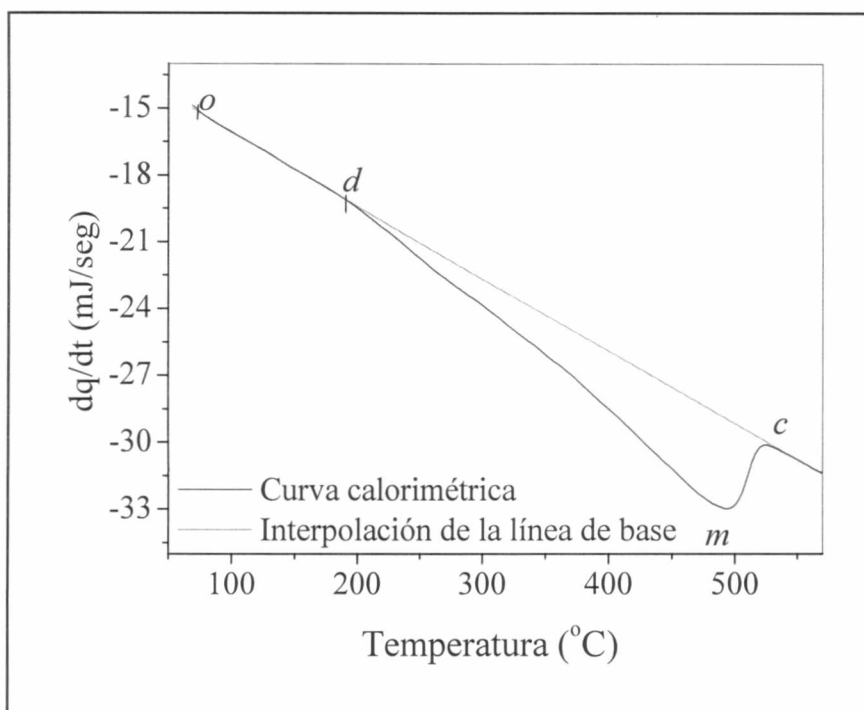
El flujo de calor que el DSC detecta es función de la velocidad de calentamiento. Vizcaíno [32] ha realizado un estudio de los efectos de las diferentes velocidades de calentamiento sobre la temperatura de solubilidad terminal en disolución en muestras hidruradas de Zry-4. Las velocidades utilizadas para las diferentes probetas fueron de 5; 10; 20 °C/min.

### ***3.23. Estudio de la línea base del DSC Simadzu***

La línea base en calorimetría se define como la curva que se obtiene de una corrida con crisoles vacíos o bien con dos probetas idénticas en los mismos. Idealmente en la gráfica de la corrida calorimétrica se debería obtener una línea horizontal.

Si bien las curvas obtenidas para muestras de Zry-4 hidruradas no presentan la forma típica de una curva DSC (fusión, sublimación, etc.), tienen en común lo esencial: se observa una desviación respecto de la línea base a partir de una cierta temperatura de detección y la posterior recuperación de la misma cuando la transformación ha finalizado. El rango de temperatura en el que se extiende la transformación depende del contenido de hidrógeno.

En la (Figura 3.15) se observa la curva calorimétrica durante la etapa de calentamiento del ciclo térmico de una muestra de Zry-4 hidrurada sin usar muestra de referencia y la correspondiente interpolación de la línea base



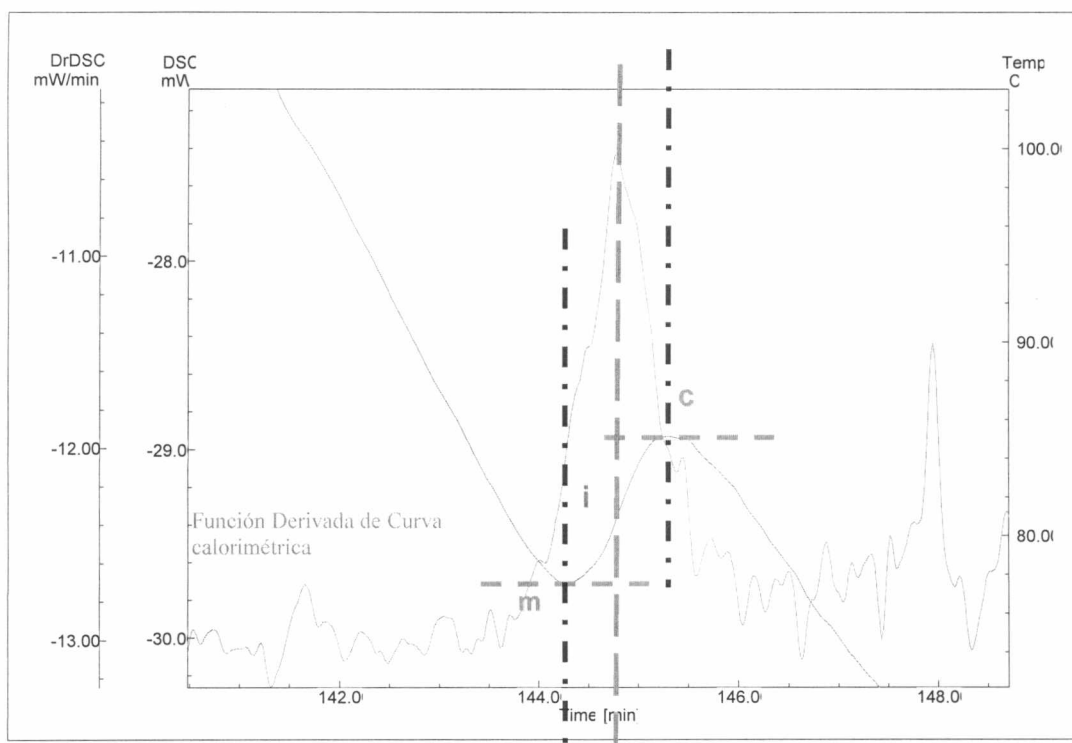
**Figura 3.15** Curva calorimétrica en calentamiento de una Muestra de Zry-4 hidrurada con la correspondiente interpolación de la línea base.

### 3.24. Determinación de las $T_{TSSd}$ Y $T_{TSSp}$ mediante DSC

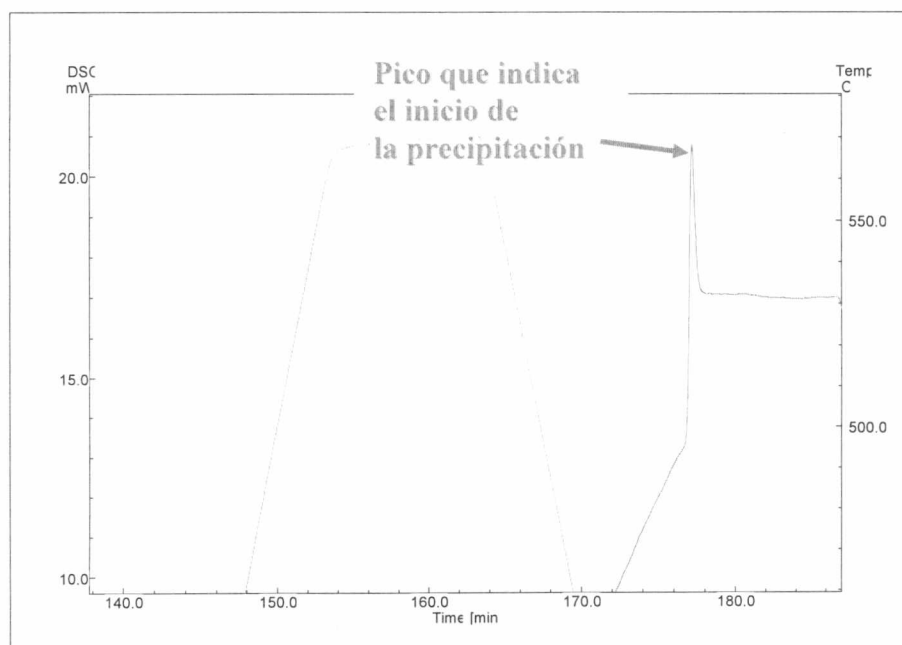
Podemos encontrar en la literatura tres criterios para determinar la temperatura de solubilidad terminal en disolución sobre la curva calorimétrica. Vizcaino [32] ha realizado una larga discusión acerca de dichos criterios.

La curva de la (Figura 3.16.) muestra la disolución de hidruros en una muestra de Zry-4 con 188 Wppm. En la literatura se suelen encontrar tres criterios relacionados con la determinación de la temperatura de disolución en la curva DSC. El punto m, mínimo de la curva, el punto i (inflexión) o también llamado de máximo cambio de pendiente (*maximum slope temperature*) y el punto c (*completion temperature*), en el que se recupera la línea de base previa a inicio de la disolución.

En el presente trabajo se ha determinado  $T_{TSSd}$  en el punto c. La determinación de la temperatura de solubilidad terminal en precipitación no presenta mayores inconvenientes, ya que debido a las características de dicho proceso, se observa un pico muy agudo, como resultado de lo cual el error relacionado con el criterio elegido es de  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Se ha elegido dicho máximo para determinar  $T_{TSSp}$ , (Figura 3.17.).



**Figura 3.16.** Curva calorimétrica de una probeta Transversal de 188 Wppm. Detalle de los puntos característicos para determinar la  $T_{TSSd}$ .



**Figura 3.17.** Curva calorimétrica de una probeta transversal de 188 Wppm. Detalle del pico que caracteriza el inicio de la precipitación TSSp.

## Referencias

[1] R.C. Mackenzie, *Nomenclature in thermal analysis, part IV*, *Thermochimica Acta*, vol 28 (1979) pp 1-6.

- [2] R. C. Mackenzie, Israel Journal of Chemistry, vol.22 (1982) pp 203.
- [3] ASTM E 473-94, *Standard Terminology Relating to Thermal Analysis*
- [4] C. García de Andrés, F. G. Caballero, C. Capdevilla, L.F. Álvarez, *Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels*, Materials Characterization, vol 48 (2002) pp 101-111.
- [5] P. Malecki, E. W. Langer, *Dissolution of cementite with alloying elements in austenite*, Scandinavian Journal of Metallurgy, vol 19 (1990) pp 182-186.
- [6] M Takahashi, H.K.D.H. Bhadeshia, *The interpretation of dilatometric data for transformation in steels*, Journal of Materials Science Letters, vol 8 (1989) pp 477-478.
- [7] G. Cizeron , *La Dilatometrie : methode polymathique d' approche du comportement physico chimique des materiaux*, apunte.
- [8] B. D. Rothrock, R. K. Kirby, Journal of Research National Bureau of Standards, C 71 (1967) pp 85-91.
- [9] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai, *Thermal Expansion, Metallic Elements and Alloys*, Thermophysical Properties of Matter, vol. 12, IFI-Plenum, New York 1975, pp 19.
- [10] N. Waterhouse, B. Yates, *The interferometric measurement of the thermal expansion of silver and palladium at low temperatures*, Cryogenics, vol 8 (1968) pp 267-271.
- [11] JD. James, JA Splitte, SGR Brown, RW Evans, *A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures*, Measurement Science and Technology, vol 12 (2001) R1-R15.
- [12] ASTM E 289-99 , *Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Rigid Solids with Interferometry*.
- [13] S. Kim, JH Kim, JK. Lee, SS. Jarng, *Measurement of thermal expansion coefficients by electronic speckle pattern interferometry at high temperature*, Journal of Materials Science Letters, vol 16 (1997) pp 1753-1756.
- [14] M-L. Antii, O. Babushkin, Z. Shen, M. Nygren, R. Warren, *Thermal Expansion Behaviour of High Melting Point Oxides*, Key Engineering Materials, vol 164/165 (1999) pp 279-282.
- [15] C. Moelle, S. Klose, F. Szücs, H.J. Fecht, C. Johnson, P.R. Chalker, M. Werner, *Measurement and calculation of the thermal expansion coefficient of diamond*, Diamond and Related Materials, vol 6 Issue 5 (1997) pp 839-842.
- [16] H.N. Subrahmanyam, SV. Subrahmanyam, *Accurate measurements of thermal expansion of solids between 77 K and 350 K by 3-terminal capacitance method*, Journal of Physics, vol 27(5) (1986) pp 647-660.

- [17] Y.C. Liu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, *Calibration of the differential measurement signal upon heating and cooling; thermal expansion of pure iron*, *Thermochimica Acta*, vol 413 (2004) pp 215-225.
- [18] S. Valovic, I. Stubna, *Calibration of horizontal pushroad dilatometer*, Thermophysics 2002 conference ,Kocovce, Slovakia.
- [19] F. Nix, D. Mc Fair, *The thermal expansion of pure metals. II: Molibdenum, Palladium, Silver, Tantalum, Tungsten, Platinum, and Lead*, *Physical Review*, vol 61 (1942) pp 74-78.
- [20] F. Nix, D. Me Fair, *The thermal expansion of pure metals*, *Physical Review*, vol 60 (1941) pp 597.
- [21] G. K. White, *Reference materials for thermal expansion: certified or not?*, *Thermochimica Acta*, vol 218 (1993) pp 83-99.
- [22] ASTM E 831-93, *Standard Test method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis*.
- [23] ASTM E 228-95, *Standard Test method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials with a vitreous silica dilatometer*.
- [24] ASTM E 1363-97, *Standard Test method for a temperature calibration of Thermomechanical Analyzers*.
- [25] **W. H. Erickson, D. Hardie**, The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in  $\alpha$ Zirconium.
- [26] G. F. Slattery, *The terminal solubility of hydrogen in zirconium alloys between 30 and 400 °C*, *Journal of the Institute of Metals*, vol 95 (1967) pp 43-47.
- [27] G. F. Slattery, *Some dilatometric observations on the  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation in zirconium-2,5% wt niobium alloy*, *Journal of the Less Common Metals*, Vol 8 Issue 3 (1965) pp 195-208.
- [28] G. F. Slattery, *The effect of hydride on the thermal expansivity of zirconium alloys*, *Journal of Less-Common Metals*, vol 11 (1966) pp 89-98.
- [29] C.N. Rao, *A dilatometric study of the deformation of Zircaloy-2 during annealing*, *Journal of Materials Science Letters*, vol 11 n° 21 (1992) pp1429-1430.
- [30] R. C. Mackenzie, *Note*, *Talanta*, vol 16 Issue 8 (1969) pp 1227-1230.
- [31] R. C. Mackenzie, C. J. Keattch, D. Dollimore, J. A. Forrester, Hodgson, A.A., Redfern, J. P., *Nomenclature in thermal analysis—II • SHORT COMMUNICATION*, *Talanta*, vol 19 Issue 9 (1972) pp1079-1081.
- [32] P. Vizcaino, *Determinación de la temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno y la entalpía de disolución de la fase hidruro en Zircaloy-4 irradiado con neutrones*, Tesis Doctoral, Instituto J. Sabato UNSAM-CNEA, (2003) pp 67-70.

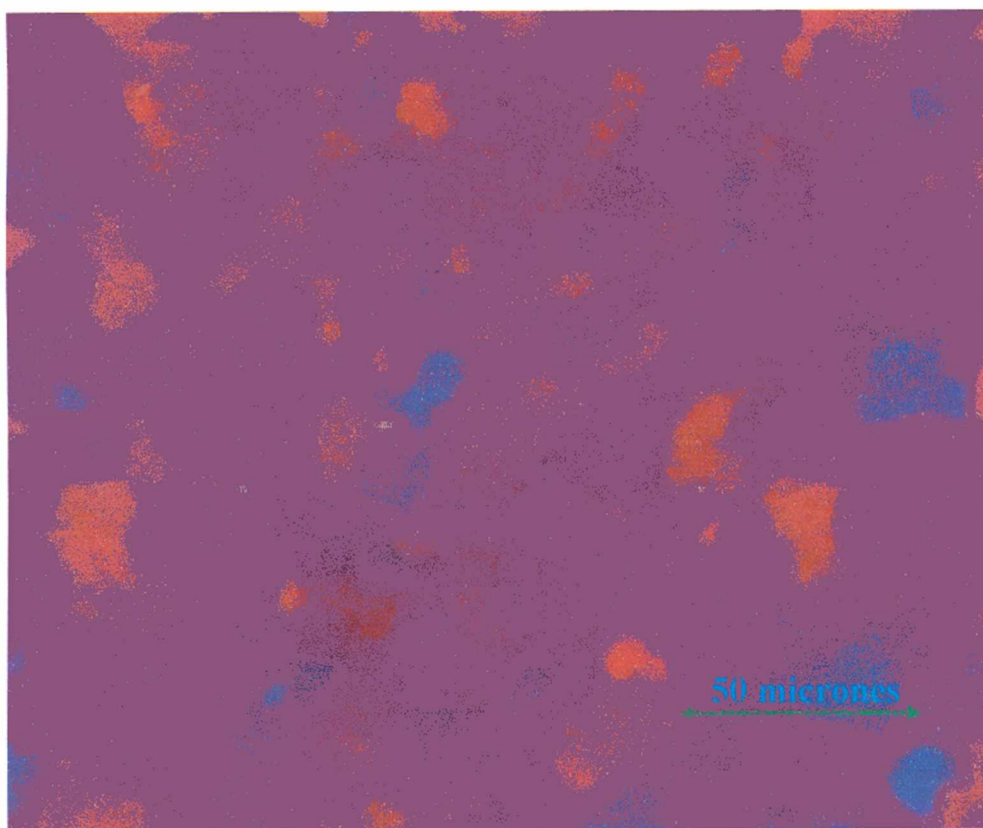
## CAPITULO 4

### *Caracterización de los materiales*

*En este capítulo se presenta la caracterización realizada al material, el procedimiento empleado para la incorporación de hidrógeno a las muestras longitudinales y transversales, la preparación de las probetas para dilatómetricas (TMA) , calorimétrica (DSC), metalografías y para cromatografía gaseosa.*

#### **4.1. Microestructura y composición química**

El material utilizado es Zircaloy-4. Su composición química cumple con los requerimientos de la norma ASTM B-352 (Tabla 4.1). Este material posee una microestructura completamente recrystalizada, con un tamaño de grano de  $(20\pm5)$   $\mu\text{m}$ . Las muestras se cortaron de un trozo de canal de tubo similar a los canales de refrigeración instalados en el reactor de la de CNA-1, (tubos de 110 mm de diámetro externo y 108,3 mm de diámetro interno). El material no recibió tratamientos térmicos adicionales. Su microestructura se observa en la Figura 4.1.



**Figura 4.1** Microestructura original del canal de enfriamiento. Corte transversal

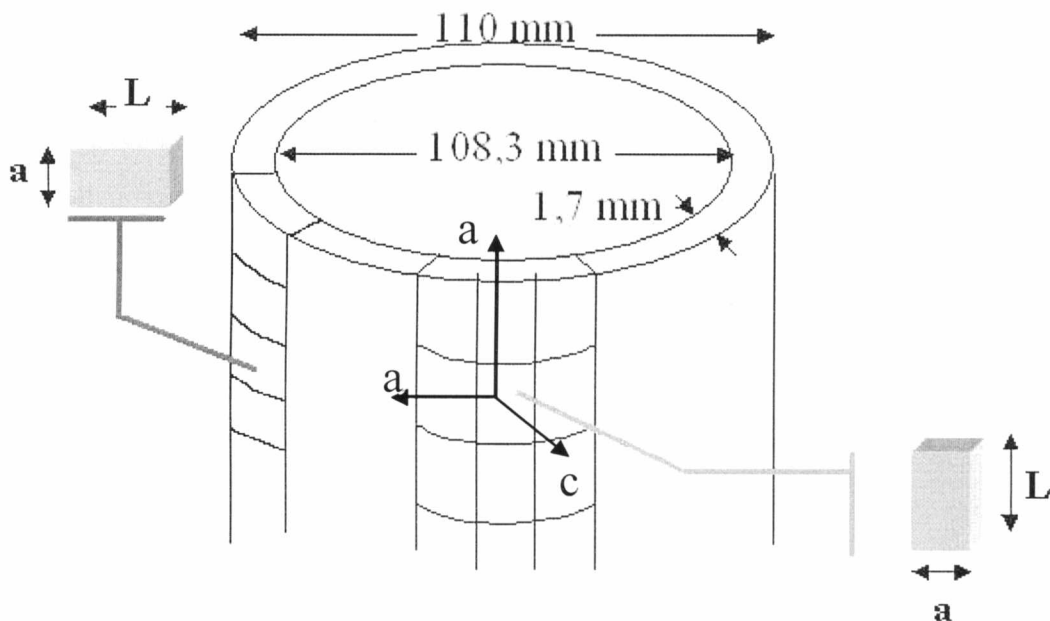
**Tabla 4.1** Composición química del Zry-4 grado nuclear

| Aleantes (% en peso) |      |      |      | Impurezas (ppm) |    |    |    |    |    |    |    |     |    |
|----------------------|------|------|------|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|
| Sn                   | Fe   | Cr   | O    | Ni              | Hf | Al | Co | Cu | Mn | Mo | Ti | U   | W  |
| 1,49                 | 0,20 | 0,11 | 0,14 | 49              | 99 | 39 | 18 | 30 | 36 | 8  | 3  | 1,5 | 25 |

### 4.2. Hidruración de las muestras

Se cortaron muestras en el sentido longitudinal y en el sentido transversal cuyas dimensiones fueron 40 mm x 1.7 mm x 5 mm en ambos casos. El modo de corte se observa esquemáticamente en la Figura 4.2.

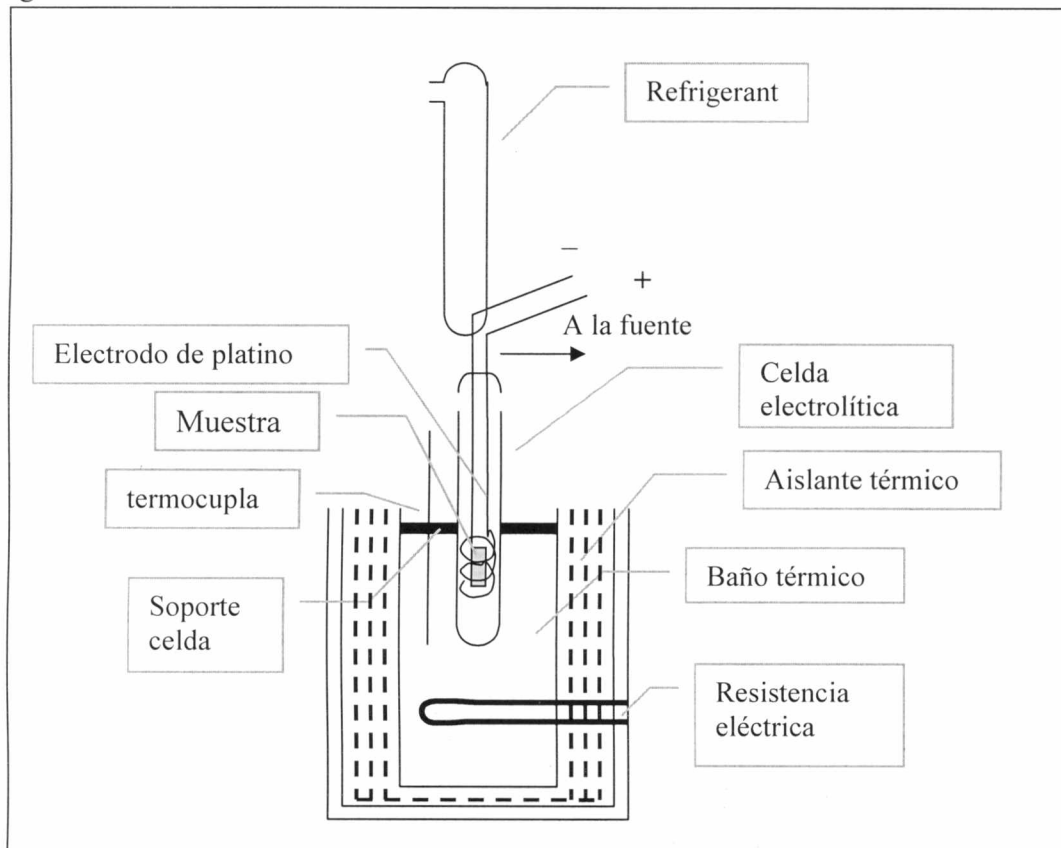
Una vez cortadas se pulieron con papeles abrasivos de SiC con una granulometría 1200 granos\*pul<sup>-2</sup>, luego se lavaron sucesivamente con agua y acetona y finalmente se secaron con aire caliente.



**Figura 4.2** Muestras utilizadas en las experiencias dilatométricas. Espécimen proveniente del canal de refrigeración en los sentidos longitudinales y t transversal.

El hidrógeno fue incorporado mediante la técnica de carga catódica. El procedimiento consiste en utilizar como cátodo una muestra de Zry-4 en un electrolito muy diluido de ácido sulfúrico (0.004 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ml agua) a una temperatura de (80±2) °C y bajo densidades de corriente que variaron entre 3 a 5 mA/mm<sup>2</sup>. Los tiempos de carga variaron entre 10 y 200 hs, dependiendo esto del espesor de capa de hidruro deseada. El electrolito se renovó cada 24 hs. Se obtuvieron espesores de capa de hidruros comprendidos entre (3-60) μm.

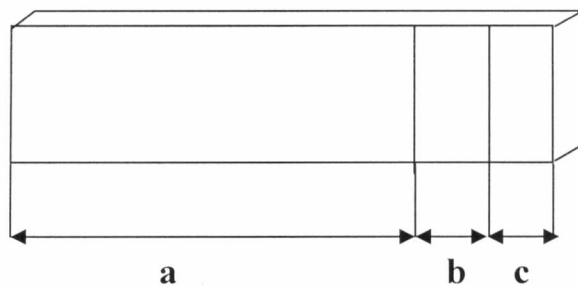
Con este procedimiento se consiguieron concentraciones de hidrógeno cubriendo todo el rango de solubilidad en fase  $\alpha\text{Zr}$  (680 Wppm). El dispositivo experimental se observa en la Figura. 4.3.



**Figura 4.3** Dispositivo para la carga electrolítica de hidrógeno en las muestras.

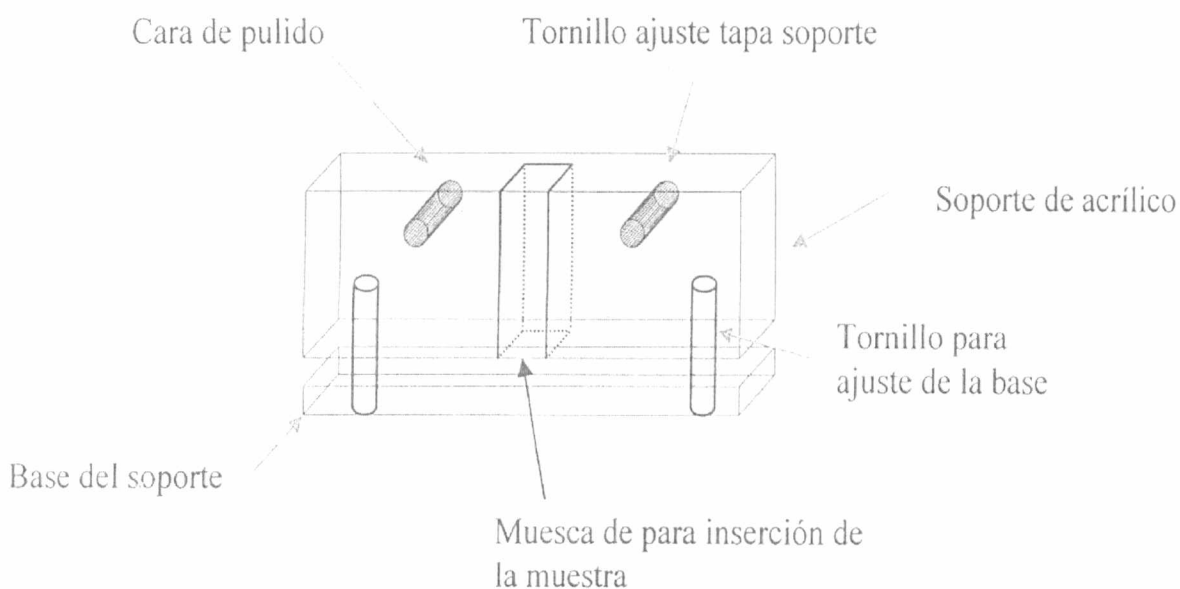
Luego de realizada la carga catódica sobre las superficies de las muestras, las mismas fueron seccionadas (ver Figura 4.4) obteniéndose:

- Una probeta para dilatometría de 18.600 mm x 1.7 (espesor de la chapa) x 5 mm (a). Dado que el cambio de longitud a medir durante el tratamiento térmico por incorporación del hidrógeno al volumen es del orden de las decenas de micrones, es necesario considerar la tercera cifra decimal en la longitud (micrones). El instrumento ha sido utilizado apenas por encima del límite de sus posibilidades (0.25 micrones).
- Una probeta para calorimetría de 5 x 1.7 x 5 mm (b).
- Una probeta para determinación de hidrógeno de 4 x 1.7 x 5 mm (c).
- Las probetas para dilatometría (a), calorimetría (b) y determinación de hidrógeno (c) recibieron el mismo tratamiento térmico correspondiente. Esto quiere decir que las probetas estuvieron en el mismo horno y sometidas a las mismas condiciones.
- Del espesor de la probeta calorimétrica se realizaron las metalografías para observar y medir el espesor de la capa de hidruro depositada inicialmente.



**Figura 4.4** Corte de las diferentes probetas: a) Probeta dilatométrica; b) Probeta calorimétrica; c) Probeta para análisis de contenido de hidrógeno.

Las bases de apoyo inferior y superior (apoyo del palpador) de las probetas dilatométricas requieren paralelismo y gran planitud. Con este propósito se pulieron las probetas dilatométricas con papel de SiC desde 220 hasta 1200 Granos\*Pulg<sup>-2</sup>, empleando un dispositivo especialmente diseñado que permitió repetitividad en el proceso de obtención de probetas (Figura 4.5).



**Figura 4.5.** Esquema del dispositivo utilizado para el pulido de las bases de las probetas dilatométricas.

Las probetas para calorimetría fueron pulidas con papeles desde (220–600) Granos\*Pulg<sup>-2</sup>. El objetivo fue lograr una buena superficie de contacto con la superficie de la celda calorimétrica. Las probetas para determinar hidrógeno fueron pulidas con papeles que van desde 110-380 Granos\*Pulg<sup>-2</sup>. Se tuvo especial cuidado en quitar la capa de hidruro de espesor correspondiente para cada una de las probetas. La morfología de la capa de hidruros se observó mediante microscopía óptica y electrónica (SEM) antes de la experiencia

dilatométrica y luego de la misma, en este último caso se observaron tanto la distribución volumétrica de los hidruros como la morfología de la capa de hidruros remanente.

#### **4.3. Experiencias dilatométricas**

Las probetas utilizadas para los diferentes ensayos dilatométricos fueron un total de 26:11 longitudinales y 15 transversales.

Los tratamientos térmicos aplicados se detallan a continuación.

##### **4.3.1. Incorporación de hidrógeno, determinación del crecimiento y temperaturas de solubilidad terminal.**

La probeta de referencia utilizada en las experiencias dilatométricas es una probeta de Zry-4 con una mínima concentración de hidrógeno de unos 25 Wppm (H). Esta concentración ‘mínima’ se origina en el proceso de fabricación del componente del cual se extrajeron las muestras y no puede ser eliminada sin producir cambios microestructurales relevantes.

Una vez ubicadas las probetas en el horno del dilatómetro (Cap. 3, Figura 3.2.), se aplicó un programa de calentamiento/enfriamiento idéntico a un total de 20 probetas, 11 longitudinales y 9 transversales. El programa general de medición es el siguiente:

- Una rampa de calentamiento hasta los 550°C a 5°C/min, con un tiempo máximo de permanencia de 6 hs a temperatura seguido de un enfriamiento a la misma velocidad hasta temperatura ambiente. Dado que el coeficiente de difusión de hidrógeno en Zr a la temperatura de 550°C en Zircaloy es  $D_H = 1,01973 \text{ mm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ , el tiempo necesario para que un átomo de hidrógeno atraviese el espesor de la probeta a 550°C es del orden de 50 min. El tiempo de exposición a dicha temperatura garantiza en principio, que en el interior de la probeta se alcance la concentración de equilibrio, a menos de otros fenómenos que se analizaran mas adelante (Cap.6, discusión).
- Dos ciclos posteriores de calentamiento/enfriamiento a velocidades de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 550°C, con un tiempo de exposición a dicha temperatura de 1 hs.

En la (Figura 3.9.b del Capítulo 3) se puede ver la curva dilatométrica correspondiente a una probeta de 500 Wppm, a la cual se le aplicó el tratamiento térmico recién detallado. Debido a la presencia de hidruros residuales en la superficie - que no se disolvieron durante el primer ciclo- es necesario que las mediciones, tanto por incorporación de hidrogeno como por precipitación, se realicen en el último ciclo.

De la curva de dilatometría se extraen la expansión en longitud ( $\Delta l_{ss}$ ) durante el ensayo dilatométrico debido al ingreso del hidrógeno al interior de la matriz por efecto de la

temperatura, el incremento en longitud ( $\Delta l_p$ ) que experimenta la probeta durante el ensayo dilatométrico debido a la precipitación de los hidruros y La lectura de las temperaturas  $T_{TSSd}$  y  $T_{TSSp}$ . Todos estos datos son tomados en el ultimo ciclo, como se explico en el capitulo 3.18.1. En la (Figura 3.9.a del capitulo 3) se muestra como se obtienen las temperaturas  $T_{TSSd}$  y  $T_{TSSp}$  para una probeta en particular.

Las experiencias se realizaron bajo un flujo de 50ml/min de  $N_2$  de alta pureza para evitar la oxidación de la muestra.

#### ***4.3.2. Experiencias con ciclados múltiples en el dilatómetro a probetas con simple y doble carga***

Dos probetas transversales, denominadas AT y BT, con una capa de hidruro superior a los 50 $\mu$ m, que fue depositada en una única carga catódica, fueron sometidas una importante cantidad de ciclos térmicos en el dilatómetro con el objetivo de obtener concentraciones de hidrógeno volumétricas superiores al límite de solubilidad.

Probeta N° AT

- Un ciclo de calentamiento/enfriamiento de 5°C/min desde 20°C hasta una temperatura máxima de 550°C, con 6 hs a dicha temperatura.
- Posteriormente 9 ciclos a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente (20°C) hasta 550°C con un tiempo de permanencia entre 30 y 60 minutos a dicha temperatura.

Probeta N° BT

- Un ciclo de calentamiento/enfriamiento de 5°C/min desde temperatura ambiente (20°C) hasta 550°C, con 6 hs de permanencia a dicha temperatura.
- Posteriormente 30 ciclos a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente (20°C) hasta 550°C con un tiempo de permanencia de 30 y 60 minutos a dicha temperatura.

A dos probetas longitudinales, que contenían una cantidad de hidrógeno cercana a la concentración de la máxima solubilidad (650 Wppm) por haber sido sometidas al tratamiento térmico descrito en 4.3.1, se les realizó una segunda carga catódica. Este es un proceso que se llamó Doble Carga.

Previo a este segundo proceso de carga las superficies de la probeta fueron pulidas con una serie de papeles abrasivos entre 110-600 Granos\*Pul<sup>-2</sup>, para eliminar la capa de óxido formada durante las experiencias dilatométricas y los restos de la capa de hidruros.

Como las probetas experimentaron un incremento de su longitud debido a la precipitación de los hidruros en la matriz durante la incorporación de hidrógeno de la primera capa de

hidruros, fue necesario reducir la longitud adquirida a  $l_0 = 18,600$  mm, para reproducir las condiciones experimentales con exactitud.

Estas probetas, denominadas AL y BL recibieron los siguientes ciclos:

#### Probeta N°AL

- Ciclo convencional a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$ , manteniendo a  $T_{\text{max}}$  durante 6 hs.
- Posteriormente 4 ciclos adicionales a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$ , manteniendo a  $T_{\text{max}}$  durante 1 h.

#### Probeta N°BL

- Ciclo convencional a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$ , manteniendo a  $T_{\text{max}}$  durante 6 hs.
- Posteriormente 11 ciclos adicionales a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$ , manteniendo a  $T_{\text{max}}$  durante 1 h.

#### ***4.3.3. Experiencias dilatométricas único ciclo con diferentes tiempos de recocido***

Una forma de lograr concentraciones de hidrógeno que superen la máxima solubilidad es realizando cargas bajo atmósfera de hidrógeno o bien mediante la combinación de capas de hidruros de un cierto espesor combinado con la técnica de ciclado como lo observó Westerman.

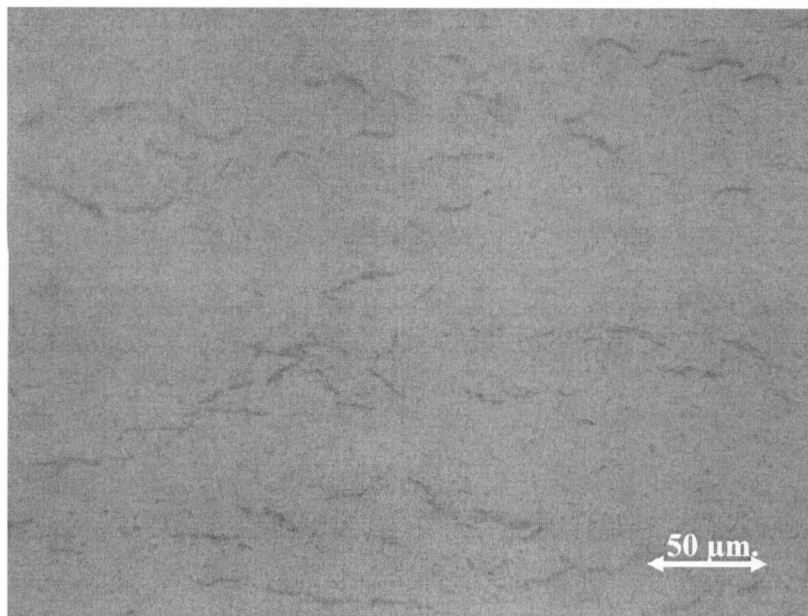
Con el propósito de estudiar la posibilidad de obtener concentraciones superiores a la máxima concentración de equilibrio a  $550^\circ\text{C}$  mediante un único ciclo con diferentes tiempos de recocido, a 6 probetas transversales, denominadas TUA, TUB, TUC, TUD, TUE y TUF, se les realizaron los siguientes ciclos térmicos:

- a.- Probeta TUA- Una rampa de calentamiento de  $+5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $530^\circ\text{C}$  con una permanencia de 15' a esta temperatura seguido de un enfriamiento rápido a  $-50^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperatura ambiente.
- b.- Probeta TUB- Un único ciclo a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $530^\circ\text{C}$  con 6 hs de permanencia a dicha temperatura.
- c.- Probeta TUC- Una rampa de calentamiento de  $+5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$  con una permanencia de 15' a esta temperatura seguida de un enfriamiento rápido a  $-50^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- d.- Probeta TUD- Un único ciclo de calentamiento/enfriamiento a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$  con 6 hs de permanencia a dicha temperatura.
- e.- Probeta TUE- Un único ciclo de calentamiento/enfriamiento a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$  con 18 hs de permanencia a dicha temperatura.

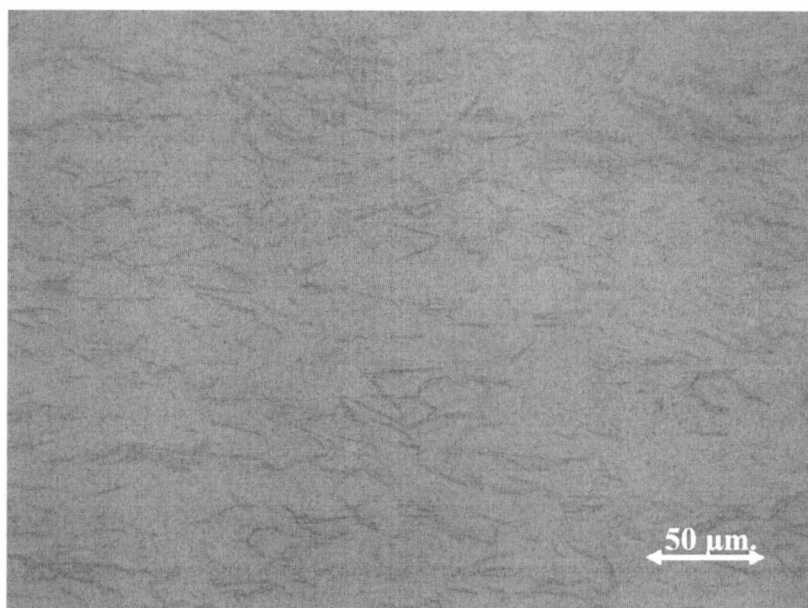
f.- Probeta TUF- Un único ciclo de calentamiento/enfriamiento a  $\pm 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^{\circ}\text{C}$  con 46 hs de permanencia a dicha temperatura.

#### ***4.4. Homogeneidad en la distribución de hidruros***

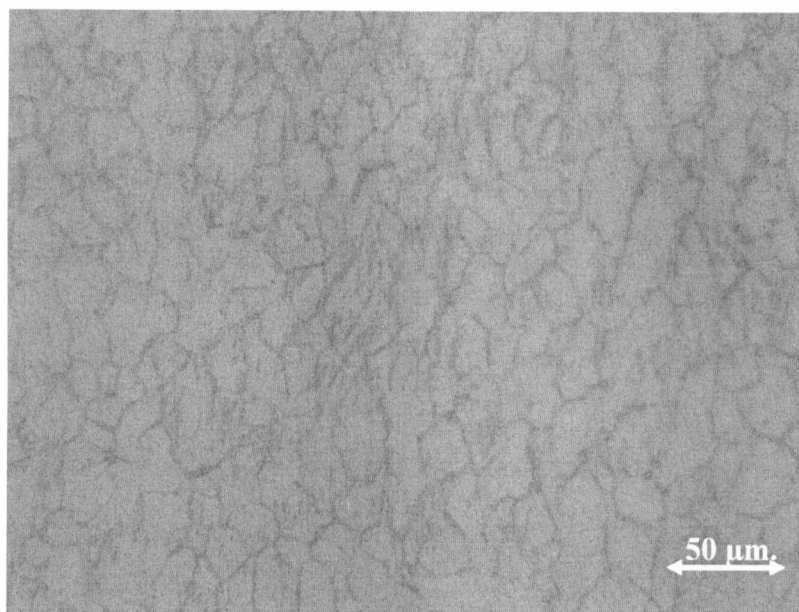
La homogeneidad de la distribución de los hidruros en el interior de las probetas se verificó realizando observaciones metalográficas. Estas se muestran en las (Figuras 4.6 a 4.11.), donde se confirmó una distribución de hidruros muy homogénea en el volumen de las probetas (DSC, TMA, LECO).



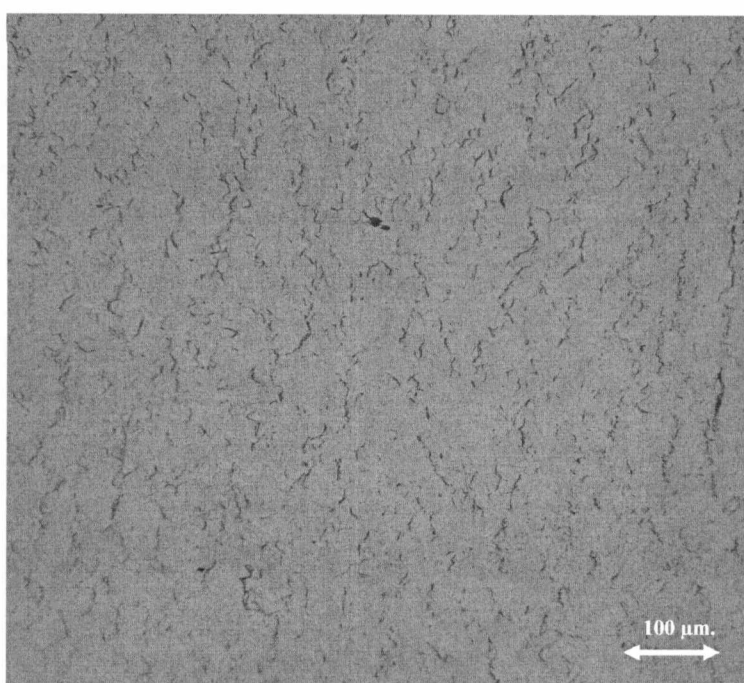
**Figura 4.6.** Metalografía de una probeta longitudinal con 200 Wppm. (500x).



**Figura 4.7.** Metalografía de una probeta longitudinal con 550 Wppm. (500x)



**Figura 4.8.** Metalografía de una probeta longitudinal con 1200 Wppm. (500x)

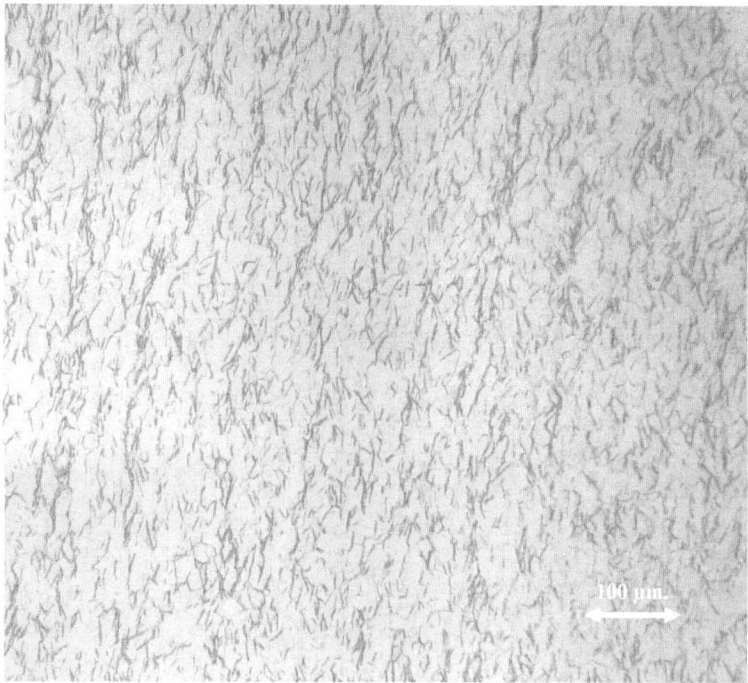


**Figura 4.9.** Metalografía de una probeta longitudinal con 200 Wppm. (100x)

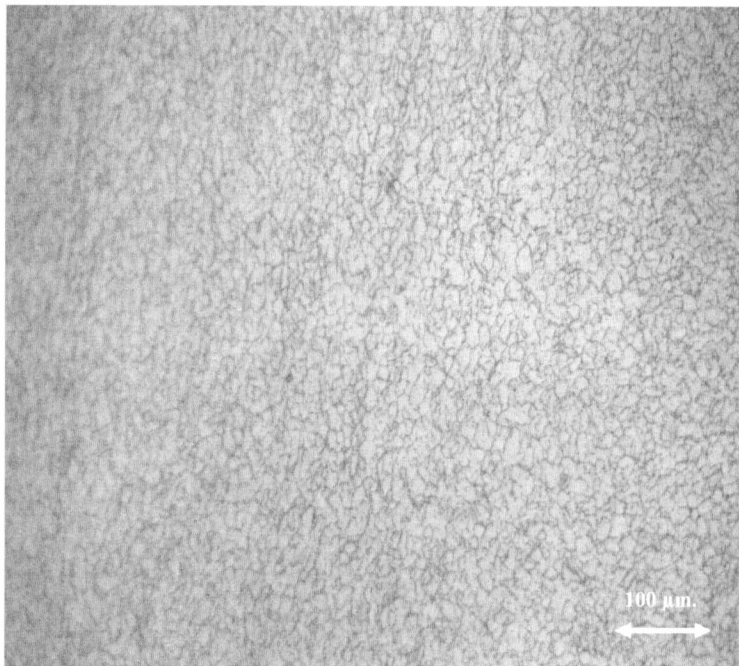
#### ***4.5. Determinación del contenido de hidrógeno.***

La medición del contenido total de hidrógeno se realizó con un equipo de cromatografía gaseosa LECO RH-404 (Figura 4.12.) luego de haber finalizado la serie de corridas térmicas. El analizador LECO RH 404 es un instrumento que determina el contenido de hidrógeno en muestras inorgánicas de alta temperatura de fusión. Su principio de funcionamiento es el de extracción en estado líquido bajo atmósfera inerte y opera por

fundición de la muestra y arrastre de los gases liberados por dicha muestra mediante un gas de transporte o carrier, de gas argón.



**Figura 4.10.** Metalografía de una probeta longitudinal con 550 Wppm. (100x)

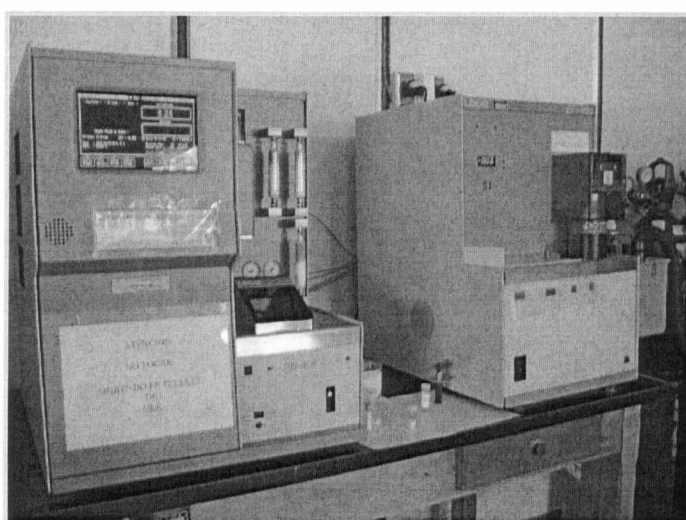


**Figura 4.11** Metalografía de una probeta longitudinal con 1200 Wppm. (100x)

Luego de ser pesada, la muestra se coloca en un compartimiento situado sobre el crisol de grafito en un horno de electrodos. Antes de comenzar la medición se realiza un corto ciclo

de purgas al crisol de grafito. Una corriente eléctrica pasa a través del mismo calentándolo hasta los 2000°C, mientras el gas “carrier” (argón) fluye sobre él eliminando los gases absorbidos y /o adsorbidos en las paredes del crisol.

Luego de esta purga, la temperatura del crisol disminuye por la reducción de la corriente y por el flujo del carrier. La muestra es colocada en el crisol por el operador. La muestra se funde y los gases presentes se mezclan con el carrier. El oxígeno reacciona con el grafito del crisol formando CO (monóxido de carbono), algo de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) también puede formarse dependiendo de la muestra y de la temperatura del crisol. Cualquier material indeseable es removido de la muestra y del carrier haciéndolos pasar por una serie de filtros. El gas carrier pasa a través de cobre (turnings) caliente para eliminar impurezas de oxígeno y a través de un filtro de anhidrona para remover H<sub>2</sub>O presente y otro de “Lecosob” para remover el CO<sub>2</sub>. La mezcla de gases restante pasa a través de lana de vidrio para remover cualquier partícula de carbono o metal presente (filtro de partículas). Finalmente, la mezcla de gases pasa a través de un tamiz molecular donde los gases livianos (como el hidrógeno) pasan rápidamente quedando más retrasados gases de mayor peso molecular como el nitrógeno. Luego de que el hidrógeno es separado del nitrógeno en la columna cromatográfica, se lo detecta en una celda de conductividad térmica ubicada en una rama de un puente de Wheastone y los resultados son indicados en pantalla e inmediatamente impresos. El manual indica que el criterio para estimar el error para concentraciones mayores a 2 Wppm es considerar un 2% del valor medido por el instrumento.



**Figura 4.12.** Cromatógrafo LECO RH-404.

CAPITULO 5

Resultados

En este capitulo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo de tesis. Estos se pueden resumir en los siguientes títulos: determinación de  $T_{TSSd}$  y  $T_{TSSp}$  obtenidos durante las corridas calorimétricas y dilatométricas. Estudio del cambio volumétrico del Zircaloy-4 debido a la incorporación de hidrógeno mediante dilatometría, estudio metalográfico del la capa de hidruro superficial antes y después de las experiencias dilatométricas y de la distribución de los hidruros en el volumen mediante microscopía óptica y electrónica de barrido.

5.1. Determinación de las temperaturas de disolución y precipitación mediante dilatometría

Se determinaron las temperaturas de solubilidad terminal en disolución,  $T_{TSSd}$ , y la temperatura de solubilidad terminal en precipitación,  $T_{TSSp}$ , a partir de los cambios de pendiente que se observan en las curvas dilatométricas en la finalización del proceso de disolución y el inicio del proceso de precipitación respectivamente en el último ciclo de la curva dilatométrica. En la Tabla 5.1 se presentan los valores de las temperaturas obtenidas.

En el capitulo 6 se realizará un estudio sobre la dispersión que presentan los datos obtenidos por TMA y DSC, pero se puede adelantar que los obtenidos por TMA presentan una dispersión importante cercana al valor de 430 Wppm, sin embargo el estudio estadístico realizado en el Capitulo 6.2., revela que el comportamiento de los datos es gaussiano, con un 70% de los mismos distribuidos en forma simétrica alrededor de sus respectivas curvas de ajuste.

Tabla N° 5.1. Valores de  $T_{TSSd}$  y  $T_{TSSp}$  obtenidas por dilatometría.

|                          |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| [H]WppmLECO              | 57  | 75  | 181 | 188 | 220 | 247 | 297 | 385 | 430 | 468 | 500 | 508 | 529 |
| TMA T <sub>TSSd</sub> °C | 295 | 331 | 387 | 420 | 410 | 440 | 447 | 497 | 459 | 511 | 504 | 534 | 543 |
| TMA T <sub>TSSp</sub> °C | 188 | 237 | 309 | 337 | 340 | 357 | 366 | 421 | 313 | 450 | 437 | 451 | 472 |
| [H]WppmLECO              | 584 | 586 | 684 | 734 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| TMA T <sub>TSSd</sub> °C | 540 | 540 | 555 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| TMA T <sub>TSSp</sub> °C | 480 | 475 | 515 | 514 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

5.2. Determinación de las temperaturas de disolución y precipitación mediante calorimetría.

En la determinación de la temperatura de solubilidad terminal se utilizó el criterio mencionado en el capitulo 3.24. , tomando el punto c que caracteriza la finalización de la

disolución y recuperación de la línea base. Obteniéndose de esta manera  $T_{TSSd}$  por calorimetría (DSC).

La determinación de la temperatura de solubilidad terminal en precipitación no presenta mayores inconvenientes. El punto de la curva de DSC asociado a la  $T_{TSSp}$ , se manifiesta en la curva como un pico agudo. La determinación de la temperatura  $T_{TSSp}$  se realiza en el máximo que identifica el inicio de la precipitación de los hidruros durante el enfriamiento, explicado en el capítulo 3.24. En las Tablas 5.2 se presentan las temperaturas  $T_{TSSp}$ .

**Tabla 5.2.**  $T_{TSSd}$  y  $T_{TSSp}$  obtenidas por DSC

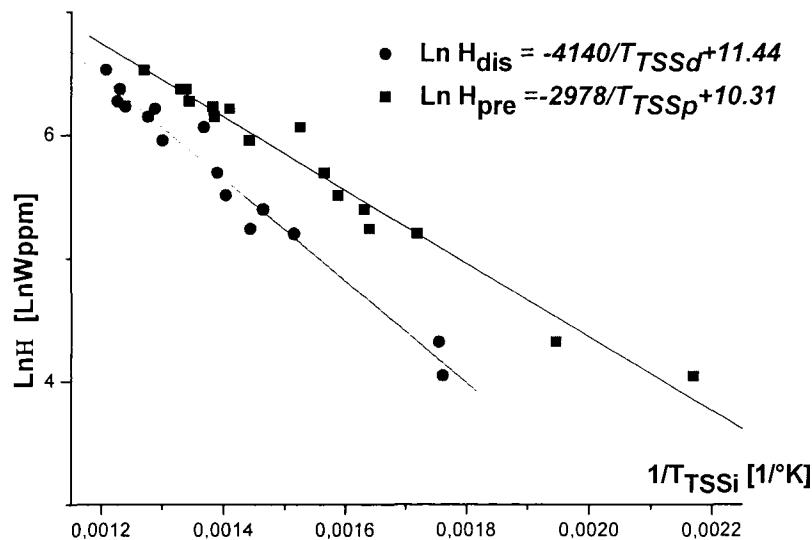
|              |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| [H] WppmLECO | 57  | 75  | 181 | 188 | 220 | 247 | 297 | 385 | 430 | 468 | 500 | 508 | 529 |
| DSC TSSd °C  | 290 | 300 | 395 | 400 | 420 | 424 | 450 | 482 | 493 | 515 | 503 | 515 | 520 |
| DSC TSSp °C  | 189 | 210 | 308 | 320 | 330 | 347 | 361 | 454 | 409 | 420 | 420 | 428 | 439 |

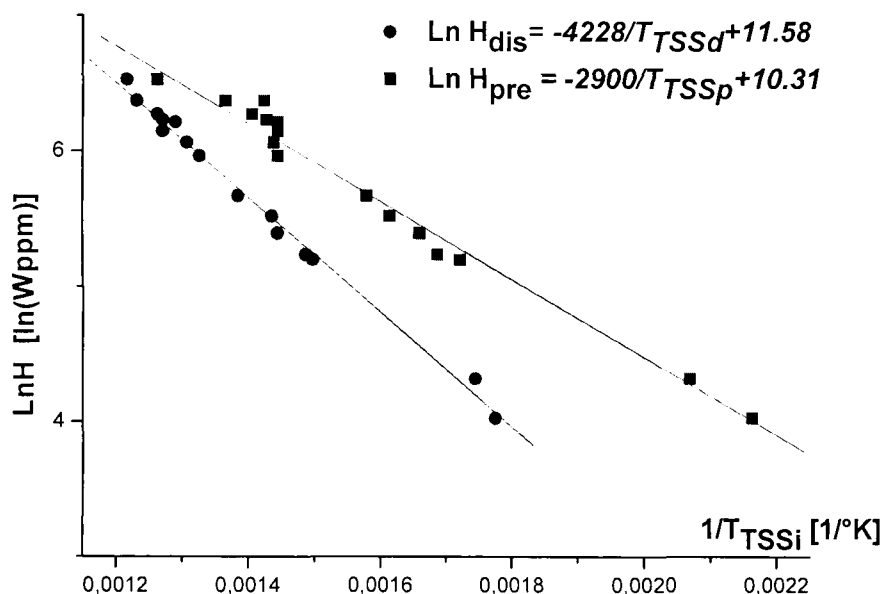
|              |     |     |     |     |
|--------------|-----|-----|-----|-----|
| [H] WppmLECO | 584 | 586 | 684 | 734 |
| DSC TSSd °C  | 540 | 540 | 550 |     |
| DSC TSSp °C  | 460 | 430 | 520 | 520 |

### 5.3. Gráficos de van't Hoff

Con los valores de las Tablas 5.1 y 5.2 se construyeron las graficas de Van't Hoff, para disolución y precipitación, como se observa en Figura 5.1 y 5.2. Los valores de entalpía obtenidos con dilatometría son:  $\Delta H_{dis}= 34.5 \pm 1.5$  KJ/mol para la disolución y  $\Delta H_{pre}= 24.8 \pm 1.4$  KJ/mol para la precipitación. Los valores obtenidos mediante calorimetría son  $\Delta H_{dis}= 35.0 \pm 1$  KJ/mol y  $\Delta H_{pre}= 24.1 \pm 1.1$  KJ/mol, respectivamente.



**Figura 5.1** Curvas de Van't Hoff obtenida mediante dilatometría (TMA).



**Figura 5.2** Curvas de Van't Hoff obtenida mediante calorimetría (DSC).

#### 5.4. Expansión de las probetas extraídas del canal de enfriamiento

El hidrógeno expande la matriz  $\alpha$ -Zr. Este fenómeno, en componentes de grandes dimensiones como los canales de la CNA-1, se manifiesta en cambios volumétricos macroscópicos. Estos cambios dimensionales ocasionan una expansión en el sentido axial, aumentando su longitud, así como en el sentido transversal, aumentando su diámetro. La manera en la cual ingresa el hidrógeno será discutida en el capítulo 6, así como algunos temas referidos al límite de solubilidad y el efecto del ciclado.

Para determinar la contribución al crecimiento del ingreso de hidrógeno al material se utilizó un método sencillo que consiste en medir las probetas antes y después de la carga de hidrógeno. La sensibilidad de instrumento es relevante ya que los cambios de longitud son del orden de las decenas de micrones y en el caso de concentraciones menores que 100 Wppm, menores a 10 micrones. El LVDT del dilatómetro (de sensibilidad 0.25  $\mu\text{m}$ ) se utilizó para medir la longitud inicial y final. Se descartaron calibres digitales o micrómetros (de sensibilidad 10 a 100  $\mu\text{m}$ ) ya que los instrumentos introducen un alto porcentaje de error. En las Tablas 5.3 y 5.4 se muestra el crecimiento de las probetas longitudinales y transversales debido a la incorporación de diferentes cantidades de hidrógeno.

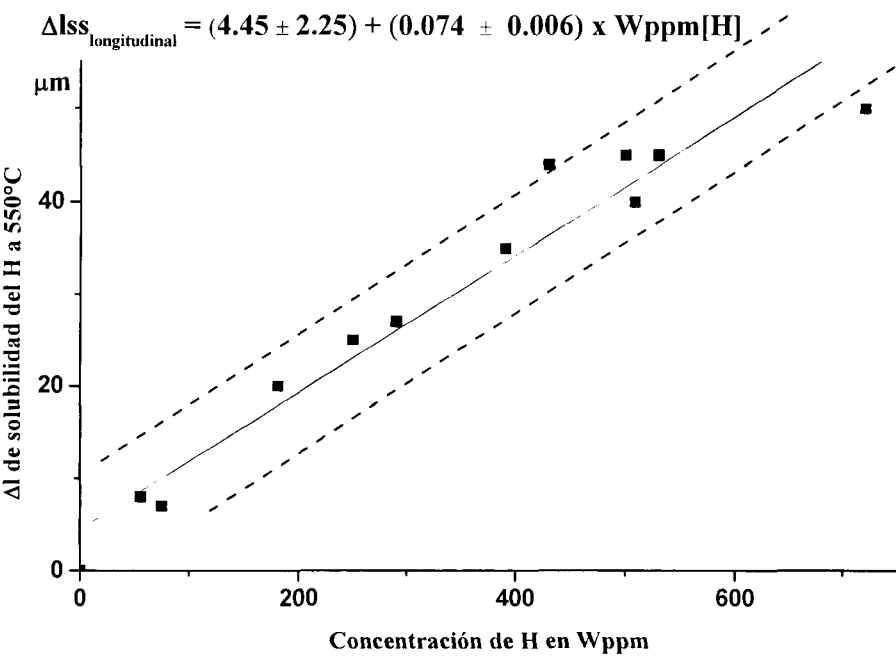
**Tabla 5.3.** Expansión de las probetas longitudinales: a.-)  $\Delta L_{ss}$  incremento de longitud debido al ingreso de hidrógeno a 550°C. b.-)  $\Delta L_p$  incremento de longitud debido la precipitación de hidruros.

| [H]Wppm         | 0 | 57 | 75 | 181 | 247 | 297 | 385 | 430 | 500 | 508 | 529 | 734 | 1200 | 1500 |
|-----------------|---|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| $\Delta L_{ss}$ | 0 | 8  | 7  | 20  | 25  | 27  | 35  | 44  | 45  | 40  | 45  | 50  | 95   | 110  |
| $\Delta L_p$    | 0 | 6  | 3  | 16  | 21  | 22  | 31  | 31  | 33  | 27  | 38  | 37  | 97   | 115  |

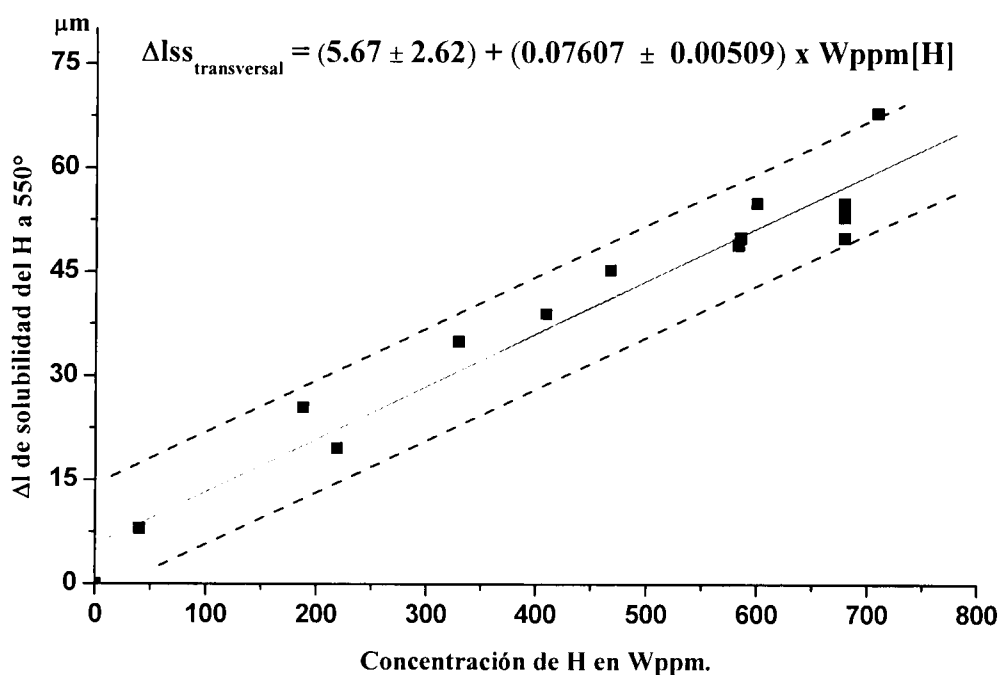
**Tabla 5.4.** Expansión de las probetas transversales: a.-)  $\Delta L_s$  incremento de longitud debido al ingreso de hidrógeno a 550°C. b.-)  $\Delta L_p$  incremento de longitud debido la precipitación hidruros.

| [H] Wppm        | 0 | 40 | 188 | 219 | 330 | 410 | 468 | 584 | 586 | 600 | 680 | 680 | 680 | 680 | 710 | 750 |
|-----------------|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\Delta L_{ss}$ | 0 | 8  | 26  | 29  | 35  | 39  | 45  | 49  | 50  | 55  | 54  | 50  | 53  | 55  | 68  | 103 |
| $\Delta L_p$    | 0 | 7  | 22  | 16  | 25  | 23  | 35  | 39  | 43  | 35  | 37  | 38  | 40  | 42  | 55  | 80  |

En la Figuras 5.3. y 5.4. se observan los gráficos  $\Delta L_{ss}$  vs [H] correspondientes a las probetas longitudinales y transversales luego de la incorporación de hidrógeno (a 550°C) en el intervalo de concentraciones  $0 \leq [H] \leq 650$  WppmH.

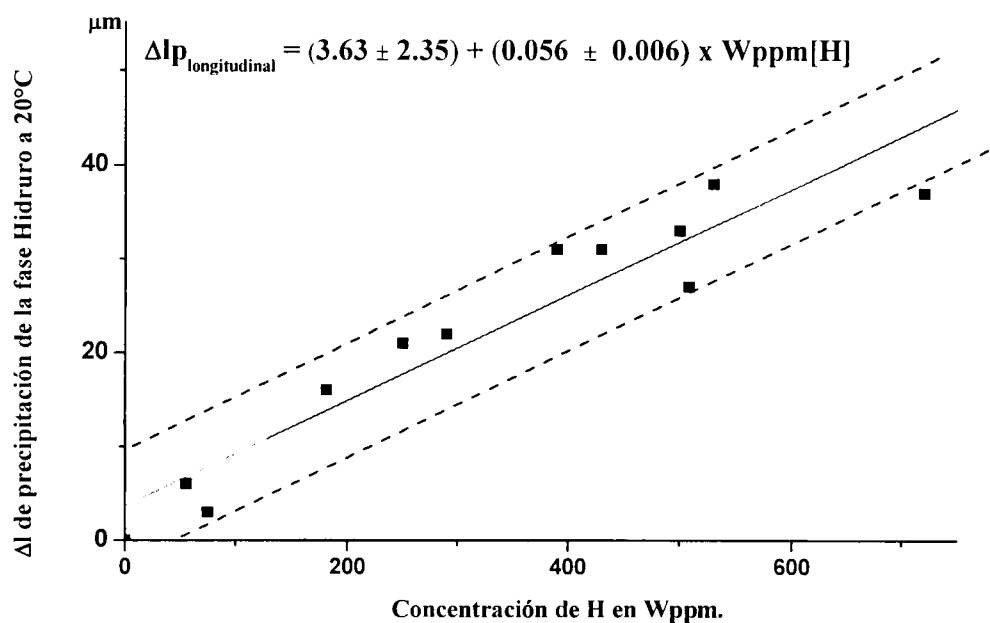


**Figura 5.3.** Incremento de longitud experimentado por las probetas longitudinales en función de la concentración de hidrógeno en solución sólida (550°C).

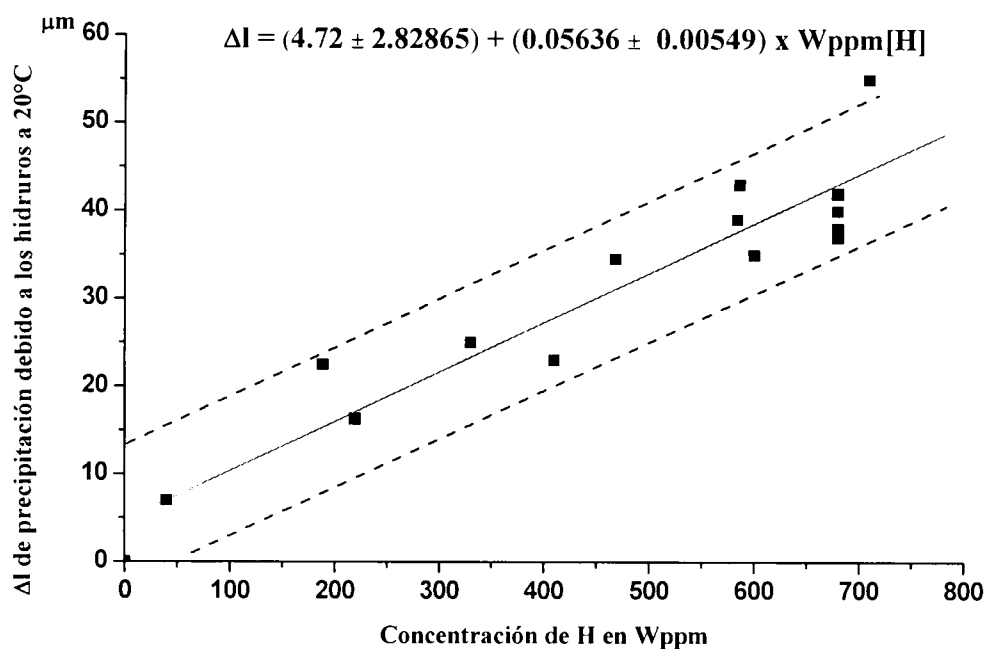


**Figura 5.4.** Incremento de longitud experimentado por probetas transversales en función de la concentración de hidrógeno en solución sólida (550°C).

Por otra parte en las Tablas 5.3 y 5.4 se presentan también los valores de crecimiento experimentado luego de la precipitación de hidruros. Los datos corresponden a temperatura ambiente (20°C). En las Figuras 5.5 y 5.6 se observan los gráficos  $\Delta L_p$  vs [H].



**Figura 5.5** Incremento de longitud de probetas longitudinales luego de la precipitación (20°C).



**Figura 5.6.** Incremento de longitud de probetas transversales luego de la precipitación (20°C).

### 5.5. Probetas con diferentes tiempos de recocido

Realizamos recocidos a 550°C a un conjunto de probetas durante tiempos diferentes para lograr homogeneidad en la distribución de hidruros. Luego mediante análisis de gases se midió su contenido de hidrógeno en el volumen y se estudió la morfología de la distribución de hidruros mediante metalografía. En la Tabla 5.5. se presentan las condiciones en que se realizaron estos recocidos y los estudios realizados a las probetas a posteriori.

**Tabla 5.5.** Condiciones del tratamientos térmicos y estudios realizados

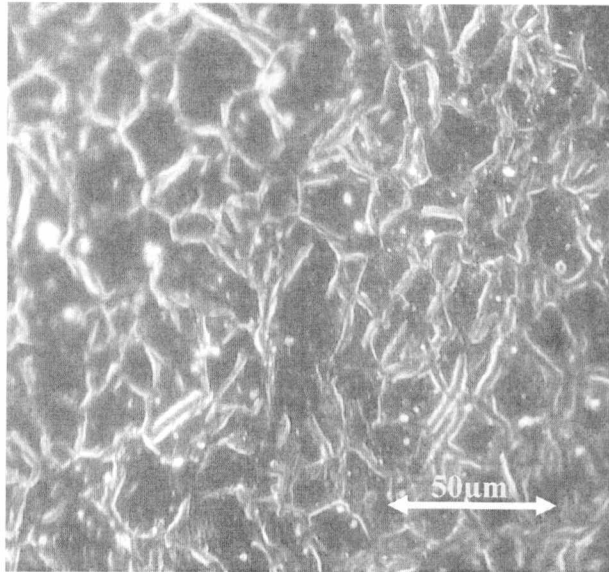
| Temperatura en °C       |               | 530 | 530 | 550 | 550 | 550 | 550 |
|-------------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Velocidad               | calentamiento | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |
|                         | enfriamiento  | 50  | 5   | 50  | 5   | 5   | 5   |
| Tiempo de recocido      |               | *   | 6   | *   | 6   | 18  | 46  |
| a T <sub>max</sub> (hs) |               |     |     |     |     |     |     |
| Rayos X                 |               | si  | si  | si  | si  | -   | -   |
| Wppm                    |               | 500 | 600 | 540 | 680 | 700 | 680 |

( \* ) Tiempo máximo de permanencia 15 minutos.

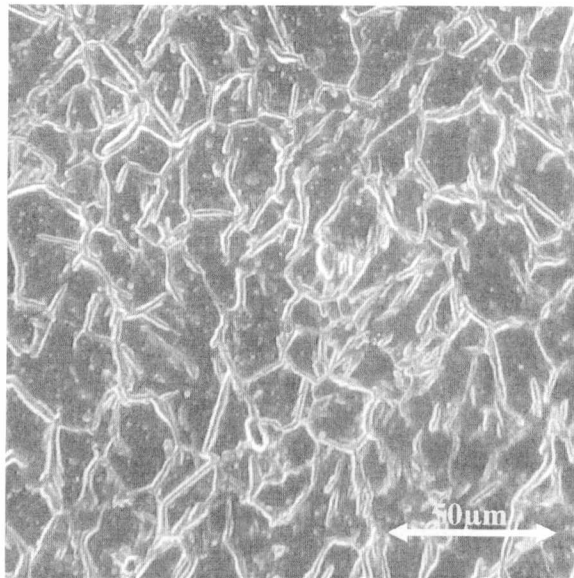
En las (Figuras 5.7. a 5.9) se muestra la morfología de hidruros de las probetas recocidas.

Se puede observar que la morfología de los hidruros no se modifica con diferentes tiempos de recocido cuando se aplica un único ciclo. El análisis de gases muestra que la

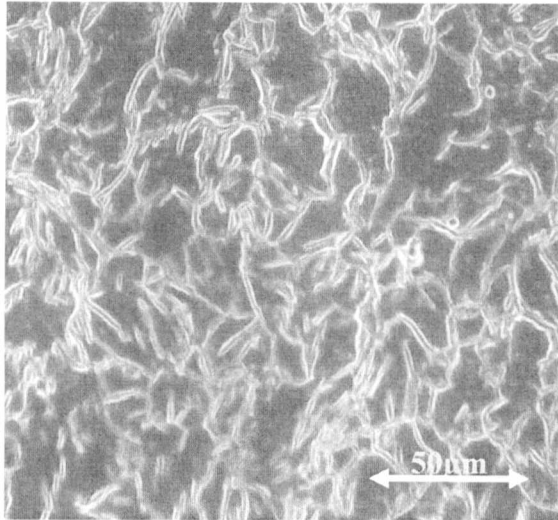
cantidad máxima de hidrógeno que puede ingresar al volumen es en promedio de 680 Wppm, que corresponde a la máxima solubilidad a la temperatura de 550°C.



**Figura 5.7** Probeta con 680 Wppm con un  $t_{\text{máx}}$  de recocido a 550°C de 6 hs. (500x); (Zr. recrystalizado)



**Figura 5.8** Probeta con 700 Wppm con un  $t_{\text{máx}}$  de recocido a 550°C de 18 hs. (500x); (Zr. recrystalizado).



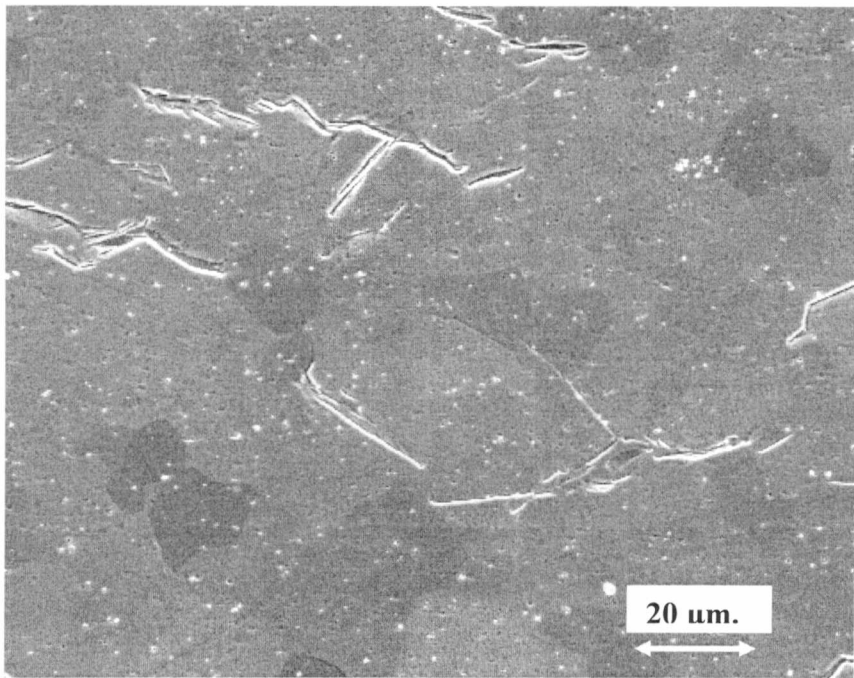
**Figura 5.9.** Probeta con 680 Wppm con un  $t_{\text{máx}}$  de recocido a 550°C de 46 hs. (500x); (Zr recristalizado).

**5.6. Probetas empleadas para micrografías SEM.**

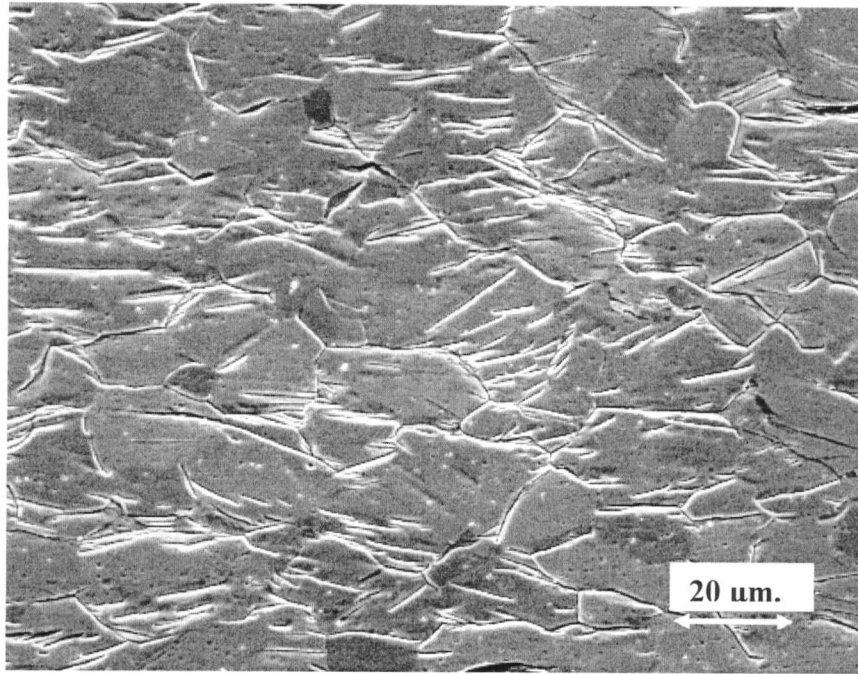
Las probetas empleadas para SEM están detalladas en la Tabla 5.6. se puede observar las respectivas micrografías en las figuras 5.10-12.

**Tabla N° 5.6.** probetas del tipo longitudinal empleadas para micrografías SEM

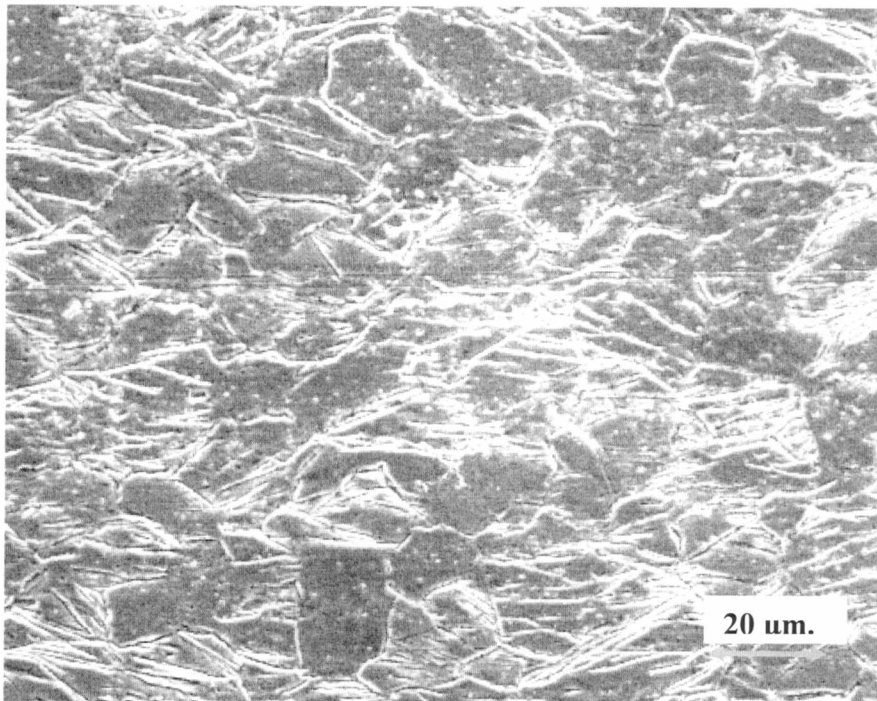
|          | LA  | LB  | LC   |
|----------|-----|-----|------|
| Wppm.[H] | 181 | 550 | 1500 |



**Figura 5.10.** [H]= 181 wppmH. Micro SEM, 1250x; (Zr recristalizado).



**Figura 5.11** [H]= 550 wppmH. Micro SEM, 1250x; (Zr recrystalizado).



**Figura 5.12** [H]= 1500 wppmH. Micro SEM, 1250x; (Zr recrystalizado).

### ***5.7. Incremento de la concentración de hidrógeno en solución sólida por cada micrón de espesor de hidruro.***

En las Tablas 5.7.a. y 5.7.b. se presentan los cálculos realizados para determinar teóricamente la concentración de hidruros en el interior de la matriz de  $\alpha\text{Zr}$ , por difusión de los átomos de hidrógeno durante el ensayo dilatométrico por cada micrón de espesor de capa de hidruro.

El cálculo de la concentración de hidrógeno contenido en una capa de 1  $\mu\text{m}$  se realizó teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$c^M(\text{H}) = c^h(\text{H}) * m^h(\text{Zr}) / (m^M(\text{Zr}))$$

Partiendo de la hipótesis de que todo el hidrógeno contenido en la capa de hidruro difundió al interior de la probeta luego del ensayo dilatómetro, siendo  $c^M(\text{H})$  la concentración de hidrógeno en el interior de la matriz.  $c^h(\text{H})$  a la concentración de hidrógeno del hidruro,  $m^h(\text{Zr})$  masa de hidruro correspondiente a una capa de 1  $\mu\text{m}$  de espesor depositada en la superficie de la probeta y  $m^M(\text{Zr})$  a la masa de circonio de la probeta.

$c^h(\text{H})$  se la calculo con la siguiente ecuación:

$$c^h(\text{H}) = m^h(\text{H}) / m(\text{Zr}+\text{H})$$

Donde  $m^h(\text{H})$  el número de moles de hidrógeno en la capa de hidruro y  $m(\text{Zr}+\text{H})$  número de moles totales,  $m^h(\text{Zr})$  se calculó teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$m^h(\text{Zr}) = \rho^h * e^h * A$$

Donde  $\rho^h$  corresponde a la densidad del hidruro  $\delta$ ,  $e^h$  es el espesor de la capa de hidruro y A es el área de la probeta sobre la cual se depositó la capa de hidruro.

Y  $m^M(\text{Zr})$  igual a:

$$m^M(\text{Zr}) = \rho_{\text{Zr}} * e^{\text{Zr}} * A$$

Donde  $\rho_{\text{Zr}}$  corresponde a la densidad del Zr.  $e^{\text{Zr}}$  es el espesor de la probeta y A es el área de la probeta

En la Tabla 5.8. se presentan las concentraciones de hidrógeno en el interior de la matriz de Zr medidas por cromatografía gaseosa y los valores teóricos definidos como  $c^M(\text{H})$  que corresponden a las concentraciones de hidrógeno en el metal para diferentes  $e^h$  de capas de hidruros.

Tabla 5.7.a. Calculo matemático y parámetros generales para determinar la  $c^h(H)$ .

|                                             |                     | PARAMETROS                                |          |                    |
|---------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------|----------|--------------------|
| Concentración H en $ZrH(1+x)$ ,<br>$c^h(H)$ | $\rho_{Zr}$         | densidad Zr =                             | 6,6      | cm <sup>3</sup> /g |
|                                             | $\rho^h$            | densidad Delta Hidruro =                  | 5,66     | cm <sup>3</sup> /g |
|                                             | $e^h$               | espesor capa $ZrH(1+x)$ =                 | 1,00E-04 | cm (1 micrón)      |
|                                             | $e^{Zr}$            | espesor metal =                           | 0,17     | cm                 |
|                                             |                     | Mol H =                                   | 1        | gramos             |
|                                             |                     | Mol Zr=                                   | 91       | gramos             |
|                                             |                     | x=                                        | 0,6      |                    |
|                                             | $m^h(H) =$          | $(1+x)*MolH=$                             | 1,6      | gramos             |
|                                             | $m^h(Zr)=$          | $1MolZr+(1+x)*1MolH =$                    | 92,6     | gramos             |
|                                             | $m^h(H) / m^h(Zr)=$ | $(1+x) * MolH / (1MolZr+(1+x) * 1MolH) =$ | 17279    | ppm wtH            |

Tabla 5.7.b. Calculo matemático para determinar la  $c^M(H)$  por cada micrón de hidruros.

| CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓGENO EN EL METAL de 1,7 mm DE ESPESOR<br>POR CADA MICRÓN DE ESPESOR DE HIDRURO DELTA |                                |  |          |                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--|----------|-----------------|
| Area de la interfase $\delta/\alpha=$                                                                                    | A                              |  | 1        | cm <sup>2</sup> |
| masa de H, $m^h(H)$ , en 1 $\mu$ de Hidruro Delta=                                                                       | $\rho^h * e^h * A =$           |  | 0,000566 | gramos          |
| masa de Zr, $m^M(Zr)$ ,en espesor de matriz =                                                                            | $\rho_{Zr} * e^{Zr} * A =$     |  | 1,122    | gramos          |
| concentración H en metal $c^M(H) =$                                                                                      | $c^h(H) * m^h(Zr) / (m^M(Zr))$ |  | 5,99     | ppmwtH          |

Tabla 5.8. Diferentes espesores de capas de hidruros obtenidos por carga catódica y su  $c^M(H)$  medida por cromatografía gaseosa.

| $e^h$ obtenidos por carga catódica | $c^M(H)$ teórico | LECO[Wppm] |
|------------------------------------|------------------|------------|
| 3 $\mu$ m.                         | 17               | 35         |
| 10 $\mu$ m.                        | 174              | 188        |
| 20 $\mu$ m.                        | 350              | 350        |
| 30 $\mu$ m.                        | 523              | 410        |
| 40 $\mu$ m.                        | 697              | 600        |
| 50 $\mu$ m.                        | 872              | 680        |

Mediante metalografía se pudo observar que para  $e^h$  comprendidos entre (3-40)  $\mu\text{m}$ . el hidrógeno contenido en la capa difunde completamente luego del tratamiento térmico aplicado, no observando rastros de dicha capa. Para  $e^h > 50 \mu\text{m}$  se observa mediante metalografía que la capa de hidruro sigue existiendo.

**5.8. Metalografías obtenidas para probetas transversales cicladas.**

Con el propósito de estudiar como evoluciona la capa de hidruro se propuso realizar ensayos de ciclados múltiples aplicados a 2 probetas trasversales con  $e^h > 50 \mu\text{m}$ .

El número de ciclos aplicados fueron 10 y 30 respectivamente. El espesor de la capa de hidruro para ambas probetas es el mismo correspondiendo a un espesor de 60 $\mu\text{m}$ .

Mediante las metalografías se pretende describir el comportamiento de la capa de hidruros antes del ensayo dilatométrico y después de los 10 y 30 ciclos.

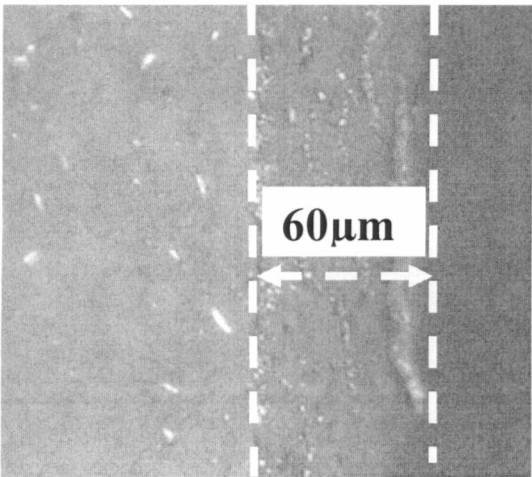
En la Figura 5.13-15 se puede observar como evoluciona la capa de hidruros luego de 10 y 30 ciclos respectivamente. En las Figuras 5.16-17 se muestran la distribución de los hidruros en el interior de la matriz de circonio para amabas probetas.

En la Tabla 5.9 se presentan las concentraciones de hidrógeno para las probetas cicladas.

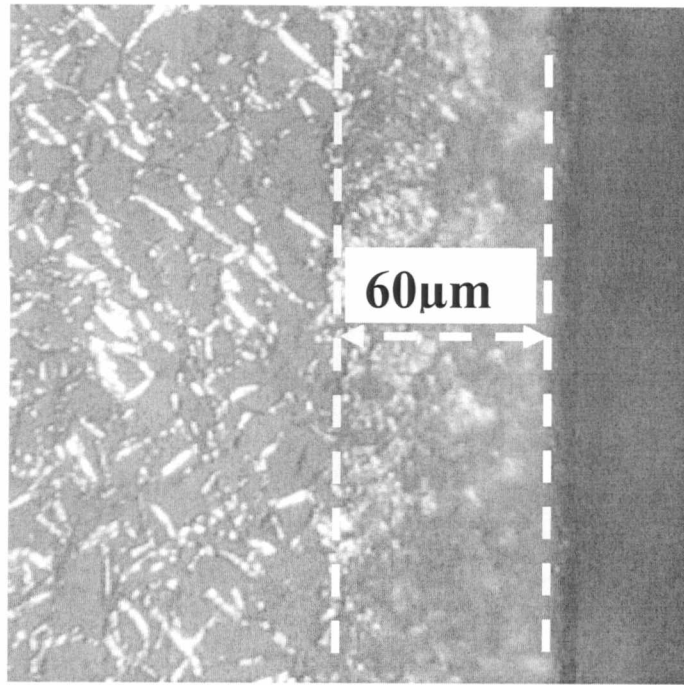
Tabla 5.9 concentraciones de hidrógeno en las probetas cicladas medida por cromatografía gaseosa

|             |     |     |
|-------------|-----|-----|
| Nº ciclos   | 10  | 30  |
| Leco [Wppm] | 710 | 750 |

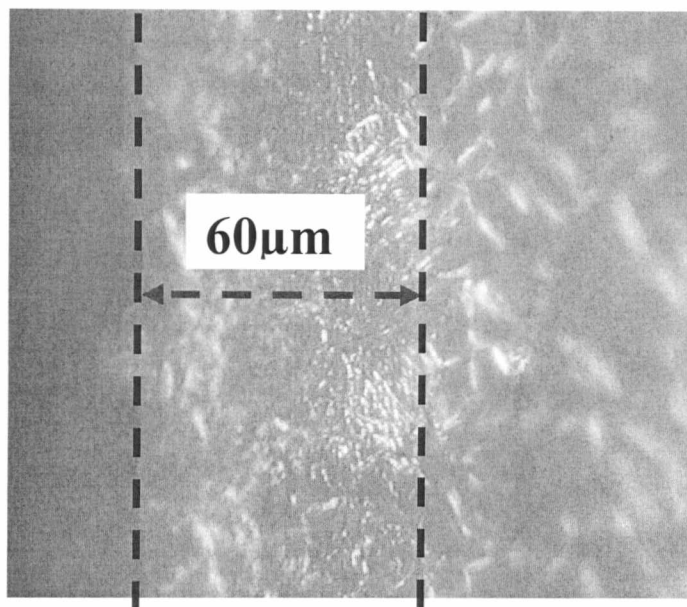
En la Figura 5.13 se observa la capa de hidruros de 60  $\mu\text{m}$  siendo la misma para ambas probetas.



**Figura 5.13** Probeta transversal con una capa de hidruros de 60  $\mu\text{m}$ . (500x), (Zr recrystalizado).

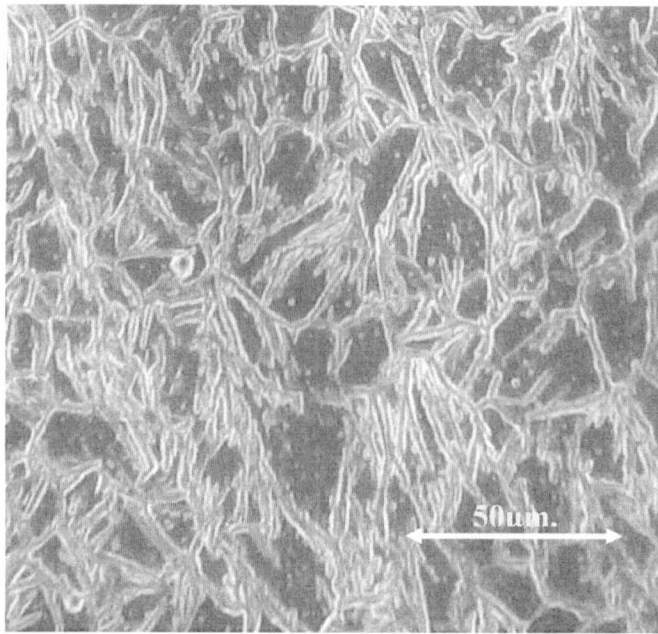


**Figura 5.14** probeta transversal con una cantidad de 10 ciclos. (500x), (Zr. recrystalizado).

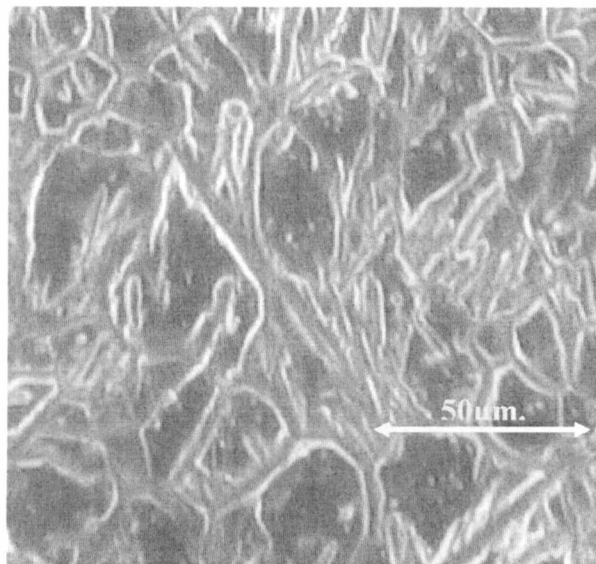


**Figura 5.15** probeta transversal con una cantidad de 30 ciclos. (500x), (Zr. recrystalizado).

En el capítulo 6 se explicará sobre la manera en que ingrese el hidrógeno en el interior de la matriz a medida que se aplican ciclos térmicos, pero se puede adelantar a partir de las metalografías de las figuras 5.15-17. que la microestructura del Zr comienza a ser mas evidente dando como resultado un aumento de la concentración de hidrógeno en el interior de la matriz y un revelado de la microestructura en la región de la capa de hidruro.



**Figura 5.16** probeta transversal distribución de hidruros en el interior de la matriz. Cantidad de ciclos 10. (500x), (Zr. recristalizado).



**Figura 5.17** probeta transversal distribución de hidruros en el interior de la matriz. Cantidad de ciclos 30. (500x), (Zr. recristalizado).

## 5.9.- Análisis por rayos X, Instrumento usado y condiciones en que se obtuvieron los difractogramas.

### 5.9.1 Instrumento utilizado

El instrumento utilizado corresponde al difractómetro PW3710, el ánodo empleado es de Cobre (Cu) Con una tensión de 45 kV y una corriente de 40 mA, longitud de onda  $\alpha_1$  de 1.54056, longitud de onda  $\alpha_2$  1.54439, relación de intensidad ( $\alpha_1/\alpha_2$ ) de 0.500, abertura de divergencia  $1^\circ$ , abertura de recepción  $0.1^\circ$ , no se uso monocromador.

Condiciones:

Angulo de inicio  $[2\theta]$ :  $10^\circ$

Angulo de finalización  $[2\theta]$ :  $80^\circ$

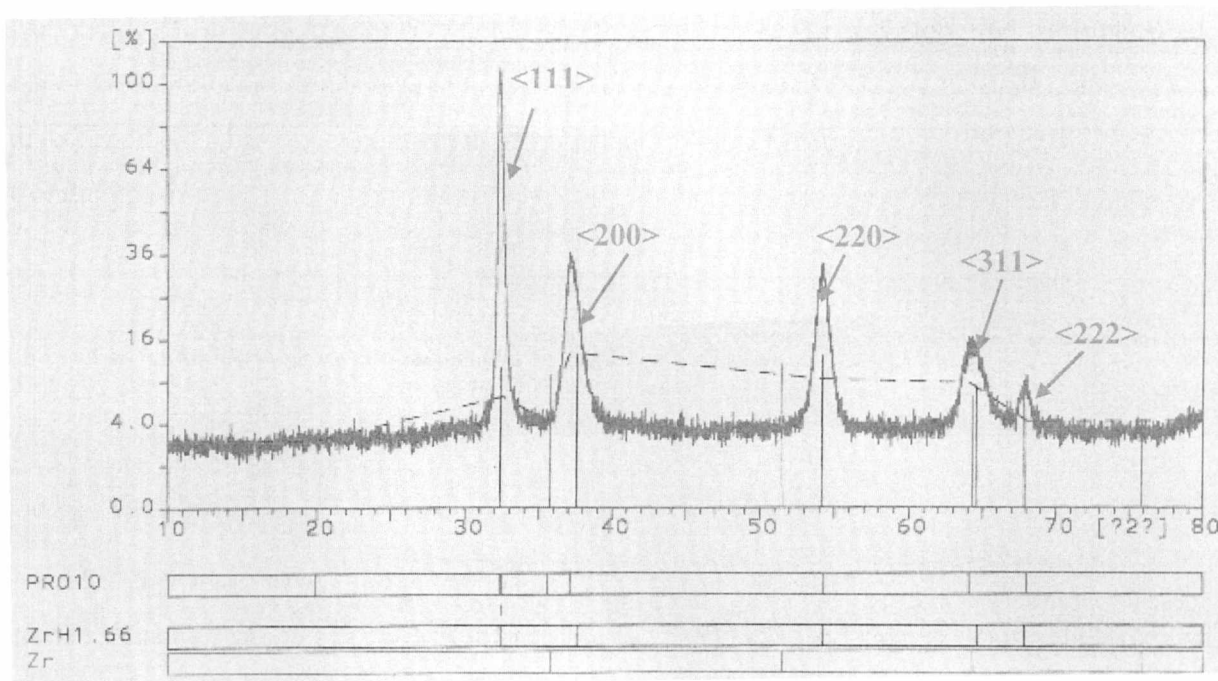
Medida de paso  $[2\theta]$ :  $0.020^\circ$

Tiempo por paso[s]: 1.500

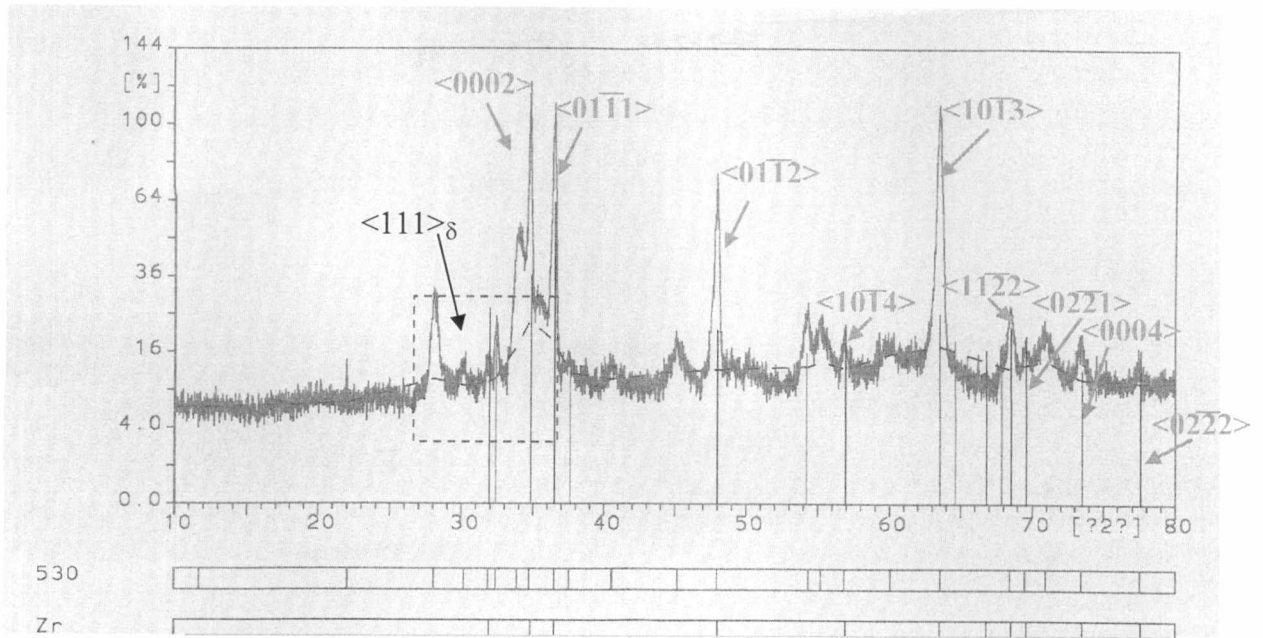
Tipo de scan: paso

### 5.9.2 Difractogramas obtenidos

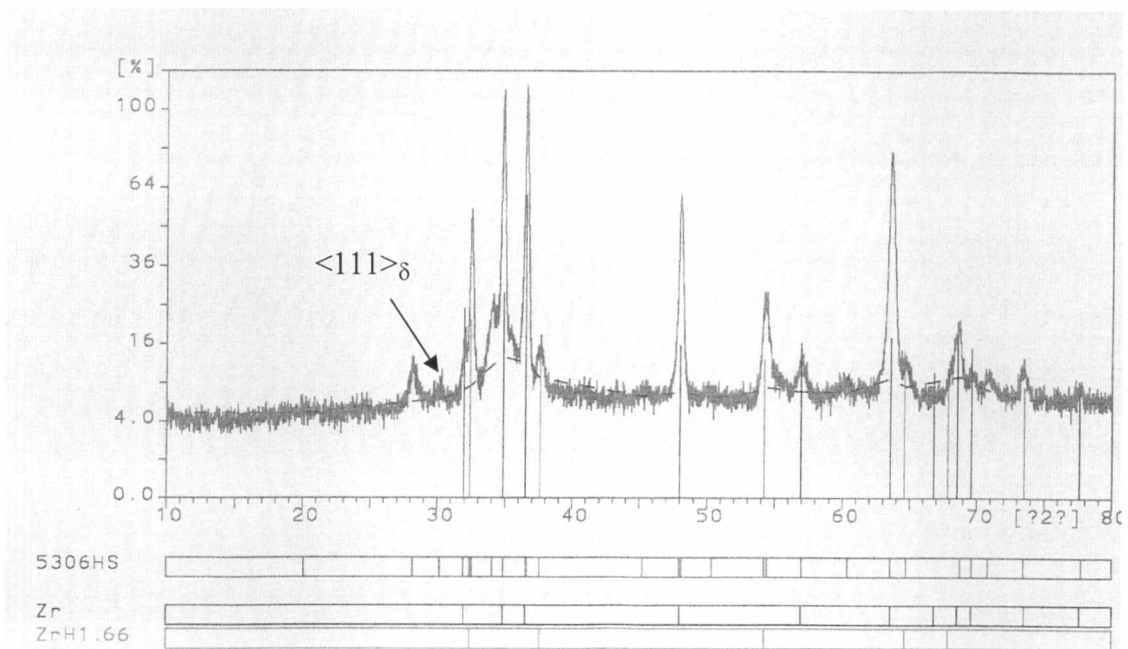
A continuación se presentan los difractogramas obtenidos de las probetas citadas en el apartado 5.5.



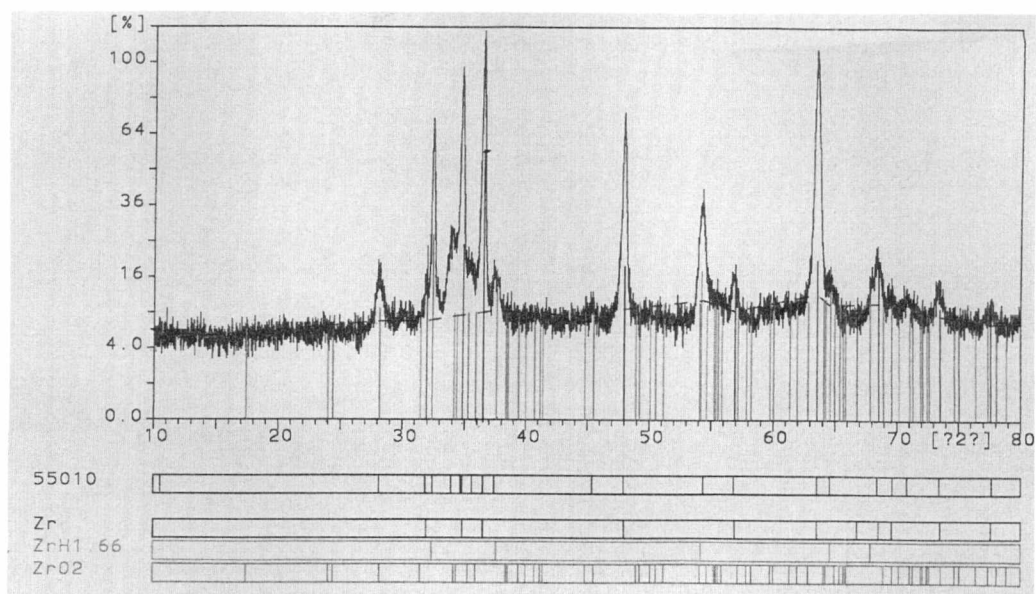
**Figura 5.18.** Diagrama de difracción de rayos X de una probeta sin tratamiento térmico y un espesor de capa de hidruro de  $40\ \mu\text{m}$ .



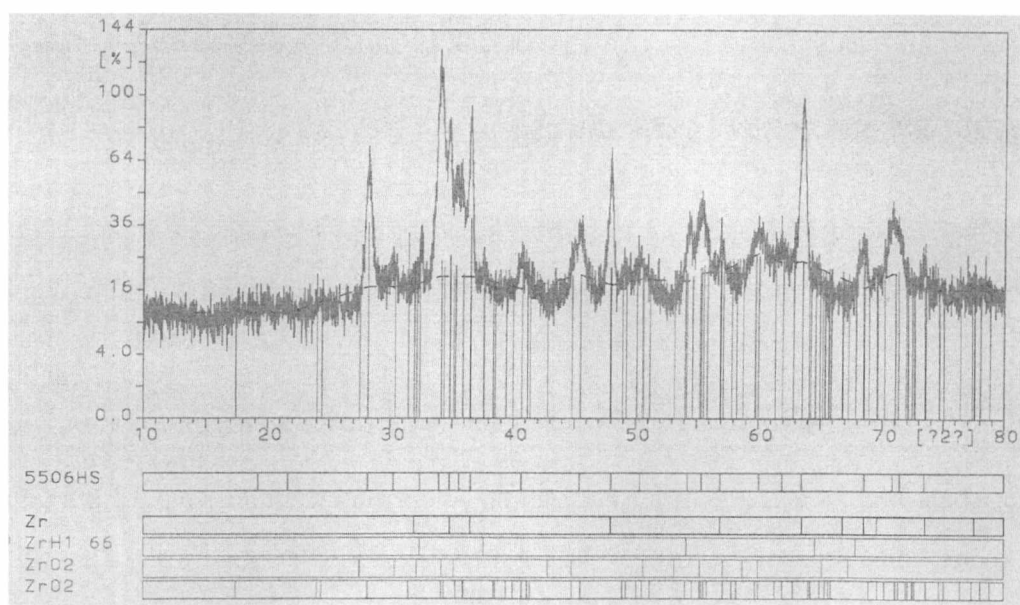
**Figura 5.19.** Diagrama de difracción de rayos X de la probeta TUA. Fue tratada térmicamente a 530°C durante 10 min.



**Figura 5.20.** Diagrama de difracción de rayos X de la probeta TUB, tratada térmicamente a 530°C durante 6 hs. La capa de hidruro de partida era de 50  $\mu\text{m}$ . Luego del tratamiento térmico, prácticamente ha desaparecido.



**Figura 5.21.** Diagrama de difracción de rayos X de la probeta TUD, tratada térmicamente a 550°C durante 6 hs min. La capa de partida tenía 50  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.22.** Diagrama de difracción de rayos X de la probeta TUE, tratada a 550°C durante 18hs. La capa de hidruro de partida era de 50  $\mu\text{m}$ .

## **CAPITULO 6**

### **DISCUSIÓN**

*En este capítulo se realiza la discusión de los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo de tesis. En la primera sección se trata brevemente la cuestión del ingreso de hidrógeno en las condiciones de operación de un reactor, analizándose las similitudes y diferencias respecto de las experiencias dilatométricas que permitieron determinar los coeficientes de expansión. En segunda instancia se discuten las curvas de disolución y precipitación obtenidas a partir de los datos dilatométricos y calorimétricos, que se comparan con resultados de la literatura. Este análisis ha sido útil para comparar la precisión de ambas técnicas y establecer la sensibilidad del dilatómetro para detectar la transformación en estudio. Luego se presentan los coeficientes de expansión determinados y sus consecuencias sobre los canales de refrigeración y finalmente se realiza un análisis de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras a lo largo de las varias etapas de las experiencias dilatométricas.*

#### **6.1 Incorporación de hidrógeno en zircaloy-4**

Los componentes estructurales de las centrales nucleares refrigeradas por agua, como los canales de refrigeración de la CNA-1, se corroen por estar en contacto con agua a alta temperatura y presión. Después de varios años de servicio los análisis de contenido de hidrógeno de los materiales irradiados revelan concentraciones de hidrógeno más deuterio muy superiores al valor inicial (~20 Wppm). Estas pueden superar el límite de solubilidad de hidrógeno en fase  $\alpha$ Zr aún a la temperatura de operación (~300°C). Por lo tanto, si se quiere estimar el efecto de la concentración de deuterio sobre las dimensiones del componente, es necesario desarrollar técnicas de laboratorio que permitan medir el cambio dimensional de probetas con concentraciones dentro del rango de solubilidad sólida como de probetas con concentraciones en el campo de dos fases a la temperatura de operación.

El método utilizado en este trabajo consiste en medir el cambio dimensional por difusión de hidrógeno en el volumen de probetas sobre las cuales ya se ha depositado una capa superficial de hidruro utilizando dilatometría diferencial. De este modo se puede estudiar el cambio dimensional cuando ingresa hidrógeno durante la etapa de calentamiento de un ciclo térmico dilatométrico y también cuando precipita la fase hidruro durante la etapa de enfriamiento.

El proceso de incorporación del deuterio en servicio en los componentes base Zr de un reactor es gradual y se extiende durante todo el período de operación. Una vez alcanzado el límite de solubilidad a la temperatura de operación, dependiendo de las condiciones locales a lo largo del componente, la sobresaturación de la solución sólida conduce al inicio de la precipitación.

El estudio dilatométrico de probetas de Zircaloy-4 con capas de hidruros formadas con la técnica catódica permite también una incorporación gradual del hidrógeno desde la superficie durante el calentamiento, midiendo simultáneamente el incremento de longitud. Durante la etapa de enfriamiento el hidrógeno incorporado al volumen precipita como hidruro y la longitud final de la probeta es superior a la inicial. La diferencia entre los valores final e inicial permite calcular el ‘crecimiento’ por precipitación de hidruros, pero el incremento de longitud que se mide durante el calentamiento corresponde al hidrógeno en solución sólida, con lo cual se puede conocer también el cambio dimensional a la temperatura de operación en el reactor.

## **6.2 Solubilidad terminal del hidrógeno en Zircaloy-4**

De las dos formas de describir la evolución de la concentración de hidrógeno [H] en el diagrama de equilibrio, la que corresponde a temperatura constante es la que más se asemeja al proceso de incorporación de hidrógeno que opera en los componentes estructurales base Zr de los reactores de potencia. En efecto, con excepción de algunas interrupciones de operación en que se reduce la temperatura, los reactores de potencia operan a temperatura constante e *incrementan gradualmente su concentración de isótopos de hidrógeno* a partir del deuterio liberado por la reacción de corrosión del Zr con el agua pesada refrigerante.

En consecuencia, el incremento de dimensiones de los canales por la incorporación del deuterio en solución sólida deberá seguir la misma tendencia en la región de la fase  $\alpha$  por ser lineal la relación entre la concentración de hidrógeno y el incremento del volumen de la matriz. Sin embargo, en el campo de dos fases  $\alpha + \delta$  la relación entre el incremento de dimensiones y la concentración de hidrógeno más deuterio es más compleja pues la contribución de la precipitación del hidruro en la matriz  $\alpha\text{Zr}$  depende de muchos factores, como la morfología de los precipitados  $\delta$ , la textura cristalina de la matriz y otras condiciones operacionales, tales como la velocidad de enfriamiento y/o la existencia de tensiones residuales y/o externas.

*Si se requiere estimar en el laboratorio el efecto de la concentración de deuterio en las dimensiones del componente base Zr es necesario contar una técnica que simule el proceso que se desarrolla en el reactor.*

El método propuesto en este trabajo consiste en medir la variación de longitud de una probeta durante el ciclo térmico de un dilatómetro. Sobre esta probeta se deposita, *previo al ensayo dilatométrico*, una capa de hidruro de circonio en cada una de sus caras.

Las capas de hidruros de dichas probetas actúan como fuentes de átomos de hidrógeno, los cuales se incorporan al volumen de la probeta (fase  $\alpha\text{Zr}$ ) a un ritmo que depende de la

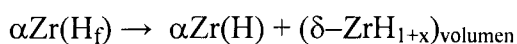
velocidad de calentamiento del material y de la temperatura máxima del ciclo térmico,  $T_{\max}$ . Los tratamientos térmicos descritos en el Capítulo 4 son suficientes para completar el ingreso del hidrógeno en la matriz durante el calentamiento a una velocidad de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y la homogeneización de la distribución de átomos de hidrógeno en la fase  $\alpha$  durante el periodo máximo de tiempo de 6 hs. Fijando estas condiciones cinéticas, la concentración final de la matriz  $\alpha$ ,  $[\text{H}]_f$ , dependerá también del espesor de las capas de hidruro depositadas en la probeta (Capítulo 5, Sección 5.7).

En resumen:

a) La evolución estructural de los átomos de hidrógeno desde la temperatura ambiente hasta la  $T_{\max}$  puede expresarse:



y durante la etapa de enfriamiento:



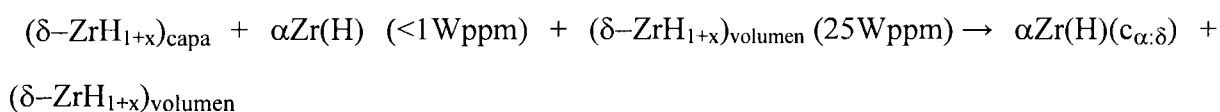
donde  $(\delta\text{-ZrH}_{1+x})_{\text{volumen}}$  representa la precipitación de la fase  $\delta$ -hidruro en el interior de la muestra y  $\alpha\text{Zr(H)}$  la fracción en solución sólida, ambos a temperatura ambiente, mientras que  $\alpha\text{Zr(H}_f\text{)}$  representa la concentración en solución sólida final.

b) El incremento total de longitud de probetas longitudinales/transversales al finalizar la etapa de calentamiento hasta  $T_{\max}$  y el posterior período de permanencia a esta temperatura permite calcular el *incremento unidimensional en la dirección axial/tangencial por incorporación de hidrógeno en solución sólida* en función de la concentración final  $[\text{H}]_f$  que adquiere la fase  $\alpha\text{Zr}$ .

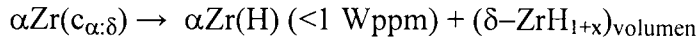
Por otra parte, al finalizar la etapa de enfriamiento se observa que luego del ciclo térmico la longitud final de la probeta a temperatura ambiente es superior a la longitud inicial. Esta diferencia entre la dimensión final e inicial permite calcular *el incremento unidimensional por precipitación, a temperatura ambiente*.

Debido al hecho que en el reactor el valor de concentración del límite de solubilidad a la temperatura de operación puede ser superado, en el presente trabajo se han estudiado probetas con capas de hidruro de espesor suficiente como para obtener valores de  $[\text{H}]_f$  en el campo de dos fases a la temperatura de operación ( $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ).

Para este caso las ecuaciones arriba indicadas se convierten en



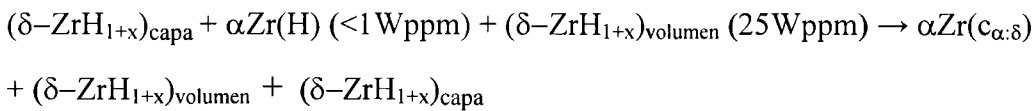
durante la etapa de calentamiento y homogenización, siendo  $\alpha\text{Zr(H)}(c_{\alpha:\delta})$  la concentración en solución sólida a una dada temperatura ( $300^\circ\text{C}$  o  $T_{\max}$ , etc.), donde



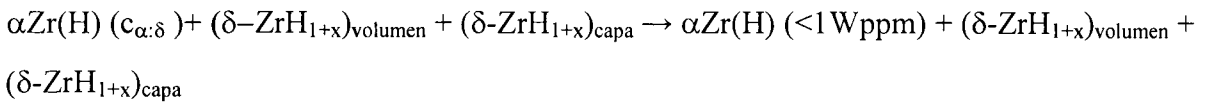
durante la etapa de enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Es importante indicar que el valor del coeficiente de estequiometría “x” de la fase  $\delta$  variará de 0.5 a 0.6 a baja temperatura, dado que la carga catódica se realizó a  $82^\circ\text{C}$ . Sin embargo, si se produjera precipitación de la fase  $\delta\text{-ZrH}_{1+x}$  a  $T_{\max}$ , el valor de “x” será menor que este, entre 0.2 y 0.3.

Por otra parte, se ha observado que cuando el espesor de la capa de hidruro es mayor a 50 micrones, esta no se disuelve completamente. Por lo tanto la última ecuación se convierte en:



durante la etapa de calentamiento y homogenización a  $T_{\max}$  y en:



durante la etapa de enfriamiento desde  $T_{\max}$  hasta temperatura ambiente.

Es necesario destacar que luego del período de homogenización a  $T_{\max}$ , la fase delta en las capas no totalmente disueltas es menos densa, con  $0.2 \leq x \leq 0.3$ . Esto puede llevar a una sobresaturación en la solución sólida de la matriz a  $T_{\max}$ , *produciéndose precipitación a  $T_{\max}$* . Por la misma razón y dado que la velocidad de enfriamiento no permite asegurar que el proceso ocurra en un marco de equilibrio termodinámico, es posible que el hidruro de las capas remanentes (no completamente disueltas) sea menos denso que el esperado a temperatura ambiente ( $x \sim 0.6$ ). Debido a esto, como veremos, *pueden aparecer concentraciones finales superiores a 650-675 Wppm en el volumen*.

En resumen, mediante dilatometría diferencial es factible medir en forma independiente los cambios unidimensionales que se producen en una aleación base Zr por la evolución estructural del hidrógeno empleando probetas cargadas con el método de caga catódica.

## 6.2.1 Técnicas experimentales

### 6.2.1.a Dilatometría

Desde un punto de vista tecnológico, el intervalo de concentraciones de hidrógeno de interés se restringe al intervalo de solubilidad en fase  $\alpha\text{Zr}$  ( $\sim 675 \text{ Wppm}$ ) [1]. En el caso de algunos componentes estructurales no sometidos a tensiones, el intervalo se puede extender hasta las

900 o 1000 Wppm. Más allá de estos valores las propiedades mecánicas del material decaen abruptamente.

Una forma de analizar la aptitud de la dilatometría diferencial para estudiar los cambios dimensionales que experimentará el material por incorporación, disolución y precipitación de hidruros es analizar su capacidad para detectar estas transformaciones de fase. En este contexto, la determinación de las curvas disolución y precipitación aportan datos cuantitativos. En trabajos anteriores estas curvas se obtuvieron para el rango de concentraciones bajas a intermedias [2], quedando por realizarse determinaciones que cubrieran todo el intervalo de solubilidad en fase  $\alpha\text{Zr}$ .

Desde un punto de vista termodinámico la *solubilidad sólida terminal (TSS)* expresa la máxima cantidad de hidrógeno que puede permanecer en solución sólida a una dada temperatura. La temperatura asociada a este límite se denomina temperatura de solubilidad sólida terminal y se determina realizando experiencias que se acercan a un proceso de equilibrio termodinámico, esto es, típicamente procesos isotérmicos y con tiempos de difusión muy largos [3].

La información obtenida con técnicas dinámicas como la dilatometría o la calorimetría diferencial no puede asimilarse en principio a la *línea de solvus* termodinámica, ya que velocidades típicas de calentamiento o enfriamiento (5 °C/min -10°C/min) están lejos de permitir un valor del parámetro de difusión  $Dt/L^2 \geq 2^1$  que asegure que se ha alcanzado la concentración de equilibrio en la muestra (Capítulo 4, Sección 4.2) a cada temperatura. Sin embargo, debido a los procesos energéticos vinculados a la disolución de hidruros precipitados en una matriz, resulta que la curva de solubilidad obtenida en calentamiento constituye una muy buena aproximación a la de equilibrio [4].

Según Puls, la concentración de hidrógeno en el límite de solubilidad en calentamiento,  $c_H^h$  [4], esta gobernada por un balance entre la energía plástica de acomodación molar  $w_p^{inc}$  y la energía elástica de acomodación remanente  $w_{el,p}^{inc}$ , del tal modo que  $c_H^h = c_H^S \cdot \exp(Q_{heat}/RT)$  [4], donde:  $c_H^S$  es la hipotética concentración de equilibrio y  $Q_{heat}$  es  $(w_{el,p}^{inc} - w_p^{inc})$ . Cálculos para precipitados esféricos incoherentes en circonio no aleado muestran que la energía de deformación elástico-plástica total es el 10 % del valor de la elástica pura  $w_{el}^{inc}$  y que la energía de acomodación plástica es más de tres veces mayor que ésta,  $w_p^{inc} = 3,5 w_{el}^{inc}$  [4]. Para este caso,  $Q_{heat}$  es pequeño y negativo comparado con el calor de solución y  $C_H^h \approx C_H^S$ .

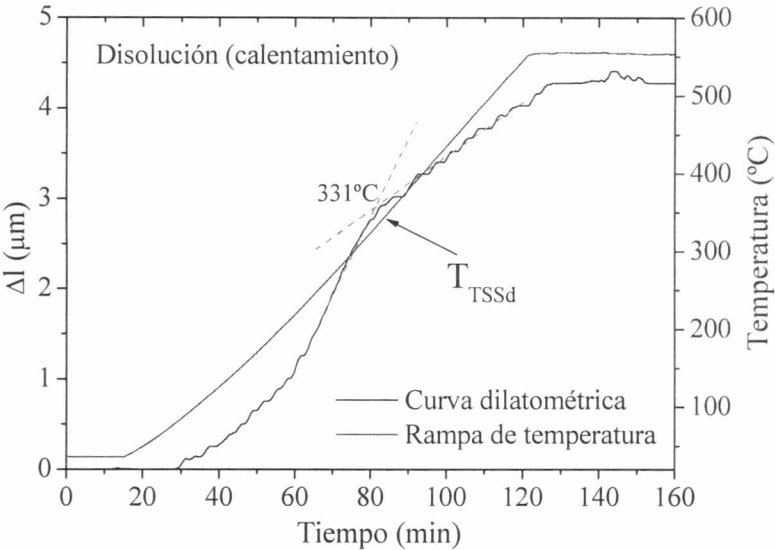
Por otra parte, el proceso de precipitación, que requiere de energía para iniciar la nucleación, se inicia por debajo de la temperatura de solubilidad terminal para una concentración dada. Este fenómeno se aleja de las condiciones de equilibrio y se manifiesta en la histéresis conocida entre las curvas de disolución y precipitación [5].

---

<sup>1</sup>  $Dt/L^2 \geq 2$ , donde D es el coeficiente de difusión, t es el tiempo de difusión a una dada temperatura y L es la longitud (espesor en este caso) de la muestra [3].

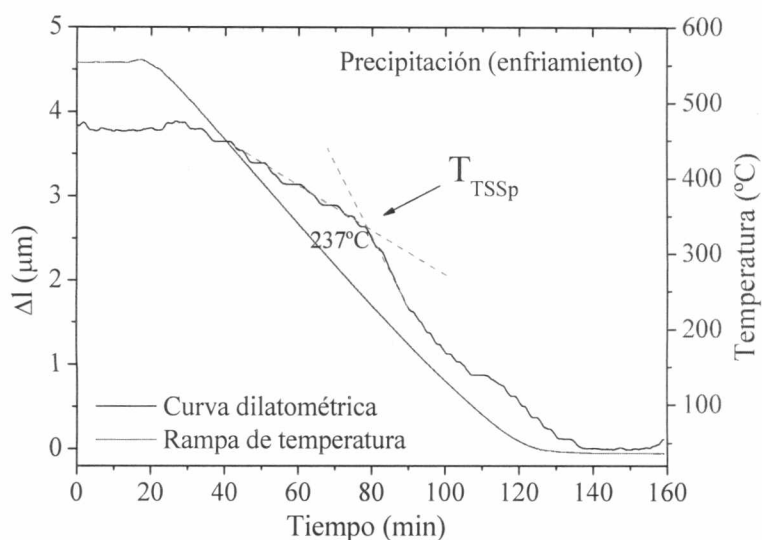
Las técnicas dilatométricas evidencian estos procesos de disolución y precipitación de hidruros como cambios de pendiente en la curva de expansión. Las Figuras 6.1.a y b muestran cómo es detectado el fenómeno disolución y precipitación en la curva dilatométrica (o TMA). En la Figura 6.1.a se observa la curva de expansión en la etapa de calentamiento (proceso de disolución). En el caso de esa figura se detecta un cambio en la pendiente alrededor de los 330°C. Este valor se obtiene extrapolando rectas desde la curva de dilatación antes y después del cambio de pendiente. El punto de intersección de dichas rectas se identifica con la temperatura de solubilidad terminal en disolución,  $T_{TSSd}$ . También pueden aplicarse otras metodologías para determinar esta temperatura<sup>2</sup>.

La etapa de enfriamiento se muestra en la Figura 6.1.b. El procedimiento seguido aquí para determinar la temperatura de inicio de la precipitación,  $T_{TSSp}$ , es idéntico al caso de la disolución.



**Figura 6.1.a.** Curva de calentamiento para una probeta que contiene 75 Wppm. Se indica el procedimiento para determinar  $T_{TSSd}$ .

<sup>2</sup> Se suele utilizar también la primera derivada. Siendo la curva de dilatación aproximadamente lineal en los tramos anterior y posterior al cambio de pendiente, la derivada se aproxima (idealmente) a una función escalón, en donde la discontinuidad en la derivada indica la zona de cambio de pendiente.

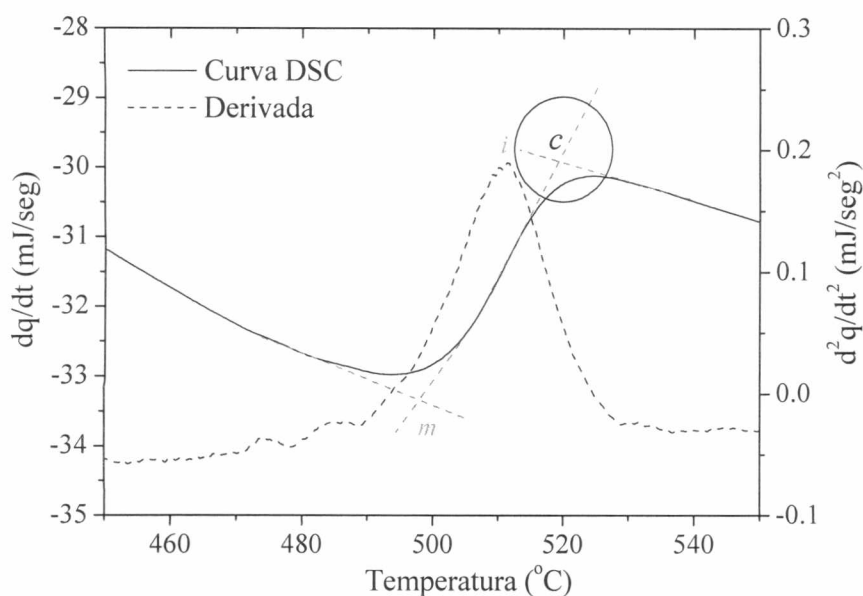


**Figura 6.1.b.** Curva de enfriamiento para una probeta que contiene 75 Wppm. Se indica el procedimiento para determinar  $T_{TSSp}$ .

### 6.2.1.b Calorimetría

La técnica de calorimetría diferencial (DSC) ha sido utilizada con éxito para determinar las curvas de disolución y precipitación en aleaciones de base circonio y aún en titanio [5-10] y en el caso del presente trabajo, las mediciones de  $T_{TSSd}$  y  $T_{TSSp}$  realizadas con TMA se han repetido también con DSC en muestras tomadas de los mismos lotes. La finalidad práctica de estas mediciones ha sido verificar en forma cualitativa y cuantitativa, aunque indirectamente en este último caso, la eficacia del TMA para detectar estas transformaciones en el rango de concentraciones de interés y a su vez determinar, por comparación, la precisión de la técnica TMA calculando dispersiones y errores estadísticos.

Continuando con criterios aplicados anteriormente (Capítulo 3, Sección 3.24.), el criterio seguido para determinar  $T_{TSSd}$  sobre la curva de calentamiento ha sido elegir el punto c [7-9] y en el caso de la precipitación,  $T_{TSSp}$ , medirla en el punto m de la curva de enfriamiento, tal como se indica en las Figuras 6.2.a y 6.2.b respectivamente.



**Figura 6.2.a.** Puntos de la curva DSC (calentamiento) asociados a  $T_{TSSd}$ .

### 6.2.2 Línea de solvus

Los valores obtenidos en disolución a partir de ambas técnicas se observan en la Figura 6.3. Como se ve, la concordancia de las curvas de ajuste obtenidas por ambas técnicas es muy buena en todo el intervalo de solubilidad en fase  $\alpha Zr$ . En el apéndice I se indica la manera de construir la figura 6.3.

Las tendencias son muy similares, lo cual se manifiesta en los valores de entalpía de disolución obtenidos:

$$\Delta H_d (DSC) = (35.0 \pm 1) \text{ kJ/molH}$$

$$\Delta H_d (TMA) = (34.5 \pm 1.5) \text{ kJ/molH}$$

Los datos obtenidos con DSC, aparecen menos dispersos alrededor de la curva que los de TMA. Calculando el apartamiento de cada dato de su respectiva curva de ajuste y graficando en función de la concentración de hidrógeno, se obtiene el gráfico de la Figura 6.4. (Ver apéndice I). Como se ve, la dispersión de los datos TMA (42 Wppm) prácticamente duplica a la de los datos DSC (22 Wppm). Por lo demás, si bien hay algún valor disperso más en la mitad superior del intervalo de concentraciones, digamos desde 350 a 700 Wppm, que en la mitad inferior, la cantidad de datos en el intervalo superior es mayor que en el inferior. A simple vista no se observa una dependencia evidente de estas desviaciones con  $[H]$ . Por lo demás, el comportamiento de los datos es Gaussiano en ambos casos, dado que el 70% de los valores se encuentra dentro de las bandas de dispersión y distribuidos en forma simétrica respecto de la curva de ajuste correspondiente.

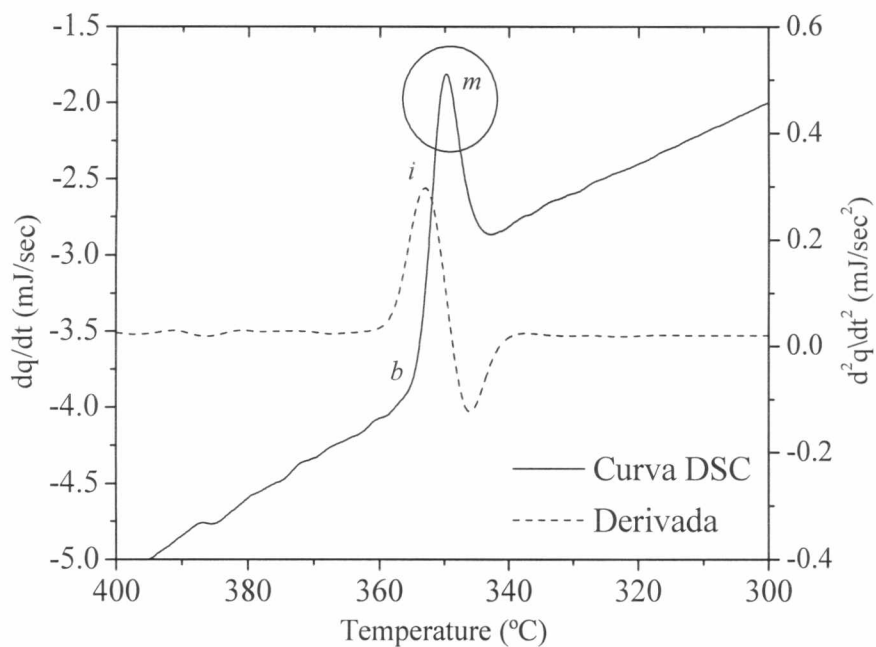


Figura 6.2.b. Puntos de la curva DSC (enfriamiento) asociados a  $T_{TSSp}$ .

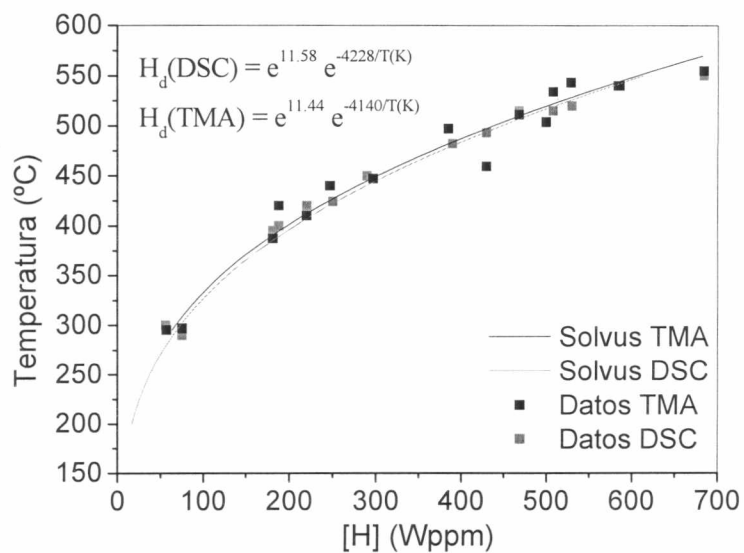
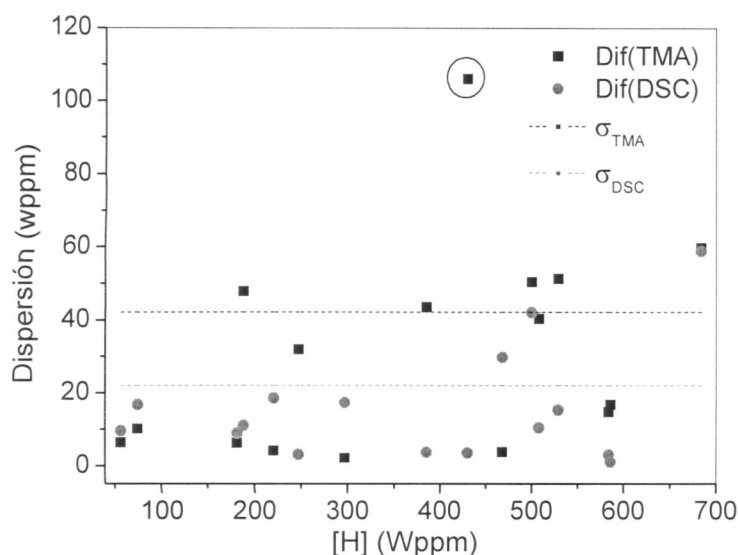


Figura 6.3. Línea de solvus para el Zircaloy-4 obtenida mediante las técnicas DSC y TMA.



**Figura 6.4.** Apartamiento de los datos TMA y DSC de las respectivas curvas de ajuste (en valor absoluto) y dispersiones en función de la concentración de hidrógeno.

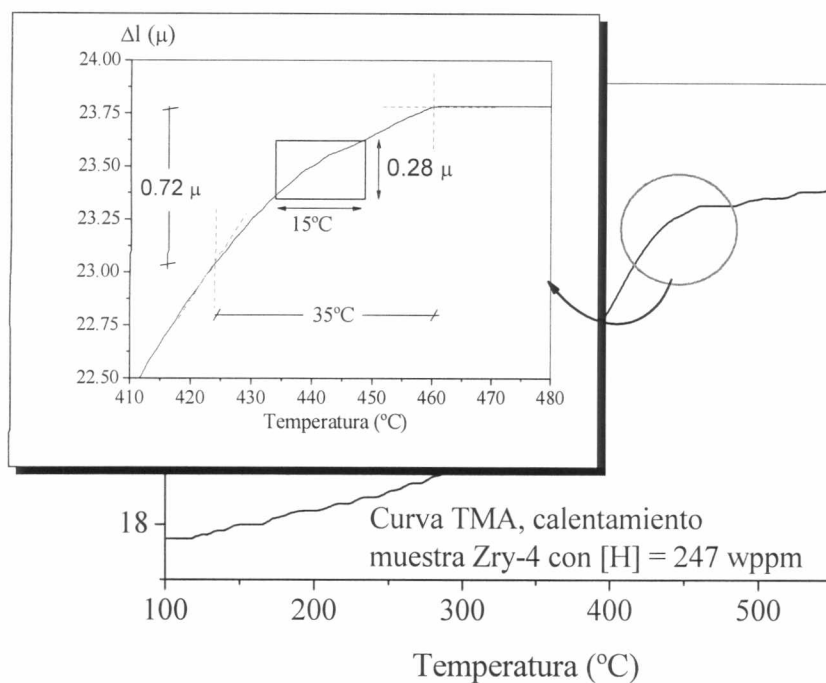
Este análisis comparativo, que muestra una mayor dispersión en la determinación de  $T_{TSSd}$  con la técnica TMA, debe estar correlacionado con el método de obtención de estos valores y con la sensibilidad de la técnica para detectar la transformación en estudio. Un detalle ampliado de la zona de cambio de pendiente de la curva TMA se observa en la Figura 6.5. El fin de la disolución ocurre entre los dos marcadores indicados en la Figura con líneas punteadas rojas. Esta transición se observa a lo largo de un intervalo de 35°C. Sin embargo, el cambio de pendiente más notable se puede reducir a un intervalo de 15°C-20°C (ver rectángulo en zona ampliada). Esta variación de temperatura se corresponde con un cambio de longitud de  $\sim 0.30\mu\text{-}0.35\mu$ , prácticamente en el límite de detección del LVDT ( $0.25\mu$ ). Todas estas consideraciones permiten concluir que el error en la determinación de  $T_{TSSd}$  no puede ser inferior a 8°C-10°C con TMA. Esta indeterminación triplica el error de la técnica DSC para igual medida.

### 6.2.3 Curva de precipitación

Las tendencias observadas en precipitación,  $T_{TSSp}$ , también son similares y las curvas obtenidas concordantes entre si. La Figura 6.6 muestra los datos de DSC y TMA y las curvas de ajuste correspondientes. Las entalpías de precipitación son:

$$\Delta H_p(DSC) = (24.1 \pm 1.1) \text{ kJ/molH}$$

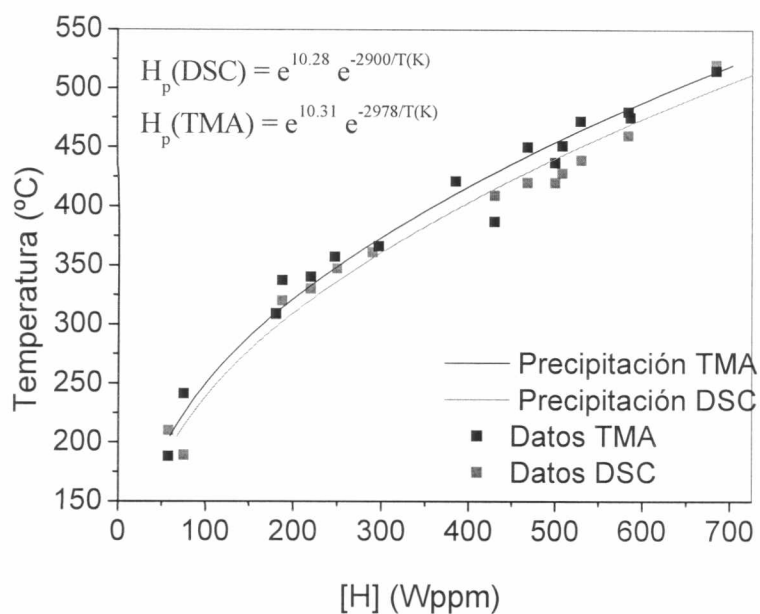
$$\Delta H_p(TMA) = (24.8 \pm 1.4) \text{ kJ/molH}$$



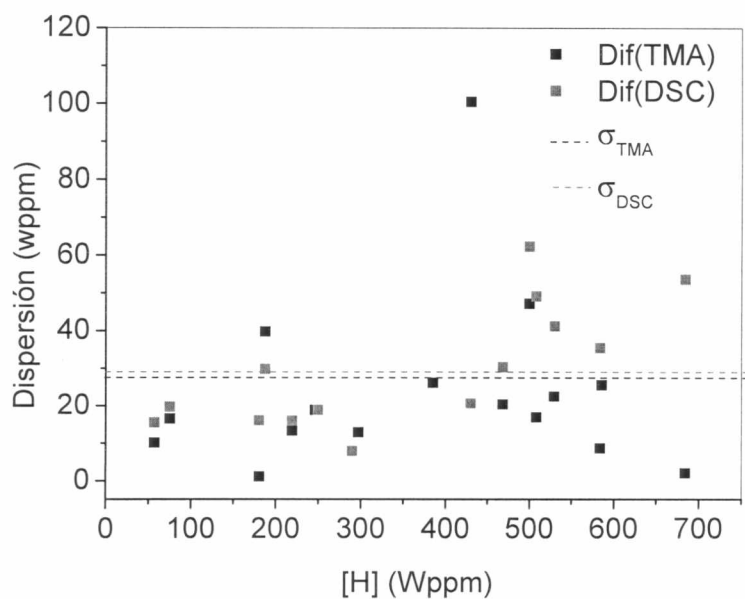
**Figura 6.5.** Curva TMA (calentamiento) para una muestra con [H] = 247 Wppm. Se muestra un detalle ampliado de la zona de finalización de la disolución que pone de relieve el error experimental.

La precipitación es un fenómeno marcadamente alejado del equilibrio termodinámico, debido a la energía que se necesita para producir la deformación elástica y plástica para generar sitios de nucleación de los precipitados. Cuando todo el hidrógeno se halla en solución sólida, para que la precipitación ocurra, el material debe sobreenfriarse y el  $\Delta T$  necesario depende de la historia termomecánica del material. El  $\Delta T$  debe incrementarse hasta que la energía disponible alcance el mínimo necesario para que precipiten los primeros hidruros. Este fenómeno es muy conocido y es lo que se denomina histéresis de las curvas de disolución y precipitación [4,5,11].

Por lo dicho anteriormente, el inicio de la precipitación se observa como un cambio bastante abrupto en la pendiente de la curva dilatométrica de enfriamiento y como un pico muy agudo en general, en el caso de la curva calorimétrica de enfriamiento (Figuras 6.1.b y 6.2.b respectivamente). Como consecuencia, la sensibilidad de la técnica TMA se acerca a la DSC, y la dispersión de los datos alrededor de las curvas de ajuste es similar, del orden de 25 Wppm, como se verifica cuantitativamente en el gráfico de la Figura 6.7 (Ver apéndice I).



**Figura 6.6.** Curvas de precipitación obtenidas mediante las técnicas DSC y TMA.



**Figura 6.7.** Apartamiento de los datos TMA y DSC de las respectivas curvas de ajuste (en valor absoluto) y dispersiones en función de la concentración de hidrógeno.

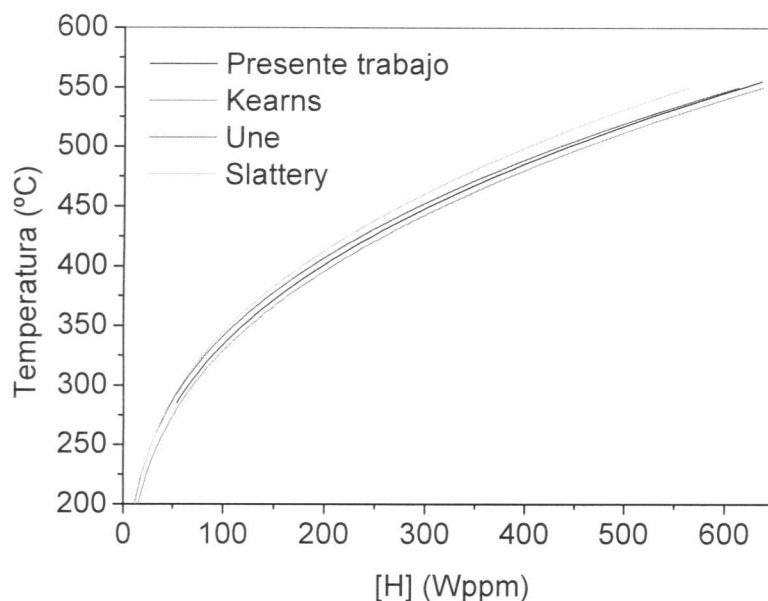
#### 6.2.4 Comparación con datos de la Literatura

La gran correspondencia encontrada entre las curvas obtenidas con datos de DSC y TMA nos permite calcular una curva promedio para realizar una comparación con los resultados ya existentes en la literatura. Esto se ha realizado en el gráfico de la Figura 6.8. (Ver apéndice I),

en donde se comparan las curvas de solubilidad de tres autores con nuestra curva promedio. El acuerdo es excelente con los resultados obtenidos por Une et. al para Zircaloy-4 con alto contenido de hierro [12]. El trabajo de Une es de los más recientes y ha utilizado un moderno calorímetro diferencial para sus determinaciones. La concordancia en este caso es notable. El valor de concentración de hierro de las muestras Zircaloy de alto hierro de Une es apenas 0.03wt% mayor que el del Zircaloy-4 utilizado en el presente trabajo. Esta diferencia de concentración no influye en la solubilidad del hidrógeno, como surge de las comparaciones que él mismo realiza en su trabajo con curvas de solubilidad clásicas como la de Slattery o Kearns [3,11]. El rango de concentraciones de trabajo de Une va de 40 a 542 Wppm y es muy similar al del presente trabajo.

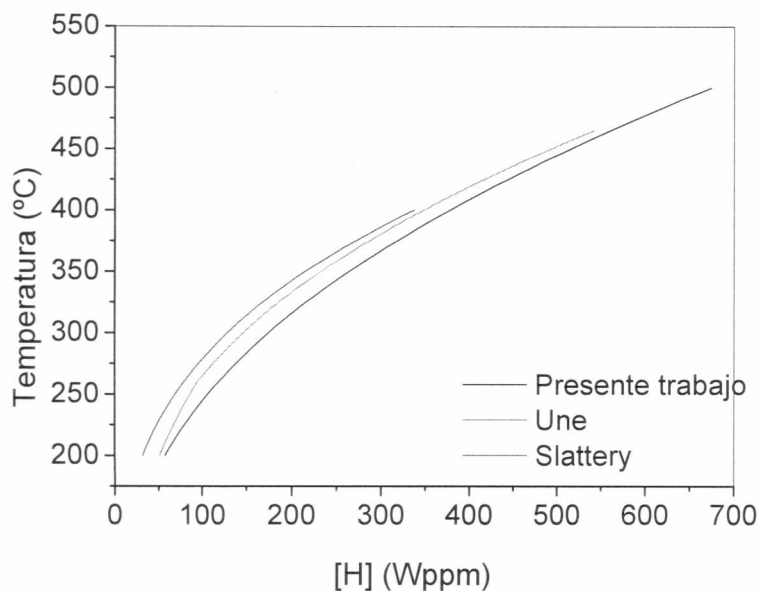
La curva de Slattery, obtenida con dilatometría concuerda bien con la del presente trabajo. Se observa un leve apartamiento respecto de nuestros datos para altas concentraciones, sin embargo la curva de Slattery fue obtenida para el intervalo de concentraciones que va de 25 a 271 Wppm, es decir, el apartamiento se hace notable en una región que no corresponde a los datos experimentales de Slattery. Esta curva se ha extrapolado a altas concentraciones simplemente para cubrir el rango de concentraciones del presente trabajo. La concordancia con la curva de equilibrio de Kearns también es muy buena en todo el rango de concentraciones, lo cual era esperable como se ha señalado en 6.2.1.a.

La comparación con las curvas de precipitación se observa en la Figura 6.9.(Ver apéndice I) La concordancia aquí no es tan buena y dar una explicación de las causas es bastante complejo, como se dijo anteriormente, se trata de un fenómeno alejado del equilibrio y muy dependiente de la historia termomecánica del material. Une et. al considera dos ecuaciones de ajuste para sus datos y encuentra una entalpía de precipitación  $\Delta H_{p(\leq 260^{\circ}\text{C})} = 25.3 \text{ kJ/molH}$  para el rango de bajas concentraciones y  $\Delta H_{p(\geq 260^{\circ}\text{C})} = 33.8 \text{ kJ/molH}$  para el resto del intervalo de solubilidad. Este último valor parece un tanto elevado si se lo compara con el valor de equilibrio de Kearns de 34.5 kJ/molH. Dado que la temperatura máxima elegida por el autor es de 600°C ( $T_{\text{max}}$ ), suficientemente alta como para que el sobreenfriamiento necesario para iniciar la precipitación sea muy importante. Incluso es grande si se compara con el valor que surge de los datos de precipitación de Slattery, de 31.5 kJ/molH, si se considera que la temperatura máxima de sus experiencias dilatómetricas fue de 400°C, que es lo suficientemente baja como para que los sitios de nucleación de los hidruros disueltos durante el calentamiento no sean recocidos.



**Figura 6.8.** Curvas de solubilidad de Une, Slattery y Kearns y la del presente trabajo.

En los datos obtenidos en el presente trabajo no se observan tendencias distintas entre una mayor cantidad de datos como para que las diferencias observadas por Une sean evidentes aquí. Finalmente la comparación con Slattery, es decir las diferencias entre la curva de precipitación del Slattery y la del presente trabajo se pueden explicar en términos de esta gran diferencia en las temperaturas máximas entre nuestras experiencias (550°C) y las del autor (400°C).



**Figura 6.9.** Curva de precipitación obtenida en el presente trabajo comparada con curvas tomadas de la literatura.

Para cerrar esta sección es necesario volver sobre el objetivo que motivó estas mediciones y todo el análisis precedente: *verificar la sensibilidad y aptitud de la técnica diferencial para estudiar las transformaciones que nos ocupan y en definitiva, para predecir cambios dimensionales en función de  $[H]$* . En este sentido, la técnica TMA se ha mostrado adecuada para las determinaciones de  $T_{TSSd}$  y  $T_{TSSp}$ , quizás no tan precisa como la técnica DSC pero apta al fin. Como corolario, este análisis nos ha proporcionado un límite en la detección de cambios de longitud como función de la temperatura, como surge del gráfico de la Figura 6.5. Para una muestra de concentraciones intermedias (247 Wppm), una variación de 15°C equivale a un incremento de longitud de 0.30μ (aproximadamente el límite de detección del LVDT), esta variación de temperatura genera una variación de ~40 Wppm, lo que implica que debemos asociar una incertidumbre de unos 20 Wppm a las mediciones de temperatura (en el rango de concentraciones intermedias a altas) y nos lleva a considerar que no notaremos cambios de longitud en muestras cuya concentración difiera en menos de 40 Wppm, y si esta existe, se debe a causas indeterminadas.

### ***6.3 Análisis de la relación entre la expansión unidireccional y la concentración de hidrógeno.***

La expansión volumétrica de un metal por incorporación de hidrógeno en solución sólida es de 2.9 A<sup>3</sup>/at.H [13]. En base a este valor se puede estimar que los cambios de longitud en probetas de 18 mm de largo con  $[H] \cong 650$  Wppm en fase  $\alpha$  a la temperatura  $T_{max} = 550$  °C son del orden de pocas decenas de micrones.

Por esta razón se emplea un dilatómetro diferencial con una sensibilidad de 0.25 μm y se emplearon como probetas de referencia algunas de las probetas preparadas para el ensayo, pero con la concentración original de fabricación de los tubos de Zircaloy-4 de los canales de refrigeración ( $[H] \cong 25$  Wppm).

Tampoco introduce un error relevante el desconocimiento de la verdadera concentración original de las probetas de referencia pues la concentración final  $[H]_f$  es mucho mayor que el límite máximo de 25 Wppm.

El método de carga catódica para depositar las capas de hidruro sobre las probetas es el más sencillo de los posibles procedimientos de carga. Sería factible formar la capa de hidruro por medio de la técnica de carga en atmósfera de hidrógeno, o mediante un medio acuoso, pero como estas técnicas operan a temperaturas del orden de 300 °C no sería posible asegurar que no se produce una difusión de hidrógeno en la fase  $\alpha$  durante el proceso de formación de la capa de hidruro, incrementando su concentración original. Como la carga catódica se hace a

82°C no es esperable que el hidrógeno puede llegar a difundir en la matriz en tiempos de carga de 24 a 48 hs.

Por último, los tratamientos térmicos descriptos en el capítulo 4, esto es calentamiento a una velocidad de 5°C/min y homogeneización de la distribución de de hidrógeno en la fase  $\alpha$  durante 6 hs, son suficientes para completar el ingreso del hidrógeno en la matriz.

*En base a estas consideraciones el incremento de longitud alcanzado por cada probeta al finalizar el período máximo de homogeneización a  $T_{max}$  es el valor de la expansión uniaxial generada por la incorporación de hidrógeno en solución sólida en fase  $\alpha$ . La concentración de hidrogeno alcanzada se mide  $[H]_f$  luego de finalizar el ultimo ciclo térmico.*

### **6.3.1. Tasa de crecimiento porcentual.**

El análisis correspondiente a los datos de  $\Delta l_{ss}$  para concentraciones de hidrogeno inferiores a 650 Wppm permitió construir las gráficas 5.3 a 5.6 de la sección 5.4 y a partir de la pendiente de dichas gráficas obtener el valor de la tasa de crecimiento porcentual para cada tipo de expansión.

La Figura 6.10 muestra uno de estos gráficos. La pendiente de la recta es la tasa de incremento de longitud en micrones en función de la  $[H]_f$  expresada en partes por millón en peso de hidrógeno (Wppm) cuando se emplea una probeta de 18.6 mm de longitud. Los cálculos de las pendientes tanto para probetas transversales como para las probetas longitudinales permitieron obtener los siguientes valores de la tasa de crecimiento por incorporación de hidrógeno en solución sólida a 550 °C para:

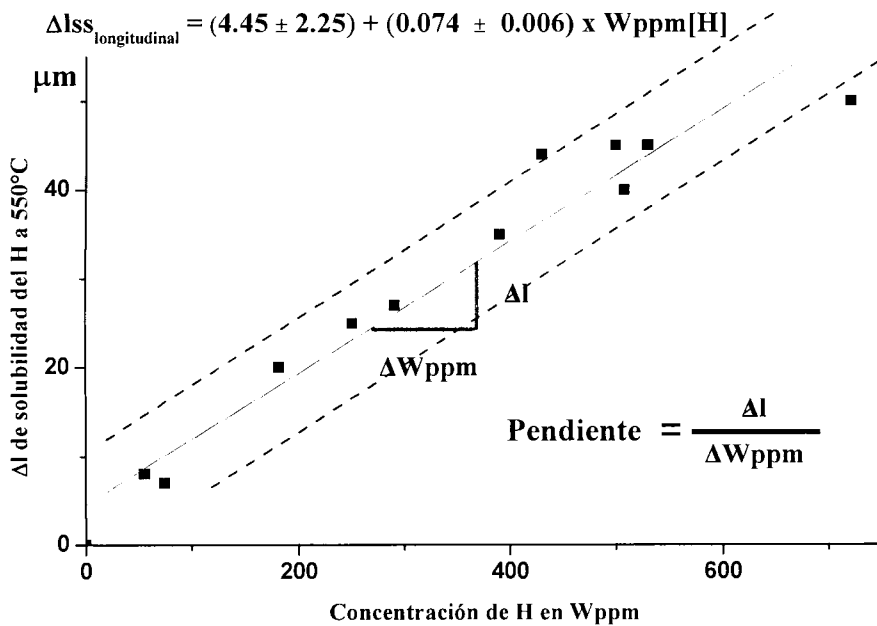
**Probetas Longitudinales (18.600µm):**

$$(\Delta l / \Delta W_{ppm})_{550^{\circ}C} = 0.074 \pm 0.006 \mu m / W_{ppm}$$

**Probetas Transversales (18.600µm):**

$$(\Delta l / \Delta W_{ppm})_{550^{\circ}C} = 0.076 \pm 0.005 \mu m / W_{ppm} \quad (1)$$

Por otra parte, la diferencia entre la longitud final de la probeta luego de la etapa de enfriamiento y la longitud inicial antes del comienzo del ciclo térmico es el valor de la expansión uniaxial por precipitación de hidruros cuando la concentración de la fase  $\alpha$  es  $[H]_f$ .



**Figura 6.10.** Detalle del calculo de las pendiente de la grafica  $\Delta l$  vs  $W_{ppm}$ .

**Probetas Longitudinales (18.600 $\mu m$ ):**

$$(\Delta l / \Delta W_{ppm})_{20^{\circ}C} = 0.056 \pm 0.006 \mu m / W_{ppm}$$

**Probetas Transversales (18.600 $\mu m$ ):**

$$(\Delta l / \Delta W_{ppm})_{20^{\circ}C} = 0.056 \pm 0.006 \mu m / W_{ppm}$$

Mediante las ecuaciones (1) se calcula el incremento relativo (%) respecto a la longitud inicial de 18.600 micrones obteniéndose los siguientes valores para el caso de solución sólida a 550 °C

$$(1) \text{Incremento \%}_{\text{relativo}} = (\Delta l / \Delta W_{ppm}) / l_0 * 100$$

**Probetas longitudinales:**

$$\text{Incremento \%}_{\text{relativo}} (550^{\circ}C) = 4.0 \pm 0.3 * 10^{-4} \% / W_{ppm}$$

**Probetas Transversales**

$$\text{Incremento \%}_{\text{relativo}} (550^{\circ}C) = 4.1 \pm 0.3 * 10^{-4} \% / W_{ppm}$$

Mientras que los valores correspondientes para precipitación a 20 °C son:

**Probetas longitudinales**

$$\text{Incremento \%}_{\text{relativo}} (20^{\circ}C) = 3.0 \pm 0.3 * 10^{-4} \% / W_{ppm}$$

**Probetas Transversales:**

$$\text{Incremento \%}_{\text{relativo}} (20^{\circ}C) = 3.0 \pm 0.3 * 10^{-4} \% / W_{ppm}$$

De estos resultados se deduce que la tasa de crecimiento por incorporación de hidrógeno a la temperatura de 550°C es la misma tanto para las probetas longitudinales como para las

transversales. La igualdad de las tasas en los sentidos axial y transversal es debido a que se tratan de direcciones cristalográficas similares, correspondiente al plano basal. Esto es el resultado de la textura cristalina, ya que los polos {0001} están orientados en sentido radial. De esta manera los C.R de Zircaloy-4 laminados y recristalizados utilizados en la CNA-1 generan un comportamiento prácticamente isotrópico alrededor de la dirección radial metalográfica.

La dispersión de los valores de las tasas de crecimiento porcentual de las probetas longitudinales y transversales a 550°C es del orden del 10%. Se obtuvieron valores ligeramente superiores para la dispersión del crecimiento por precipitación a 20°C.

*Por los resultados obtenidos en este trabajo las diferentes morfologías de precipitación de los hidruros de circonio en fase  $\alpha$  (R. A. Murgatroyd [14]) pueden ser una explicación razonable de la dispersión observada en los valores de la expansión.*

Como ya se ha dicho, el presente trabajo se realiza con el fin de estimar el crecimiento de los Canales de Refrigeración por incorporación de hidrógeno. Como los Canales operan entre 250 y 300°C y sus concentraciones de hidrógeno son superiores al límite de solubilidad  $C_{\alpha,\delta}$  en el intervalo de temperaturas de operación del reactor, entre 250 y 300°C el crecimiento se produce por adición del crecimiento por solución sólida y por precipitación de hidruros, por esta razón se estudia también el crecimiento en el campo de dos fases.

### **6.3.2 Estimación de la expansión axial por incorporación de hidrógeno al cabo de 15 años en operación (200 Wppm)**

Teniendo en cuenta los valores obtenidos en 6.3.1. se puede sugerir que los canales de enfriamiento de la CNA-1 cuya longitud es de 5.3 m. después de 15 años de operación experimentarán una expansión de longitud dado por la formula (2).

$$2) \Delta l = (L(C.R)/L_p) * \{C[H]_f^{\text{Solución}} * \text{Inc \%}_{\text{relativo}}(550^\circ\text{C}) + C[H]_f^{\delta} * \text{Inc \%}_{\text{relativo}}(20^\circ\text{C})\} * 100$$

$L(C.R)$  corresponde a la longitud del canal de enfriamiento,  $L_p$  a la longitud de la probeta,  $C[H]_f^{\text{Solución}} * \text{Inc \%}_{\text{relativo}}(550^\circ\text{C})$  corresponde a la expansión por incorporación del hidrógeno en solución a la temperatura de 300°C. Como la máxima solubilidad del hidrógeno a la dicha temperatura corresponde a 80 Wppm, es necesario tener en cuenta el fenómeno de supercharging, debido a que una vez que ingresaron los 80 Wppm, sigue ingresando hidrógeno. El hidrógeno en estas condiciones precipita en forma de hidruros cuya concentración estará dada por  $C[H]_f^{\delta}$ . Teniendo en cuenta el fenómeno de supercharging se sugiere que a la expansión debido al ingreso de hidrógeno en solución, es necesario sumarle la

expansión por hidruros expresada por  $C[H]_f^{\delta} * Inc\%_{\text{relativo}} (20^{\circ}\text{C})$  obteniendo así la expansión total. En estas condiciones podemos sugerir por extrapolación de los ensayos realizados, que el canal se expande 1.73 mm por hidrogeno en solución y 1.9 mm por hidruros precipitados, dando una expansión total de 3.68 mm después de 15 años de operación cuando ingresaron 200 Wppm.

#### 6.4. Sobrecarga (*supercharging*) de hidrógeno en la fase $\alpha$

A fin de evaluar el efecto de la presencia de hidruros a la temperatura de operación, se han analizado probetas con altas concentraciones de hidrógeno, superando incluso el límite de solubilidad en fase  $\alpha\text{Zr}$  (~650 Wppm). Para lograr este nivel de concentraciones se suelen emplear técnicas de carga en atmósfera de hidrógeno o en autoclaves.

Sin embargo, se puede también incorporar hidrógeno empleando probetas sobre las cuales se depositaron previamente capas de hidruros. En principio, con este proceso de carga la máxima concentración de hidrogeno en fase  $\alpha$  que se puede lograr, según el diagrama de equilibrio del sistema  $\text{ZrH}$ , es  $[H] = c_{\alpha;\delta}(T)$ , donde  $T$  es la temperatura máxima aplicada al material durante el proceso térmico.

Westerman [15] desarrolló una técnica para alcanzar concentraciones de hidrogeno superiores a  $c_{\alpha;\delta}(T)$  (*supercharging*) ciclando térmicamente el material. Propuso dos mecanismos de incorporación del H, uno termodinámico y otro cinético. [15-17].

Weslake y Ockers [16] confirmaron las observaciones de Westerman, pero del resultado de sus experiencias concluyeron que las consideraciones cinéticas son más acertadas para explicar el ingreso de hidrógeno en la matriz de Zr.

La explicación dada por dichos autores es que si luego del primer ciclado se alcanza la concentración  $c_{\alpha;\delta}(T)$ , durante las etapas de calentamiento de los ciclos posteriores los hidruros que habían precipitado en la matriz de Zr durante el primer ciclo no se disuelven completamente y por lo tanto la fase  $\alpha$  alcanzaría la temperatura  $T$  con una concentración  $c_H < c_{\alpha;\delta}(T)$ . La diferencia  $\Delta T = (c_{\alpha;\delta}(T) - c_H)$  genera un gradiente térmico que permite la difusión del hidrógeno, incrementando la concentración en *solución sólida* en la matriz hasta un valor igual o inferior a  $c_{\alpha;\delta}(T)$ . La repetición de los ciclos térmicos incrementará la concentración volumétrica en fase  $\alpha$  a valores de concentración de hidrógeno en solución sólida y en fase hidruro que son superiores a  $c_{\alpha;\delta}(T)$ .

Sin embargo, como la capa de hidruro actúa como fuente de hidrógeno, la concentración volumétrica final dependerá del valor del espesor de la capa.

En el presente trabajo se observó que si las capas de hidruro depositadas sobre las dos caras de una probeta de 1.6 mm de ancho tienen un espesor del orden de 40 micrones, se obtienen concentraciones de 600 Wppm en el volumen cuando el valor de la temperatura máxima es  $T_{\max} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Los estudios realizados en probetas con capas de hidruros de 50 y 60  $\mu\text{m}$  que alcanzan la temperatura máxima los  $550^{\circ}\text{C}$  permiten establecer que la cantidad de hidrógeno que ingresa a la matriz durante el calentamiento y homogeneización (6 hs) ronda las 680 Wppm. Es un valor cercano a la  $C_{\alpha:\delta}(T_{\max})$ .

### ***6.5. Observaciones realizadas sobre probetas fuera del rango de solubilidad***

En este apartado se realizará una breve descripción como ocurre la sobrecarga de hidrógeno (supercharging) [15-17].

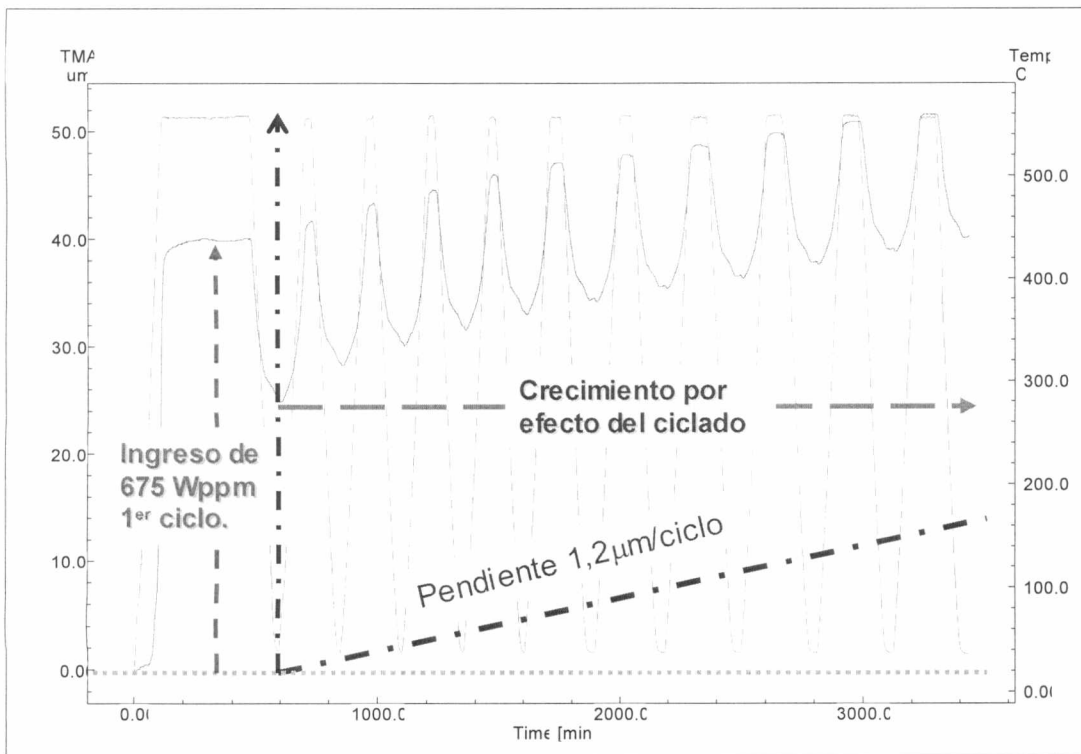
#### ***6.5.1. Probetas cicladas.***

Analizamos aquí la evolución de la capa de hidruro superficial por ciclado térmico. Nos ocupamos en particular de aquellas probetas cuyo espesor de capa superó los 50  $\mu\text{m}$ . En varios casos se superó la máxima concentración en solución sólida a  $550^{\circ}\text{C}$ , esto es, 650-675 Wppm según el diagrama de equilibrio ZrH.

Se pueden realizar las siguientes observaciones:

Una vez que se alcanzan los ~650 Wppm en solución sólida a  $550^{\circ}\text{C}$  que indica el diagrama de equilibrio, indistintamente del tiempo de recocido durante el ciclo inicial de homogeneización (6hs), no debería ingresar más hidrógeno a la matriz. Sin embargo, en ciclos posteriores se siguen observando incrementos de longitud en las probetas. El ciclado produce difusión de hidrógeno desde la capa superficial remanente al tratamiento de homogeneización antes de que se ha disuelva la masa de hidruros en el volumen y se llegue a la concentración de equilibrio [18,19]. Este proceso se puede ver en el programa dilatométrico de la Figura 6.11. aplicado a una probeta de 720 Wppm, en la que se estima en base al aumento de longitud luego de cada ciclo (crecimiento de la línea de base), por el ingreso de hidrógeno a la matriz por ciclo.

Se observa que la capa de hidruros no adelgaza (ver Figuras 5.14 y 5.15 del Capítulo 5), sino que el hidruro masivo original va perdiendo ‘densidad’ y comienza a aparecer fase  $\alpha\text{Zr}$  altamente deformada entre las plaquetas de hidruro.



**Figura 6.11.** Probeta transversal con un 720 Wppm. La capa superficial de partida era de 60  $\mu\text{m}$ . Diez ciclos a  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  y 5 min de permanencia a  $550^\circ\text{C}$ .

### 6.6. Análisis por difracción de rayos X

La Figura 5.18. dada en el capítulo 5 muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a una probeta con una capa de hidruros de 40  $\mu\text{m}$  sin tratamiento. Se ven solo picos de la fase  $\delta$  que caracterizan el hidruro  $\text{ZrH}_{1.66}$ , donde el plano  $\langle 111 \rangle$  es el que produce la reflexión de mayor intensidad.

Las Figuras 5.19 y 5.20 dadas en el capítulo 5 muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las probetas denominadas TUA ( $530^\circ\text{C}$ , 15 min) y TUB ( $530^\circ\text{C}$ , 6hs) respectivamente. Ambas probetas poseían una capa de hidruros de partida de 50  $\mu\text{m}$  espesor. Los diagramas de difracción correspondientes muestran los picos característicos de la fase  $\alpha$  y de la fase  $\delta\text{-ZrH}_{1.66}$ . (minoritaria) En la figura 5.18 se indica el pico menos intenso de la fase  $\alpha\text{Zr}$ , correspondiente al plano  $\langle 011\bar{1} \rangle$ , y el pico mas intenso de la fase  $\delta$ , correspondiente al plano compacto  $\langle 111 \rangle$ .

La capa de hidruros de partida de la probeta TUB tenía un espesor de 50  $\mu\text{m}$ . Se observa la fase  $\alpha\text{Zr}$  (mayoritaria) y la fase hidruro  $\delta$  (minoritaria), la capa no difundió totalmente al volumen.

Las Figuras 5.21. y 5.22. en el capítulo 5 muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las probetas denominadas TUD (550°C, 6hs) y TUE (550°C, 18hs), respectivamente. Ambas probetas poseían un espesor de capa de partida de 50  $\mu\text{m}$ . Los diagramas de difracción correspondientes muestran además de los picos de las fases  $\alpha$  y  $\delta$ , los picos característicos de un óxido de circonio  $\text{ZrO}_2$ , en algunos casos no completamente eliminado debido al suave pulido realizado para no afectar la capa de hidruros remanente al tratamiento térmico, que es el objeto de este análisis.

Estos resultados indican que aun tratamientos térmicos muy prolongados no permiten difundir todo el hidrógeno al volumen, lo que permite suponer que se alcanza un estado cercano al de equilibrio, sin embargo, las velocidades de calentamiento/enfriamiento aplicadas en las experiencias dilatómetricas ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) no permiten excluir la posibilidad de una concentración de hidrógeno superior a la de equilibrio, como se ha verificado en algunos casos con las mediciones de contenido de hidrógeno realizadas.

## Referencias

- [1] E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San Martín. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990, Vol. 11, N°4, pp. 385–395.
- [2] C.P. Fagundez, P. Vizcaíno. R.D. Bianchi, A.D. Banchik. ‘Axial Growth in High Zircaloy-4 Structural Components Due to the Hydrogen Incorporation’. TM-Argentina-2005. IAEA Technical Meeting on “Behavior of High Corrosion Resistance Zr-based Alloys”, 23-28 October 2005, Buenos Aires – Argentina.
- [3] J. J. Kearns. Journal of Nuclear Materials, 1967, Vol. 22, pp. 292–303.
- [4] M. Puls. Acta Metallurgica, 1984, Vol. 32, pp. 1259–1269.
- [5] Z. L. Pan, I. G. Ritchie, M. P. Puls, ‘The Terminal Solid Solubility of Hydrogen and Deuterium in Zr–2.5Nb Alloys’, J. of Nucl. Mater., 228, (1996), pp. 227–237.
- [6] D. Khatamian, Z. L. Pan, M. P. Puls, C. D. Cann, ‘Hydrogen Solubility Limits in Excel, an Experimental Zirconium-based Alloy’, J. of Alloys and Compounds, 231, (1995), pp. 488–493.
- [7] D. Khatamian, V. C. Ling, ‘Hydrogen Solubility Limits in  $\alpha$ - and  $\beta$ -Zirconium’, J. of Alloys and Compounds, 253–254, (1997), pp. 162–166.
- [8] D. Khatamian, ‘Solubility and Partitioning of Hydrogen in Metastable Zr-based Alloys Used in the Nuclear Industry’, J. of Alloys and Compounds, 293–295, (1999), pp. 893–899.
- [9] A. McMinn, E. C. Darby y J. S. Schofield. Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, 2000, ASTM STP 1354, pp. 173–195.

- [10] P. Vizcaino, A. D. Banchik, J. P. Abriata. ‘Calorimetric Determination of the  $\delta$  Hydride Dissolution Enthalpy in Zircaloy-4’, Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 35A, No. 8, (2004), pp. 2343-2349.
- [11] G. F. Slattery. Journal of the Institute of Metals, 1967, Vol. 95, pp. 43–47.
- [12] K. Une, S. Ishimoto. J. Nuc. Mater. 322 (2003) 66.
- [13] S.R. MacEwen, C. E. Coleman y C. E. Ells Acta Metall Vol 33 N° 5 (1985) 753-757.
- [14] R. A. Murgatroyd, J. Winton “Hydriding Zircaloy-2 in lithium hydroxide solutions” Journal of Nuclear Material 23 (1967) 249-256.
- [15] R. Westerman “Charging Zircaloy-2 with hydrogen beyond the solubility limit” Journal of Nuclear Material 18 (1966), 31-38.
- [16] D. G. Westlake, S. T. Ockers “Hydrogen supercharging during Thermal Cycling of Zirconium”. Journal of Nuclear Material 37 (1970), 236-242.
- [17] E. Hillner, J. N. Kass, J. J. Kearns, “Hydrogen Supercharging during corrosion of Zircaloy” Journal of Nuclear Materials 45 (1972/73) 175-178.
- [18] G. Domizzi, L. Lanzani, P. Bruzzoni “Supercharging of Zircaloy-4” Journal of Nuclear Materials 246 (1997) 247-251
- [19] G. P. Marino, “Hydrogen Supercharging in Zircaloy”, Material Science and Engineering 7 (1971), 335.

## CONCLUSIONES

El presente trabajo representa un aporte al conocimiento del sistema Zr-H a través de la determinación del efecto del hidrógeno en la variación longitudinal de los canales de enfriamiento de la CNA-1, ocurridos dentro del rango de interés tecnológico (25-675)Wppm.

1.- Se ha encontrado que la técnica de dilatometría diferencial resulta ventajosa para el tipo de estudios donde se desea conocer el efecto de ésta sobre las dimensiones macroscópicas del material.

Las curvas debido al incremento de longitud en función de la concentración de hidrógeno por efecto de la disolución a los 550°C y precipitación a temperatura ambiente obtenidas con esta técnica, permite obtener: coeficientes de expansión relativas cuyos valores son superiores a los encontrados en la literatura.

Las ecuaciones de dichas curvas halladas mediante dilatometría diferencial son:

### Para la temperatura de 550°C

$$\Delta l_{SS\text{longitudinal}} = (4.45 \pm 2.25) + (0.074 \pm 0.006) * W_{\text{ppm}}[\text{H}]$$

$$\Delta l_{SS\text{Transversal}} = (5.67 \pm 2.62) + (0.076 \pm 0.005) * W_{\text{ppm}}[\text{H}]$$

### Para la temperatura de 20°C

$$\Delta l_{p\text{longitudinal}} = (3.63 \pm 2.23) + (0.056 \pm 0.006) * W_{\text{ppm}}[\text{H}]$$

$$\Delta l_{p\text{transversal}} = (4.72 \pm 2.83) + (0.056 \pm 0.006) * W_{\text{ppm}}[\text{H}]$$

2.- Se han determinados las tasas de expansión axial y tangencial de los componentes estructurales de Zircaloy-4 de los Canales de Refrigeración de la Central Nuclear Atucha I CNA-1 en el rango  $20 < [\text{H}] < 675$  wppmH. Los correspondientes valores son:

### Probetas longitudinales:

$$1.- \text{Incremento \%}_{\text{relativo}} (550^{\circ}\text{C}) = 4.0 \pm 0.3 * 10^{-4} / W_{\text{ppm}}[\text{H}]$$

$$2.- \text{Incremento \%}_{\text{relativo}} (20^{\circ}\text{C}) = 3 \pm 0.3 * 10^{-4} / W_{\text{ppm}}[\text{H}]$$

### Probetas Transversales:

$$1.- \text{Incremento \%}_{\text{relativo}} (550^{\circ}\text{C}) = 4.1 \pm 0.3 * 10^{-4} / W_{\text{ppm}}[\text{H}]$$

$$2.- \text{Incremento \%}_{\text{relativo}} (20^{\circ}\text{C}) = 3 \pm 0.3 * 10^{-4} / W_{\text{ppm}}[\text{H}]$$

Obteniéndose valores muy similares al tratarse de la misma dirección cristalográfica esto debido a la textura cristalográfica del tipo radial.

3.- Se ha desarrollado una técnica simple y precisa que combina carga catódica y dilatometría diferencial para determinar la expansión unidireccional de semiterminados texturados de material base Zr y otras aleaciones metálicas formadoras de hidruros metálicos.

4.- Asumiendo comportamiento isotrópico se ha calculado el valor del coeficiente de expansión volumétrica  $v_d = 3 \text{ \AA}^3/\text{at.H}$  obteniéndose un valor coincidente con los dados en la literatura.

5.- Se ha determinado el buen grado de coincidencia entre las mediciones con TMA y DSC, ya que si se elige como estimación del error la diferencia entre los valores de TSSd de cada técnica el promedio de las diferencias es menor que 1 y su dispersión Standard vale 15 °C. Para el caso de TSSp la dispersión es mayor, aproximadamente 30 °C y el promedio de las diferencias  $\text{TSSp}_{\text{TMA}} - \text{TSSp}_{\text{DSC}} = -5 \text{ °C}$ . Obteniendo las entalpías de disolución y precipitación por TMA y DSC los cuales son:

**Mediante Dilatometría (TMA)**

$$\Delta H_d (\text{TMA}) = (34.5 \pm 1.5) \text{ kJ/molH}$$

$$\Delta H_p (\text{TMA}) = (24.8 \pm 1.4) \text{ kJ/molH}$$

**Mediante Calorimetría (DSC)**

$$\Delta H_d (\text{DSC}) = (35.0 \pm 1) \text{ kJ/molH}$$

$$\Delta H_p (\text{DSC}) = (24.1 \pm 1.1) \text{ kJ/molH}$$

6.- Se ha determinado la manera en la que probetas con capas de hidruros superior a 40  $\mu\text{m}$ , combinada con las técnicas de ciclado permite un ingreso de hidrógeno superior al límite de solubilidad, tomados a la temperatura de 550°C.

## PRESENTACIONES A CONGRESOS

Presentación realizada en la *SAMCONAMET AÑO 2006* sobre Crecimiento del Zircaloy-4 por Incorporación de Hidrógeno y Precipitación de hidruros de Circonio. Año 2006

Expositor sobre la presencia de los hidruros en ZRY-4 en la *Facultad Regional Tucumán* año 2006.

Expositor en “*primer encuentro de Jóvenes en Ciencias y Tecnología de Materiales*” año 2006.

Expositor en la “*reunión de otoño de Materiales Nucleares*” año 2007.

Presentación realizada en la “*Avances in technology of materiales*” (año 2007).

## Apéndice I

### *i.- Construcción de las graficas de solubilidad correspondientes a las técnicas TMA y DSC*

La ley de van't Hoff relaciona la ecuación que permite graficar las curvas de solubilidad tanto en precipitación como en disolución la cual viene dada por la siguiente expresión:

$$I.-)C'_{Hi} = A_i \exp (-\Delta H_i / RT_{ss})$$

Para construir las curvas de solubilidad correspondientes a los datos obtenidos por **TMA** y **DSC** se procede a calcular los valores  $A_i$  y  $\Delta H_i$ . Dichos valores se pueden obtener a partir de las graficas de Vant Hoff tanto en precipitación como en disolución dadas en el capítulo 5.3. cuyas ecuaciones tienen la forma:

$$II.- Y = m * X + b$$

$m$  = pendiente

$b$  = Ordenada al origen.

La determinación grafica de  $m$  y  $b$  a partir de las curvas de Van't Hoff (Origin, Excel, etc) permite obtener  $\Delta H_i$  y  $A_i$  según las siguientes ecuaciones.

$$III.- \Delta H_i = - (m * 1000 / R)$$

y

$$IV.- A_i = e^b$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases dada en [kJ/K\*mol]

En estas condiciones y una vez obtenidos los valores  $\Delta H_i$  y  $A_i$  se proceden a graficar las curvas de las figuras 6.3 y 6.6 del capítulo 6 utilizando la ecuación I en el intervalo correspondiente de interés tecnológico (~ 650 Wppm).

### *ii.- Graficas de solubilidad obtenidas por otros autores.*

Las curvas de las figuras 6.8 y 6.9 del capítulo 6 fueron graficadas en el intervalo correspondiente de interés tecnológico. Las curvas obtenidas para **TMA** y **DSC** fueron construidas de acuerdo a **i**. Los valores  $\Delta H_i$  y  $A_i$  necesarios para construir las curvas de comparación están dados por cada uno de sus autores.

iii.-) Estadística de errores.

Las graficas 6.4 y 6.7 del capítulo 6 se construyeron tomando los valores absolutos de las diferencias entre las concentraciones de hidrógeno medidas por LECO y las concentraciones de hidrógeno determinado por las curvas de solubilidad para la TSSi correspondiente figura 1. Matemáticamente es:

$$V.- \Delta x_{DSC} = |x_{DSCi} - x_{TSSi}|_{TSSi=cte} \text{ para DSC}$$

$$VI.- \Delta x_{TMA} = |x_{TMAi} - x_{TSSi}|_{TSSi=cte} \text{ para TMA}$$

El error promedio fue obtenido realizando el promedio de la sumatoria de los valores absolutos de las diferencias V y VI esto es:

$$VII.- \varepsilon_{DSC} = \Sigma \Delta x_{DSCi} / N_{DSC} = \Sigma |x_{DSCi} - x_{TSSi}| / N_{DSC} \text{ para DSC}$$

$$VIII.- \varepsilon_{TMA} = \Sigma \Delta x_{TMAi} / N_{TMA} = \Sigma |x_{TMAi} - x_{TSSi}| / N_{TMA} \text{ para TMA}$$

$N_{DSC}$ : Número de datos obtenidos por DSC

$N_{TMA}$ : Número de datos obtenidos por TMA.

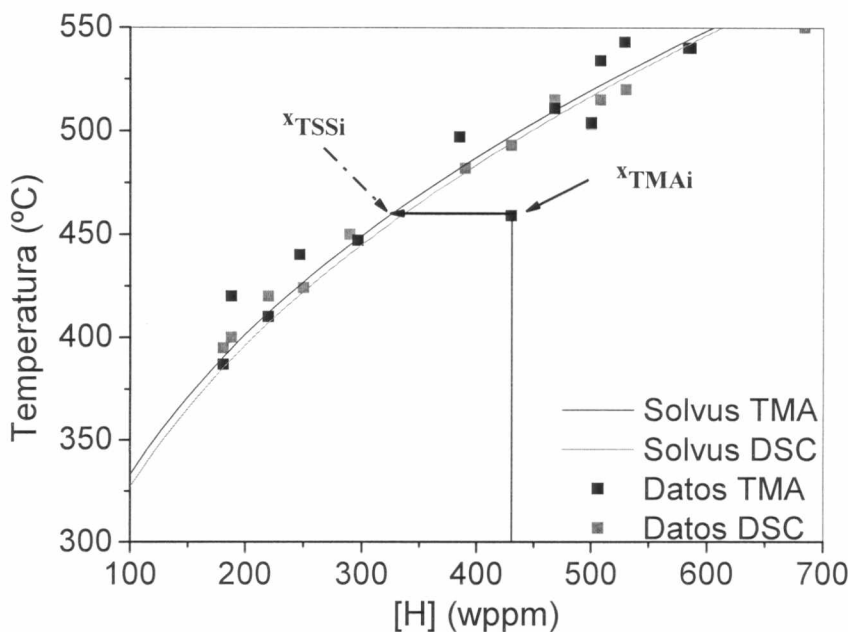


Figura 1. Línea de solvus para el Zircaloy-4 obtenida mediante las técnicas DSC y TMA detalles para la determinación del error en concentración de hidrógeno.

## Apéndice II

### *Determinación del error experimental a partir de las observaciones realizadas en las curvas dilatométricas.*

La figura 1 muestra en detalle ampliado, la zona donde se produce el cambio de pendiente de una curva dilatométrica con el objetivo de determinar el error experimental producido por el TMA. Ubicando la región en donde se produce el cambio de pendiente de una dada curva TMA se puede observar una variación en longitud aceptable en donde el cambio es apreciado, el valor obtenido corresponde a  $0.28\ \mu\text{m}$ . Esa variación en longitud se produce en un intervalo de  $15^\circ\text{C}$  alrededor del cambio de pendiente de la curva dilatométrica. Este efecto también fue observado en las restantes curvas TMA con tenores de hidrógeno comprendidos dentro del rango de interés tecnológico ( $\sim 650\ \text{Wppm}$ ).

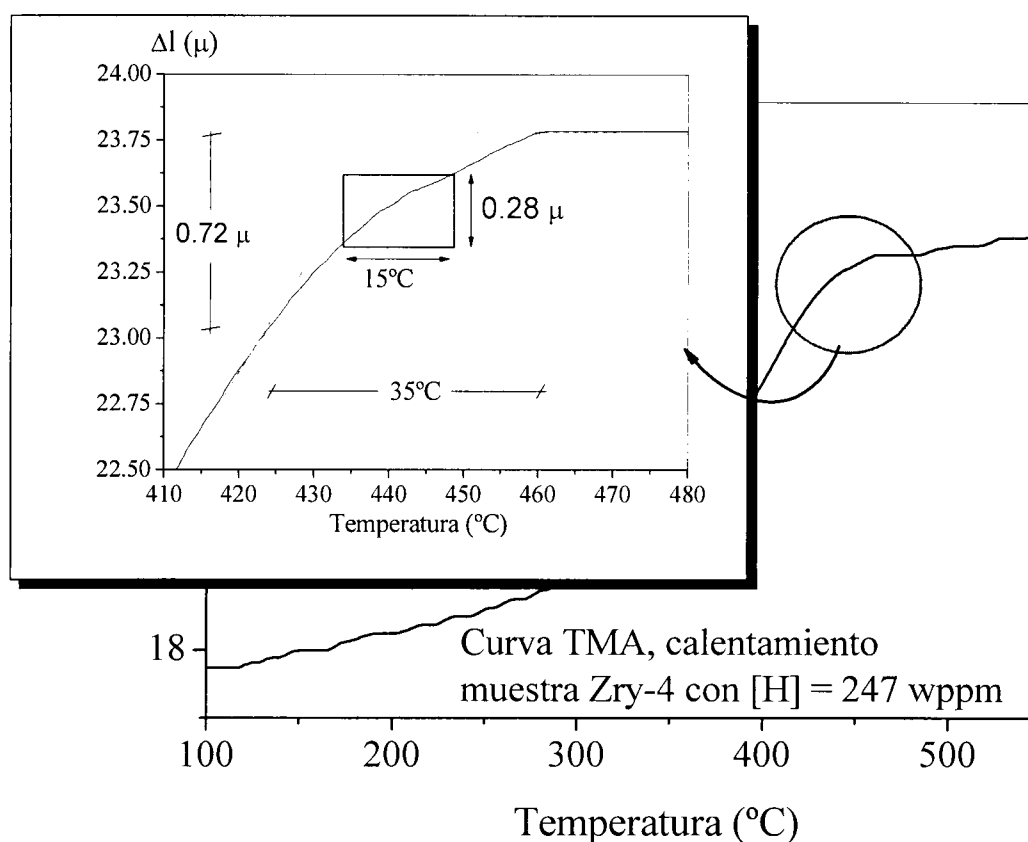


Figura 1. Finalización de la disolución la zona encerrada en un círculo se amplia para determinar el error experimental.

La figura 2 muestra la curva de solvus obtenida a partir del ajuste de los datos obtenidos por TMA, mostrando una región cercana al valor de 247 Wppm.

Si consideramos la variación de temperatura de 15°C alrededor 247 Wppm que corresponde a la probeta en cuestión se puede observar que se produce una variación de ~40 Wppm, figura 2. El mismo análisis realizado sobre probetas de bajas y altas concentraciones muestran que existe un valor aproximado a los ~40 Wppm, lo cual permite sugerir un error experimental de ~40 Wppm para el caso particular del ingreso de hidrógeno en Zr.

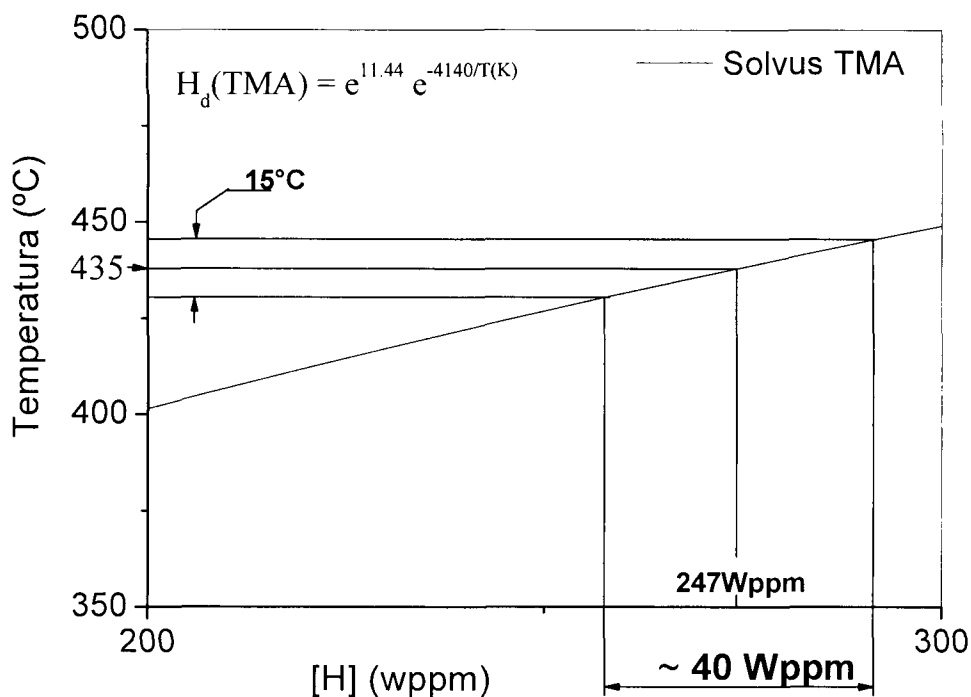


Figura 2. Detalle de la curva solvus obtenida mediante TMA, determinación del error experimental a partir de la variación en temperatura observada en las graficas TMA en la región de cambio de pendiente.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

CENTRO DE INFORMACION CAC