

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

**Influencia de la microestructura para la reorientación de  
hidruros y fractura mecánica en aleaciones base circonio  
(\*)**

**Por Lic. Adrián Guillermo Gómez**

**Director**

**Dr. Pablo Vizcaíno**

**Co-Director**

**Mg. Alejandra Flores**

**(\*) Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias y Tecnología, mención  
Materiales**

**República Argentina**

**2024**

## ÍNDICE

I. Agradecimiento .....	1
II. Resumen .....	3
III. Abstract .....	5
IV. Introducción .....	7
1 Capítulo 1: Tubos de presión en reactores tipo CANDU .....	12
1.1 Características generales de los tubos de presión.....	12
1.2 Aspectos generales del proceso de fabricación .....	13
1.3 Detalles del proceso de fabricación.....	15
1.3.1 Lingote .....	15
1.3.2 Forja y templado .....	16
1.3.3 Extrusión.....	16
1.3.4 Deformación en frío.....	17
1.3.5 Trefilado.....	17
1.3.6 Laminado .....	17
1.3.7 Relevado de tensiones.....	18
1.4 Microestructura y Composición.....	18
1.5 Textura cristalográfica.....	20
1.6 Propiedades Mecánicas .....	20
2 Capítulo 2: El hidrógeno en las aleaciones de circonio.....	23
2.1 Diagrama de fases Zr-H .....	23
2.2 Solubilidad .....	24
2.3 Rol del hidrógeno en la aleación Zr-2,5%Nb.....	25
2.4 Difusión del hidrógeno en Zr-2,5%Nb.....	29
3 Capítulo 3: Características del Fenómeno Fisuración Diferida por Hidruros .....	32
3.1 Mecánica de Fractura .....	33
3.2 El fenómeno de la Fisuración Diferida por Hidruros, FDH.....	38
3.2.1 Modelado y descripción del fenómeno FDH .....	39
3.3 Dependencia con la textura cristalográfica .....	42
3.4 Rol de la microestructura .....	42
4 Capítulo 4: Materiales, microestructura y técnicas experimentales .....	44

4.1	Modificación de la microestructura de la aleación Zr-2,5%Nb tubo extrudado de presión mediante tratamientos térmicos .....	44
4.1.1	Microestructuras de baja temperatura (LT): .....	44
4.1.2	Microestructuras de alta temperatura (HT):.....	45
4.2	Corte y preparación de probetas.....	45
4.2.1	Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB)....	46
4.2.1.1	Medición de superficie de fractura.....	46
4.2.1.2	Análisis de las microestructuras por metalografía .....	47
4.2.2	Microscopía electrónica de transmisión .....	47
4.2.3	Medición de textura cristalográfica .....	48
4.2.4	Propiedades mecánicas .....	49
4.2.5	Método de Hidruración de probetas para ensayos de FDH y pruebas de difusión de hidrógeno .....	50
4.2.6	Medición de concentración de hidrógeno por cromatografía .....	52
4.3	Experimento de Fisuración diferida por hidruros .....	53
4.3.1	Probetas cantilever beam .....	53
4.3.1.1	Dispositivo de fatiga mecánica para generar prefisura en probetas cantilever beam .....	54
4.3.2	Sistema de detección acústica.....	55
4.3.2.1	Sensores Acústicos.....	55
4.3.2.2	Guía Acústica .....	56
4.3.2.3	Análisis de Emisión Acústica utilizando el software AEwin™.....	57
4.3.3	Sistema de aplicación de la carga .....	58
4.3.4	Ensayos de Fisuración Diferida por Hidruros, FDH.....	60
4.3.5	Condiciones térmicas del ensayo .....	60
4.3.6	Carga aplicada.....	61
4.4	Método y Dispositivo para obtener Imágenes mediante Neutrones.....	62
4.4.1	Técnicas neutrónicas aplicadas a ciencia de materiales.....	62
4.4.2	Radiografía de Neutrones (Neutron imaging, NI) .....	63
4.4.3	Consideraciones técnicas en la neutrografía .....	65
4.4.4	Instrumento de medición ANTARES .....	66
4.4.5	Determinación de contenido de Hidrógeno mediante radiografía de neutrones.....	67
4.4.6	Obtención de la ecuación de calibración .....	68

4.5	Ensayos experimentales de medición de concentración de hidrógeno in-situ ...	70
4.5.1	Medición de la difusión de hidrógeno en función de la temperatura.....	70
4.5.2	Muestras para medición de concentración de hidrógeno por radiografía de neutrones.....	72
4.5.3	Medición de la difusión de hidrógeno en función de la temperatura y de la tensión	73
5	Capítulo 5: Resultados experimentales .....	76
5.1	Caracterización microestructural.....	76
5.1.1	Microestructuras de baja temperatura.....	76
5.1.2	Microestructuras de altas temperaturas.....	77
5.2	Precipitación de hidruros.....	80
5.3	Efecto de la microestructura sobre las propiedades mecánicas.....	82
5.4	Evolución de la Textura Cristalográfica.....	82
5.5	Resultados de los Ensayos de Fisuración Diferida por Hidruros, FDH.....	84
5.5.1	Comentarios introductorios.....	84
5.5.2	Método de Evaluación del Comportamiento bajo MFLE y Análisis de la propagación de la fisura.....	84
5.5.3	Control manual y coordinación de tiempos en los ensayos de fisuración diferida por hidruros .....	86
5.5.4	Resultados de los ensayos de FDH en los distintos materiales analizados.	88
5.5.5	Superficie de fractura y velocidad de propagación de la fisura .....	89
5.6	Hidruros y su orientación cristalográfica en las microestructuras .....	94
5.7	Cambio en el coeficiente de difusión del hidrógeno (H) debido a la discontinuidad de la fase $\beta$ -Zr y variación de la solubilidad sólida terminal.....	96
5.8	Evolución de la concentración de hidrógeno por efecto de la temperatura y la tensión localizada en ensayos por fisuración diferida por hidruros .....	100
5.8.1	Material EXT .....	101
5.8.2	Material CRSR.....	104
6	Capítulo 6: Discusión y conclusiones generales .....	108
6.1	Discusión.....	108
6.1.1	Efectos de las microestructuras en el proceso de FDH.....	108
6.1.2	Efecto del endurecimiento por trabajo en frío en FDH.....	111
6.1.3	Importancia del coeficiente de difusión de hidrógeno en la FDH .....	112
6.1.4	Análisis de las superficies de fractura, estrías y tiempos de incubación ..	113

6.1.5	Desarrollo de pruebas in situ de fisuración diferida por hidruros mediante el uso de imágenes de neutrones para estudiar la redistribución de hidrógeno en Zr-2.5%Nb	114
6.1.6	Reflexión final acerca de la influencia de la microestructura para la reorientación de hidruros y fractura mecánica en aleaciones base circonio	115
6.2	Conclusiones generales	116
7	Perspectivas futuras de trabajo	118
V.	Publicaciones asociadas a este trabajo de tesis	119
VI.	Referencias	121

## I. Agradecimiento

En primer lugar, quiero agradecer al Departamento de Tecnología Aleaciones de Circonio y al grupo del Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales (LMFAE) del Centro Atómico Ezeiza por todo el apoyo brindado durante mi formación.

A Pablo Vizcaíno, mi director de Tesis quién me guió, acompañó y brindó todo su conocimiento en todo el tiempo de mi formación como investigador. Sus consejos y dirección han sido fundamentales para el éxito de mi investigación.

Al Dr. David Banchik por permitirme formar parte del gran grupo de trabajo que logró forjar.

A Daniel Bianchi y a todo el equipo de la Planta Piloto de Fabricación de Aleaciones Especiales (PPFAE) por su invaluable colaboración en el diseño y la fabricación de muestras y dispositivos para esta tesis.

A Jose Páez Ponce por su valiosa contribución en la optimización del dispositivo de medición de FDH, así como por su dedicación en llevar a cabo meticulosas mediciones experimentales.

A Gabriel Juárez por su valiosa contribución en las mediciones de textura cristalográfica y en la discusión de los resultados.

A Alejandra Flores por su invaluable contribución en la fabricación de láminas delgadas, así como en las mediciones cristalográficas, y por su valiosa participación en la discusión de los resultados obtenidos.

A Ariel Flores por las mediciones de concentración de hidrógeno por cromatografía.

A Adriana Condó por su valiosa contribución en las mediciones cristalográficas y en la discusión y edición de los resultados.

Al Dr. Alfredo Tolley por facilitar el uso del Microscopio Electrónico de Transmisión en la División de Física de Metales del Centro Atómico Bariloche.

A la Dra. Patricia Bozzano de la Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes por facilitar el uso del Microscopio Electrónico de Barrido. También a Adriana Dominguez y a Gonzalo Zbihlei por su valiosa contribución en la obtención de imágenes por microscopía.

A la Dra. Gladys Domizzi y al Dr. Ignacio Mieza por su valiosa participación en la discusión de los resultados obtenidos.

A Sergio Soria, Javier Santisteban y Mirco Grosse por sus valiosas discusiones y apoyo en la realización y análisis de la investigación conjunta de imágenes de neutrones sobre el hidrógeno en el circonio en la instalación de neutrones fríos ANTARES que se encuentra en el Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) de la Universidad Técnica de Múnich, Alemania.

A Alejandro Duarte y Walter Szieber por el asesoramiento en el manejo de los hornos y los tratamientos térmicos.

Al Instituto Sabato y a todo su equipo docente por su dedicación y compromiso con la excelencia académica.

A todos mis compañeros de trabajo por su colaboración, amistad y apoyo mutuo.

A mi familia, siempre apoyándome y entendiendo en todas las circunstancias.

A mi papá por creer siempre en mí.

Al Estado Argentino por la Educación Pública y Gratuita.

## II. Resumen

En el presente trabajo de tesis se evaluó la susceptibilidad a la fisuración diferida por hidruros (FDH) en diversas microestructuras de la aleación Zr-2,5%Nb procedente de un tubo extrudado de presión de reactor tipo CANDU. Además, se estudió la influencia de la microestructura de esta aleación en la difusión de hidrógeno, precipitación y reorientación de hidruros.

Las distintas microestructuras fueron logradas a través de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos y/o deformación en frío. Las microestructuras resultantes se dividieron en dos grupos, cada uno tratado bajo diferentes condiciones termomecánicas. El primer grupo incluye materiales derivados del material original (tubo extrudado de presión) tratados en el campo  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb (baja temperatura, LT), que comprende: (1) el material original sin tratamiento adicional, (2) el material original deformado en frío al 27% y posteriormente relevado de tensiones a 400°C durante 24 horas (tubo de presión), y (3) el material original recristalizado mediante tratamiento térmico a 600°C durante 4 horas. El segundo grupo incluye materiales derivados del material original tratados térmicamente en el campo  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Zr (alta temperatura, HT), sometidos a las siguientes condiciones: (1) 900°C durante 3 horas seguido de enfriamiento en horno a 1°C/min hasta 650°C, manteniéndolos a esa temperatura durante 16 horas y enfriados al aire; (2) 900°C durante 3 horas, seguido de enfriamiento en horno a 1°C/min hasta 650°C, manteniéndolos a esa temperatura durante 2 horas y enfriados al aire; (3) 900°C durante 3 horas seguido de enfriamiento en horno a temperatura ambiente; y (4) 900°C durante 3 horas, seguido de un templado en agua.

Se caracterizó a los materiales y la precipitación de hidruros en las distintas microestructuras mediante las técnicas de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM).

Los resultados de FDH muestran que los materiales HT no son susceptibles a la FDH en las condiciones experimentales. En contraste, los materiales LT presentan una mayor susceptibilidad al FDH debido al aumento de las propiedades mecánicas resultantes del proceso metalúrgico, lo cual se evidencia en la reducción del factor de intensidad de tensión (KIH) de  $(11,8 \pm 0,6)$  a  $(8,5 \pm 0,6)$  MPa  $m^{0.5}$  y el aumento de la velocidad de propagación de la fisura ( $V_p$ ) de  $(1,6 \pm 0,5) \times 10^{-8}$  a  $(4,5 \pm 0,5) \times 10^{-8}$  m  $s^{-1}$ . Experimentos complementarios de difusión de hidrógeno realizados in situ en el instrumento ANTARES-II mediante la técnica de imágenes por neutrones en los materiales LT también mostraron que la discontinuidad de la fase  $\beta$ -Zr del material original debido al tratamiento de recristalización afecta significativamente a la difusión de hidrógeno y la solubilidad sólida terminal. En este sentido, se obtiene una reducción del coeficiente de difusión en un 35% respecto al material original, un pequeño aumento del KIH (7%), un aumento del tiempo de incubación del hidruro y una disminución de alrededor del 20% en  $V_p$ . Además, también se observó una reducción de aproximadamente un 32% en la solubilidad sólida terminal. Ensayos in-situ de FDH mostraron un incremento de 10 a 15 ppm de hidrógeno en la zona de la punta de la fisura mientras ocurre el fenómeno de fisuración diferida por hidruros.

Palabras claves: Fisuración Diferida por Hidruros, difusión de hidrógeno, aleaciones de circonio, tubos de presión.

### III. Abstract

In this work, we have investigated the susceptibility to delayed hydride cracking (DHC) in various microstructures of Zr-2.5%Nb alloy derived from an extruded pressure tube of a CANDU-type reactor. Additionally, the influence of the alloy's microstructure on hydrogen diffusion, hydride precipitation, and hydride reorientation was studied.

Different microstructures were achieved through heat treatments at various temperatures and times and/or cold deformation. The resulting microstructures were divided into two groups, each treated under different thermomechanical conditions. The first group includes materials derived from the original material (extruded pressure tube) treated in the  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb field (low temperature, LT), comprising: (1) the original material without additional treatment, (2) the original material cold-worked by 27% and subsequently stress-relieved at 400°C for 24 hours, and (3) the original material recrystallized by heat treatment at 600°C for 4 hours. The second group includes materials derived from the original material thermally treated in the  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Zr field (high temperature, HT), subjected to the following conditions: (1) 900°C for 3 hours followed by furnace cooling at 1°C/min to 650°C, held at that temperature for 16 hours, and air-cooled; (2) 900°C for 3 hours, followed by furnace cooling at 1°C/min to 650°C, held at that temperature for 2 hours, and air-cooled; (3) 900°C for 3 hours followed by furnace cooling to room temperature; and (4) 900°C for 3 hours, followed by water quenching

Hydride precipitation in different microstructures was characterized using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and scanning transmission electron microscopy (STEM).

The DHC results show that the HT materials are not susceptible to DHC under the experimental conditions. In contrast, the LT materials show greater susceptibility to DHC due to the increase in mechanical properties resulting from the metallurgical process, which is evidenced by the reduction in the stress intensity factor (K<sub>IH</sub>) from (11.8±0.6) to (8.5±0.6) MPa m<sup>0.5</sup> and the increase in crack propagation velocity (V<sub>p</sub>) from (1.6±0.5)×10<sup>-8</sup> to (4.5±0.5)×10<sup>-8</sup> m s<sup>-1</sup>. Complementary hydrogen diffusion experiments conducted in situ at the ANTARES-II instrument using neutron imaging techniques on LT materials also showed that the discontinuity of the β-Zr phase in the original material due to the recrystallization treatment significantly affects hydrogen diffusion and terminal solid solubility. In this regard, a 35% reduction in the diffusion coefficient compared to the original material was obtained, a slight increase in K<sub>IH</sub> (7%), an increase in the hydride incubation time, and a decrease of around 20% in V<sub>p</sub>. Additionally, a reduction of approximately 32% in terminal solid solubility was observed. In-situ DHC tests showed an increase of 10 to 15 ppm of hydrogen in the crack tip zone while the delayed hydride cracking phenomenon occurs.

**Keywords:** Delayed Hydride Cracking, hydrogen diffusion, zirconium alloys, pressure tubes.

#### IV. Introducción

Hasta la fecha existen 416 reactores nucleares de potencia en operación en todo el mundo, aportando un total de aproximadamente 400 GW de potencia eléctrica neta [1] esto representa un poco más del 10% de la electricidad mundial. Además del aporte energético, la aplicación de la energía nuclear es extendida a campos tan diversos como el de la salud, agricultura y alimentación, ambiental, etc.

Todo esto justifica los grandes esfuerzos realizados en las últimas décadas al estudio y desarrollo de materiales que puedan afrontar las condiciones extremas de operación dentro del núcleo de estos reactores. Las aleaciones bases circonio son preponderantes en los materiales estructurales de muchos de estos reactores, como ser las vainas de los elementos combustibles, grillas espaciadoras, tubos guías y canales combustibles de los reactores moderados por agua liviana (LWR) y pesada (PHWR) con recipiente de presión, así como los tubos de presión de reactores PHWR tipo CANDU (CANadá Deuterio Uranio) en los PHWR. Todos ellos están compuestos por aleaciones avanzadas de base circonio. Las aleaciones de circonio son utilizadas debido a tres características fundamentales: buenas propiedades mecánicas, baja sección de absorción de neutrones y buena resistencia a la corrosión. Debido a las exigentes condiciones de funcionamiento, las cuestiones relativas a la incorporación de hidrógeno, corrosión y deformación inducida por irradiación se volvieron más importantes.

El hidrógeno es uno de los factores sustanciales de fragilización de los metales en general y en particular, de los formadores de hidruros como el circonio (Zr) y sus aleaciones. El hidruro es un precipitado frágil, que puede actuar como núcleo de fisuras que propaguen en la matriz de Zr. En los componentes de tubos de presión el hidruro precipita en forma de placas o plaquetas que se orientan paralelas a ciertos planos en relación con la dirección radial o tangencial del tubo. Cuando el hidruro precipita en placas con una orientación perpendicular a la dirección tangencial del tubo se denominan hidruros radiales y cuando se orientan perpendicular a la dirección radial se denominan hidruros tangenciales. Si estas placas están expuestas a tensiones perpendiculares, pueden cambiar su orientación. Por esta razón, los canales de combustibles de los reactores de potencia por donde circula el agua de refrigeración se fabrican mediante procesos que, ante un eventual ingreso de hidrógeno en el

componente, inducirán la precipitación de hidruros tangenciales evitando de esta manera asistir la propagación de una fisura en dirección radial del tubo. Si bien no han sido esclarecidas aún el conjunto de variables que generan la reorientación de estas placas de hidruro, si existe en cambio, el conocimiento respecto a los parámetros tecnológicos que inducen la precipitación de las plaquetas de hidruros en los planos perpendiculares a la dirección radial en vainas de elementos combustibles y otros componentes tubulares [2, 3]. Las aleaciones de circonio que muestran un mejor comportamiento ante la corrosión para las vainas de combustible de alto quemado contienen niobio (Nb) en un rango de concentración del 0,5 al 2,5% en peso. Este es el caso de las aleaciones rusas E110 (Zr-1%Nb), E635 (1,2%Sn, 0,35%Fe, 1%Nb) [4] y la francesa M5 (0,8-1,2%Nb, 150-600 ppm Fe, 900-1800 ppm O, 25-120 ppm C, 0-35 ppm S) [5], que mejora su comportamiento respecto a la familia del Zircaloy [6]. Lo mismo puede decirse de la familia americana de Zirloy Westinghouse con contenidos de estaño (Sn) del 0,7 al 1,5% y de Nb del 0,5 al 2,0% [7]. En los reactores de agua pesada a presión (PHWR) del tipo CANDU, debido a su bajo nivel de quemado y, por tanto, a su limitada permanencia en el reactor (~1 año), se utiliza el Zircaloy-4, pero para los componentes internos que deben permanecer durante toda la vida útil del reactor, como los tubos de presión, se ha seleccionado el Zr-2,5%Nb debido a su buen comportamiento frente a la corrosión y a sus mejores propiedades mecánicas [8, 9, 10]. En los reactores PHWR tipo Siemens/KWU instalados en Argentina, la aleación utilizada para los canales de combustible sigue siendo Zircaloy-4. Estos canales por criterios de diseño deberían permanecer toda la vida del reactor en servicio, sin embargo, en la práctica deben ser reemplazados cada 10 años aproximadamente [11]. La aleación Zr-2,5%Nb ha demostrado un excelente rendimiento en servicio en los tubos de presión de los reactores PHWR tipo CANDU. Estos componentes a pesar de poseer una capa de óxido superficial muy adherente como protección frente al ingreso de hidrógeno, el medio acuoso donde operan produce una reacción de corrosión liberando hidrógeno parte del cual progresivamente ingresa a la matriz y, cuando se supera el límite de solubilidad, comienza la precipitación de hidruros deteriorando su propiedades mecánicas y exponiéndolos a fallas como ser la fragilización por hidruros, formación de ampollas y la fisuración diferida por hidruros (FDH), tema central de este trabajo de tesis [12, 13, 14].

Por otro lado, en la literatura la información en relación a las propiedades de las distintas microestructuras de la aleación Zr-2,5%Nb que se utilizan para fabricar estos componentes estructurales de los reactores de potencia y su comportamiento ante la FDH es muy escasa, en particular las microestructuras de altas temperaturas [15, 29, 85, 86].

Una de las primeras fallas reportadas en componentes Zr-2,5%Nb por efecto de la precipitación de hidruros se registró en una vaina de combustible experimental en el año 1974 [16]. Posteriormente en el mismo año, luego de una parada programada de mantenimiento, se detectó en el gas anular una fuga de agua pesada desde el circuito primario en las unidades 3 y 4 de la central nuclear Pickering en Canadá [14]. Las fisuras fueron detectadas en el extremo de entrada del refrigerante, en la superficie interior del tubo y luego se propagaron en el plano radial-axial. La causa de la falla se debió a las altas tensiones residuales en la unión rolada las cuales generaron las condiciones para el inicio de la propagación de una fisura por el fenómeno de Fisuración Diferida por Hidruros.

Los parámetros metalúrgicos involucrados en la reorientación de hidruros son varios, a saber: El estado de tensiones, la temperatura, la carga aplicada, la velocidad de enfriamiento, la concentración de hidrógeno y las características de la microestructura. La consideración de esta última variable resulta de gran interés, y por esto es abordado en esta tesis, ya que el fenómeno es estudiado en la actualidad solo en vainas de alto quemado cuya microestructura es completamente recristalizada. Esto dificulta la comprensión del mecanismo, ya que resulta complicado distinguir entre los efectos de las tensiones residuales del material y las generadas por la carga externa. Además, otros factores como el tamaño y la morfología del grano, así como las fases presentes según la aleación en cuestión, también influyen en esta complejidad. En este contexto, teniendo en cuenta los estudios anteriores, en el presente trabajo se caracterizó la FDH y la precipitación de hidruros en un conjunto de microestructuras de la aleación Zr-2,5%Nb mediante el ensayo tipo cantilever beam o de viga en voladizo para determinar el factor de intensidad de tensiones que caracterizan el arresto de una fisura que se propaga por FDH,  $K_{IH}$  [17, 18]. Los resultados se presentan en este trabajo junto con una caracterización de la microestructura, propiedades mecánicas y superficie de fractura de los materiales estudiados. Adicionalmente, para completar la caracterización del comportamiento ante la FDH de las microestructuras seleccionadas, se realizaron experimentos de difusión de hidrógeno y FDH in situ en la instalación de radiografía y

tomografía de neutrones frío ANTARES-II del FRM-II [19, 20], Alemania. Estos experimentos buscaron cuantificar el coeficiente de difusión de hidrógeno en dos de las microestructuras en estudio y relacionar los resultados con su susceptibilidad al proceso de degradación por FDH.

Como se mencionó en el cuerpo de esta introducción, el objetivo de esta tesis fue caracterizar las propiedades mecánicas de las diversas microestructuras de la aleación Zr-2,5%Nb que se forman bajo tratamientos térmicos a diferentes temperaturas e investigar su comportamiento ante el fenómeno de fisuración diferida por hidruros (FDH). A continuación, se describe cómo cada capítulo contribuye al logro de estos objetivos:

Capítulo 1: Características Generales de los Tubos de Presión. Este capítulo establece las bases necesarias para entender las propiedades del material utilizado en los tubos de presión, incluyendo su microestructura, textura cristalográfica, propiedades mecánicas y proceso de fabricación. Esta información es esencial para contextualizar los estudios posteriores sobre el comportamiento del material ante la FDH.

Capítulo 2: Interacción del Hidrógeno con las Aleaciones de Circonio. Aquí se analiza la solubilidad y la difusión del hidrógeno en las aleaciones de circonio, proporcionando el fundamento teórico necesario para entender los mecanismos de formación y reorientación de hidruros en el material. Este conocimiento es crucial para interpretar los resultados experimentales presentados en los capítulos posteriores.

Capítulo 3: Este capítulo describe los aspectos generales de la FDH, comenzando con los fundamentos de la mecánica de fractura y la influencia de las dimensiones de las probetas. A continuación, se detalla el FDH, incluyendo su modelado y descripción teórica. Además, se analiza cómo la textura cristalográfica y la microestructura del material afectan la susceptibilidad y el desarrollo de la FDH, preparando el terreno para los experimentos y análisis detallados de la FDH en las distintas microestructuras del material.

Capítulo 4: Materiales y Técnicas Experimentales. Se detalla el material utilizado, las distintas microestructuras obtenidas por tratamientos térmicos, las técnicas experimentales empleadas en las caracterizaciones de las mismas, la incorporación de hidrógeno y el sistema experimental de ensayo. Este capítulo proporciona una descripción metodológica necesaria para reproducir los experimentos y validar los resultados obtenidos.

Capítulo 5: Resultados Experimentales. En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados, mostrando cómo varían las propiedades del material y su comportamiento ante la FDH en función de las diferentes microestructuras. Estos resultados son analizados a la luz de los objetivos planteados.

Capítulo 6: Discusión y Conclusiones Generales. Aquí se discuten los resultados obtenidos en relación con los objetivos de la tesis, destacando los hallazgos más relevantes y su implicancia para el comportamiento del material ante el fenómeno de FDH. Se proporcionan conclusiones generales sobre la FDH y las propiedades del material.

Capítulo 7: Perspectivas Futuras de Trabajo. Se proponen futuras líneas de investigación para profundizar en el estudio del material y mejorar su desempeño en aplicaciones prácticas, basándose en las conclusiones y hallazgos de esta tesis.

## 1 Capítulo 1: Tubos de presión en reactores tipo CANDU

### 1.1 Características generales de los tubos de presión

Los tubos de presión son componentes fundamentales en los reactores tipo CANDU y cumplen el rol de recipiente de presión. Poseen unos 6 metros de longitud, un diámetro de 112,5 mm y un espesor que ronda los 4,5 mm. El núcleo de este tipo de reactores se encuentra dentro de una estructura denominada calandria la cual es atravesada horizontalmente por 400 tubos de presión que constituyen los canales para los 12 o 13 elementos combustibles de uranio natural.

A través de los tubos de presión circula agua pesada a una presión aproximada de 10 MPa que actúa como moderador de neutrones y como refrigerante de los elementos combustibles. El refrigerante fluye a través de estos tubos de presión, cada uno de los cuales está encerrado en un tubo de calandria. La presión interna produce una tensión tangencial de alrededor de 130 MPa. El agua pesada ingresa a 250°C y sale con un incremento de temperatura de 50°C. Entre el tubo de presión y el tubo de calandria circula un gas, denominado anular, que aísla térmicamente al tubo de presión del moderador (agua pesada a 65°C) que rodea los tubos de calandria, y además se utiliza para detectar pérdidas del refrigerante en el caso de una fisura pasante en los tubos de presión. Para evitar el contacto entre el tubo de presión y la calandria se colocan entre ellos una serie de anillos espaciadores (figura 1).

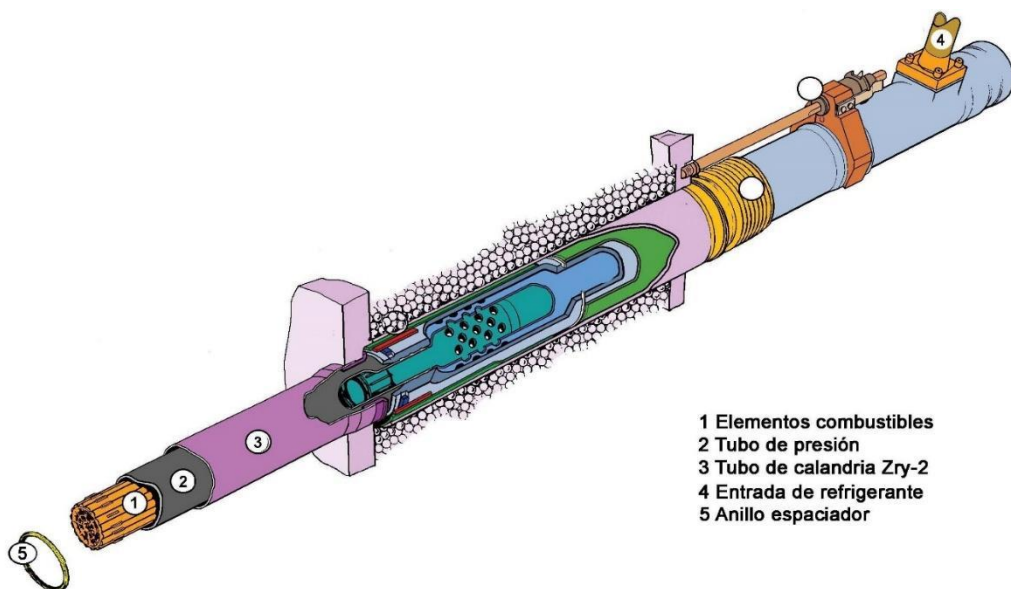


Figura 1. Esquema de un canal de combustible de un reactor tipo CANDU.

## 1.2 Aspectos generales del proceso de fabricación

Estos componentes se fabrican a partir de un lingote de aleación Zr-2,5%Nb, cuya composición se puede observar en la tabla 1. El diagrama de equilibrio de la aleación Zr-Nb se muestra en la figura 2. Posteriormente, por procesos de forja en caliente y mecanizado, se obtiene un lingote hueco o perforado (“Hollow”) de aproximadamente 560 mm de longitud y 195 mm de diámetro apto para la extrusión.

El proceso de extrusión se realiza a 815°C y posteriormente se deforma en frío (trefilado o laminado) aplicando una deformación del 27%, obteniéndose un tubo de aproximadamente 112 mm de diámetro externo y 104 mm de diámetro interno. Los tubos reciben un tratamiento térmico a 400°C durante 24 h para relevarlos de tensiones y generar una capa de óxido superficial como protección frente al ingreso de hidrógeno antes de ser instalado en el reactor CANDU [21].

Tabla 1. Composición Química del tubo extrudado Zr-2,5%Nb [22]

Elementos fundamentales	Min.	Max.
Nb	2,5 wt. %	2,8 wt. %
O	1000 ppm	1300 ppm
Fe	900 ppm	1300 ppm
Zr	balance	
Impurezas en ppm		
Aluminio		75
Boro		0,5
Calcio		125
Cadmio		0,5
Cloro		0,5
Cobalto		20
Cromo		100
Cobre		50
Hidrógeno	<3	
Hafnio		50

Magnesio	20
Manganeso	50
Molibdeno	50
Nitrógeno	65
Níquel	35
Fósforo	12
Plomo	50
Silicio	100
Estaño	100
Tantalio	100
Titanio	50
Uranio	3,5
Vanadio	50
Wolframio	50

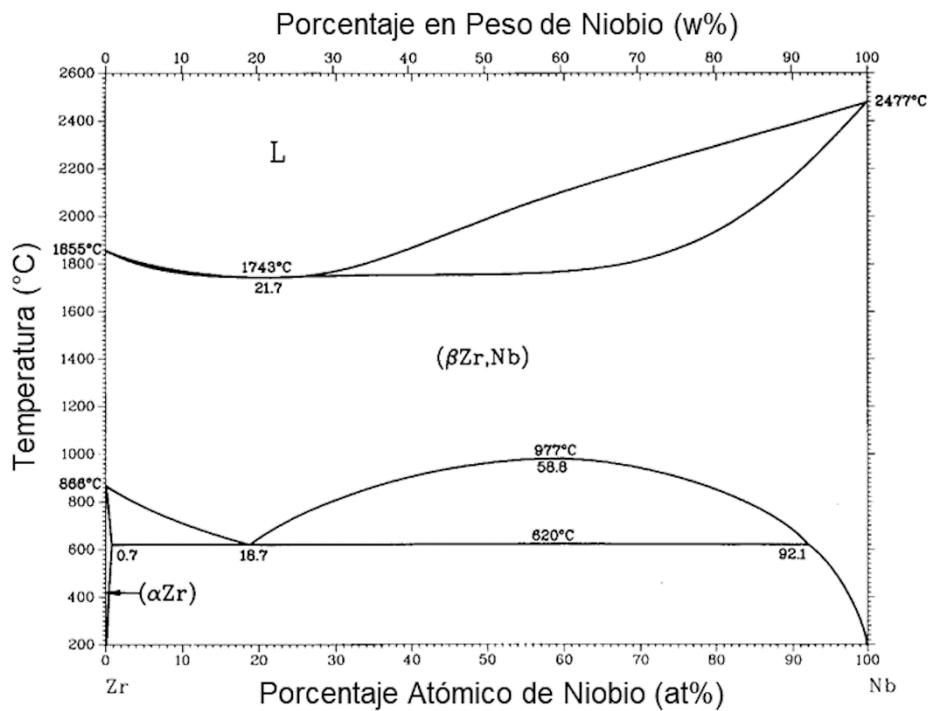


Figura 2. Diagrama de fase Zr-Nb [25]

Aunque es una aleación binaria debemos tener en cuenta el rol de las impurezas predominantes como ser el hierro (Fe) y el oxígeno (O). La adición de O en el tubo de presión incrementa la resistencia mecánica y el Fe solo cumple la función de una impureza. Tanto el O como el Fe tienen efectos opuestos en el diagrama de fases Zr-Nb, el O es un estabilizador de la fase  $\alpha$  y el Fe de la fase  $\beta$ . El O tiene un marcado efecto en el incremento de la transición  $\alpha+\beta/\beta$  [23] y se podría esperar que el Fe tuviera un efecto opuesto [24]. El balance de estas dos impurezas afecta la temperatura del monotectoide reportado en el diagrama de fase de equilibrio Zr-Nb [25]. Bethune et al., indican que el diagrama más aplicable a la aleación de tubo de presión es el dado por Richter et al., donde se reporta 590°C como la temperatura de monotectoide [26, 27]. A pesar de lo expuesto anteriormente y debido a que no hay consenso respecto a la composición monotectoide precisa [24], los valores de temperatura considerados en las transformaciones térmicas de la aleación en este trabajo de tesis serán referenciados al diagrama binario Zr-Nb de Okamoto [25].

### 1.3 Detalles del proceso de fabricación

Como se describió anteriormente, el tubo de presión es uno de los componentes más exigidos durante la operación de la central CANDU. El componente es diseño de la empresa canadiense AECL (Atomic Energy of Canada Ltd.) y era fabricado por la empresa Carpenter Tech. Estos procesos se describen a continuación:

#### 1.3.1 Lingote

Utilizando esponjas de circonio de calidad nuclear conforme a la norma ASTM B349/B349M-09, así como la cantidad precisa de niobio para crear la aleación requerida, se fabrican los denominados "compactos". Dado que el circonio es un metal refractario con un punto de fusión de 1855°C en su estado puro, y el niobio tiene una temperatura de fusión aún más alta a 2477°C, el niobio se introduce en forma de una aleación Zr-Nb de punto de fusión más bajo, conocida como "liga madre".

Estos compactos se producen al comprimir la esponja de circonio junto a la "liga madre" utilizando prensas de gran capacidad. Es fundamental tener en cuenta la posible

contaminación de carbono e hidrógeno, que podría provenir de los lubricantes empleados para facilitar el proceso de compresión.

Luego, estos compactos se ensamblan en una cámara de vacío mediante soldadura por haz de electrones, creando así un electrodo. Las soldaduras circunferenciales y longitudinales deben ser lo suficientemente profundas para soportar tanto el peso del electrodo como las elevadas corrientes durante el proceso de fundición.

La fundición de la aleación se lleva a cabo en un horno de arco eléctrico por electrodo consumible, en condiciones de vacío. El arco transporta gotas de metal líquido a un crisol enfriado por donde se incorporan a la zona líquida del lingote. En esta área, el soluto se disuelve y la aleación se forma. Este proceso de fundición es central de la obtención en la aleación.

Además, es esencial supervisar la uniformidad del contenido de soluto en volumen, el nivel de impurezas, la presencia de gases, en especial hidrógeno, la ausencia de porosidad interna y la calidad de la superficie del lingote.

### 1.3.2 Forja y templado

El lingote sufre un proceso de forja a  $977^{\circ}\text{C}$  que reduce sus dimensiones al tamaño requerido por el proceso de extrusión. Para refinar el tamaño del grano y producir una microestructura bifásica de las fases  $\alpha$  (hcp) y fase  $\beta$  retenida (bcc) más uniforme, posterior a la forja, el lingote se somete a un templado a partir de los  $1017^{\circ}\text{C}$  [9].

En esta etapa, el lingote se perfora mediante un proceso de mecanizado para crear una estructura hueca o el denominado “Hollow”.

### 1.3.3 Extrusión

Posterior a la forja y templado, el lingote se precalienta a  $815^{\circ}\text{C}$  para la extrusión. Es revestido con cobre para evitar una oxidación excesiva y proporcionarles una superficie receptiva a los lubricantes teniendo en cuenta también que las aleaciones de circonio son propensas al desgaste. Tras la extrusión, el revestimiento de cobre se retira de los tubos mediante disolución en ácido nítrico.

Durante esta etapa y posterior enfriamiento se desarrolla la microestructura típica laminar  $\alpha Zr + \beta_{retenida} Zr$  característica de estos tubos y que se mantiene durante todos los procesos posteriores [9].

#### 1.3.4 Deformación en frío

Los procesos de deformación en frío se realizan a temperatura ambiente y producen una deformación plástica del tubo extrudado. Simultáneamente a la deformación se incrementa la resistencia mecánica garantizando las propiedades metalúrgicas y un sustancial mejoramiento de las tolerancias dimensionales.

En esta etapa la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) a través de su Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio desarrolló un proceso de deformación en frío que difiere del proceso original seguido por el tubo de presión estándar (trefilado). Este proceso es una laminación en frío en dos pasos sucesivos hasta alcanzar el mismo porcentaje de deformación final.

A continuación, se detalla ambos procesos de deformación en frío:

#### 1.3.5 Trefilado

Antes del proceso de trefilado, el extrudado es limpiado utilizando arenado y bruñido interno y pulido externo. Los tubos son desengrasados en una solución cáustica, decapados en ácido nítrico y luego sumergidos en un baño de fluoruro de amonio y nitrato de sodio para producir una capa de fluoruro de circonio. Para mejorar la lubricación durante el trefilado, se aplica un recubrimiento, posteriormente son trefilados en frío en dos pasadas, cada una con una reducción de área del 12 al 15% y una deformación entre 25-30%. Las velocidades de estirado son bajas, inferiores a 25 mm/s. Los tubos trefilados en frío son desengrasados, arenados en el interior y rectificadas en el exterior [9, 28].

#### 1.3.6 Laminado

La laminación se realiza en dos etapas sucesivas hasta alcanzar el porcentaje de 27% de deformación plástica requerida. Este proceso se lleva a cabo en una laminadora de tubos, la

cual está formada por rodillos que ruedan sobre el tubo con el perfil que se desee dar a una región particular de la superficie denominada zona de trabajo de laminación y la necesidad de reducción del diámetro externo. Internamente se ubica un mandril el cual soporta la carga ejercida durante la laminación y todo el proceso se realiza con lubricante sintético (similar al usado para laminar vainas), definiendo el diámetro interior del tubo. Por esta razón el espesor de pared del tubo de presión queda determinado por el diámetro del mandril y el ajuste de los rodillos. El avance de la laminación sobre las paredes del tubo reduce su espesor y alarga su longitud, manteniendo el volumen constante a lo largo de la zona de trabajo.

El avance de la laminación, la velocidad de laminación y la deformación plástica total permiten calcular el grado de deformación por paso de laminación, que define el esfuerzo que realiza la laminadora para deformar el tubo.

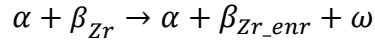
### 1.3.7 Relevado de tensiones

Finalmente, los tubos se someten a un proceso de alivio de tensiones dentro de una autoclave de vapor de agua durante un periodo de 24 horas a una temperatura de 400°C. Este procedimiento adicionalmente produce una capa de óxido superficial altamente adherente que actúa como protector ante la corrosión.

## 1.4 Microestructura y Composición

La microestructura final de los tubos de presión es bifásica, de granos alargados de fase  $\alpha$ -Zr de estructura hexagonal compacta (hcp), parcialmente rodeada por aproximadamente 10% de finos filamentos de fase metaestable  $\beta$ -Zr de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) la cual contiene aproximadamente un 20% de Nb [29]. La fase alfa es la fase de equilibrio del circonio a temperatura ambiente y contiene aproximadamente 1% Nb, Figura 3.

El tratamiento de relevado de tensiones provoca una parcial descomposición de la fase metaestable  $\beta$ -Zr con la formación de partículas de fase  $\omega$  hcp de bajo contenido de Nb. Es un proceso que involucra un enriquecimiento progresivo en Nb en la fase metaestable  $\beta$  ( $\beta_{Zr\_enr}$ ) seguido de una pérdida de continuidad en su morfología. [10, 29]. La reacción de transformación es:



Las dimensiones de la fase  $\alpha$ -Zr en la sección axial-normal en dirección radial del tubo de presión son de  $0,40 \pm 0,25 \mu\text{m}$  en el frente del tubo y  $0,30 \pm 0,10 \mu\text{m}$  en el fondo, y del orden de  $0,1 \mu\text{m}$  de la fase  $\beta$ -Zr [30].

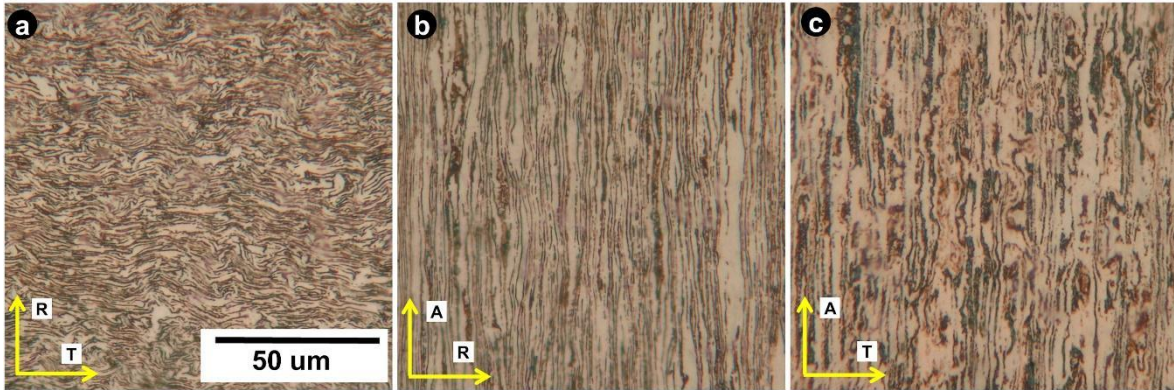


Figura 3. Microscopía óptica (MO) de las distintas secciones del tubo de presión: (a) Sección axial-normal (b) Sección tangencial-normal (c) Sección radial-normal. Se observa la fase  $\alpha$ -Zr mayoritaria en color claro la fase metaestable  $\beta$ -Zr en oscuro.

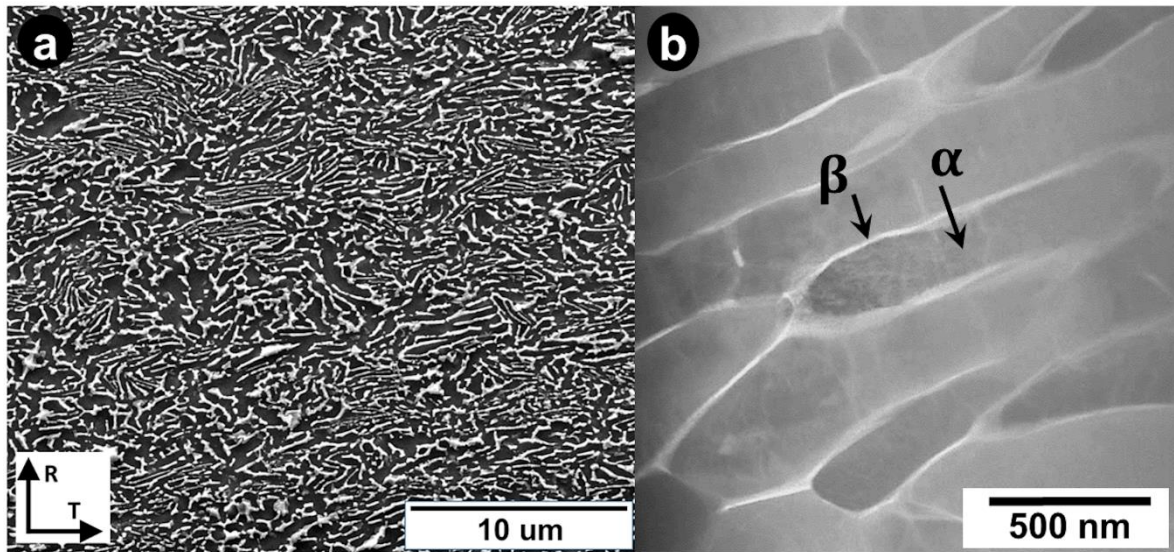


Figura 4. (a) Microscopía electrónica de barrido (MEB) de la sección axial-normal del tubo extrudado. Se observa la fase  $\alpha$ -Zr en gris oscuro y la fase metaestable  $\beta$ -Zr en gris claro. (b) Detalle por microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) de la fase alfa y beta.

## 1.5 Textura cristalográfica

El circonio alfa tiene una estructura cristalina hexagonal y, por lo tanto, un número limitado de modos de deformación. Las deformaciones sobre las aleaciones de circonio generan una orientación preferencial de algunos de los granos  $\alpha$  lo que da lugar a lo que se denomina textura cristalográfica. Es durante el proceso de extrusión que ocurre esta reorientación preferencial de manera que la normal a su plano basal se acerca a la dirección tangencial, y al enfriarse, esta fase alfa mantiene esta textura. La deformación en frío del 25 al 30% solo tiene un pequeño efecto en esta textura y el tratamiento de alivio de tensiones no tiene ningún efecto sobre la misma. Por lo tanto, la textura del tubo terminado es la que se produce durante el proceso de extrusión [28].

## 1.6 Propiedades Mecánicas

Los mecanismos de deformación de los metales con estructura cristalina hexagonal compacta (hcp), como el circonio, son más complejos y han sido investigados con menos detalle que los metales con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) o cúbico centrado en el cuerpo (bcc). Aunque los metales hexagonales compactos se consideran de una única clase, estos pueden diferir en su relación axial  $\frac{c}{a}$ , siendo  $c$  la altura de la celda unitaria en la dirección del eje  $c$  y  $a$  longitud de la arista de la base hexagonal, esta relación puede ser mayor o menor que la correspondiente al empaquetamiento ideal.

A diferencia de los metales de estructura cúbica, en los metales con estructura hexagonal compacta (hcp), los mecanismos de deformación no están distribuidos de manera simétrica. Además, debido a la distribución asimétrica y menor cantidad de sistemas primarios de deslizamiento, el maclado de deformación (twinning) compite con el deslizamiento en la deformación plástica. Dependiendo de las condiciones de deformación, el maclado puede ser el principal mecanismo de deformación [31].

En materiales hcp, los polos basales son direcciones perpendiculares a los planos basales  $\{0001\}$ . Para describir la orientación cristalográfica en estos materiales, se utiliza la notación de 4 índices (Miller-Bravais), que agrega un tercer índice para describir los planos y

direcciones en la red hexagonal, facilitando así la representación precisa de la estructura cristalina.

La estricta relación de orientación cristalográfica para el maclado, sumada a la relación de extrusión del componente en su etapa inicial de conformado, genera una fuerte orientación preferencial de los granos en un policristal, denominada textura

Esta orientación de los polos basales (0002) es mayoritaria en la dirección tangencial del tubo, lo que tiene consecuencias directas en las propiedades mecánicas y se convirtió en un criterio de diseño del tubo para mejorar las propiedades mecánicas de este componente [9, 10, 31].

La resistencia a la tracción es mayor cuando la tensión aplicada es perpendicular al plano basal de la estructura hcp, debido a que la deformación ocurre inicialmente por maclado en lugar de deslizamiento

Por lo tanto, los tubos de presión de Zr-2,5% Nb son más resistentes en dirección tangencial que en dirección longitudinal (Tabla 2). Los tubos también son más fuertes en sus extremos finales que en sus extremos iniciales (Tabla 2). Esto se atribuye al enfriamiento del lingote durante la extrusión, lo que resulta en que los extremos finales tengan un grano más pequeño que el extremo inicial del tubo. El control tanto sobre la composición química como sobre las variables de fabricación da como resultado que todos los tubos tengan resistencias a la tracción similares. Cuando las aleaciones de circonio se deforman con esfuerzos biaxiales, la textura cristalográfica tiene un efecto mayor en la resistencia y la ductilidad que cuando el esfuerzo es uniaxial. Bajo esfuerzo uniaxial, el material puede deformarse fácilmente en una dirección por deslizamiento, pero bajo esfuerzo biaxial, la deformación también puede ocurrir en otra dirección por maclado [9].

En operación, todos los componentes están sometidos a irradiación neutrónica, alta temperatura, presión y condiciones de corrosión. Los tubos de presión en los reactores tipo CANDU pueden estar en operación por 30 años. Los esfuerzos emprendidos por el fabricante condujeron a significativos cambios y mejoras al reemplazar la aleación original de Zircaloy-2 por Zr-2,5%Nb logrando incrementar su resistencia mecánica y una disminución del ingreso de hidrógeno en su matriz por efecto de la corrosión con el refrigerante.

Tabla 2. Propiedades mecánicas del tubo de presión tipo CANDU [9]

Temperatura de Ensayo (°C)	Dirección Ensayo L: Longitudinal T: Transversal	Posición en el Tubo	Tensión de Fluencia 0,2% (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)
ambiente	T	-	643	790	13
ambiente	T	-	-	813	15
300	T	Front	-	538	13
300	T	Back	-	572	12
300	L	Front	330	469	14
300	L	Back	380	531	16

## 2 Capítulo 2: El hidrógeno en las aleaciones de circonio

El efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas de las aleaciones de circonio, en particular de los componentes nucleares, es uno de los más importantes factores en el desempeño y rendimiento de estos componentes en operación. Por esta razón, en este capítulo abordaremos los aspectos relevantes sobre la interacción del hidrógeno con las aleaciones a base de circonio.

### 2.1 Diagrama de fases Zr-H

El diagrama binario Zr-H es de gran importancia para el entendimiento de los procesos acá estudiados. En el diagrama de la figura 5 podemos observar las fases en equilibrio en el diagrama binario circonio-hidrogeno (Zr-H) para cada temperatura y composición [32].

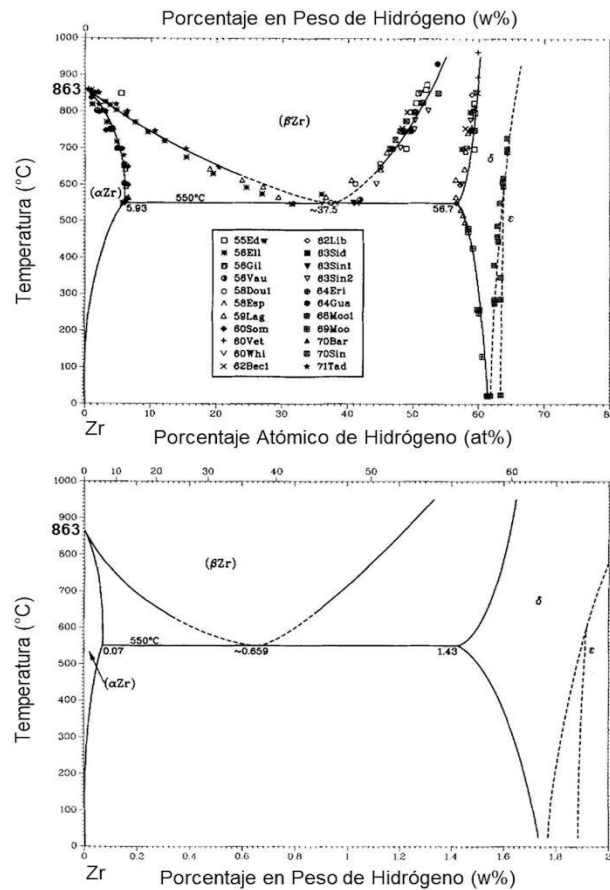


Figura 5. Diagrama de equilibrio Zr-H [32].

La fase  $\alpha$ -Zr tiene una estructura hcp con una relación de parámetros  $c/a < 1,63$ . El hidrógeno se encuentra en solución sólida y ubicado en sitios intersticiales. La máxima solubilidad en esta fase es de 5,9 % at. a la temperatura eutectoide de 550°C. La fase  $\beta$ -Zr es una solución sólida de estructura bcc presente a altas temperaturas. Tiene una descomposición eutectoide a 550°C con una composición de 37,5 % at. de H. Para composiciones entre 56,7 y 66 % at. tenemos la presencia del hidruro  $\delta$  de estructura cúbica fcc y para composiciones mayores existe la fase hidruro  $\epsilon$ , de estructura tetragonal centrada en las caras (fct). En condiciones fuera del equilibrio se obtiene el hidruro metaestable  $\gamma$  de estructura fct.

## 2.2 Solubilidad

La precipitación de hidruro está acompañada por un cambio de volumen generando deformaciones elasto-plásticas en la matriz de circonio [33]. Cuando un hidruro de Zr precipita dentro de la matriz, en los alrededores del precipitado se genera una deformación apreciable, la cual, cuando este fenómeno ocurre masivamente es capaz de producir importantes tensiones internas, tanto en el mismo hidruro como en la matriz que lo rodea, que no pueden ser relevadas mediante tratamientos térmicos. Parte de esas tensiones quedan almacenadas como energía elástica, recuperable solo durante la disolución de los precipitados. El resto produce deformación plástica en la matriz y en el propio precipitado. Como consecuencia de la deformación plástica asociada a los hidruros se presenta una histéresis de las curvas de solubilidad de precipitación y de disolución, dependiendo del ciclo térmico, ya sea por calentamiento o enfriamiento [46, 47, 48]. La relación entre la textura  $\alpha$ -Zr y la precipitación de hidruros es compleja [45].

Se denomina TSSD, a la Solubilidad Sólida Terminal de hidrógeno obtenida por calentamiento o Disolución de los hidruros; y TSSP a la Solubilidad Sólida Terminal de hidrógeno obtenida por enfriamiento o Precipitación.

La solubilidad sólida terminal (TSS) se ve influenciada por diversos factores, tales como la historia termomecánica previa del material, la presencia o ausencia de hidruros, la temperatura máxima a la que fue expuesto, la velocidad de enfriamiento y calentamiento, así

como por los elementos aleantes y el grado de deformación previa, además se observa un mayor efecto de estos factores en la TSSP [34].

Se ha informado que la solubilidad sólida terminal de precipitación (TSSP) presenta un rango de valores que está definido por las ecuaciones de solubilidad denominadas TSSP1 y TSSP2 [34]. Estas ecuaciones se obtienen respectivamente al enfriar desde una temperatura máxima superior y una temperatura máxima inferior, como se muestra en la figura 6.

Pan et al. [34] informan sobre variaciones en las curvas de TSS, identificando tres procesos distintos: TSSP1, que representa una etapa de nucleación de hidruros; TSSP2, que se relaciona con algún tipo de proceso de crecimiento de hidruros; y TSSD, que indica el proceso de disolución de hidruros. Los autores destacan que el proceso asociado a la determinación de TSSD es el más lento de los tres.

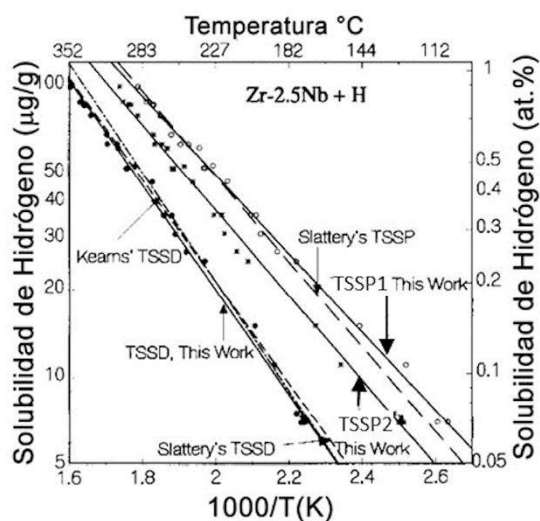


Figura 6. Curva de solubilidad del hidrógeno en Zr [34]

### 2.3 Rol del hidrógeno en la aleación Zr-2,5%Nb

El conocimiento de la solubilidad del hidrógeno como función de la temperatura, el tiempo y las características del material es de vital importancia para conocer su efecto en las propiedades mecánicas y en el desempeño de las aleaciones de circonio. Mientras los niveles de hidrógeno se encuentren en el rango de solubilidad a la temperatura de operación del componente tendrá un efecto relativamente pequeño en sus propiedades, pero cuando este

rango sea superado ya sea a la temperatura de operación o en una parada del reactor, el componente experimentará la precipitación de hidruros [35].

El hidrógeno está presente en las aleaciones de circonio como una impureza y no como un elemento de la aleación. En el caso de los tubos de presión tipo CANDU, las especificaciones del fabricante lo restringen a valores por debajo de los 3 ppm para el componente que no ha estado en servicio [22].

A pesar de los recaudos tomados en el proceso de fabricación, durante el funcionamiento del reactor se produce una reacción de corrosión entre el tubo de presión y el moderador de agua pesada. Como resultado de este proceso de corrosión se libera hidrógeno (deuterio) y aproximadamente un 5% de este deuterio es absorbido por el tubo de presión [36]. La absorción de hidrógeno por encima de cierta concentración se torna crítica cuando se supera el límite de concentración en solución sólida o TSS a la temperatura de funcionamiento del reactor, y como se señaló, da lugar a la precipitación de hidruros [37].

La precipitación de hidruros en los tubos de presión es un tema relevante ya que las propiedades mecánicas se ven alteradas por la concentración y orientación de hidruros. Estas fases son frágiles formando plaquetas que pueden ser reorientadas por las tensiones mecánicas presentes en la matriz metálica generando un efecto perjudicial en las propiedades mecánicas [38].

En los componentes tubulares que funcionan bajo presión interna, la mayor parte de la población de hidruros debe estar orientada tangencialmente para evitar la propagación de fisuras a través del espesor de la pared [39]. Sin embargo, en microestructuras totalmente recristalizadas, los hidruros presentan distintas orientaciones [35]. La figura 7 muestra los hidruros precipitados en material de tubo de presión; las plaquetas precipitan principalmente en la dirección tangencial en forma paralela al plano axial tangencial del tubo, de forma coherente con las tensiones de compresión radiales, remanentes del proceso de laminación (o trefilado) con alivio de tensiones [40, 41].

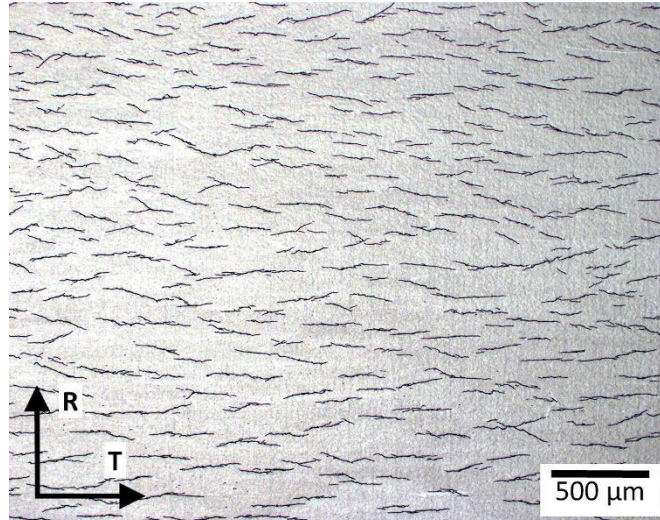


Figura 7. Hidruros precipitados en dirección tangencial sobre la superficie axial normal de un tubo de presión.

Estos hidruros observados en los tubos de presión mediante microscopía óptica están formados por apilamiento de hidruros microscópicos no reconocibles con esta técnica y aparentemente están alineados en el plano tangencial-axial, es decir, paralelos a la estructura elongada  $\alpha$ - $\beta$  en la dirección tangencial del tubo. Se ha observado [43] que la mayoría de los hidruros precipitados son del tipo  $\delta$  y que la reorientación de hidruros bajo tensiones de tracción, de modo que el plano de hábito "aparente" cambia de tangencial-axial a radial-axial cuando hay una tensión aplicada en la dirección tangencial. Esta situación puede llevar a la fractura por FDH [56].

Los apilamientos de hidruros formados en dirección tangencial o radial tienen la misma relación de orientación  $(111) \delta \sim // (0001) \alpha\text{-Zr}$ ,  $[1\bar{1}0] \delta \sim // [11\bar{2}0] \alpha\text{-Zr}$  y planos de hábito cercanos al  $(0001)$  [44, 56]. Los hidruros reorientados por la tensión crecen en granos  $\alpha$  cuyo eje  $c$  es aproximadamente paralelo a la dirección tangencial. El rol de la tensión residual que queda del trabajado en frío o de una tensión externa favorece la formación de apilamientos particulares de hidruros más que de cambiar esencialmente la forma en que las plaquetas nuclean y crecen [56].

Perovic et al. [56], describe que, bajo ciertas condiciones, los hidruros pueden experimentar "reorientación por estrés". La figura 8 muestra algunas de las disposiciones de apilamiento de placas de hidruros que pueden formarse considerando el eje polar  $c$  de la estructura hcp

de la fase  $\alpha$  paralelo a la dirección tangencial (visto en una sección axial-normal), apilamiento en dirección radial (d) o apilamiento en dirección tangencial (e). Cuando se tienen en cuenta las complejidades de la textura, claramente existen otras disposiciones posibles además de las representadas en la figura 8, pero las mostradas en esta figura parecen cubrir algunos de los casos observados más importantes.

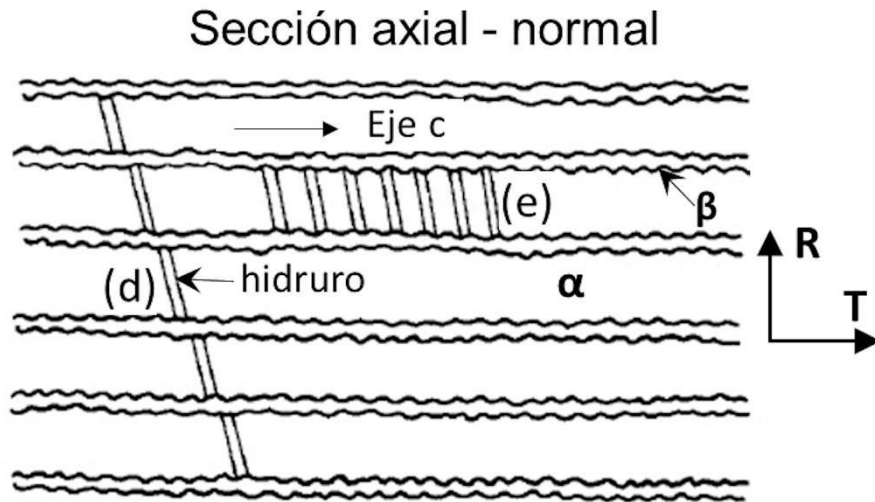


Figura 8. Posibles arreglos de apilamiento de placas de hidruro en aleaciones de tubos de presión, vistos en una sección axial normal [56].

La importancia de controlar la orientación del hidruro para prevenir la fisuración diferida por hidrógeno se evidencia en el papel clave desempeñado por el paso de trabajado mecánico durante la fabricación del tubo de presión. Es claro que, en los tubos de presión de Zr-2,5% Nb, las tensiones residuales que actúan sobre los planos basales son el factor determinante en la selección de orientaciones específicas para las placas de hidruro [56].

Ells [42] ha señalado el papel importante que desempeña el trabajo en frío, como la laminación o trefilado, en la orientación tangencial de los hidruros en componentes nucleares tubulares. De hecho, para evitar la formación de hidruros radiales (con el problema asociado de fisuración a través de la pared del componente), todos los tubos de presión comerciales se procesan con una gran cantidad de deformación por compresión en la dirección radial en las últimas etapas de la producción. Los estudios de Marshall y colaboradores introducen el "Parámetro de Dirección de Deformación" (DeP), el cual exhibe una correlación satisfactoria con la orientación de los hidruros en tubos sin costura. Por ende, se sugiere que los hidruros

circunferenciales están relacionados con la inhomogeneidad espacial, específicamente con los defectos introducidos en la red cristalina del material como las dislocaciones resultantes del proceso de fabricación, atribuible a la anisotropía intrínseca del flujo del metal, conforme a la propuesta inicial de Marshall [2, 3, 39, 42].

Otros autores, destacan la sensibilidad de este material a la carga aplicada en términos de formación de hidruros. Cuando la carga es aplicada en dirección circunferencial, esta tiene efecto en la TSSP, aumentando la misma, lo que significa que la formación de hidruros se produce a temperaturas más altas. Además, este proceso favorece la precipitación de hidruros en los granos donde los ejes *c* son paralelos a la carga aplicada [55].

Por otro lado, se ha observado que los hidruros presentan textura [48], la cual está vinculada a la textura de la matriz. La precipitación de hidruros aumenta en los granos de Zr- $\alpha$  con su eje *c* estirado por el estrés externo y disminuye en los granos donde el eje *c* está comprimido. Esto se manifiesta como un cambio en la orientación de los conglomerados de hidruros (de circunferenciales a radiales), pero solo con un cambio moderado en la textura cristalográfica de la fase de hidruro. En otras palabras, la aplicación de estrés externo afecta la formación de hidruros, provocando un cambio en la disposición de los conglomerados de hidruros, pero sin alterar drásticamente la estructura cristalina de la fase de hidruro [55].

#### 2.4 Difusión del hidrógeno en Zr-2,5%Nb

A bajas temperaturas, el hidrógeno muestra una solubilidad mínima en el Zr y sus aleaciones, la cual experimenta un aumento notable al elevarse la temperatura. En condiciones de alta temperatura, se observa una difusión rápida del hidrógeno en solución [49].

Los átomos de hidrógeno difunden a través de los sitios intersticiales tetraédricos de la red del circonio [50] y su coeficiente de difusión viene dado por la expresión (1):

$$D = D_0 \exp^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

Donde

$D$  = coeficiente de difusión o difusividad en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$D_0$  = factor de frecuencia independiente de la temperatura en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Q = energía de activación para la difusión en J/mol o eV/átomo

R = constante universal de los gases, 8,31 J/mol-K, 1,987 cal/mol-K o 8,62e-5eV/átomo-K

T = temperatura absoluta (K)

De resultados reportados en investigaciones anteriores sobre Zr, Zry-2 y Zry-4, se deduce que el coeficiente de difusión en Zr y sus aleaciones monofásicas no exhibe diferencias significativas. Según las conclusiones de dichos estudios, el coeficiente de difusión en circonio alfa parece no depender del tamaño de grano, de la deformación en frío ni de variaciones en la composición [51].

La tabla 3 presenta una recopilación de valores de solubilidad de hidrógeno obtenidos por diversos autores utilizando una variedad de técnicas y condiciones iniciales. Además, en esta misma tabla se incluyen los valores obtenidos en el presente trabajo de tesis.

Tabla 3. Coeficientes de difusión de Hidrógeno en Zr y sus aleaciones

Material	Rango de Temperatura (°C)	D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	Q(kJ/mol)
α-Zr [51]	275-700	7,73x 10 <sup>-3</sup>	45,33
α-Zr [54]	260-350	2,17x10 <sup>-3</sup>	35,07
Zr-2.5Nb (extrudado) (dirección axial) [52]	250-500	1,17x10 <sup>-3</sup>	33,6
Tubo de presión Pickering NGS, axial [53]	267-313	2,4x 10 <sup>-3</sup>	34,7
Tubo de presión Pickering NGS, tangencial [53]	267-313	3,8x 10 <sup>-3</sup>	38,5
Zr-2,5%Nb (extrudado) (dirección radial) (En este trabajo)	300	1,59 x 10 <sup>-3</sup>	33,6 [52]
Zr-2,5%Nb (extrudado + TT 600°C 4h) (dirección radial) (En este trabajo)	300	1,03x 10 <sup>-3</sup>	33,6 [52]

En el contexto de la aleación bifásica Zr-2,5%Nb, los aspectos morfológicos de la microestructura juegan un papel significativo en la difusión del hidrógeno. La estructura laminar presente en la fase  $\beta$ -Zr es la responsable de la alta movilidad del hidrógeno [52]. Se ha reportado una disminución en la velocidad de propagación por FDH en el material de los tubos de presión Zr-2,5%Nb cuando se somete a un tratamiento térmico entre 350°C y 500°C. Esta reducción ha sido atribuida a una interrupción en las láminas de la fase  $\beta$ -Zr [53]. La migración del hidrógeno en el Zr y sus aleaciones puede ser impulsada por diferentes fuerzas: gradientes en la composición de hidrógeno, temperatura y tensiones. La expresión matemática para el flujo de hidrógeno en solución ( $J_H$ ) se relaciona con varios factores según la siguiente ecuación (2), [53]:

$$J_H = -\frac{D_H}{\Omega_{Zr}} \left[ \nabla C_H - \frac{C_H}{RT} \nabla W + \frac{Q_H C_H}{RT^2} \nabla T \right] \quad (2)$$

Donde:

- $J_H$  es el flujo de hidrógeno en solución
- $D_H$  es el coeficiente de difusión
- $C_H$  es la fracción atómica de hidrógeno
- $\Omega_{Zr}$  es el volumen atómico del Zr
- $W$  es la energía de interacción del hidrógeno con las tensiones externas
- $Q$  es el calor de transporte de H en Zr
- $R$  es la constante universal de los gases ideales
- $T$  la temperatura absoluta

### 3 Capítulo 3: Características del Fenómeno Fisuración Diferida por Hidruros

El accidente de pérdida de refrigerante en la Unidad A de la Central Nuclear de Pickering, Ontario, Canadá, ha sido evaluada por los organismos de Seguridad Nuclear como un accidente de una magnitud lo suficientemente grande como para considerarse extremo. Las circunstancias contiguas que rodean la ruptura de un tubo de presión llevaron a una pérdida completa de la potencia del reactor, lo que resultó en su apagado [14]. Los factores críticos que determinaron el daño resultante y las consecuencias del accidente ocurrieron durante sus etapas iniciales, después de la ruptura de un tubo de presión. La magnitud de la liberación de productos de fisión que llevó a transferencias inmediatas transitorias de masa y energía en el núcleo tuvo el mayor impacto en la duración de los eventos subsiguientes [57].

La fisuración inestable de este tubo de presión de Zircaloy-2 desencadenó una intensa investigación para determinar la causa y las implicaciones. Esta investigación concluyó que los tubos de presión de Zircaloy-2 habían absorbido más hidrógeno (en forma de deuterio) a través de la corrosión de lo que se había predicho y se habían vuelto susceptibles a fallas debido al desarrollo de zonas endurecida y fragilizadas por hidruros. Estas zonas duras habían sido generadas por la difusión del hidrógeno inducida por gradientes térmicos debido al desplazamiento de un separador de soporte de tubo, lo que permitió que el tubo de presión caliente entrara en contacto con el tubo frío circundante de la calandria. La unidad del reactor fue sacada de servicio y los tubos de presión fueron reemplazados por tubos de una aleación de Zr-2,5%Nb, que ha demostrado absorber mucho menos hidrógeno proveniente de la corrosión que el Zircaloy-2 [58].

La rápida fisuración a través de hidruros, que facilita su propagación en aleaciones de circonio, es bien conocida [58], especialmente a bajas temperaturas donde casi todo el contenido de hidrógeno de la aleación se precipita en forma de hidruros frágiles.

El ensayo para evaluar la susceptibilidad del componente a la fisuración diferida por hidruros ha sido especificado por el fabricante original de los tubos de presión, AECL (Atomic Energy Canada Ltd.), y está diseñado para probar el componente bajo las condiciones particulares de su proceso de fabricación, utilizando probetas con las dimensiones y características establecidas por dicho fabricante.

Las condiciones y características de este ensayo han sido ampliamente documentadas en la literatura, tanto por investigadores de AECL como por otros expertos en el ámbito nuclear. Entre las referencias más importantes del desarrollo de estos experimentos se encuentran en el informe técnico de la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) TECDOC 1410 y, además, en las publicaciones de los referentes más destacados en este campo como ser *Ambler et al.* (1982) y *Coleman et al.* (1977), quienes han publicado respecto al fenómeno de FDH en el libro de publicaciones técnicas especiales de la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM), *Zirconium in the Nuclear Industry* [13, 16, 17, 18, 33, 43, 61, 63, 64, 70, 91, 101].

En base a esta información, se diseñaron y llevaron a cabo los ensayos experimentales expuestos en este trabajo de tesis, replicando las condiciones especificadas por AECL y la literatura técnica relevante. Las probetas utilizadas respetaron las dimensiones y características recomendadas por el fabricante, garantizando así la fidelidad del proceso. Asimismo, se ajustaron las variables experimentales para reflejar las particularidades del fenómeno de fisuración diferida por hidruros (FDH), asegurando la validez de los resultados obtenidos en concordancia con los estudios previos realizados por expertos en este ámbito.

### 3.1 Mecánica de Fractura

La mecánica de fractura es una disciplina dentro de la ciencia de materiales que se enfoca en cuantificar las combinaciones críticas de tensión y tamaño de fisura que pueden llevar al crecimiento de esta [59]. Una de las clasificaciones más relevantes se basa en cómo se aplican las cargas al material, dado el paralelismo que guarda con aplicaciones tecnológicas específicas.

Es importante señalar que, aunque la mecánica de fractura es un campo extenso y complejo, no se pretende abordar aquí en profundidad todos sus aspectos, sino solo aquellos que resultan relevantes para el contexto específico de este trabajo.

En la actualidad, todas las estructuras ingenieriles contienen fisuras, o defectos tipo fisura en alguna escala de examinación. Es por ello que está ampliamente estudiada la combinación crítica de tensión, tamaño de defecto y resistencia al crecimiento de fisuras en estas estructuras [59, 60].

La mecánica de fractura permite establecer las condiciones para las cuales una fisura se propaga analizando las condiciones de tensiones dadas en la punta de este defecto del material. Cualquier movimiento relativo de las superficies de una fisura puede obtenerse como una combinación de tres movimientos básicos o modos de apertura, denominados Modo I (opening mode), Modo II (Sliding mode) o Modo III (Tearing mode), tal como se muestra en la figura 9.

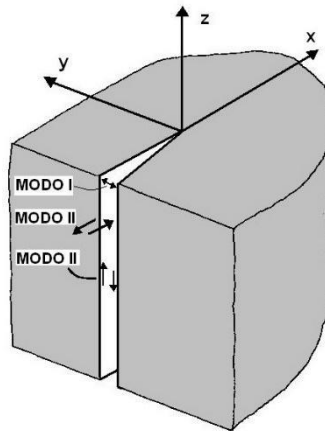


Figura 9. Los tres modos básicos de carga de una fisura

Bajo la hipótesis de comportamiento lineal elástico, lo cuales son: plasticidad en pequeña escala y estado plano de deformación, se puede afirmar que en la vecindad de la punta de la fisura el campo de tensiones está controlado por un único parámetro,  $K$ , denominado factor de intensidad de tensiones que depende de la geometría del componente, del tamaño de la fisura y de la magnitud de la carga o de las tensiones aplicadas.

Para distinguir precisamente el modo de cálculo se indica éste con un subíndice en la propiedad medida, por ejemplo:  $K_I$  se utiliza para indicar el valor del factor de intensidad de tensiones  $K$  calculado bajo condiciones de modo de fractura de apertura (Modo I).

En el caso del factor de intensidad crítico,  $K_{IC}$ , denominado tenacidad a la fractura [59], es una propiedad del material, temperatura y estado termomecánico. Alcanzado este valor, la fisura se inestabiliza y comienza a crecer [59].

En la figura 10 podemos observar las distintas zonas asociadas a la punta de la fisura. Estas incluyen una zona de plasticidad altamente localizada ( $d$ ) y el radio plástico ( $r_p$ ). El radio

plástico se compara con las dimensiones características para determinar la validez de la Mecánica de Fractura Lineal Elástica (MFLE).

En aplicaciones correspondientes a estados de deformación plana, se considera válido un análisis elástico cuando el radio plástico es menor que el 2% de cualquier dimensión característica de la probeta o estructura [59].

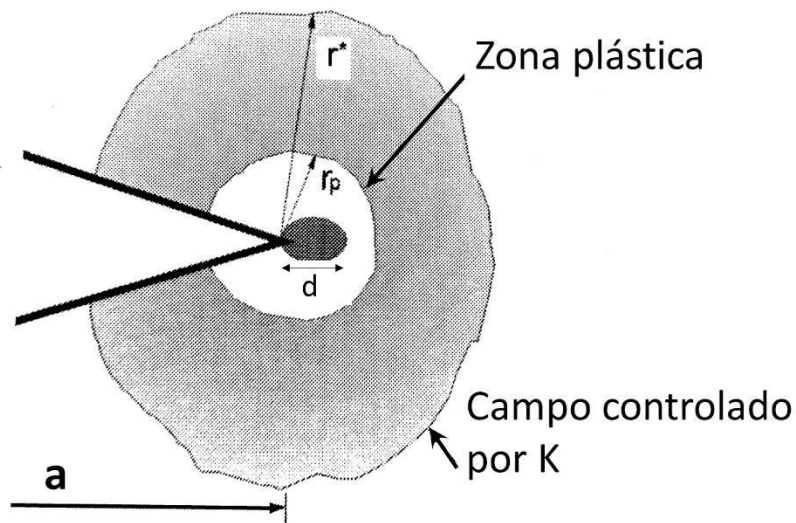


Figura 10. Zona de control K, plástica y de proceso [59].

La comprensión de los mecanismos que intervienen durante el proceso de fractura de materiales es determinante tanto para optimizar los procesos de fabricación como para estimar con mayor precisión la vida útil de los componentes fabricados. Las metodologías normalizadas, empleadas habitualmente para una caracterización exhaustiva de los parámetros de fractura de un material, requieren el uso de probetas cuyas dimensiones superen ciertos límites críticos para que las suposiciones de cálculo sean válidas, permitiendo así la correcta aplicación de la técnica y un análisis confiable. No obstante, con frecuencia los requisitos dimensionales de las probetas imposibilitan la realización de ensayos en muestras extraídas de componentes en servicio, ya sea por las limitaciones de tamaño de la pieza original o por el elevado costo del material. La capacidad de comprender y correlacionar los mecanismos involucrados en la fractura con los parámetros medidos es de gran relevancia, dado que esta correlación es uno de los aspectos más discutidos en la literatura especializada.

Uno de los principales objetivos de esta tesis fue determinar el valor del factor de intensidad umbral, conocido como  $K_{IH}$ , a partir del cual se inicia la fisuración diferida por hidruros en tubos de presión de fabricación nacional, producidos mediante una etapa distinta a la utilizada en su cadena de fabricación original (§1.3.6).

La medición de este parámetro forma parte de los requisitos establecidos en el alcance definido en el documento de cualificación del fabricante original de tubos de presión, AECL (Atomic Energy Canada Ltd.) "Qualification Requirements Pressure Tube Manufacturer Qualification CANDU COMMON 00-31110-TD-001 Revision 0". Según este documento, la cualificación de la producción de tubos de presión se basa en que la composición, microestructura y propiedades mecánicas del tubo final ya han sido previamente demostradas como aceptables para su uso en reactores CANDU. Esta demostración se fundamenta en la experiencia satisfactoria dentro del reactor bajo las condiciones de flujo de neutrones rápidos, temperatura y química del agua que se experimentarán al instalarse en el reactor.

En el caso puntual del componente tubo de presión, debido a la tensión circunferencial a la que se encuentra sometido y defectos que pudieran estar presente en la pared interna del mismo, tendríamos un Modo I de apertura. Para el análisis del fenómeno FDH, se utilizaron muestras cortadas de tubos de presión. Estas muestras resultaron en probetas de prueba en forma de vigas en voladizo o tipo "cantilever beam" con una entalla y prefisura en su base (§4.3), que representan un defecto en la pared interna del tubo, como se muestra en la Figura 11.

Para cumplir con las condiciones establecidas por la mecánica de fractura lineal elástica, el fabricante del componente, AECL, estipuló ciertos criterios para garantizar la validez del ensayo FDH. De acuerdo con estas especificaciones, se tomaron en cuenta varios aspectos. En primer lugar, la superficie de fractura debía reflejar una condición de deformación plana. Para asegurar esto, se midió el avance de la fisura en tres puntos ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ , figura 11.b) a lo largo de su ancho, se calculó el promedio y se verificó que ninguna medición difiriera del promedio en más del 10%. Además, se estableció que el área del ligamento dúctil de la fractura debía ser menor al 10% del área promedio de la fractura por FDH, figura 11.b. Finalmente, y como último requisito, se confirmó la ausencia de fisuras secundarias y que la fractura se orientara de manera perpendicular al esfuerzo aplicado.

El plano de crecimiento de la fisura fue radial-axial en relación con el tubo de presión, y la dirección de crecimiento fue radial. La probeta se sometió a un momento flector puro (M), y el factor de intensidad de tensiones KI es el dado por la ecuación (3) para una probeta ilustrada en la figura 11.a, la misma utilizada por *Ambler et al.* [61] en sus estudios sobre el comportamiento de la fisuración diferida por hidruros en aleaciones de Zr-2,5%Nb.

$$K_I = \frac{4,12M(\alpha^{-3} - \alpha^3)^{\frac{1}{2}}}{BD^{\frac{3}{2}}} \quad (3)$$

Donde

M = Momento flector (N.m)

$$\alpha = 1 - \frac{a}{D}$$

a = longitud total del defecto (entalla mas prefisura)

B = altura de la probeta

D = ancho de la probeta (espesor del tubo)

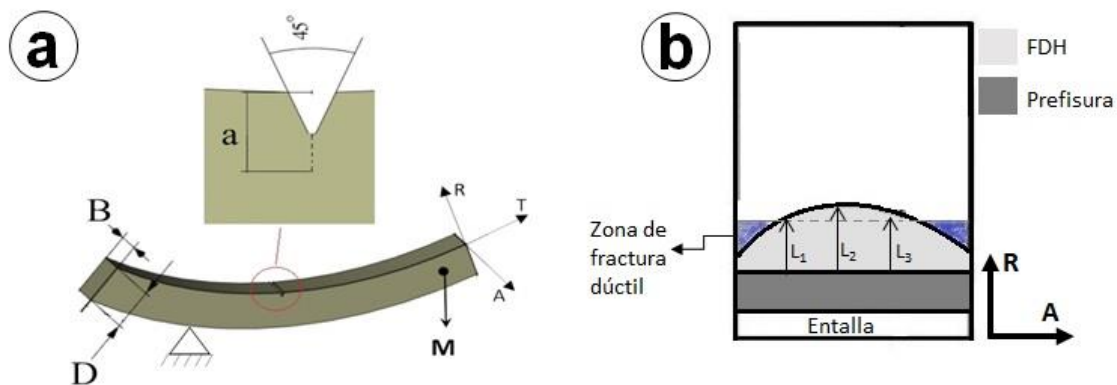


Figura 11. a) Características dimensionales de la probeta y modo de carga. b) Superficie de fractura de probeta cantilever beam posterior al ensayo FDH.

Siguiendo las especificaciones del fabricante el error en el valor de  $K_{IH}$  fue obtenido mediante la desviación estándar.

### 3.2 El fenómeno de la Fisuración Diferida por Hidruros, FDH

En los componentes de aleaciones de base circonio que permanecen largos períodos en servicio bajo tensiones y temperaturas elevadas, es esencial mantener la concentración de hidrógeno lo más baja posible para evitar la fisuración diferida por hidruros (FDH).

La FDH es un mecanismo que consiste en la precipitación de hidruros inducidos por un gradiente de tensión, la posterior rotura de dichos hidruros y la repetición de este proceso en pasos generando el avance de una fisura.

Las altas tensiones triaxiales en una muesca/entalla preexistente que actúa como concentrador de tensiones establecen un flujo de hidrógeno. El hidrógeno que difunde puede estar en solución en el volumen del material, o bien pueden resultar de la disolución lenta de hidruros de la matriz adyacente. Cuando el hidrógeno que difundió hasta la vecindad del máximo de gradiente de tensiones, alcanza la Solubilidad Sólida Terminal se precipita formando hidruros en forma de placas con su normal paralela a la tensión ( $\sigma$ ). Los hidruros precipitados crecen hasta alcanzar una dimensión crítica y se fracturan haciendo avanzar a la fisura. Este mecanismo se repite y la fisura avanza en pasos discretos, figura 12. Este fenómeno de naturaleza discontinua es detectable mediante mediciones de emisión acústica y deja marcas en formas de estrías en la superficie de fractura [62].

A continuación, se describe los modelos termodinámicos actuales para la descripción del fenómeno de fisuración diferida por hidruros.

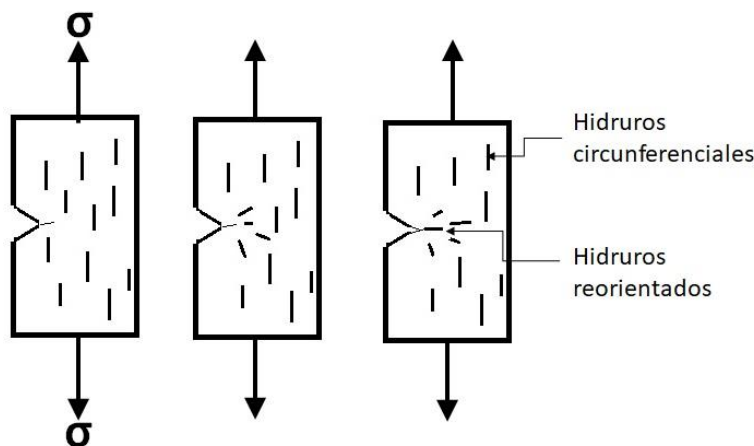


Figura 12. Ilustración esquemática en pasos de fenómeno de FDH que comienza en una muesca/entalla (*izq.*), precipitación de hidruros en la muesca/entalla (*centro*) y fractura de hidruro y propagación de la fisura (*der.*).

### 3.2.1 Modelado y descripción del fenómeno FDH

La fisuración diferida por hidruros (FDH) en aleaciones de circonio se aborda mediante dos modelos principales, los cuales se distinguen según el proceso de inicio [63]. Estos modelos son esenciales para comprender y estudiar la FDH en aleaciones de circonio. Los modelos en cuestión son [63]:

- Modelo de primero la precipitación (PFM, por sus siglas en inglés, precipitate first model): La aplicación de una carga o tensión sobre una fisura induce la precipitación de hidruros. Se postula que el hidruro crea un gradiente de concentración de hidrógeno, donde la concentración en la matriz es mayor que la de la punta de la fisura. Se considera que este gradiente de concentración es la fuerza impulsora para la difusión del hidrógeno hacia la punta de la fisura y el posterior crecimiento del hidruro.
- Modelo de primero la difusión (DFM, por sus siglas en inglés, diffusion first model): La tensión de tracción en la punta de la fisura induce un gradiente en el potencial químico que promueve la difusión del hidrógeno hacia la punta de la fisura. Se forman hidruros si la concentración de hidrógeno alcanza el límite de solubilidad para la precipitación de hidruros. Se postula que este mecanismo crea un gradiente de concentración de hidrógeno, donde la concentración en la matriz es menor que la de la punta de la fisura. El gradiente en el potencial químico se considera la fuerza impulsora para la difusión del hidrógeno hacia la punta de la fisura y el posterior crecimiento del hidruro.

Actualmente prevalece el segundo modelo (DFM), el cual describe las principales características de las observaciones experimentales del fenómeno de FDH [63].

Como se describió anteriormente, para que este mecanismo ocurra, se requiere que el componente contenga un concentrador de tensión, como una fisura, una concentración de hidrógeno en el volumen del material y que esté sometido a una tensión.

La fisuración diferida por hidruros presenta las siguientes características propias de su comportamiento:

1. La precipitación de hidruros en la zona puntual de alta tensión es responsable de la fisuración. Los precipitados suelen adoptar la forma de un conjunto de plaquetas, con normales paralelas a la tensión máxima de tracción. tensión.
2. El FDH puede ocurrir cuando no hay hidruros presentes en la matriz del material [63, 64].
3. Es necesario un período de tiempo entre la aplicación de la tensión y el inicio de la fisuración, lo que se denomina tiempo de incubación. La fisuración del hidruro es rápida una vez que se alcanza una condición crítica, asociada a su tamaño. Dado que se necesita tiempo para restablecer la condición crítica, la fisuración posterior es intermitente. En la superficie de fractura del Zr-2,5%Nb, cada paso de fisuración generalmente se asocia con una estría, que representa hidruros rotos y una pequeña cantidad de fractura dúctil en la matriz de circonio [65, 66].
4. Es necesario superar una condición umbral de tensión, generalmente caracterizada como  $K_{IH}$ , antes de que la fisuración comience, pero después de eso, la velocidad de propagación de la fisura, ( $V_c$  o  $V_p$ ), tiene poca o ninguna dependencia de  $K_I$ , como se muestra en la figura 13, [13, 14].

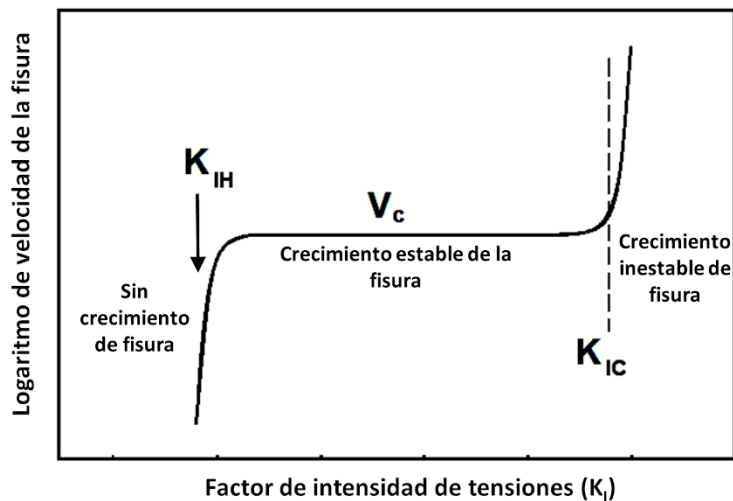


Figura 13. Relación entre el factor de intensidad de tensiones y la velocidad de fractura a una determinada temperatura [63].

5. La dependencia de la velocidad de propagación de la fisura con la temperatura se muestra en la figura 14, ecuación (4). Esta velocidad de propagación tiene un comportamiento de tipo Arrhenius hasta una temperatura máxima que depende de la concentración de hidrógeno en volumen del material y posteriormente cae abruptamente hasta cero. Esta temperatura máxima dependerá si se está calentando o enfriando la muestra [61, 67].

$$V_c = V_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

Donde:

Q es la energía de activación del FDH en kJ/mol

R es la Constante Universal de los Gases Ideales (8.314 kJ/mol K)

T es la temperatura en K

$V_0$  es una constante

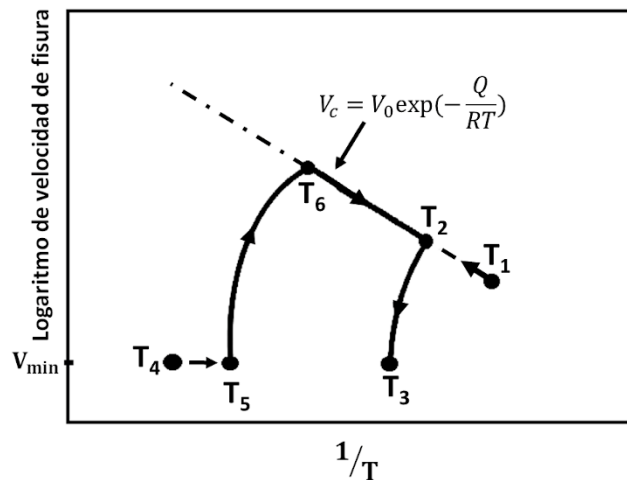


Figura 14. Curva de velocidad de propagación [63].

Si la temperatura se alcanza calentando desde T1, inicialmente la velocidad de propagación sigue la ecuación (4), pero a medida que la temperatura aumenta, la velocidad de propagación comienza a disminuir en T2 (temperatura máxima por calentamiento) y finalmente la fractura se detiene en T3. Al enfriar desde una temperatura alta, T4, se alcanza una temperatura donde

la fractura se reiniciará en T5 y alcanzará un valor máximo en T6 (temperatura máxima por enfriamiento). Este comportamiento está asociado con la histéresis entre las Solubilidad Sólida Terminal por precipitación (TSSP) y por disolución (TSSD).

Tanto la temperatura máxima como la temperatura en la que se detiene la propagación son superiores a la temperatura de precipitación en ausencia de tensiones. Por lo tanto, podemos afirmar que el fenómeno de FDH estará presente sin necesidad de que haya hidruros precipitados en el material [64].

La propagación de fisura por FDH no requiere altas concentraciones de hidrógeno. En los ensayos realizados la mínima concentración requerida fue de 60 ppm de H. Este proceso de degradación es de fundamental importancia para los tubos de presión de Zr-2,5%Nb de los reactores tipo CANDU.

### 3.3 Dependencia con la textura cristalográfica

La textura también influye en el comportamiento del material con respecto a la FDH, Coleman et. al. [68], y otros autores han reportado que la susceptibilidad al FDH es altamente anisotrópica relacionando la textura con la dirección de propagación de la fisura [68, 69] y se ha demostrado que el plano de hábito del hidruro de circonio está cerca del plano basal de la celda hexagonal de circonio [44, 70]. Sin embargo, y aunque la relación entre la textura de la matriz y la precipitación de los hidruros existe, ha resultado ser mucho más compleja de lo que parecía [45, 47].

### 3.4 Rol de la microestructura

La microestructura juega un rol muy importante en el comportamiento del fenómeno de FDH. Como se describió anteriormente, durante los tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a 600 °C, la fase beta experimenta cambios en su morfología y composición (ver §1.4). Estos cambios generan una disminución en la velocidad de propagación de la fisura después del tratamiento térmico y en la velocidad de difusión del hidrógeno, como resultado de la ruptura de los filamentos de la fase beta metaestable. Esta afirmación se basa en el hecho ampliamente demostrado de que la continuidad de la fase beta, actuando como una red de

vías de difusión rápida, es responsable de una mayor difusión de hidrógeno en aleaciones de Zr-Nb en comparación con el circonio puro [53] o aleaciones de Zr monofásicas, y que los tratamientos térmicos reducen el coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno en Zr-2,5%Nb al interrumpir el camino de difusión del hidrógeno a través de la fase beta [54].

Estudios en tubos de presión Zr-2,5%Nb fuera de servicio e irradiados en un reactor de alto flujo mostraron que la irradiación aumenta la velocidad de propagación de fisuras por el fenómeno de FDH [71,72]. En los tubos de presión laminados en frío (irradiados hasta  $9,8 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup>,  $E > 1$  MeV, en el rango de 250-290 °C), la velocidad de propagación fue de tres a cinco veces mayor que en los tubos no irradiados y el valor de KIH sufrió una reducción de aproximadamente el 20%; este resultado se atribuyó al endurecimiento por irradiación [71]. En los tubos de presión tratados térmicamente (500 °C durante 24 h) después de la irradiación ( $4,5 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup> a 270 °C), el aumento de la velocidad de propagación fue aproximadamente dos veces mayor [72]. La mejor performance en comparación con los tubos de presión laminados en frío se atribuyó a la descomposición de la fase beta producida durante el tratamiento térmico a 500 °C [72].

Estos cambios en la velocidad de fisuración debido a la irradiación de neutrones se explican en términos de los efectos combinados del endurecimiento por irradiación asociado con el aumento de la densidad de dislocaciones del tipo <a> [31], y la descomposición de la fase  $\beta$ . Mientras que el primer proceso aumenta la velocidad de fisuración, el último proceso la disminuye. La contribución combinada está controlada por la temperatura de irradiación [71]. Está reportado que tanto las propiedades mecánicas como la microestructura se ven alteradas por los tratamientos térmicos y la irradiación [10, 29, 71, 72], lo que resulta en modificaciones en la velocidad de FDH. Sin embargo, algunas de estas variables están relacionadas y es muy difícil medir cuantitativamente el efecto neto de cada una. Por ejemplo, en aleaciones de circonio bifásicas, los tratamientos térmicos modifican simultáneamente la tasa de difusión de hidrógeno y el límite elástico de la aleación. Durante el servicio, la irradiación y la temperatura actúan simultáneamente y sus efectos no son uniformes a lo largo del tubo de presión.

Por lo tanto, en esta tesis se centró el análisis en la modificación de la microestructura del material y la evolución de sus propiedades mecánicas, explorando cómo estos factores influyen en la susceptibilidad al FDH.

## 4 Capítulo 4: Materiales, microestructura y técnicas experimentales

En este capítulo se expone las características del material estudiado, el procedimiento de preparación de las probetas, diseño y montaje del equipo experimental, así como las condiciones de ensayo y demás técnicas de análisis utilizadas para la caracterización de las distintas microestructuras de las probetas.

### 4.1 Modificación de la microestructura de la aleación Zr-2,5%Nb tubo extrudado de presión mediante tratamientos térmicos

La microestructura del material proveniente de un tubo extrudado de presión (EXT) fue modificada mediante tratamientos térmicos (TT) por debajo de la temperatura monotectoide de 620°C del diagrama de equilibrio [25] en el campo  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb. Estas muestras se clasificaron como microestructuras de baja temperatura (LT). Aunque estamos considerando 620°C como la temperatura monotectoide, se debe tener en cuenta el papel de las impurezas de la aleación en los tubos, (ver §1.2). Otro grupo de muestras se obtuvieron luego de tratar al material EXT por arriba de la temperatura monotectoide en el campo  $\beta$ -Zr a 900°C, y luego se enfrió a diferentes velocidades hasta alcanzar el campo  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Zr antes de llegar a la temperatura ambiente, lo que originó las microestructuras de alta temperatura (HT), figura 15. En este último caso, la temperatura de 650°C se alcanzó mediante un descenso escalonado desde los 900°C para evitar la transición al campo  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb debido a la inercia térmica.

La denominación se detalla de la siguiente manera:

#### 4.1.1 Microestructuras de baja temperatura (LT):

- i. EXT: tubo extrudado de presión Zr-2,5%Nb.
- ii. CDSR (Cold Drawing + Stress Relief): trefilado en frío al 27% de deformación plástica seguido de un alivio de tensiones a 400°C durante 24 h (microestructura de tubo de presión CANDU).
- iii. CRSR (Cold Rolling + Stress Relief): laminado en frío al 27% de deformación seguido de un alivio de tensiones a 400°C durante 24 h (microestructura de tubo de presión CANDU).

iv. EXTRX: EXT recocido a 600°C durante 4 h.

#### 4.1.2 Microestructuras de alta temperatura (HT):

v. HT1: EXT recocido a 900°C durante 3 h con enfriamiento posterior en horno hasta 650°C durante 2 h, finalizando con un enfriamiento al aire.

vi. HT2: EXT recocido a 900°C durante 3 h con enfriamiento posterior en horno hasta 650°C durante 16 h y luego enfriado al aire.

vii. HT3: EXT recocido a 900°C durante 3 h con un enfriamiento posterior en horno hasta la temperatura ambiente.

viii.  $\beta$ Q: temple del material EXT después de 3 h a 900°C.

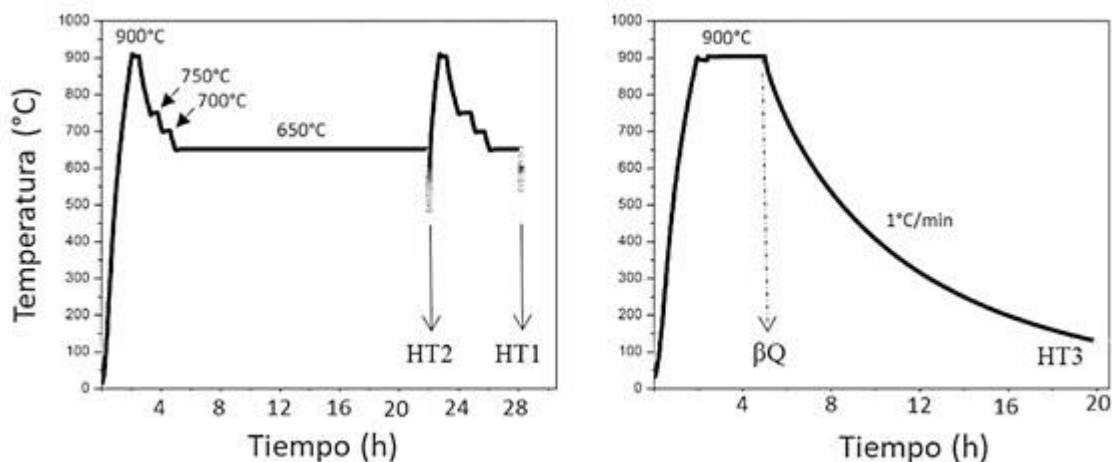


Figura 15. Detalle de los tratamientos térmicos para obtener las microestructuras de alta temperatura.

#### 4.2 Corte y preparación de probetas

Se cortaron probetas tipo cantilever beam utilizando un torno y una fresa para llevar a cabo los experimentos de FDH. Además, estas probetas se emplearon para caracterizar las diversas microestructuras resultantes de los tratamientos térmicos.

El análisis de las muestras fue llevado a cabo sobre las superficies de la probeta las cuales son normales a las direcciones axial (A), tangencial (T) y radial (R) del tubo como es habitual en este tipo de caracterizaciones, figura 16.

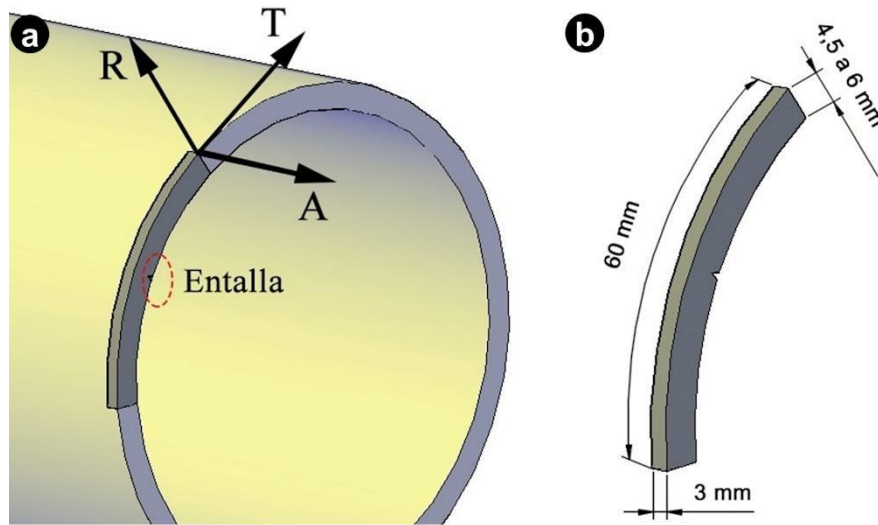


Figura 16. (a) Detalle de las direcciones principales del tubo. (b) Esquema de corte y dimensiones de las probetas.

#### 4.2.1 Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las distintas superficies de las distintas muestras fueron observadas utilizando un Microscopio Óptico OLYMPUS GX71 y un Microscopio Electrónico de Barrido FEI INSPECT S50 pertenecientes al Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales (LMFAE).

##### 4.2.1.1 Medición de superficie de fractura

Después de completar el ensayo de FDH, se analizó la superficie de fractura de las probetas por microscopía óptica. Debido a que las probetas no se fracturaron completamente durante el ensayo, se procedió a abrirlas por sobrecarga para dejar expuesta la superficie de interés. Para ello, se enfriaron en nitrógeno líquido durante aproximadamente 10 minutos para minimizar los efectos plásticos y facilitar una fractura frágil. Luego, se aplicó una sobrecarga para completar la fractura.

Se midió la longitud de la fisura en la superficie de fractura siguiendo la norma ASTM E813-81. Este proceso implicó realizar mediciones en nueve puntos diferentes a lo largo de la fisura

y calcular el promedio de estas longitudes. Finalmente, para calcular la velocidad de propagación, se dividió la longitud promedio de la fisura por el tiempo de propagación registrado por la emisión acústica.

#### 4.2.1.2 Análisis de las microestructuras por metalografía

Las muestras se prepararon para su caracterización microestructural mediante sucesivos pulidos mecánicos con papel de carburo de silicio desde una granulometría de desbaste de 400 hasta los 2400 y ataque químico con una solución de 45% de HNO<sub>3</sub>, 50% de ácido láctico (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) y 5% de HF (vol.%).

#### 4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

Para obtener muestras para Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), se cortaron láminas de aproximadamente 0,2 mm de espesor de los materiales a analizar usando una cortadora metalográfica automática de precisión STRUER con un disco de corte de borde diamantado, posteriormente se pulieron estas láminas reduciendo su espesor al orden de los 0,1 mm y finalmente se cortaron discos de 3 mm de diámetro. Estos discos fueron pulidos utilizando un equipo STRUERS TENUPO-5 de doble chorro con un electrolito compuesto por un 10% de ácido perclórico + 90% de etanol a 35 V y -30°C. Este pulido electroquímico es lento y controlado, y se rebaja gradualmente el espesor del disco desde el extremo hacia el centro, hasta perforarlo, figura 17.b. De este modo se obtienen bordes delgados alrededor de la perforación tales que los electrones puedan atravesar el material (100 – 400 nm). El equipo STRUERS TENUPO-5 pertenece al Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales (LMFAE) y el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) FEI TECNAI F20 perteneciente a la División de Física de Metales del Centro Atómico Bariloche, figura 17.a.

Una de las mayores complejidades en el análisis de la reorientación de hidruros mediante esta técnica radica en lograr el adelgazamiento del material en la región cercana a la punta de la fisura, donde se encuentran los hidruros reorientados que contribuyen a la propagación.

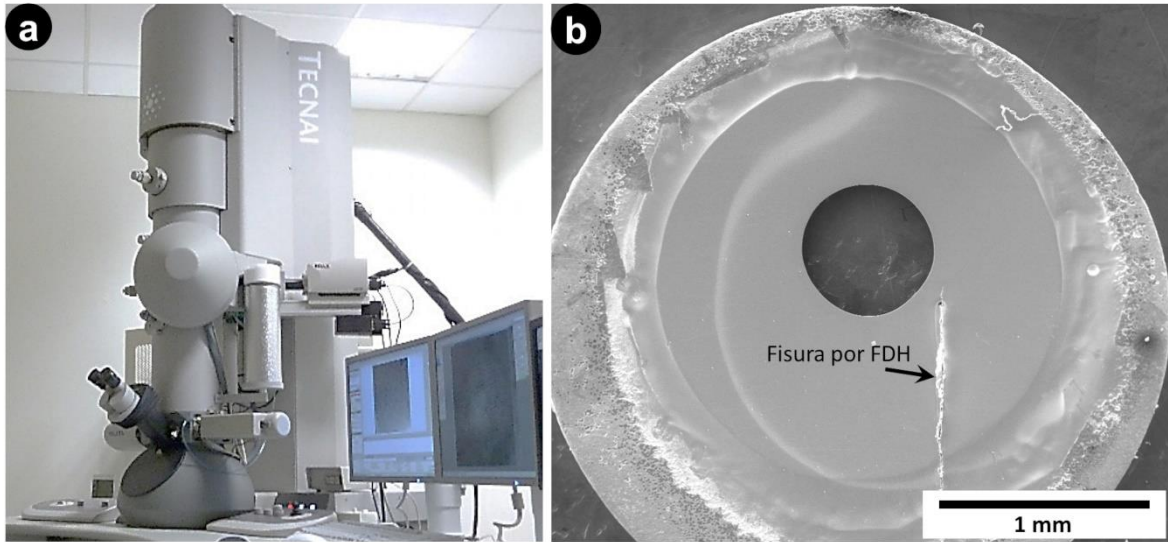


Figura 17. (a) Microscopio Electrónico de Transmisión FEI TECNAI F20. (b) Imagen de una lámina delgada preparada para análisis mediante microscopía electrónica de transmisión, obtenida a través de microscopía electrónica de barrido. Se observa la propagación de una fisura mediante el mecanismo de FDH muy cerca de la zona de análisis.

#### 4.2.3 Medición de textura cristalográfica

La textura cristalográfica se determinó mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Panalytical Empyrean con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  y una lente de rayos X de polícapilar de 3x3 mm. La salida del haz de rayos X difractados tenía una máscara de 20 mm, una ranura receptora de 3 mm y era monocromática para Cu (cristal curvado). Se determinó una figura de polos incompleta (PF) en una cuadrícula de  $5 \times 5^\circ$  con ángulos de inclinación y azimut que variaban de  $0^\circ$  a  $70^\circ$  y de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , respectivamente. Este difractómetro se encuentra en el Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales (LMFAE) del Departamento de Tecnología Aleaciones de Circonio, Centro Atómico Ezeiza (CAE), figura 18.

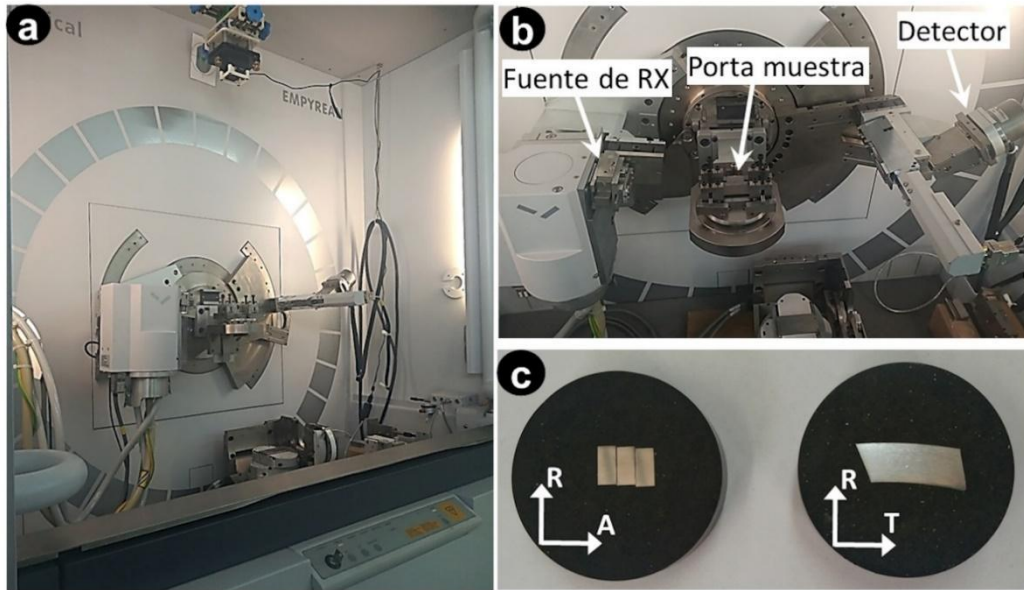


Figura 18. (a) Difractómetro Panalytical Empyrean. (b) Detalle de la zona de montaje de la probeta. (c) Probetas incluidas para análisis en dos de las superficies analizadas, superficie transversal normal y axial normal.

#### 4.2.4 Propiedades mecánicas

Para determinar la resistencia última a la tracción (UTS), se realizaron ensayos de tracción en las muestras utilizando una máquina de prueba universal INSTRON 1125 siguiendo la norma ASTM E8M-15, figura 19.a. Las muestras de tracción se cortaron siguiendo la orientación principal de los tubos, como se muestra en la figura 19.b. El objetivo fue comparar las direcciones axiales (A), que fueron medidas para esta tesis, con la dirección tangencial (T), cuyas medidas se tomaron como parte del trabajo interno del laboratorio donde se desarrolló esta investigación. Además, se midió la dureza Vickers (HV) utilizando un durómetro de microdureza marca SHIMADZU con una carga de 0,2 kg, figura 19.c. La máquina de tracción y el durómetro pertenecen al Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales (LMFAE) del Departamento de Tecnología Aleaciones de Circonio, Centro Atómico Ezeiza (CAE).

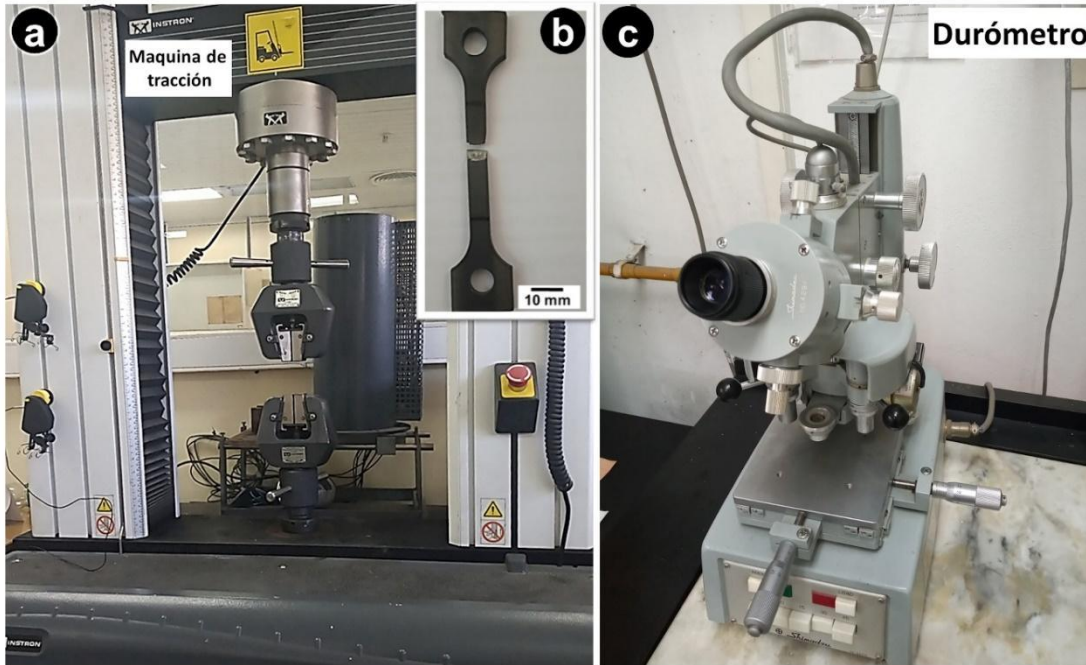


Figura 19. (a) Máquina de prueba universal INSTRON 1125. (b) Probeta de tracción. (c) Durómetro SHIMADZU.

#### 4.2.5 Método de Hidruración de probetas para ensayos de FDH y pruebas de difusión de hidrógeno

La carga de hidrógeno se realiza a través del método de carga catódica en una solución diluida de ácido sulfúrico con una concentración de 0,1M, manteniendo una temperatura constante de 80°C. En este proceso, la probeta (que actúa como cátodo) se sumerge en la mencionada solución y se cierra el circuito mediante un ánodo de platino. Ambos electrodos se conectan a una fuente de corriente con el propósito de asegurar que una densidad de corriente constante de 1 mA/mm<sup>2</sup> circule a través de la probeta, figura 20.

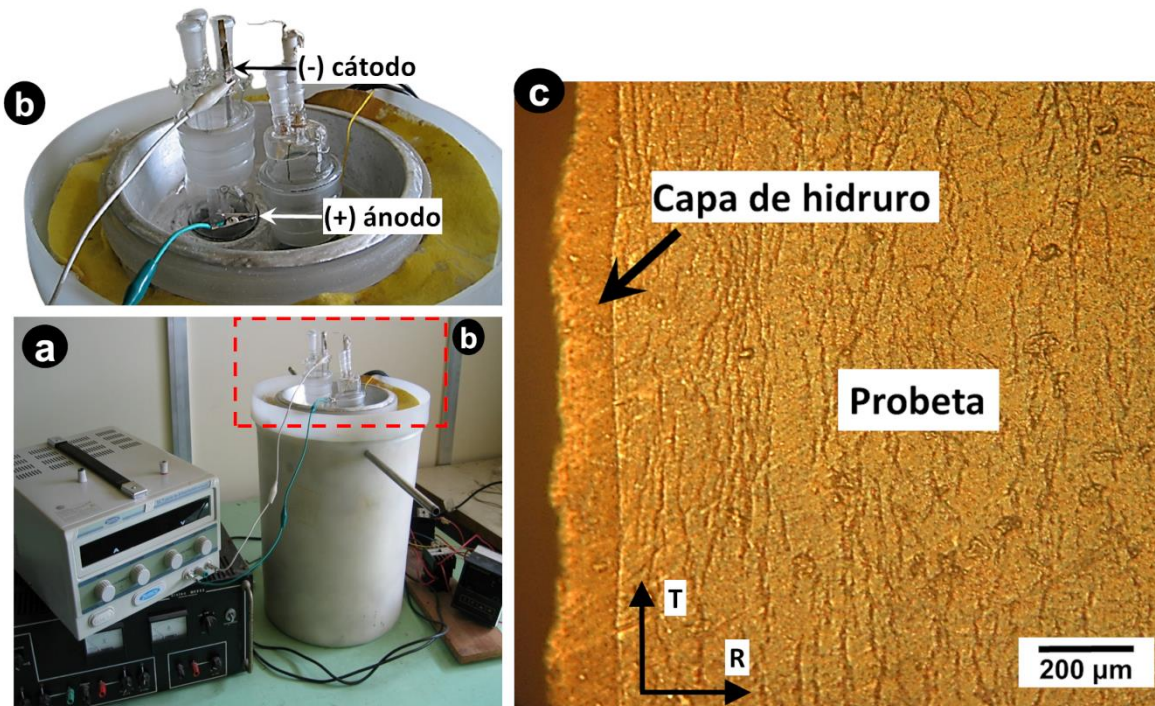


Figura 20. (a, b) Sistema experimental de hidruración por carga catódica. (c) Depósito de hidruro sobre pared externa del tubo posterior a la carga catódica.

La incorporación de hidrógeno a la probeta es función de la intensidad de corriente, de la relación área/volumen de la probeta y del tiempo de carga, esto produce una delgada capa de hidruro de algunas decenas de micrometros sobre la superficie de la misma.

Con el objetivo de revelar y poder medir el espesor del depósito de hidruros sobre una de las superficies de la muestra, en este caso la superficie radial normal, se preparó la superficie mediante sucesivos pulidos mecánicos con papel abrasivo de carburo de silicio con granulometría 400, 600, 1200, 2400 y en algunos casos con un terminado con pasta diamantada de  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula.

Por último para un contraste y revelado de la capa de hidruro se realizó un ataque químico con una solución de ácido láctico (45% en volumen), ácido nítrico (50% en volumen) y ácido fluorhídrico (5% en volumen), figura 20.c.

Posteriormente, las muestras se sometieron a tratamientos térmicos a 400°C durante 24 h para difundir en el volumen de la muestra e incrementar las concentraciones de hidrógeno.

#### 4.2.6 Medición de concentración de hidrógeno por cromatografía

Los valores de concentración de hidrógeno en cada una de las probetas se determinaron después de llevar a cabo los ensayos de FDH. Para este propósito, se empleó un equipo cromatográfico LECO RH 404. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales del Centro Atómico Ezeiza. Este equipo funde la muestra y analiza los gases liberados. Un analizador determina el contenido de hidrógeno en muestras inorgánicas que requieren altas temperaturas de fusión, permitiendo la liberación de los gases contenidos en su interior. Estos gases son arrastrados por un gas de arrastre (en este caso, argón), que luego se somete a análisis.

La medición se realiza sobre un fragmento de la muestra, el cuál es pesado y colocado en un compartimento situado sobre un crisol de grafito en un horno de electrodos. Antes de comenzar con las mediciones se realiza un corto ciclo de purgas donde una corriente eléctrica pasa a través del crisol calentándolo hasta temperaturas cercanas a los 2000°C, mientras el gas de arrastre fluye sobre él para eliminar los gases contaminantes fuera del crisol.

La muestra se funde y los gases liberados se mezclan con el argón. El oxígeno reacciona con el grafito del crisol formando CO; también puede generarse algo de CO<sub>2</sub> dependiendo de la muestra y de la temperatura del crisol. Cualquier material indeseable es removido cuando el gas pasa a través de una serie de filtros. El gas de argón pasa a través de cobre caliente para eliminar el oxígeno y por filtros de anhídrona para remover el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O presentes. La mezcla de gases restantes pasa a través de virutas de vidrio para remover cualquier partícula de carbón o metal presente. Finalmente, la mezcla de gases atraviesa un tamiz molecular donde los gases livianos (como el hidrógeno) pasan rápidamente quedando más retrasados gases de mayor peso molecular como el nitrógeno. Luego de que el hidrógeno es separado en la columna cromatográfica y detectado en una celda de conductividad térmica (un puente de Wheastone), los resultados son inmediatamente indicados en la pantalla.

El error en las mediciones es de alrededor 2 ppm para concentraciones menores a 100 ppm como en este caso.

## 4.3 Experimento de Fisuración diferida por hidruros

### 4.3.1 Probetas cantilever beam

Los ensayos de FDH se llevaron a cabo en probetas del tipo "cantilever beam" fabricadas a partir de tubos de presión y tubo extrudado de presión, cuyas formas y dimensiones se detallan en las figuras 11.a y 16.b. El proceso de fabricación comenzó con el corte de anillos de 3 mm de altura. De estos anillos, se extrajo un fragmento de 60 mm de longitud. Luego, mediante el uso de torno y fresadora, se generó una entalla en la pared interna del fragmento (Figuras 16 y 21.a). Posteriormente, las probetas fueron sometidas a un ciclo de fatiga mecánica para inducir una prefisura en la base de la entalla (§4.3.2).

La fatiga mecánica se llevó a cabo con una máquina de tracción servo-hidráulica MTS 810 del Grupo de Física de Metales del Centro Atómico Bariloche. Además, en el Laboratorio de Materiales y Fabricación de Aleaciones Especiales (LMFAE), y como trabajo de esta tesis, se diseñó y fabricó un dispositivo específico para este propósito (Figura 22.a).

Finalmente, las probetas se hidruraron siguiendo el procedimiento previamente descrito (§4.2.5), quedando listas para los ensayos de fisuración diferida por hidruros (Figura 21.b).

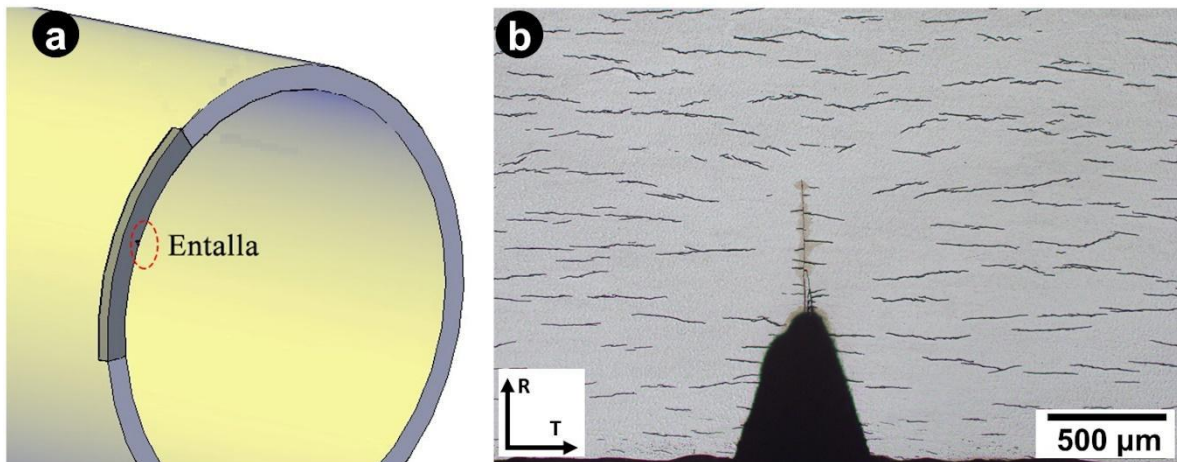


Figura 21. (a) Esquema de corte de probeta cantiléver beam. (b) Detalle de entalla y prefisura en una muestra con carga y homogenización de hidruros.

#### 4.3.1.1 Dispositivo de fatiga mecánica para generar prefisura en probetas cantilever beam

Con el objetivo de generar una prefisura en la base de la entalla de la probeta, se diseñó y construyó un equipo capaz de someter a fatiga mecánica mediante sucesivas flexiones la probeta localizando el esfuerzo en la entalla. El dispositivo consiste en una mordaza fija que sujeta a la probeta de uno de sus extremos, un punto de apoyo en la zona central de la misma y un brazo solidario en el otro extremo vinculado a una leva ajustada a un motor giratorio, figura 22.a. El desplazamiento inducido por la leva en el brazo flector se mantuvo dentro del límite elástico del material, valor que fue determinado específicamente para el diseño del sistema. Asimismo, el factor de intensidad de tensiones aplicado fue del orden de  $6 \text{ MPam}^{0.5}$ , lo que garantizó que las condiciones de trabajo se encontrarán dentro del régimen de deformación elástica, evitando la presencia de deformación plástica y asegurando un comportamiento elástico predominante en el material. Como resultado de las flexiones aplicadas previamente, se formó una prefisura de longitud homogénea en el volumen de la probeta, con una extensión del orden de 0,5 mm. Posterior a la prefisuración, se realizó un análisis detallado de la superficie de fractura de la probeta, observándose que las áreas correspondientes a la deformación plástica presentaban porcentajes significativamente bajos en comparación con la superficie asociada a la propagación de la fisura por fatiga. Esto sugiere que las condiciones predominantes corresponden a un estado de deformación plana (§3.1), figura 22.b.

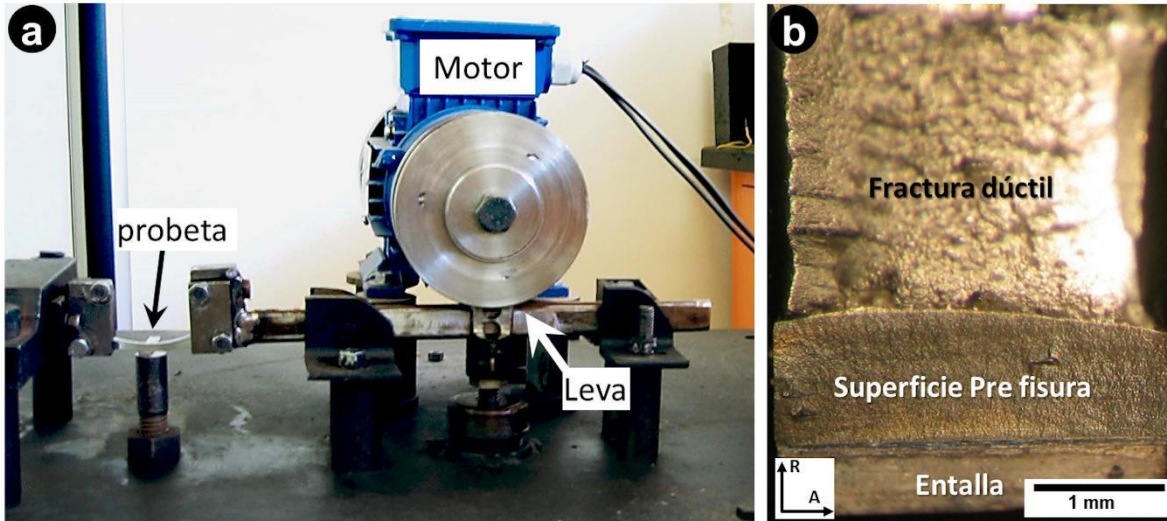


Figura 22. (a) Equipo de pre-fisuración: en la imagen, se puede apreciar una probeta montada sujeta de un extremo donde permanece fija, la zona de la entalla apoyada sobre un soporte y el otro extremo conectado a un brazo que transmite la fuerza de flexión generada por la leva del motor. (b) Superficie de fractura de la probeta prefisurada. Se pueden identificar tres zonas distintas: la entalla, la superficie de pre-fisuración y, por último, una superficie de fractura dúctil.

#### 4.3.2 Sistema de detección acústica

La emisión acústica es una técnica que permite detectar la generación de ondas sonoras por un material debido a cambios internos, como puede ser el caso de la propagación de una fisura. Se utiliza para detectar y analizar defectos en el material o en diferentes estructuras. En nuestros estudios el fenómeno analizado es la fractura de los hidruros. La detección acústica se realiza a través de un transductor piezoeléctrico, conectados a la probeta a través de una guía acústica, el cual convierte a las ondas sonoras en señales eléctricas.

##### 4.3.2.1 Sensores Acústicos

Los piezoeléctricos son cristales o cerámicas que generan una carga eléctrica cuando se deforman mecánicamente, como cuando se ven afectados por una onda sonora.

Para nuestros experimentos se utilizaron dos sensores de banda ancha tipo piezoeléctricos en un rango de 100 -1000 kHz (PAC WD) acoplados con grasa de vacío. Uno de los sensores denominado principal se ubicó sobre una guía acústica que conecta con la probeta a ensayar

y el otro sensor denominado “guarda” se posicionó en la estructura de la máquina de ensayo para utilizarlo como filtro de ruidos externos al experimento, figura 23.

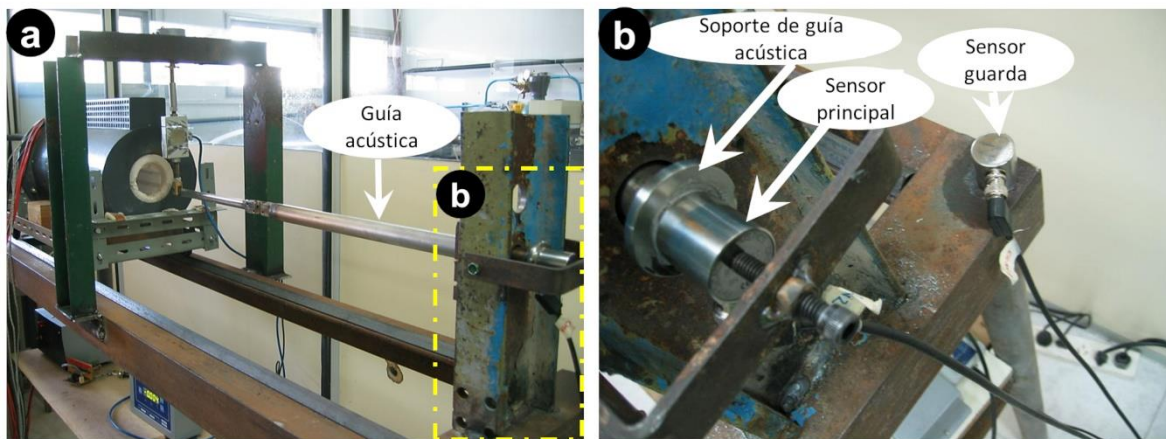


Figura 23. (a) Guía acústica en la máquina de ensayo de fisuración diferida por hidruros. (b) Detalle del montaje de los sensores acústico.

La señal queda registrada y almacenada en una PC la cual tiene incorporada una placa de procesamiento de la señal captada por los sensores y un software de procesamiento de la señal acústica.

#### 4.3.2.2 Guía Acústica

Para la selección de la guía acústica más adecuada, se llevaron a cabo una serie de pruebas utilizando diferentes guías fabricadas con diversos materiales, geometrías y longitudes. Estas pruebas de calibración implicaron registrar las señales propagadas a través de las guías, las cuales fueron sometidas a perturbaciones de rango de frecuencias similares a las emitidas por fracturas de hidruros. Dichas perturbaciones consistieron en roturas de minas de lápiz de grosor 0,5 mm que emiten frecuencias similares al fenómeno que se busca detectar, información que nos fue proporcionada verbalmente por investigadores que trabajan en el mismo campo<sup>1</sup>.

Se observó que el tubo cilíndrico hueco de 30 mm de diámetro y 430 mm de longitud fabricado en acero inoxidable presentaba el mejor comportamiento acústico. Se modificó su longitud a 430 mm y se soldó una mordaza en uno de sus extremos, mientras que en el otro

---

<sup>1</sup> Max Resta Levi, AECL

extremo se soldó una plataforma que sirve de apoyo al sensor acústico principal.

#### 4.3.2.3 Análisis de Emisión Acústica utilizando el software AEwin™

Para la detección de emisión acústica en ensayos de fisuración diferida por hidruros, se utilizó el software AEwin™. Este software permitió analizar las señales acústicas emitidas durante el ensayo, proporcionando información sobre la naturaleza y la magnitud de los eventos acústicos registrados. A través de AEwin™, se pudo procesar y evaluar los datos recopilados por los sensores de emisión acústica, lo que resultó fundamental para detectar y comprender los procesos de fisuración diferida por hidruros en las muestras analizadas.

La tabla 4 proporciona información sobre el sistema de adquisición de señal acústica del software AEwin™ que fue utilizado en los ensayos y calibrado como se detalló anteriormente.

A continuación, se detallan los parámetros expuestos en la tabla 4.

**Umbral:** Especifica el nivel de intensidad del sonido necesario para que el sistema de adquisición de señal acústica detecte la señal. En este caso, el umbral es 50 dB.

**Tipo:** Indica el tipo de configuración del sistema. La configuración es fija y no cambia dinámicamente.

**Ganancia:** Indica el factor de amplificación aplicado a la señal acústica. En este caso, es 6 dB.

**Pre-Amplificador:** Indica la ganancia del preamplificador aplicada antes de que la señal entre al sistema de adquisición. En este caso, es 0 dB, lo que implica que no hay ganancia adicional del preamplificador.

**Filtro Analógico:** Especifica la atenuación del filtro analógico aplicado a la señal. En este caso, es 40 dB, lo que significa que el filtro reduce la amplitud de las frecuencias no deseadas en 40 decibelios.

**Configuración del Formato de Onda:** Describe los parámetros relacionados con la forma de onda de la señal adquirida.

Frecuencia Baja: Indica la frecuencia más baja permitida por el sistema de adquisición, que es 100 kHz.

Frecuencia Alta: Indica la frecuencia más alta permitida por el sistema de adquisición, que es 1 MHz.

Tasa de Muestreo: Específica la velocidad a la que se capturan las muestras de la señal. En este caso, es 1 millón de muestras por segundo (1 MSPS).

Pre-Disparo: Indica la cantidad de muestras tomadas antes de que se active el disparador para la grabación principal. En este caso, son 256000 muestras.

Longitud: Indica la longitud total de la grabación en muestras, que es 2000 muestras.

En resumen, la tabla 4 proporciona detalles sobre cómo se configuró el sistema de adquisición de señal acústica, incluyendo umbrales de detección, ganancias, filtrado y configuraciones de forma de onda. Estos parámetros son fundamentales para capturar y procesar señales acústicas de manera efectiva en la propagación de fisura por FDH.

Tabla 4. Detalle de la configuración de los sensores acústicos

Sensor	Umbral		Ganancia		Pre-amplificación dB	Filtro analógico		Configuración del formato de Onda		
	Tipo	dB	FTBnd	dB		Bajo	Alto	Tasa de muestreo	Pre-disparo	Longitud
1	Fijo	50	6	0	40	100kHz	1MHz	1MSPS	256000	2k
2	Fijo	50	6	0	40	100kHz	1MHz	1MSPS	256000	2k

#### 4.3.3 Sistema de aplicación de la carga

El control y la aplicación precisa de la carga son aspectos fundamentales en los ensayos de Fisuración Diferida por Hidruros (FDH). El objetivo principal es establecer las condiciones de tensión necesarias en la punta de la prefisura para inducir la precipitación de hidruros, los cuales favorecerán su propagación (§ 2.3). Para lograr este propósito, se diseñó y construyó un dispositivo compuesto por tres componentes principales: un motor paso a paso, un sistema tornillo-rosca y una celda de carga, esta última encargada del control de la evolución de la

misma a lo largo de todo el proceso (ver figura 24.a). Este sistema forma parte de la máquina de ensayo cantilever beam para la fisuración diferida por hidruros que se desarrolló para este trabajo de tesis.

El motor paso a paso se acopló al sistema tornillo-rosca, el cual transforma la rotación del eje del motor en un movimiento lineal de avance o retroceso a lo largo del tornillo. Este mecanismo de conversión permite que la rotación del motor se traduzca en un desplazamiento lineal preciso, facilitando así la aplicación de condiciones controladas de carga y descarga sobre la probeta (§4.3.4).

Además, se desarrolló un circuito eléctrico de impulsos controlados para gestionar el sentido y la velocidad de rotación del motor. Tanto el circuito de control del motor paso a paso como los interruptores del mismo fueron integrados en un gabinete eléctrico (ver figura 24.b.c.). Este gabinete eléctrico centraliza todas las funciones necesarias para el control preciso del valor de la carga o descarga aplicada y de la velocidad de aplicación.

El valor mínimo de la carga fue de aproximadamente de  $50 \pm 10$  g, este valor está limitado tanto por la rosca del tornillo como por el giro del motor paso a paso. Estas condiciones se reflejan en los valores del factor de intensidad de tensiones aplicados.

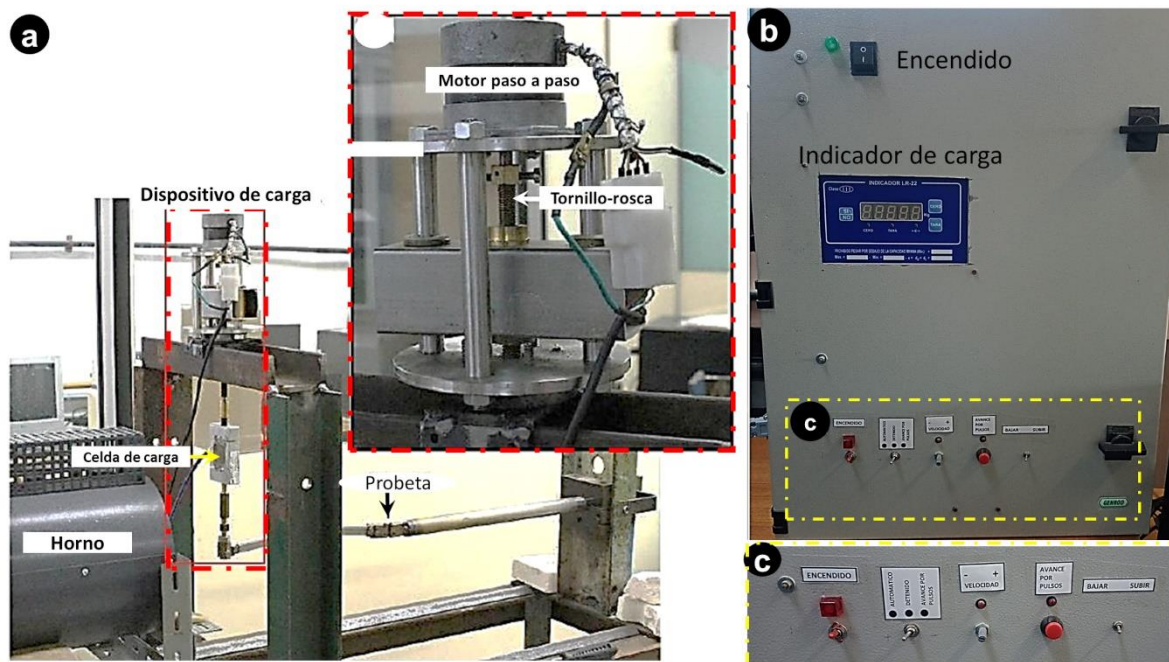


Figura 24. (a) Dispositivo de aplicación de carga instalado en la máquina de ensayo. (b) Gabinete de control del dispositivo de carga. (c) Control del motor paso a paso.

#### 4.3.4 Ensayos de Fisuración Diferida por Hidruros, FDH.

Para los ensayos de fisuración diferida por hidruros, se utilizó una máquina de prueba ad hoc, como se muestra en la figura 25, que integra todos los sistemas de medición y control descritos anteriormente. La máquina aplica una carga controlada en un extremo de una muestra en configuración de viga en voladizo (cantilever beam), la cual tiene una entalla una prefisura y esta hidrurada. El otro extremo de la muestra se mantiene fijo mediante un agarre. A medida que la carga se incrementa gradualmente, se genera un momento de flexión ( $M$ ) en el centro de la probeta, justo en la zona de la entalla. Este momento induce tensiones en la probeta, provocando la precipitación de hidruros y posterior propagación de la fisura. La carga aplicada es monitoreada en tiempo real mediante una celda de carga, mientras que un sistema de detección acústica registra las señales generadas por la fractura de los hidruros, que contribuyen al avance de la fisura.

#### 4.3.5 Condiciones térmicas del ensayo

En todos los ensayos realizados se utilizó el mismo ciclo térmico, tal como se ilustra en la Figura 26. A partir de temperatura ambiente, se calentó la probeta a una velocidad de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar la temperatura máxima de  $310^{\circ}\text{C}$ , que debe ser superior a la temperatura de disolución de los hidruros (STTD) para la concentración de hidrógeno presente en las muestras (§2.2). Una vez alcanzada esta temperatura máxima, se mantuvo durante 2 horas y luego se enfrió gradualmente a una velocidad de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar la temperatura de ensayo de  $250^{\circ}\text{C}$ . La temperatura máxima de  $310^{\circ}\text{C}$  se seleccionó por estar dentro del rango de operación del componente del tubo de presión, al igual que la temperatura de ensayo de  $250^{\circ}\text{C}$ . Bajo estas condiciones térmicas, las concentraciones iniciales de hidrógeno en las probetas garantizaron la coexistencia de hidruros e hidrógeno en solución sólida, lo que aseguró la independencia de la velocidad de propagación de la fisura con respecto a la concentración de hidrógeno, Figura 14 [61].

Para llevar a cabo este proceso, se empleó un horno tubular de tres sectores, equipado con un controlador de temperatura PID N1030 Novus, el cual permite la configuración de rampas de temperatura para las condiciones de ensayo, figura 25.b.

#### 4.3.6 Carga aplicada

Al alcanzar la temperatura de ensayo de 250°C, se aplica una carga inicial para generar un factor de intensidad de tensiones ( $K_I$ ) que inicie la propagación de la fisura, y se fija el desplazamiento del brazo de palanca. A medida que transcurre el ensayo, se observa una reducción de la carga aplicada y un incremento en la señal de emisión acústica acumulada debido al crecimiento de la fisura, Figura 26. Una vez detectado el fenómeno por el sensor acústico, se recomienda esperar un período de aproximadamente dos a tres horas para confirmar que el evento corresponde efectivamente al fenómeno en cuestión y no es producto de una señal errónea o de otra causa. Posteriormente a la confirmación de la detección de propagación de la fisura, se inicia un descenso gradual de la carga de manera de arrear la propagación. La falta de detección de señal en la emisión acústica luego de transcurrido 24 horas es indicativo del arresto de la fisura, figura 26. En este punto, se puede calcular el valor del factor de intensidad de tensiones ( $K_{IH}$ ) que se define como el valor en el cual se detiene la propagación de una fisura causada por el fenómeno FDH.

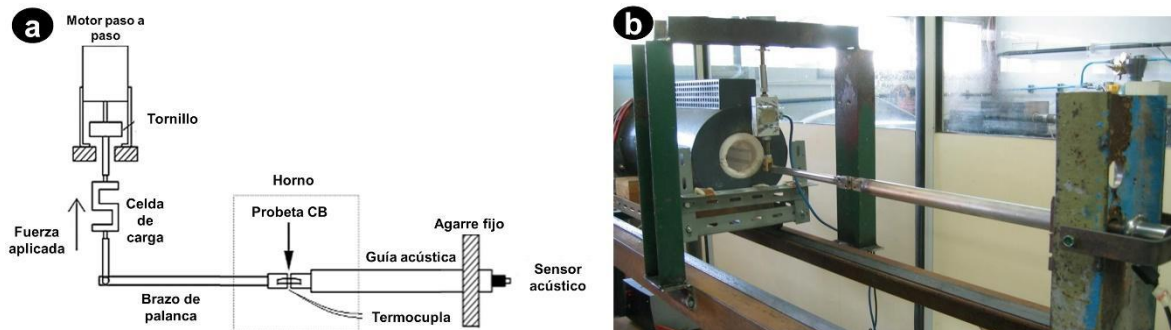


Figura 25. (a) Esquema descriptivo del dispositivo ad hoc para los ensayos de fisuración diferida por hidruros. (b) Montaje experimental de la máquina de ensayo donde se observa el horno tubular, el sistema de aplicación de carga, la guía acústica y uno de los sensores acústicos.

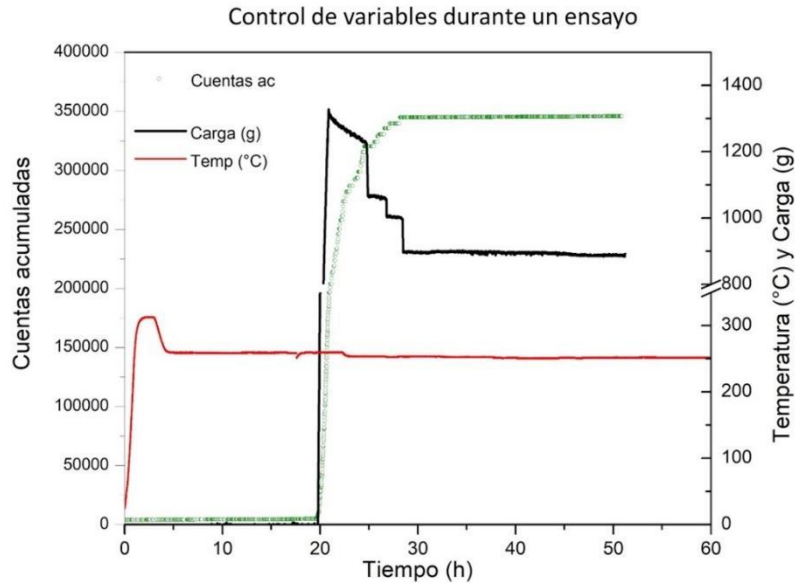


Figura 26. Evolución de los parámetros de cuentas acumuladas, temperatura y carga durante un ensayo típico de FDH.

#### 4.4 Método y Dispositivo para obtener Imágenes mediante Neutrones

##### 4.4.1 Técnicas neutrónicas aplicadas a ciencia de materiales

El uso de haces de neutrones permite el estudio y la caracterización volumétrica de la estructura interna de los materiales. Al igual que con los rayos X, los neutrones se pueden utilizar para obtener imágenes del interior de una pieza por radiografía, así como estudiar el ordenamiento interno de los átomos de un material por difracción. Sin embargo, la mayor capacidad de penetración de los neutrones posibilita el uso de entornos de muestra complejos como criostatos, hornos, etc., permitiendo el estudio de muestras y procesos bajo condiciones más realistas que simulen las condiciones de operación de un determinado material.

Al atravesar un material, los neutrones colisionan con los átomos del mismo, perdiendo energía durante las colisiones. Si se coloca un medio (material específico), por ejemplo, agua pesada, para controlar la pérdida de energía del neutrón incidente, a dicho medio se lo denomina moderador. El uso de moderadores permite obtener haces de neutrones de diferentes energías en un determinado rango, el cual puede ser muy diferente de la energía de origen del neutrón incidente.

Dentro de los diferentes rangos de energía, los neutrones térmicos son aquellos neutrones con energías en el intervalo de 0,025 eV a 0,1 eV. Los neutrones con energías menores a los 0,01 eV tienen asociada longitudes de onda mayores a 3 Å y se denominan neutrones fríos, estos tienen gran importancia debido a que son usados para el estudio de estructuras del orden de los nanómetros como ser las dimensiones involucradas en la estructura atómica de los materiales. Las fuentes de neutrones utilizadas para la caracterización de los materiales son fuentes de alto flujo neutrónico, como pueden ser los reactores nucleares y fuentes basadas en aceleradores de iones. En el caso particular de los reactores de investigación, su diseño se basa en maximizar la producción de neutrones con la menor emisión posible de calor, por lo que son considerablemente de menor tamaño que los reactores nucleares de potencia. El diseño de los reactores de investigación depende de sus aplicaciones, lo que determina sus características como ser el tamaño del núcleo, el arreglo de combustible, tipo de combustible, el moderador, entre otras variables. En general, el flujo de neutrones producidos por estos reactores es constante en el tiempo y su espectro cubre un amplio rango de longitudes de onda.

#### 4.4.2 Radiografía de Neutrones (Neutron imaging, NI)

La radiografía de neutrones o NI (neutron imaging) es una técnica de análisis no destructiva ampliamente utilizada en ciencia de los materiales, arqueología y aplicaciones industriales. Es especialmente útil para materiales que son difíciles de penetrar con rayos X, como materiales (metales, cerámicos o compuestos) de alto número atómico. Esta técnica implica el paso de un haz colimado de neutrones incidente de intensidad  $I_0$  a través de una muestra y la detección de la intensidad del haz transmitido luego de atravesar la muestra ( $I$ ).

Se puede calcular la transmisión,  $T$ , mediante el cociente entre la intensidad transmitida,  $I$ , y la intensidad incidente,  $I_0$  que en una primera aproximación depende del espesor de la muestra ( $z$ ) y del coeficiente de atenuación macroscópica ( $\Sigma$ ) del material. La transmisión se calcula mediante la ecuación (5):

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-z \cdot \Sigma) \quad (5)$$

A diferencia de los rayos X, donde el valor del coeficiente de atenuación está relacionado con la interacción de los fotones de rayos X con los electrones del átomo del material, los neutrones interactúan con el núcleo atómico. Esto permite obtener un buen contraste para elementos con números atómicos muy cercanos e incluso diferenciar los distintos isótopos de un mismo elemento [73], como se muestra en la figura 27. Por ejemplo, se puede usar la técnica de radiografía con neutrones para detectar la presencia de hidrógeno en metales debido a la gran diferencia en el coeficiente de atenuación entre el hidrógeno y los metales frente a neutrones térmicos [74, 75]. Dicha diferencia se ve favorecida en el caso de aleaciones de circonio, que presentan una muy baja absorción neutrónica, debido a que el coeficiente de atenuación de los neutrones térmicos para el hidrógeno es del orden de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las aleaciones de circonio presentan un valor del orden de  $0,25 \text{ cm}^{-1}$  [76, 77]. La técnica de radiografía con neutrones se ha usado previamente para estudiar el comportamiento del hidrógeno y la presencia de hidruros en aleaciones de circonio en un amplio rango de concentraciones que va desde las 5 ppm (partes por millón) [78] a las 100 ppm [77, 79].

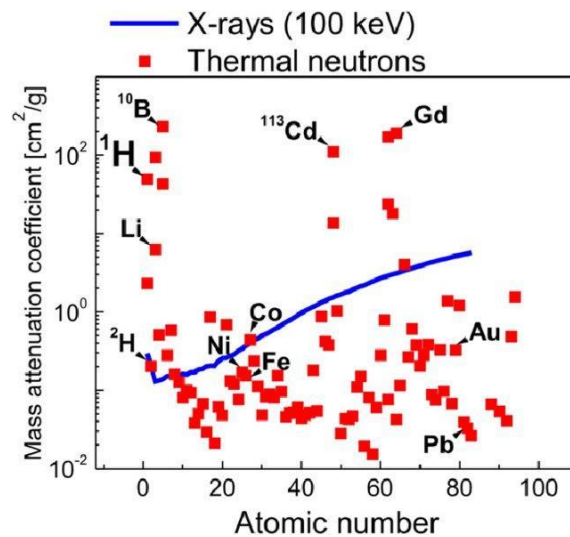


Figura 27. Dependencia del coeficiente de atenuación másico para rayos X (100 keV) y neutrones térmicos (25 meV) en función del número atómico [73].

#### 4.4.3 Consideraciones técnicas en la neutrografía

Una instalación de NI está formada por una fuente de neutrones, una serie de dispositivos de conformación y colimación del haz, el sistema de posicionamiento de muestras y el detector que permite obtener las imágenes de la muestra a estudiar. Además de estos elementos básicos, usualmente se cuenta con diferentes entornos de muestras tales como cámaras ambientales, máquina de ensayos mecánicos, banco de medición de electroquímica, entre otros.

La conformación del haz de neutrones determina la nitidez de las imágenes obtenidas y depende del tamaño de la fuente de neutrones, y de la distancia entre el detector y la misma [73]. Para lograr dicha conformación, estas instalaciones utilizan un colimador o una apertura que tiene como objetivo reducir el tamaño de la fuente visto por el detector y disminuir la divergencia del haz. Se busca que la fuente se halle lo más alejado posible de la muestra, mientras el detector debe colocarse a una distancia (l) lo más cercana posible a la muestra, todo esto con el fin de incrementar la nitidez de la imagen reduciendo la penumbra. La divergencia del haz está directamente afectada por un factor denominado relación de colimación o  $L/D$ , donde  $L$  es la distancia entre el colimador y la muestra y  $D$  el diámetro del orificio del colimador, Figura 28.

Una mayor colimación conlleva a un menor flujo de neutrones incidentes con una mayor resolución espacial. Por ello, se debe alcanzar una relación de compromiso entre el tiempo de exposición y la nitidez de la imagen.

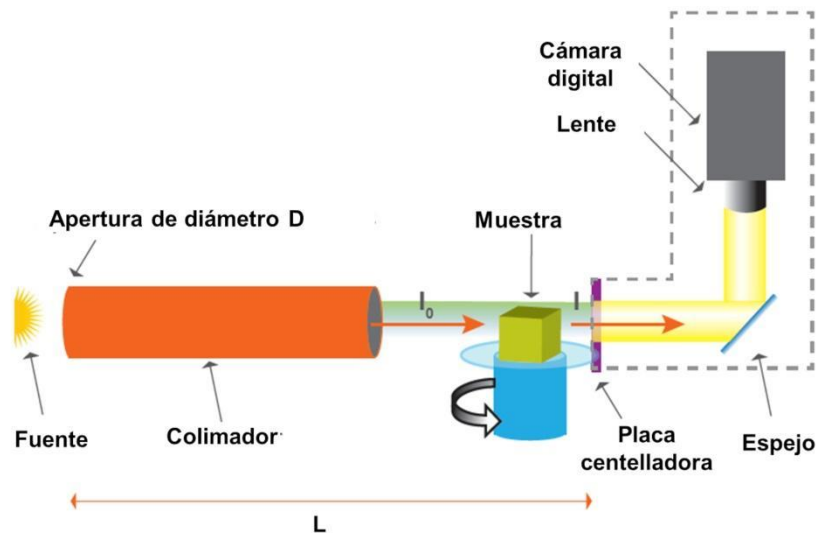


Figura 28. Esquema de una instalación de imágenes con neutrones.

Debido a que los neutrones son partículas subatómicas sin carga eléctrica, no pueden ser detectados directamente mediante métodos convencionales basados en la detección de partículas cargadas, como los detectores de ionización. En su lugar, se utilizan varios métodos y materiales para detectar neutrones de manera indirecta. En la mayoría de los casos, para NI, se utilizan placas centelladoras conformadas por un material absorbente de neutrones, usualmente  $6Li$ ,  $10B$ ,  $3He$ ,  $157Gd$ . Este material reacciona ante la interacción con un neutrón, produciendo una partícula cargada que al interactuar con el material fosforescente de la placa centelladora emite luz visible que es detectada, mediante un sistema de espejos que redirigen la luz, por una cámara digital del tipo CCD o CMOS. Las placas centelladoras para NI más usuales están fabricadas de flúoruro de litio ( $LiF_6$ ) u oxisulfuro de gadolinio ( $GdOx$ ).

#### 4.4.4 Instrumento de medición ANTARES

Las mediciones por NI que se presentan en esta tesis fueron realizadas en el instrumento de neutrones fríos ANTARES (Advance Neutron Tomography And Radiography System), figura 29, que se encuentra en el puerto de haz de neutrones SR-4a del FRM II del Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ) en Garching, Alemania. Esta instalación cuenta con una fuente fría de deuterio líquido a 18 K, presenta un colimador variable ubicado cerca del puerto de haz y

dos posiciones de detectores diferentes en cámaras experimentales separadas a 9 m y 14 m desde el colimador [20]. La instalación permite diferentes configuraciones experimentales destinadas a obtener imágenes de alta resolución y con un alto flujo neutrónico. La cámara de formación de haz es accesible de forma independiente para la instalación opcional de dispositivos que dan forma al haz y al espectro proporcionados por el usuario. ANTARES también ofrece opciones integradas como un selector de velocidad, interferómetro de rejilla de neutrones y un doble monocromador, que están disponibles para la operación estándar del usuario, con diferentes opciones de la relación  $L/D = 500$ . El sistema de detección está compuesto por una cámara CCD ANDOR refrigerada y una amplia gama de placas centelladoras de LiF y GadOx [19].

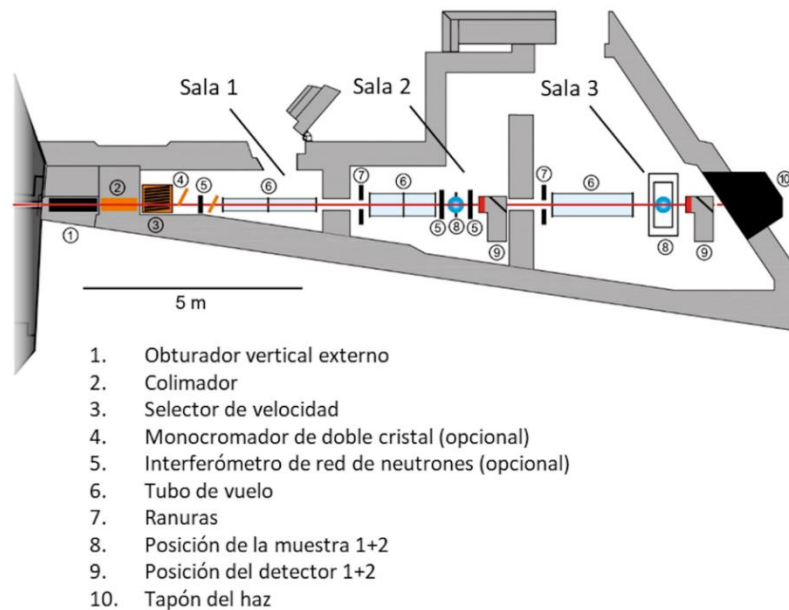


Figura 29. Esquema del instrumento de neutrografía ANTARES [80].

#### 4.4.5 Determinación de contenido de Hidrógeno mediante radiografía de neutrones

La variable principal obtenida en un experimento de NI es la transmisión  $T$ , obtenida a partir de las imágenes capturadas por la cámara CCD. La transmisión  $T(x, y)$  espacialmente resuelta y detectada por un detector 2D en cada punto  $(x, y)$  de las muestras se puede calcular como

la relación de la intensidad de la imagen tomada con la muestra  $I_S$  (sample) y la intensidad de la imagen adquirida sin la muestra  $I_{OB}$  (open beam), usualmente llamada de haz abierto y que representa la intensidad incidente de la fuente. Además, ambas imágenes deben corregirse considerando la corriente oscura de la cámara  $I_{DF}$  (dark field), la cual se obtiene tomando una imagen en ausencia del haz de neutrones. Finalmente,  $T$  puede calcularse utilizando la ecuación (6).

$$T(x, y) = \frac{I_S(x, y) - I_{DF}(x, y)}{I_{OB}(x, y) - I_{DF}(x, y)} \quad (6)$$

Utilizando muestras de espesor homogéneo en la dirección del haz ( $z$ ) se puede calcular el coeficiente de atenuación macroscópica  $\Sigma$  ( $x, y$ ), el cuál es una propiedad del material, utilizando la ecuación (5).

$$T(x, y, E) = \exp^{-z(x, y) * \Sigma(x, y)} \quad (7)$$

Luego, a partir de la transmisión de neutrones  $T$  obtenida experimentalmente y conociendo el espesor de la muestra, se puede determinar punto a punto de la imagen el valor de  $\Sigma$  ( $x, y$ ). Como se discutió brevemente en un párrafo anterior, debido a la gran diferencia de valores  $\Sigma$  que presentan el hidrogeno y las aleaciones de circonio, se puede conocer el contenido de hidrogeno en la muestra en base a los valores de  $\Sigma$ , considerando que dicho valor se puede expresar como una suma de la atenuación de los átomos de hidrogeno (en solución o como hidruros) y los átomos de circonio en una determinada posición ( $x, y$ ). Para ello, se debe realizar una calibración adecuada que correlacione el coeficiente de atenuación con el contenido de H.

#### 4.4.6 Obtención de la ecuación de calibración

Como se mencionó anteriormente, para la obtención de los perfiles de contenido de H en ppm en peso (wppm, del inglés) se debe realizar una calibración del coeficiente de atenuación  $\Sigma$  en función del contenido de H de la muestra. Este trabajo fue realizado previamente por Buitrago *et al.* [78] para muestras de las aleaciones Zircaloy-2 y Zr-2,5%Nb realizado en

diferentes instalaciones de NI, entre ellas ANTARES. La curva de calibración obtenida se presenta en la figura 30, donde se puede observar que existe una relación lineal entre el contenido de H en una muestra de Zr y el coeficiente de atenuación de neutrones fríos en el caso de la facilidad ANTARES. De dicha relación lineal, ecuación (8), Grosse *et al.* [83] determinaron que la pendiente de la recta de calibración depende sólo de la configuración del instrumento, es decir, de factores tales como el espectro de la fuente de neutrones, la relación L/D y el sistema de detección usado (combinación placa centelladora, espejos, cámara digital). A su vez, la ordenada al origen está relacionada a la configuración experimental usada debido al aumento de neutrones dispersados por criostatos, máquinas de ensayos, etc., que llegan al detector. Estos factores llevan a diferencias entre los valores de coeficiente de atenuación teóricos y experimentales [81, 82].

$$\Sigma = \frac{d\Sigma}{dH} * [H] + \Sigma_0 \quad (8)$$

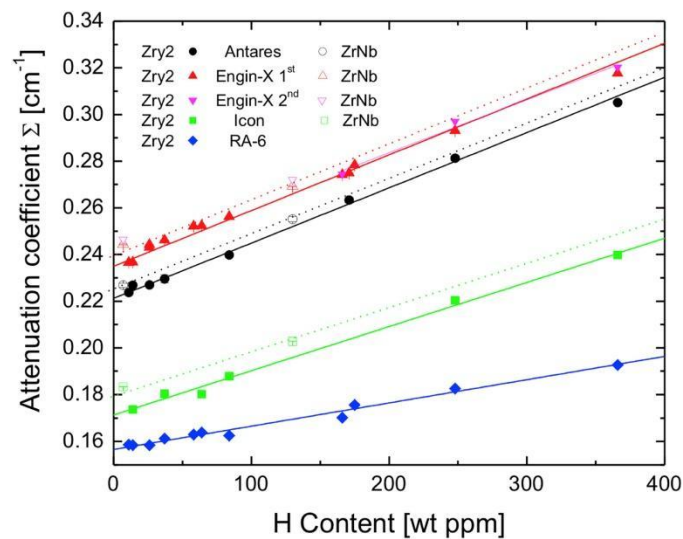


Figura 30. Coeficiente de atenuación vs. Contenido de hidrógeno para muestras de Zircaloy-2 (Zry2) y Zr-2,5%Nb (ZrNb) en diferentes instalaciones de NI [78].

## 4.5 Ensayos experimentales de medición de concentración de hidrógeno in-situ

### 4.5.1 Medición de la difusión de hidrógeno en función de la temperatura

En esta tesis se utilizaron dos dispositivos distintos para los experimentos de medición de concentración de hidrógeno in-situ. El primero de ellos está presentado en la figura 31 (a), es un porta-muestra que consiste en una placa de aluminio con dos cartuchos calefactores cilíndricos de potencia eléctrica de 50 W, con un diámetro de 5 mm y una longitud de 35 mm, además de un controlador de temperatura de resistencia Pt 1000 conectado a una unidad de control térmico Lake Shore 340, donde las muestras van montadas, y se fijan mediante una tapa superior también realizada en aluminio. Se eligió el aluminio para la realización de dicho portamuestra calefactor debido a su buena conductividad térmica y su baja activación y coeficiente de atenuación para neutrones, figura 30. Por otro lado, para obtener la caída en la transmisión debido solo a la muestra, se restó el efecto del porta-muestra, por lo cual se seleccionaron las regiones marcadas en la figura 31 (b), para obtener la caída de transmisión por el porta-muestra y corregir los valores sobre la muestra de interés. Para calcular el contenido de H, primero se utilizó la calibración previamente determinada para el instrumento ANTARES [78]. Sin embargo, se debió corregir la curva de calibración por el uso de nuestro portamuestras.

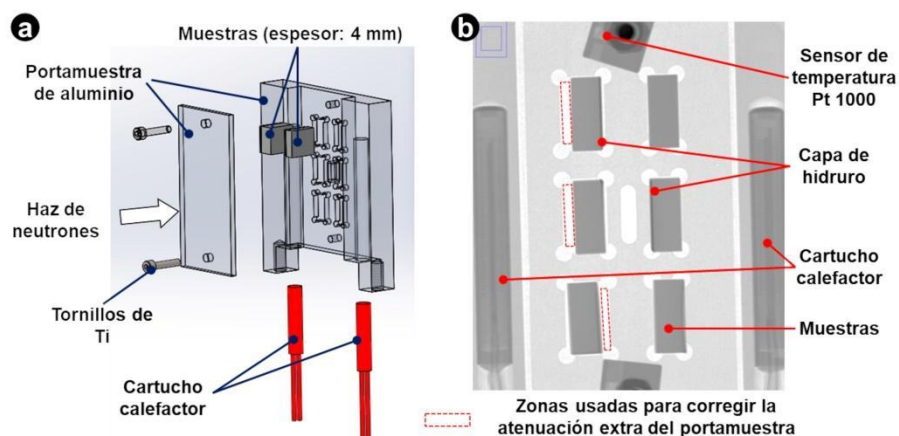


Figura 31. (a) Esquema del portamuestras calefactor utilizado en los experimentos, (b) radiografía neutrónica del portamuestras con las muestras con indicación de las zonas usadas para la corrección de atenuación por el portamuestra.

Para esta corrección se utilizaron dos patrones de Zircaloy-2, los mismos utilizados en el trabajo de Buitrago et al. [78], con un contenido homogéneo y conocido de H de 20 y 80 ppm, para corregir el corrimiento que puede producirse en la relación lineal entre el contenido de H y el coeficiente de atenuación. Se considera que de la relación lineal debe corregirse la ordenada al origen, debido que la pendiente para muestras de Zircaloy 4 y Zr-2,5%Nb es la misma. Además, Grosse *et al.* [83] determinaron que la pendiente de la relación lineal depende principalmente del espectro de neutrones del haz incidentes y del sistema de detección utilizado. En este trabajo se utilizó la misma línea de neutrones utilizada por Buitrago *et al.* [78] siendo utilizado además, el mismo L/D = 500 así como el mismo sistema de detección, una placa centelladora de Gadox de 20  $\mu\text{m}$  acoplado a una cámara CCD Andor, sin el uso de ningún filtro.

De este modo, la pendiente de la curva  $\Sigma$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] vs. H [wppm] vs. se obtiene de [78]:

$$\frac{d\Sigma}{dH} = 0.00023 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{wppm}} \Rightarrow \frac{dH}{d\Sigma} = 4347.82 \frac{\text{wppm}}{\text{cm}^{-1}}$$

Al comparar los valores de las muestras de calibración de 20 y 80 wppm utilizadas en estas mediciones y con el mismo porta-muestra, se halló una ligera reducción en los valores, lo que implica que la ordenada al origen  $\Sigma_0$  debe corregirse. Para obtener este corrimiento, se seleccionó el valor promedio de los corrimientos para 20 y 80 wppm respecto al trabajo de Buitrago *et al.* [78]. Los valores de referencia y los obtenidos en este trabajo se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Coeficiente de atenuación para muestras de Zircaloy 4 con un contenido homogéneo de H de 20 y 80 wppm.

Muestras patrones H wppm	Buitrago et al. [78] Coeficiente de atenuación [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Buitrago et al. St Dev	Actual Coeficiente de atenuación [ $\text{cm}^{-1}$ ]
20	0.2265	0.0029	0.2102
80	0.2403	0.0031	0.2309

Los corrimientos hallados fueron, para 20 wppm de  $0.0163 \text{ cm}^{-1}$  y con 80 wppm de  $0.0094 \text{ cm}^{-1}$ . Con ellos, el nuevo valor de ordenada al origen es  $\Sigma_0 = 0.2137 \text{ cm}^{-1}$  [78]. Después de haber establecido la ordenada al origen, la relación entre el contenido de hidrógeno de la muestra y el coeficiente de atenuación es:

$$H[\text{wppm}] = \frac{dH}{d\Sigma} \times \Sigma + H_0 = 4347.82 \frac{\text{wppm}}{\text{cm}^{-1}} \times \Sigma[\text{cm}^{-1}] - 929.13\text{wppm}$$

Esta ecuación fue usada para determinar los contenidos de H en las muestras estudiadas

#### 4.5.2 Muestras para medición de concentración de hidrógeno por radiografía de neutrones

Se cortaron muestras de las microestructuras EXT y EXTRX para determinar la influencia de la discontinuidad de la fase  $\beta\text{-Zr}$  en la movilidad del hidrógeno. Se cortaron muestras cúbicas de  $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ . El haz de neutrones impactó la muestra de forma normal al grosor (T) y escaneó la difusión de hidrógeno, que ocurre a lo largo de la dirección radial (R) del tubo (espesor de la muestra). En una cara de estas muestras, se depositó una capa de hidruro de aproximadamente  $50 \mu\text{m}$  de grosor mediante carga catódica, como se muestra en la figura 32 (a).

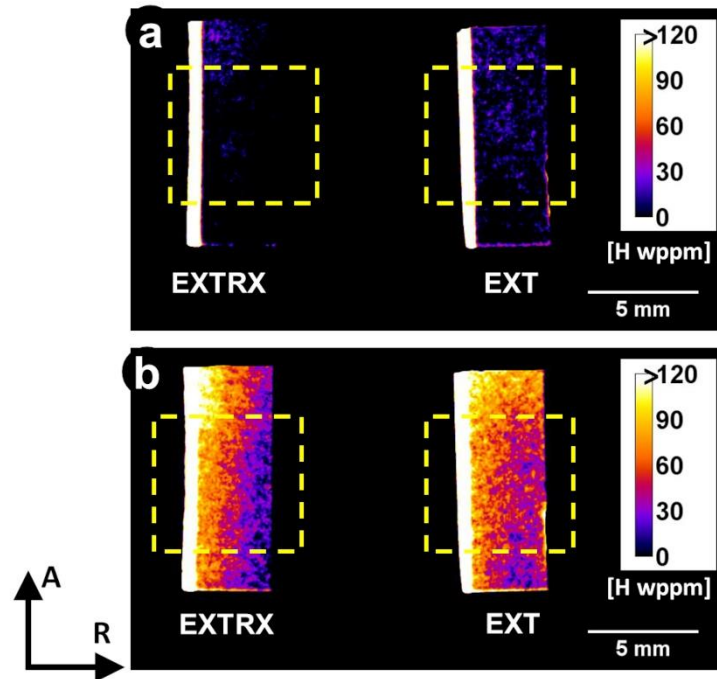


Figura 32 (a). Mapas de concentración de hidrógeno (a) antes (0 minutos) y (b) después del experimento (210 minutos). La zona más brillante en el lado izquierdo de las muestras en (a) corresponde a las capas iniciales de hidruros formadas por carga catódica. La región delimitada por la línea punteada amarilla se utilizó para obtener los perfiles de concentración de H.

#### 4.5.3 Medición de la difusión de hidrógeno en función de la temperatura y de la tensión

A diferencia del ensayo principal (§4.3.5), cuyo objetivo es estudiar el comportamiento general de la fisuración diferida por hidruros (FDH) bajo condiciones convencionales de laboratorio, el presente ensayo tiene un objetivo parcial. Se enfoca específicamente en analizar la difusión de hidrógeno in-situ durante el fenómeno de FDH, utilizando las condiciones experimentales adaptadas a la instalación de neutrones fríos de ANTARES.

Este ensayo secundario retoma algunas de las condiciones establecidas en el ensayo principal, como el uso de un momento flector aplicado, pero se diferencia en la escala y el entorno experimental. Al limitar el enfoque a la medición de la difusión de hidrógeno en la probeta durante la FDH, este ensayo permite una mejor comprensión de este aspecto particular del fenómeno, proporcionando datos complementarios a los obtenidos en el ensayo principal.

Para tal fin se diseñó y construyó un dispositivo denominado *DHC-Test* que transforma una carga de tracción ( $P$ ) en un momento flector ( $M$ ) de cuatro puntos mediante la rotación de los agarres superior e inferior en el perno de rotación correspondiente, figura 33.a, convirtiendo así la tensión axial en condiciones de tensión circunferencial en la entalla.

A pesar de que este dispositivo genera una combinación de modos de tensión, los análisis de las probetas posterior al ensayo indicaron propagación de la fisura en dirección radial y el análisis de las superficies de fractura indicó un comportamiento predominantemente elástico, cumpliendo con los requisitos del fabricante (§3.1).

El dispositivo cuenta con los mismos calefactores y controlador de temperatura utilizados en el porta-muestra descrito anteriormente. La sujeción de la probeta, en el dispositivo, permite un espacio inicial libre de 10 mm, con la entalla ubicada en el centro de la imagen de neutrones, figura 33.c.

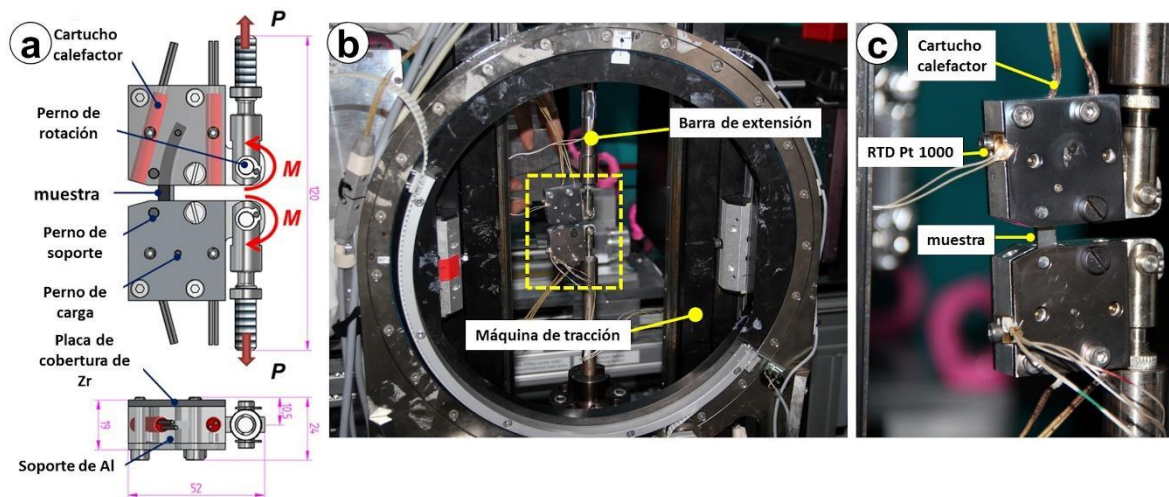


Figura 33 (a). Esquema del dispositivo DHC-test, (b) Montaje experimental del dispositivo *DHC-test* utilizado en la prueba in-situ en el haz de neutrones (c) Probeta montada en el dispositivo *DHC-test*.

El equipo de prueba se montó en la máquina de tracción utilizando barras de extensión de 150 mm de longitud para evitar el calentamiento de la celda de carga y el cabezal, Figura 33 (b). La distancia máxima entre la muestra y la placa centelladora fue de 20 mm. Parte del dispositivo está fabricado en aluminio, mientras que la placa de cobertura de la muestra y los pernos fueron mecanizados a partir de una aleación de Zr-2,5%Nb. Estos materiales se seleccionaron para minimizar la activación del equipo de prueba después de las mediciones

y reducir la atenuación del haz de neutrones.

Se intentó replicar las condiciones térmicas del ensayo principal. Las muestras fueron calentadas hasta 300°C a una velocidad de 10°C/min, mantenidas a esta temperatura durante 30 minutos y luego enfriadas a 250°C a una velocidad de 5°C/min, donde se mantuvieron hasta el final de la prueba. Debido a las limitaciones de los dispositivos de calentamiento y a los requerimientos surgidos durante los ensayos, los tratamientos térmicos no fueron idénticos a los utilizados en ensayos convencionales. Sin embargo, fueron lo suficientemente similares como para mantener las condiciones adecuadas para que se desarrollara el fenómeno de FDH.

Antes de aplicar la carga, la muestra se mantuvo durante 30 minutos para homogeneizar la temperatura en la muestra. Después de eso, se aplicó la carga deseada (P) y el cabezal se fijó hasta el final de la prueba. Los procedimientos de calentamiento y carga se adaptaron en estos experimentos para reducir la duración total del ensayo, maximizando así el tiempo de haz.

La evolución temporal del contenido de hidrógeno dentro de las muestras se evaluó siguiendo los cambios en la transmisión de neutrones.

## 5 Capítulo 5: Resultados experimentales

En este capítulo, se detallan los resultados experimentales de los ensayos de fisuración diferida por hidruros así como los derivados de las evaluaciones del material mediante diversas técnicas de caracterización tales como microscopía óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM/STEM), medición de textura por difracción de rayos X, microdureza Vickers (HV), resistencia mecánica por ensayo de tracción y difusión de hidrógeno por Imágenes de Neutrones (NI).

### 5.1 Caracterización microestructural

#### 5.1.1 Microestructuras de baja temperatura

El análisis microestructural se realizó en la superficie normal a la dirección axial (A) del tubo, como es habitual en los tubos de presión CANDU. Una rápida observación de las muestras EXT y CRSR, figura 34.a y 34.b, no evidencia ninguna diferencia entre ellas. La determinación del ancho promedio de las bandas de  $\alpha$ -Zr (bandas oscuras) muestra que solo difieren en  $0,1 \mu\text{m}$  [84]. De un total de 1500 determinaciones, el ancho de las bandas de  $\alpha$ -Zr es de  $0,36 \pm 0,15 \mu\text{m}$  para la EXT y de  $0,25 \pm 0,10 \mu\text{m}$  para la CRSR. Se obtienen valores similares para el material CDSR [84].

La microestructura de EXTRX, figura 34.c y figura 35, se observa muy distinta. El tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  interrumpió los filamentos de  $\beta$ -Zr [24, 85, 87, 88]. Se observan poliedros de fase  $\beta$  precipitados en puntos triples y límites de grano junto con algunos granos de  $\alpha$ -Zr recristalizados (ver flechas, figura 35.a). El análisis por detección de energía dispersiva de Rayos X (EDS) en TEM mostró que el contenido de Nb de esta fase varía del 22 al 28% (at. %), lo que indica que no hubo una transformación de la fase metaestable  $\beta$ -Zr a la fase de equilibrio  $\beta$ -Nb.

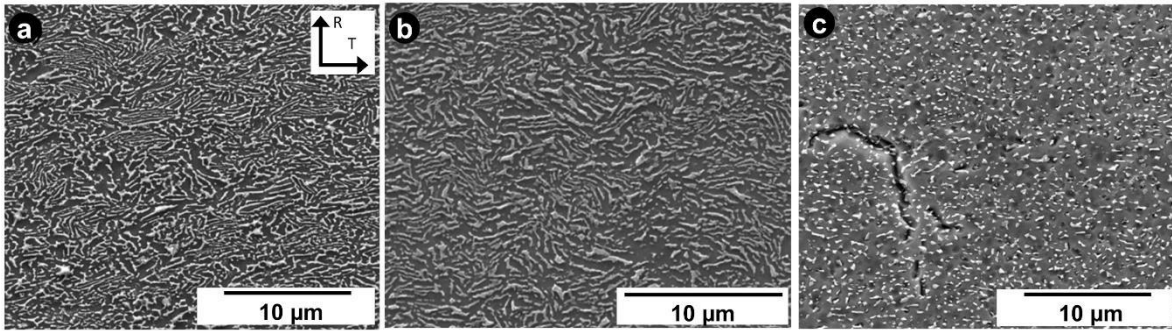


Figura 34. Imagen SEM obtenida utilizando electrones secundarios (SE) de las microestructuras de baja temperatura: (a) Material original - EXT (extrudado), (b) material laminado en frío (microestructura del tubo de presión) - CRSR y (c) EXTRX (recocido).

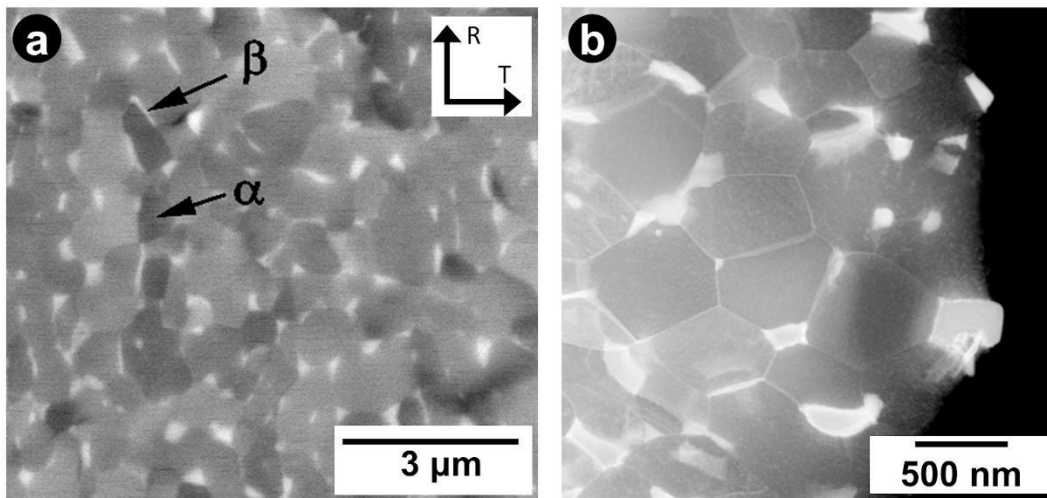


Figura 35. Microestructura del material EXTRX: (a) Imagen SEM obtenida utilizando electrones retro-dispersados (BSE) y (b) imagen TEM obtenida utilizando un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM).

### 5.1.2 Microestructuras de altas temperaturas

Los materiales de alta temperatura provienen del material base (EXT) tratado térmicamente en el campo  $\beta$  [25] durante 3 horas. Después de esto, los materiales HT1 y HT2 se enfriaron en un horno hasta 650 °C con un período de 2 y 16 horas a esta temperatura, respectivamente. El material HT3 se enfrió lentamente en el horno y el material  $\beta$ Q se templó. Las microestructuras resultantes se pueden observar en la figura 36.

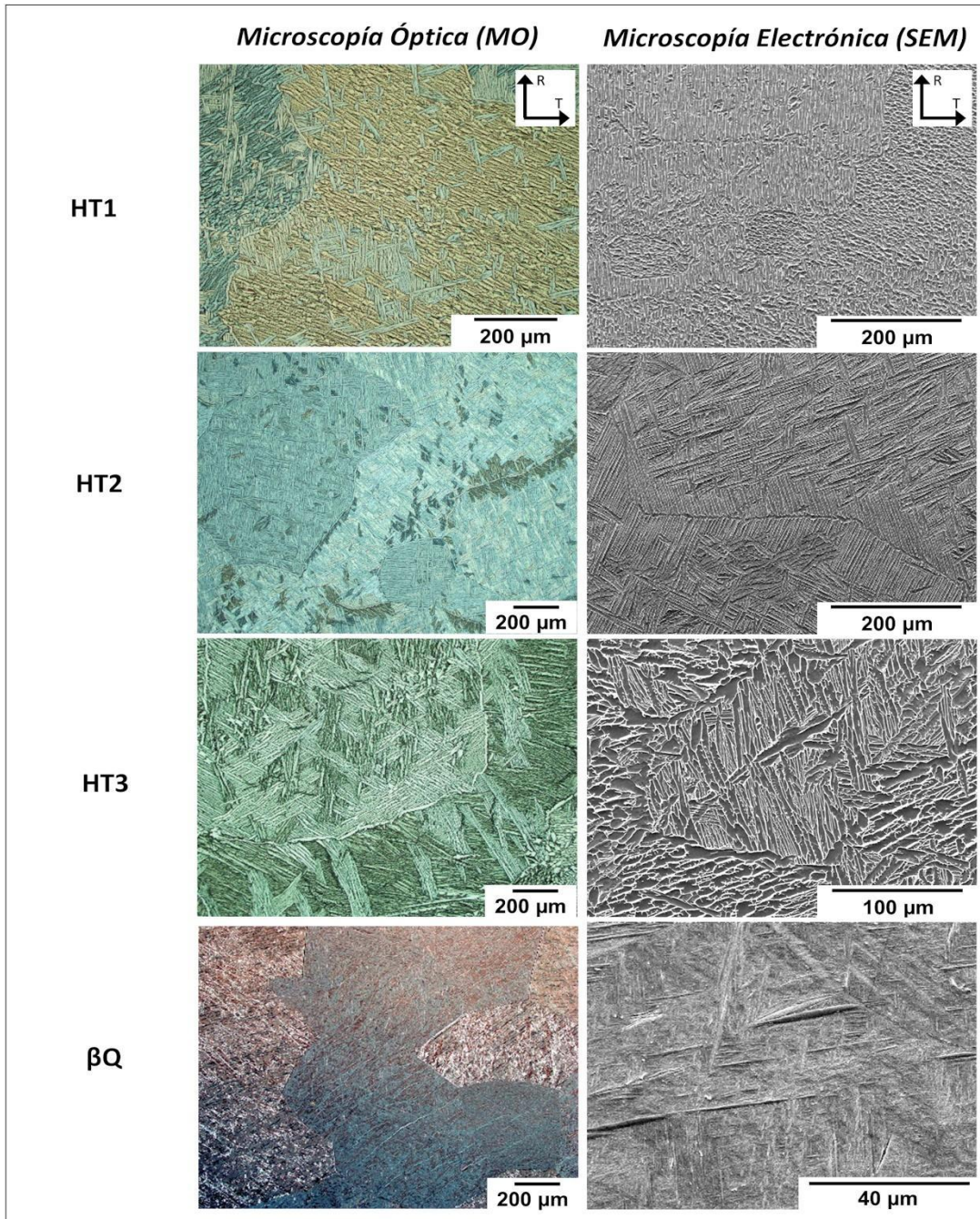


Figura 36. Imágenes de las microestructuras de alta temperatura por microscopía óptica y electrónica. Se observa en la muestra HT2 el patrón típico de microestructura Basket-Wave (BW) y de placas paralelas [86, 89]. En las muestras HT1 y HT3 se observa que la microestructura encuentra en un estado de transición a las Basket-Wave (BW) y de placas paralelas. En la microestructura  $\beta$ Q se observa una morfología de agujas. En todas las microestructuras se observan los límites originales de los granos beta previo.

Los materiales HT1, HT2 y HT3 muestran microestructuras bifásicas muy similares, compuestas por delgadas bandas de  $\alpha$ -Zr y  $\beta$ -Zr que crecen dentro del grano  $\beta$  previo. Esta morfología es conocida como Basket-Wave (BW, por sus siglas en inglés) y de placas paralelas, la primera se caracteriza por la presencia de listones con diferentes orientaciones en la misma región y la segunda por listones orientados paralelamente unos con otros [86, 89].

El crecimiento de los granos de beta durante el recocido a 900 °C puede visualizarse a través de la fase alfa que crece en los bordes del grano beta previo durante el enfriamiento a 650 °C. La microestructura  $\beta$ Q solo muestra finas agujas de  $\alpha$ -Zr.

Un análisis más detallado realizado por SEM muestra que la microestructura HT1 no es homogénea y presenta una formación incompleta de la morfología BW, mientras que, en cambio, HT2, presenta una morfología más homogénea, figura 37. Al aumentar la magnificación utilizando microscopía electrónica de barrido, se pueden observar las agujas martensíticas de  $\alpha$ -Zr en la microestructura  $\beta$ Q, como se muestra en la figura 36, mientras que la fase  $\beta$  no está presente. Este hallazgo indica que el niobio se mantiene en solución dentro de la matriz de  $\alpha$ -Zr.

La fase  $\alpha$  (de 3 a 5  $\mu$ m) es más uniforme en HT2 que en HT1, como se muestra en la figura 37. La memoria del proceso previo de laminado en frío y extrusión se pierde después de la transición  $\alpha \rightarrow \beta$  y la estructura de bandas final está orientada de forma aleatoria dentro de cada límite de grano  $\beta$  previo. En HT2, las bandas de  $\alpha$  y  $\beta$  son paralelas y forman colonias en el grano  $\beta$  previo.

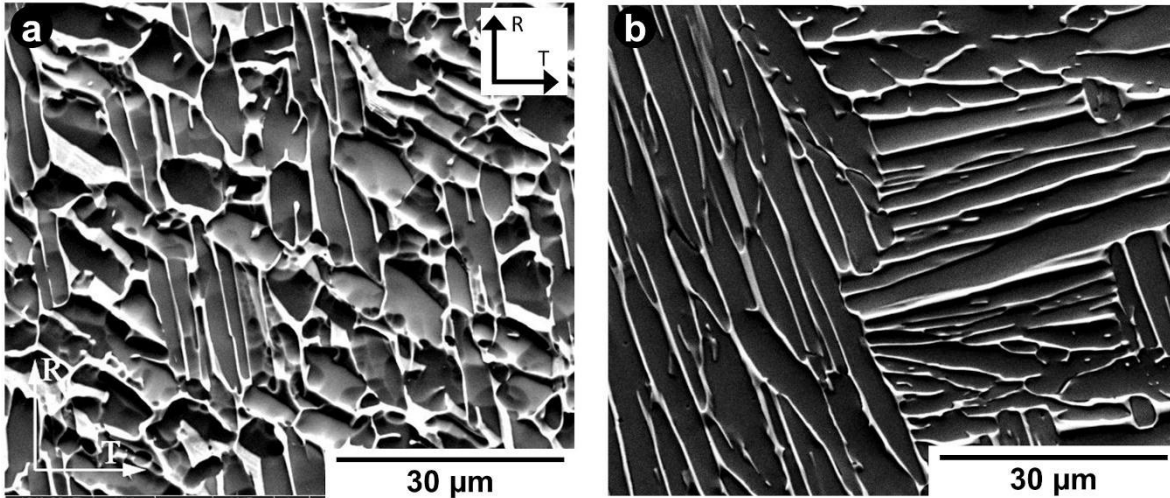


Figura 37. Imágenes de microscopía electrónica de barrido usando detector de electrones secundarios (SE) de las microestructuras: (a) HT1 y (b) HT2. La región oscura corresponde a la fase de  $\alpha$ -Zr y la región brillante corresponde a la fase de  $\beta$ -Zr

Existe una gran cantidad de bibliografía y publicaciones científicas sobre la microestructura de tubos a presión (CRSR), pero mucho menos sobre EXT y  $\beta$ Q, así como microestructuras intermedias como la HT del presente trabajo [9, 24, 85]. Tomaremos como referencia el CRSR y realizaremos el análisis microestructural y posterior análisis FDH a la luz de los resultados del CRSR.

## 5.2 Precipitación de hidruros

En los componentes de aleaciones tubulares de circonio que operan bajo presión interna, la mayoría de la población de hidruros debe estar orientada tangencialmente para evitar la propagación de grietas o fisuras a través del espesor de la pared, (ver §2.3). En microestructuras completamente recrystalizadas, no hay una orientación preferencial de la precipitación de hidruros [35]. La figura 38.a muestra una micrografía obtenida mediante MO donde pueden verse los hidruros en el material CRSR, donde las plaquetas precipitan principalmente en la dirección tangencial, coherentemente con las tensiones de compresión remanente a lo largo de la dirección radial en un tubo laminado en frío y relevado de tensiones, lo mismo ocurre en el material CDSR. Esta orientación preferencial es menos importante en el EXTRX, como se muestra en la micrografía por MO, figura 38.b. En

materiales de alta temperatura con una microestructura  $\alpha$  de un orden de magnitud más grande, la precipitación ocurre específicamente en el límite de grano. En microestructuras como HT1, los hidruros precipitan dentro y en la dirección paralela a las bandas de fase  $\alpha$  o en la interfase  $\alpha//\beta$ , como se muestra en la micrografía obtenida con SEM, figura 38.c. En HT2, los hidruros precipitan en el interior y en la dirección paralela a las bandas de fase  $\alpha$  o en la interfase  $\alpha//\beta$ , como se observa en la micrografía obtenida con SEM, figura 38.d. Por otro lado, en el material  $\beta$ Q se observan las típicas agujas de martensita en el interior del grano  $\beta$  previo, micrografía con MO y SEM, figura 38.e, f. Se observan hidruros pequeños precipitados dentro de las agujas martensíticas con un ángulo de aproximadamente 50 grados con respecto a la interfaz.

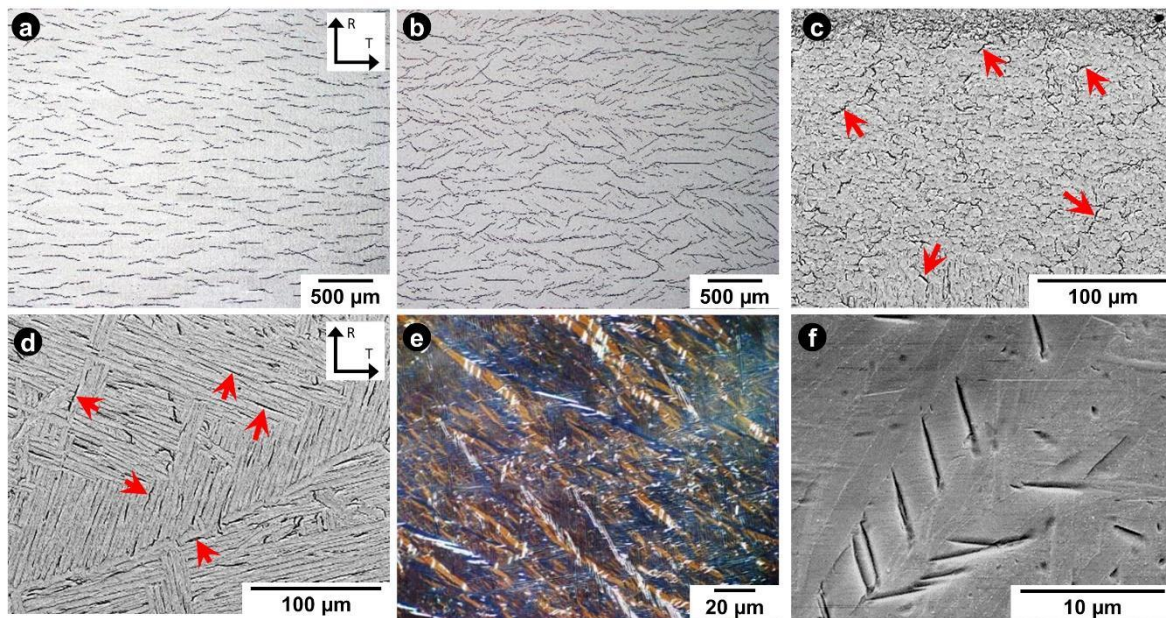


Figura 38. Distribución de hidruros en las diferentes microestructuras. Las superficies observadas están orientadas normalmente a la dirección axial del tubo. (a) Hidruros tangenciales en el material CRSR, (b) pérdida parcial de la orientación tangencial de los hidruros en el material EXTRX, (c) hidruros en los bordes de la fase  $\alpha$  en el material HT1 (marcados con flechas), (d) hidruros paralelos a la interfaz  $\alpha//\beta$  en el material HT2 (marcados con flechas). (e, f) Hidruros dentro de la fase martensítica en el material  $\beta$ Q.

### 5.3 Efecto de la microestructura sobre las propiedades mecánicas

Se midieron la resistencia máxima a la tracción (UTS) y la dureza Vickers (HV). La tensión máxima a la tracción (UTS) y la dureza Vickers (HV) representadas en función de las distintas microestructuras producto de los diferentes tratamientos termomecánicos se muestran en la figura 39. El comportamiento observado es el generalmente esperado. La dirección tangencial es más dura que la axial debido a la textura tangencial del material original (EXT) [9, 10], con la excepción de los materiales HT, donde esta tendencia se invierte, como se muestra en la figura 39.

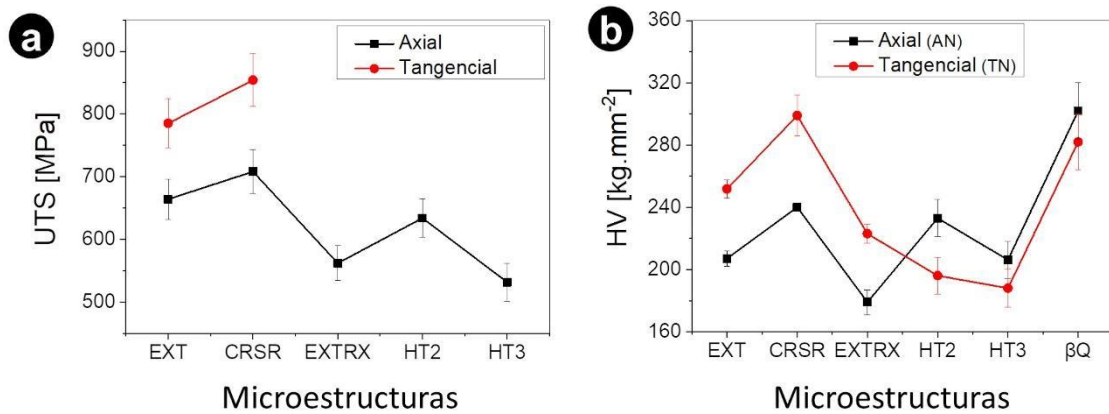


Figura 39. Propiedades mecánicas de las diferentes microestructuras. (a) Resistencia máxima a la tracción (UTS) en las direcciones axiales y tangenciales y (b) dureza Vickers (HV) en las superficies axial normal (AN) y tangencial normal (TN).

### 5.4 Evolución de la Textura Cristalográfica

La figura 40 muestra las figuras de polos de las reflexiones  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$  y  $(11\bar{2}0)$  para los materiales CRSR, HT1 y HT2. Mientras que los tratamientos de alivio de relevado de tensión (400-500°C) y los tratamientos de recristalización (600-700°C) introducen cambios menores en la textura original encontrada en el material base (EXT), el tratamiento en el campo  $\beta$ -Zr a 900°C produce cambios significativos debido a una doble transformación de fase  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ , que ocurre a 862°C para la aleación Zr-2,5%Nb [9]. En la segunda y tercera línea de la figura

34, se puede observar que los polos (0002), que son típicamente tangenciales en la microestructura CRSR, apuntan predominantemente en la dirección axial en el material HT1 y HT2, más marcada en esta última. Cuando se supera el límite  $\alpha \rightarrow \beta$  y ocurre la subsiguiente transición  $\beta \rightarrow \alpha$  siguiendo una de las 25 variantes de transformación, se observa una textura rotada  $90^\circ$  desde la dirección tangencial hasta la dirección axial, como informaron Daymond *et al.* [90].

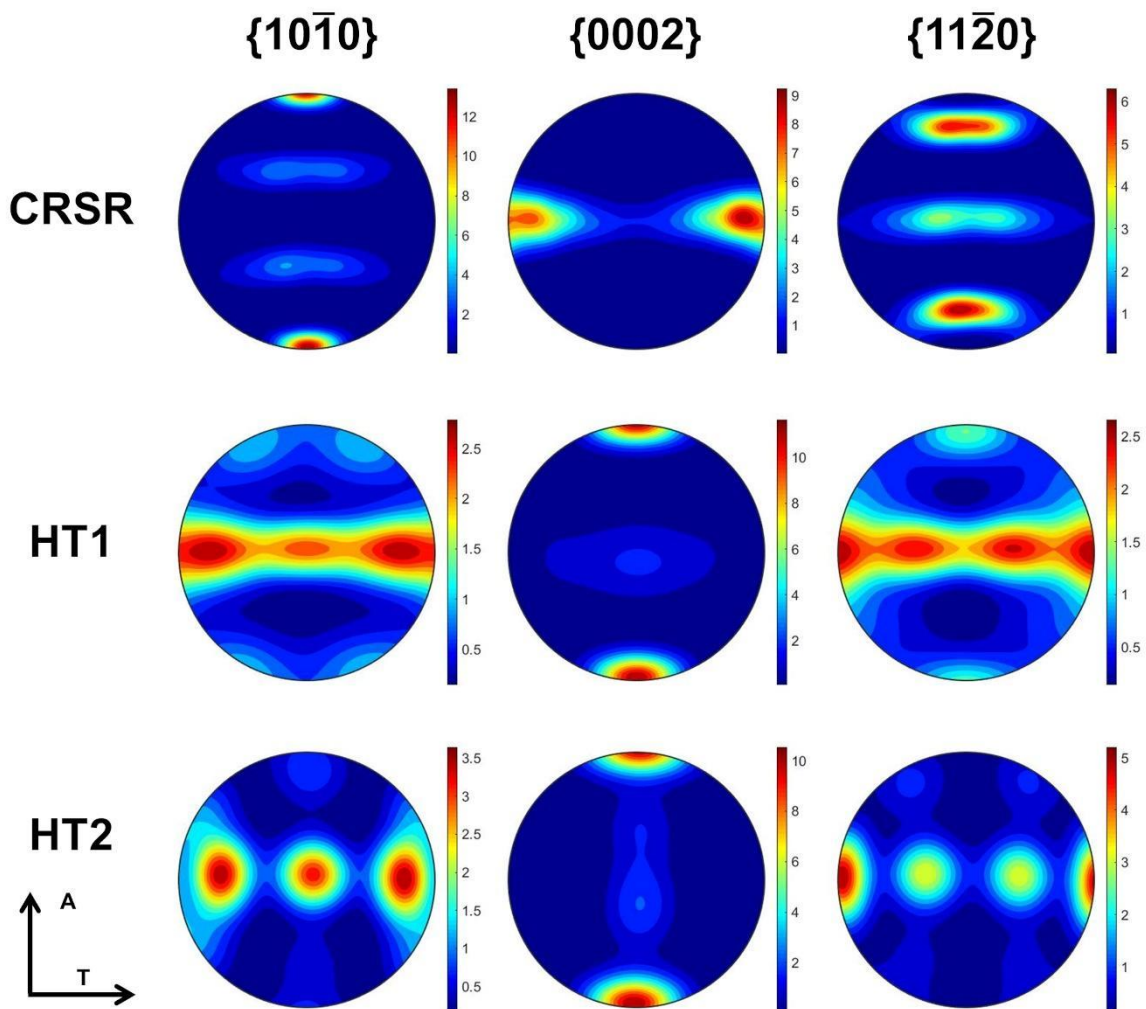


Figura 40. Figuras de polos de las reflexiones  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$  y  $(11\bar{2}0)$ , revelan diferencias evidentes en la textura cristalográfica de las diversas microestructuras de Zr-2,5%Nb.

## 5.5 Resultados de los Ensayos de Fisuración Diferida por Hidruros, FDH

### 5.5.1 Comentarios introductorios

Durante el desarrollo de los ensayos de fisuración diferida por hidruros surgieron distintos obstáculos de tipo experimental en la interpretación del fenómeno y su ocurrencia.

Algunas de las cuestiones fueron repeticiones innecesarias de los ensayos en la misma probeta por falencias en la detección de la propagación de la fisura, imprecisiones en las mediciones de carga aplicada debido a limitaciones en el dispositivo mecánico (§4.3.4) y una de las cuestiones más importantes fue la duración de los ensayos e incubación de los mecanismos que dan inicio a la propagación de la fisura.

En la Tabla 7 se resume un conjunto de ensayos que abarcan desde ensayos exitosos hasta aquellos que presentaron los problemas experimentales surgidos durante su desarrollo y que son descritos a continuación.

### 5.5.2 Método de Evaluación del Comportamiento bajo MFLE y Análisis de la propagación de la fisura

Los resultados obtenidos en el análisis de la propagación de la fisura en las probetas posterior a los ensayos FDH indican un comportamiento lineal elástico. La observación de la superficie de fractura reveló que las mediciones de las longitudes finales del avance de la fisura ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ), cumplen con las condiciones establecidas de que ninguna de las mediciones difiera del valor promedio en más del 10% y que el área del ligamento dúctil estuvo por debajo del 10% de la fractura por FDH. Asimismo, se observó propagación de la fisura en dirección radial y la ausencia de fisuras secundarias, tabla 6.

Tabla 6. Evaluación de la superficie de fractura.

	EXT	CRSR	EXTRX
L 1 (mm)	0,61±0,01	0,92±0,01	1,07±0,01
L 2 (mm)	0,69±0,01	0,93±0,01	1,02±0,01
L 3 (mm)	0,71±0,01	0,86±0,01	0,94±0,01
L p (mm)	0,67±0,01	0,90±0,01	1,02±0,01
% Dif. L 1	9%	2%	5%
% Dif. L 2	3%	3%	1%
% Dif. L 3	6%	5%	7%
Área FDH (mm <sup>2</sup> )	1,79±0,02	2,51±0,02	0,67±0,02
Área dúctil FDH (mm <sup>2</sup> )	0,14±0,02	0,03±0,02	0,06±0,02
% Dif. Área	8%	1%	9%

La correcta detección e identificación de la propagación de la fisura en el volumen de la probeta cumple un rol fundamental para asegurar el inicio y desarrollo del fenómeno FDH. Además, la longitud final de propagación, es uno de los parámetros principales para el cálculo tanto del factor de intensidad de tensiones que arresta la fisura,  $K_{IH}$ , como el de velocidad de propagación,  $V_c$ . La propagación de la fisura es detectada a través del sistema de emisión acústica y su longitud de propagación es obtenida a través de dos análisis: una metalografía sobre las superficies normales a la dirección axial en la probeta; y una observación de la superficie de fractura una vez finalizado el ensayo.

Luego de algunos ensayos, al realizar la inspección metalográfica de ambas caras de la superficie AN no se observaba propagación de la fisura (o se observaba longitud inicial de la prefisura. Por lo cual se interpretó que la fisura no se propagaba).

Esto se debía a la mayor velocidad de crecimiento de la fisura en la zona central del espesor de la probeta, lo que generaba un frente de propagación curvo con una longitud máxima de propagación en dirección al centro. En contraste, la propagación en la zona de los bordes era mínima (§ 3.1).

La falta de conocimiento sobre el crecimiento interno de la fisura llevó a la repetición de ensayos sobre la misma probeta, lo que a su vez afectó su procedimiento. Por este motivo, estos resultados no están siendo reportados en este trabajo de tesis.

### 5.5.3 Control manual y coordinación de tiempos en los ensayos de fisuración diferida por hidruros

El dispositivo experimental de ensayo requiere un control manual durante la carga y descarga (§4.3.4). Por ello, era necesario coordinar cuidadosamente varios aspectos relevantes del ensayo, como las rampas térmicas, para alcanzar la temperatura de ensayo en el momento en que un operador se encontrara junto al dispositivo para aplicar la carga y posteriormente generar descargas para el arresto de la fisura.

Los ensayos individuales requerían aproximadamente tres días para completarse, excluyendo el tiempo dedicado a la preparación de la probeta (que incluía la pre-fisuración, carga, homogenización de hidrógeno y controles posteriores, entre otros procesos).

La tabla 7 resume los resultados más significativos de los ensayos de fisuración diferida por hidruros para cada uno de los materiales estudiados. Las velocidades de propagación de la fisura se encuentran en el orden de décimas de milímetros por hora. Por lo tanto, como se mencionó previamente, era crucial coordinar los tiempos de las rampas térmicas, el tiempo de aplicación de carga que iniciaba la propagación, el tiempo de espera para confirmar la propagación, y finalmente, la descarga para forzar el arresto de la fisura.

Tabla 7. Conjunto de resultados experimentales de los ensayos de fisuración diferida por hidrógeno. Se resaltan los valores obtenidos en ensayos que fueron exitosos.

Material	[H] (ppm)	$K_{I}$ (MPa $m^{1/2}$ )	$K_{IH}$ (MPa $m^{1/2}$ )	$V_c(10^{-8} m s^{-1})$	Resultado
<b>CRSR</b>					
A1	142	11±0,6	10,1±0,6	5,6±0,5	✓
A2	-	12±0,6	20,7±0,6	-	x
A3	89	12±0,6	10,7±0,6	3,7±0,5	✓
A4	85	13,5±0,6	10,4±0,6	3,2±0,5	✓
A5	-	12,8±0,6	-	-	x
A6	64	14,5±0,6	9,6±0,6	4,4±0,5	✓
A7	67	14,7±0,6	9,1±0,6	3,7±0,5	✓
A8	74	14,8±0,6	-	-	x
A9	-	12,8±0,6	-	-	x
<b>CDRS</b>					
B1	10	20±0,6	-	-	x
B2	48	13,8±0,6	8,5±0,6	4,7±0,5	✓
B3	-	12,8±0,6	-	4,3±0,5	x
<b>EXT</b>					
C1	60	12,9±0,6	-	-	x
C2	55	8,5±0,6	-	-	x
C3	114	12,1±0,6	10,1±0,6	2,8±0,5	✓
C4	62	12,8±0,6	-	-	x
C5	68	12,8±0,6	-	1,9±0,5	✓
C6	61	12,6±0,6	11,1±0,6	1,2±0,5	✓
C7	49	12,4±0,6	-	-	x
C8	80	12,7±0,6	11,3±0,6	2,1±0,5	✓
C9	71	12,4±0,6	11,5±0,6	2,2±0,5	✓
<b>EXTRX</b>					
D1	-	12,7±0,6	-	1,7±0,5	x
D2	-	13,2±0,6	11,8±0,6	1,5±0,5	✓

#### 5.5.4 Resultados de los ensayos de FDH en los distintos materiales analizados

Se observó una clara susceptibilidad a la FDH en las muestras del grupo de baja temperatura (EXT, CRSR, CDSR y EXTRX), mientras que no se encontró evidencia de susceptibilidad al FDH en las muestras HT1 y HT2 del grupo de alta temperatura. Los valores obtenidos tanto para los materiales CDSR como para los CRSR están de acuerdo con los reportados en la literatura para este tipo de componente [9, 10]. Sin embargo, en el caso de los materiales EXT y EXTRX, se observa un aumento en el valor de  $K_{IH}$  y una disminución en la velocidad de propagación. En la tabla 8 se resumen los valores promedio de los ensayos en cada material.

Tabla 8. Resumen de los valores experimentales obtenidos para cada material.

Materiales	Dureza (HV)		Resistencia máxima a la tracción (MPa)		$K_{IH}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	$V_c$ (10 <sup>-8</sup> m s <sup>-1</sup> )	Longitud media de estrías (μm)	Tiempo de incubación (s)
	Superficie normal axial	Superficie normal tangencial	Dirección axial	Dirección tangencial				
EXT	207±12	252±12	664±32	785±39	10.9±0.6	2±0.5	24±5	600
CRSR	239±12	298±12	708±35	854±42	9.9±0.6	4.1±0.5	24±5	690
CDSR	245±12	287±12	790*	813*	8.5±0.6	4.5±0.5	20±5	482
EXTRX	179±12	223±12	562±28	-	11.8±0.6	1.6±0.5	48 ±5	4440
HT2	233±12	196±12	634±31	-	-	-	-	-
HT1	206±12	188±12	532±30	-	-	-	-	-

\*valores de tubo de presión tipo CANDU [4]

Los resultados de las pruebas indican una clara correlación entre la susceptibilidad a la Fisuración Diferida por Hidruros con la dureza y con la resistencia máxima a la tracción (UTS) aportados por la deformación plástica de las distintas etapas del trabajado en frío. Esto se puede observar en las figuras 41.a, b, donde se grafican los valores de  $K_{IH}$  en función de la microdureza Vickers en la superficie normal a la dirección tangencial y de la tensión máxima a la tracción medida en la dirección axial, respectivamente. Solo se grafican los valores de  $K_{IH}$  de los materiales EXTRX, EXT, CDSR y CRSR, ya que los materiales HT no

mostraron susceptibilidad a la FDH. Los resultados demuestran que el comportamiento de la FDH depende fuertemente del endurecimiento por deformación en frío.

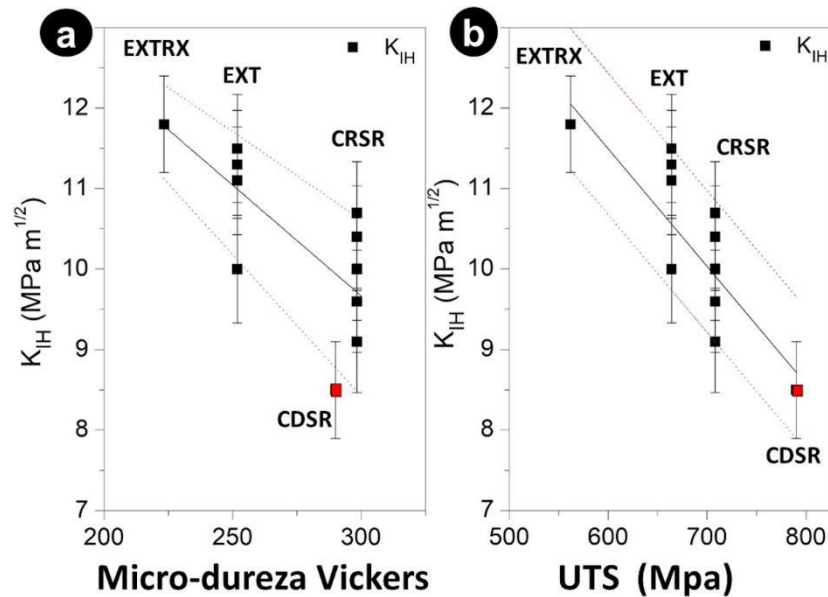


Figura 41. (a)  $K_{IH}$  vs HV y (b)  $K_{IH}$  vs UTS. Se observa que la tensión máxima a la tracción (UTS) es un indicador más sensible que la micro-dureza para mostrar la diferencia entre los materiales CRSR obtenidos mediante dos procesos de trabajo en frío diferentes: laminado y trefilado.

### 5.5.5 Superficie de fractura y velocidad de propagación de la fisura

Sobre la superficie de fractura de las probetas, posterior a los ensayos FDH, se observan estrías, que son líneas en dicha superficie aproximadamente perpendiculares a la dirección de propagación. La distancia entre dos de estas líneas adyacentes indica la longitud crítica alcanzada por un hidruro precipitado en el extremo de la fisura momentos antes de la fractura [91, 92], como se muestra en la figura 42.

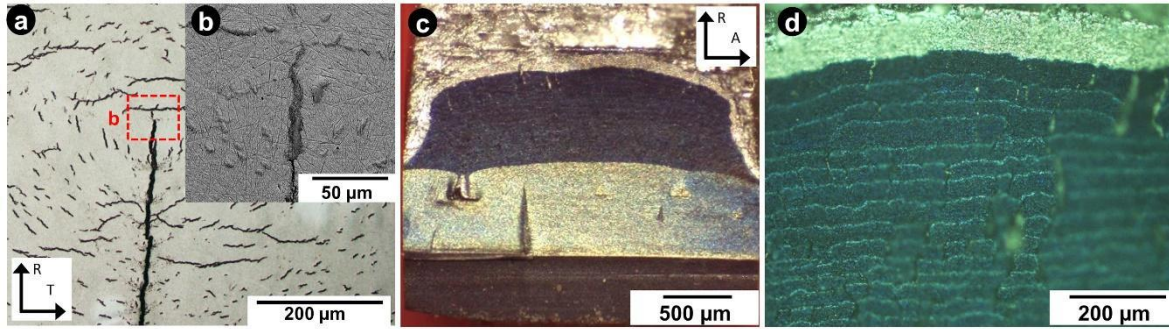


Figura 42. (a) Imágenes de MO de la formación de hidruros frente a la punta de la fisura en la muestra EXT. (b) Imagen SEM-BSE de un hidruro radial frente a la punta de la fisura con una longitud similar a la de las estrías. (c) Imágenes de MO de la muestra EXT donde se distinguen cuatro zonas: la muesca o entalla mecánica (zona inferior), la pre-fisura (zona brillante), la zona de propagación de FDH (gris oscuro) y la fractura dúctil (zona superior). (d) Imágenes de MO de detalle de las estrías en la zona de propagación de FDH.

La longitud final del hidruro responsable de las estrías depende de la temperatura a la que se realiza el ensayo y del factor de intensidad de tensiones en el momento de la fractura. Los resultados experimentales han demostrado que estas longitudes aumentan con la temperatura y disminuyen cuando el factor de intensidad de tensiones aumenta [85]. Este fenómeno se observa en el material EXT a una misma temperatura de ensayo, donde se registra un incremento en la separación entre estrías (desde la parte inferior hasta la parte superior de la Figura 42.d). El valor promedio del paso de las estrías al inicio de la propagación fue de  $(15 \pm 5) \mu\text{m}$ , alcanzando un valor final de  $(55 \pm 5) \mu\text{m}$  antes de la detención de la propagación. Se puede decir que este incremento en la longitud de estría final se debe a la variación del factor de intensidad de tensión al alcanzar el valor umbral KIH.

Existe una relación directa entre las estrías y los saltos en la detección acústica acumulada. Esta relación permite calcular un tiempo de incubación promedio de la longitud crítica del hidruro antes de la rotura, como se muestra en la figura 43.a.

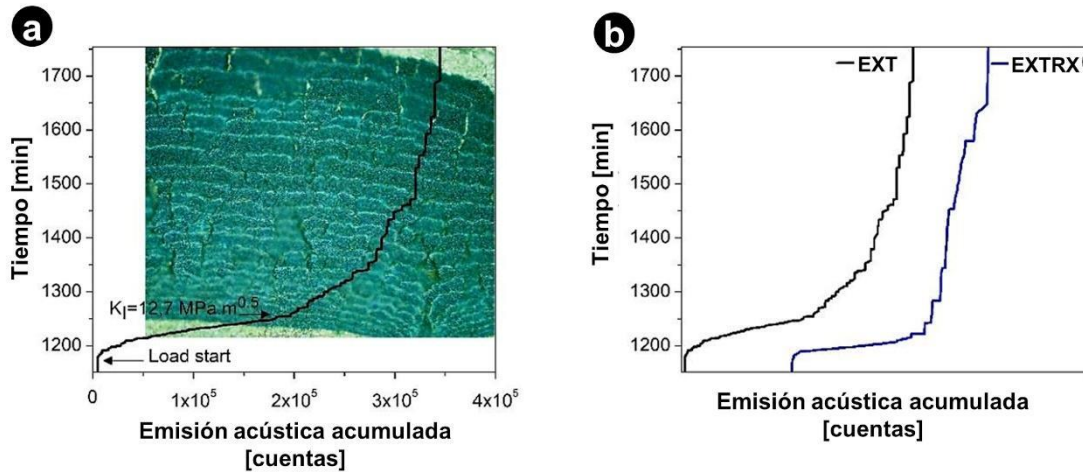


Figura 43. (a) Señal de emisión acústica superpuesta en la superficie de fractura para la muestra EXT. (b) Comparación entre la señal de emisión acústica de las muestras EXT y EXTRX. El material EXTRX muestra un nivel más alto de señal acústica acumulada en comparación con el material EXT, indicando tiempos de incubación más largos.

La figura 43.b muestra el tiempo vs. la emisión acústica acumuladas (AE) para los materiales EXT y EXTRX. Se observa que los tiempos de incubación del material EXTRX son más largos.

La figura 44 muestra un análisis comparativo de la propagación mediante FDH en estos materiales a través de imágenes de la superficie de fractura de CRSR, EXT y EXTRX con la misma magnificación.

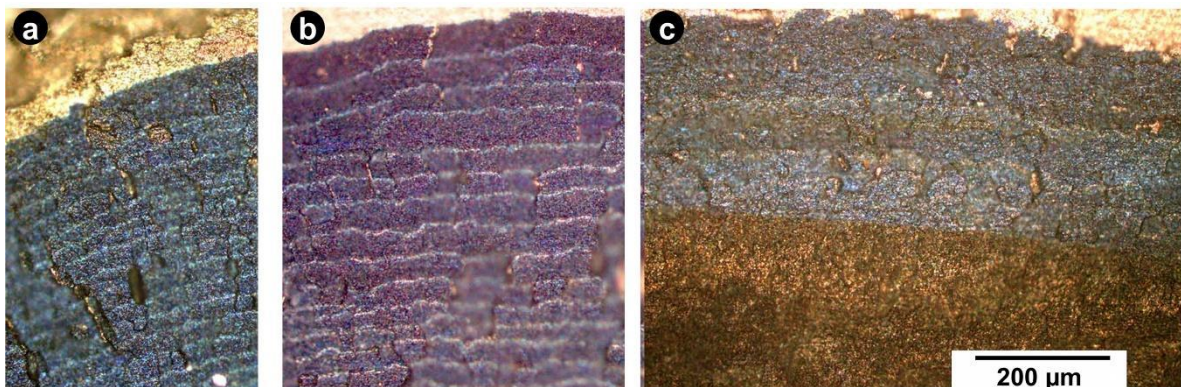


Figura 44. Imágenes de MO de las superficies de fractura de las tres muestras: (a) CRSR, (b) EXT y (c) EXTRX. La barra de escala es la misma para las tres imágenes.

La longitud promedio de la estría en el final de la propagación de la fisura es bastante similar en los materiales EXT y CRSR, pero en el material EXTRX, el valor promedio es el doble, como se muestra en la tabla 8.

La curva de emisión acústica permite discriminar los tiempos de incubación de los hidruros responsables de las estrías observadas en la superficie de fractura. Estos datos permiten estimar una velocidad de propagación promedio de la fisura para cada material y el factor de intensidad de tensiones crítica, tabla 7.

Una caracterización adicional de las muestras EXT en la superficie perpendicular a la dirección axial, figura 42.a, muestra hidruros tangenciales y uno precipitado radialmente en el extremo de la fisura que se diferencia de esta última por estar en sobre relieve. Estos hidruros son responsables de las estrías mostradas en la figura 44.b. Finalmente, en la figura 42.b se observa que el hidruro radial en el extremo de la punta de la fisura tiene una longitud de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .

Los valores de velocidad promedio de propagación aumenta con el endurecimiento por trabajo en frío del material, siendo la velocidad calculada para EXTRX tres veces menor que la de CRSR, como se muestra en la Figura 45. Esta dependencia también está asociada con el endurecimiento por la deformación en frío, pero otros factores pueden tener influencia, como la discontinuidad de la fase  $\beta\text{-Zr}$  después del tratamiento térmico a 600°C en EXTRX, lo que retrasa la difusión de hidrógeno [54].

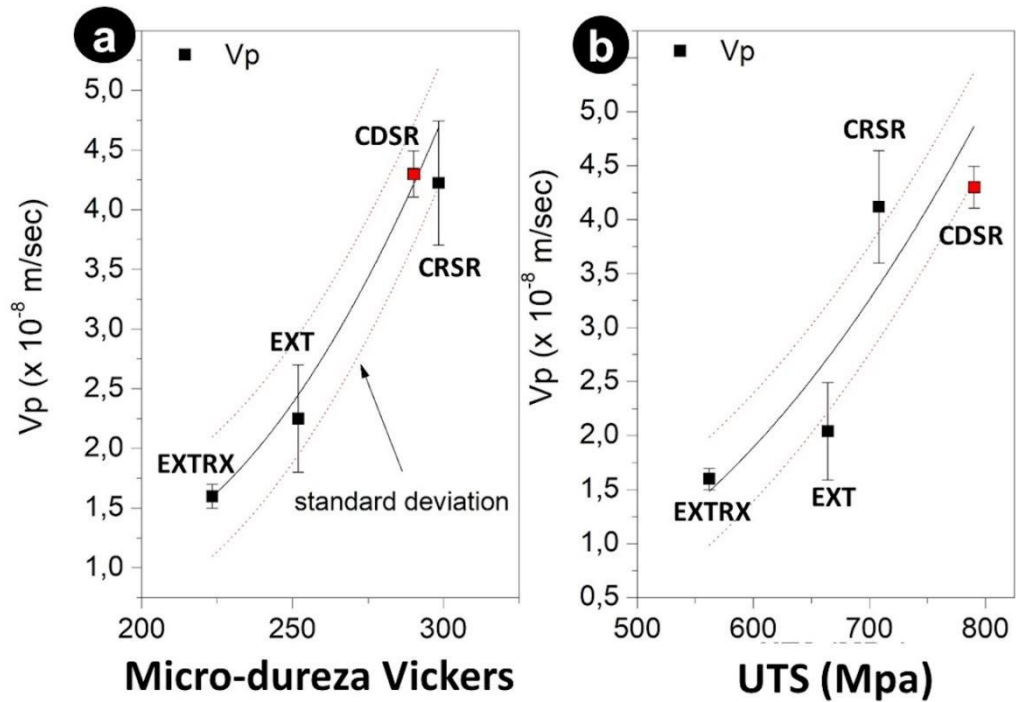


Figura 45. a) Velocidad de propagación promedio (tabla 8) de la fisura en función de la microdureza en los materiales EXT, CRSR, CDSR y EXTRX, b) Velocidad de propagación promedio de la fisura en función de la tensión máxima a la tracción de estos materiales.

Los resultados de la difusión de hidrógeno obtenidos en esta tesis mediante la técnica de imágenes de neutrones fríos se presentarán en una sección a continuación. El hecho de que no se observe la propagación por FDH en microestructuras a altas temperaturas sugiere que el descenso de las propiedades mecánicas como ser la microdureza y la UTS asociadas a la baja densidad de dislocaciones dificulta su avance. Como resultado, la interfaz alpha-alpha entre las colonias de Widmanstätten BW actúa como una barrera efectiva, capaz de detener la propagación de la fisura.

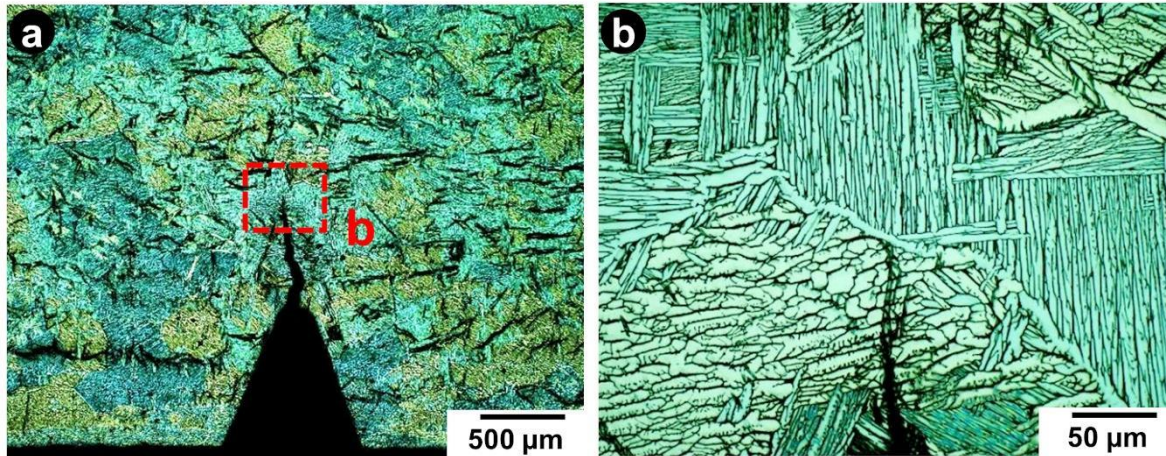


Figura 46. Imágenes de MO de la punta de la fisura en la muestra HT2 (a) Entalla y punta de la fisura (b) Detalle de la detención de la grieta en una interfaz  $\alpha$ - $\alpha$  de la microestructura Basket Wave.

### 5.6 Hidruros y su orientación cristalográfica en las microestructuras

Se observaron hidruros reorientados en la punta de la fisura utilizando cuatro técnicas de microscopía: MO, SEM, STEM y TEM. La Figura 42.a y b muestra imágenes de MO y SEM de una punta de la fisura en la muestra EXT, donde se observa la secuencia fisura-hidruro. A estas magnificaciones, se observa los hidruros de tamaños que varían desde unos pocos micrones hasta varias decenas de micrones. En la Figura 47.a y b, es posible ver la estructura detallada de estos hidruros "macroscópicos", los cuales aparecen formados por un apilamiento de muchas unidades individuales. Estas unidades tienen menos de un micrón de longitud y consisten en cristales únicos altamente dislocados [93, 94]. La forma en que estas unidades de hidruro se apilan para formar el hidruro macroscópico varía según el campo de tensión circundante [9,13, 14, 38].

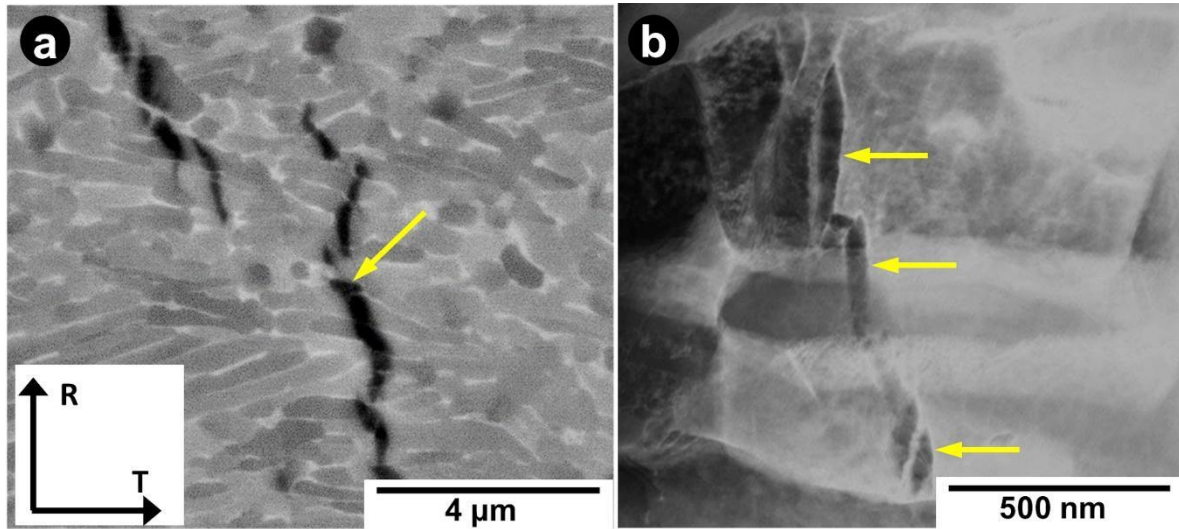


Figura 47. (a) Imagen SEM que muestra la reorientación del hidruro en la dirección radial. (b) Imagen de campo oscuro STEM que muestra las agujas reorientadas o placas de hidruro (ver flechas) que forman las cadenas de hidruros macroscópicos. Los granos  $\alpha$  (zonas brillantes) están alargados en la dirección tangencial (T).

Como se puede observar en la Figura 38.a y b, tanto los materiales EXT como CRSR exhiben hidruros tangenciales, es decir, hidruros precipitados en el plano axial-tangencial, que es la morfología deseada para prevenir la propagación radial de una fisura [38]. La Figura 42.b muestra hidruros orientados radialmente debido al campo de tensiones en la región de la punta de la fisura. Para magnificaciones mayores, en la figura 47.a, las imágenes SEM proporcionan vistas detalladas de estos hidruros orientados radialmente. Las unidades de hidruro son claramente visibles en la imagen y se apilan a lo largo de múltiples granos alfa en la dirección radial, como se observó y clasificó oportunamente Perovic et al. [56]. La imagen STEM de campo oscuro, en la figura 48.a, proporciona una vista detallada de estas unidades apiladas, que suelen tener un tamaño de 100-400 nm. A mayores magnificaciones la imagen STEM, figura 48, muestra una unidad de hidruro y su interfaz con un grano alfa. La orientación de las fases se puede determinar a partir de los patrones SAD, revelando que  $[011] \delta // [2\bar{1}\bar{1}0]\alpha\text{-Zr}$  y  $(1\bar{1}\bar{1}) \delta // (0002)\alpha\text{-Zr}$  son las relaciones de orientación más comúnmente observadas entre estas fases [44, 48, 56].

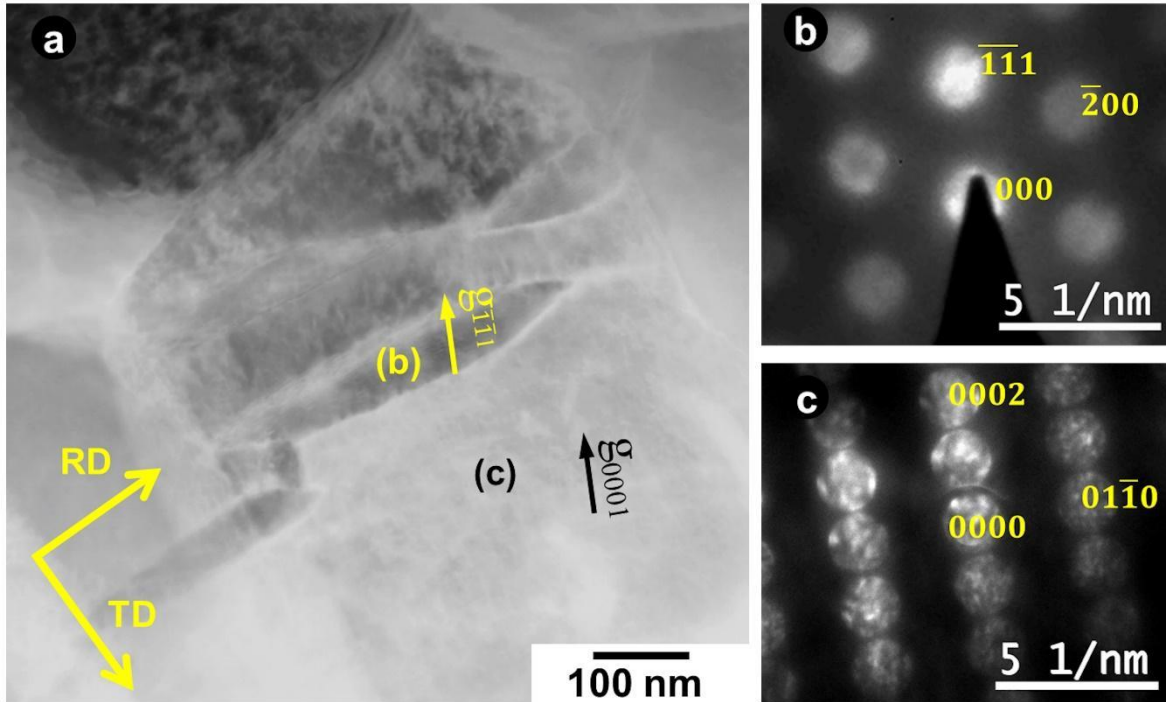


Figura 48. (a) Imagen de campo oscuro STEM que muestra un grano de fase  $\alpha$ -Zr en el eje de zona  $[2\bar{1}\bar{1}0]\alpha$ -Zr, (b) Patrón de difracción de electrones (PDE) del hidruro indicado en (a) con eje de zona  $[011]\delta$  y (c) PDE del grano  $\alpha$  de la región indicada en (a) con un eje de zona:  $[2\bar{1}\bar{1}0]\alpha$ -Zr.

### 5.7 Cambio en el coeficiente de difusión del hidrógeno (H) debido a la discontinuidad de la fase $\beta$ -Zr y variación de la solubilidad sólida terminal

La figura 49 muestra los perfiles de contenido de H obtenidos mediante NI de las muestras EXT y EXTRX antes (0 min) y después de 3,5 h a 300°C (210 min). En la figura 49.c, se presenta una vista general de los perfiles de contenido de H donde se observan dos picos en los extremos opuestos de las muestras. El pico alto está relacionado con la capa inicial de hidruros en la superficie de la muestra. Suponiendo un hidruro masivo  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub>, la composición debería ser aproximadamente de 17900 ppm en peso de H que corresponde a la composición de este hidruro a temperatura ambiente [98]. Sin embargo, el contenido de H en el pico de hidruros observado está muy lejos del valor teórico y cerca de 800 ppm en peso. Esta diferencia se relaciona con la invalidez de las curvas de calibración [79] para contenidos de H muy altos, donde el grosor de las muestras en la dirección del haz de neutrones (1 cm)

genera eventos de dispersión múltiple, aumentando la transmisión de neutrones. En el otro extremo de la curva, el pico observado está relacionado con los efectos del borde por la reflexión de neutrones en la interfaz aire/muestra [78]. En ambas muestras, los picos de hidruros sufren una pequeña reducción con la migración progresiva de H hacia las muestras. La figura 49.d muestra una imagen detallada de la región donde el H está en solución sólida en la matriz. Antes del recocido, a 0 minutos, ambas muestras presentan un contenido de H entre 0 y 20 ppm en peso a lo largo de la dirección de difusión y la mayor parte del H se encuentra en la capa de hidruros (pico inicial). Al final del recocido a los 210 minutos, se forma un breve plateau donde la concentración de H es casi constante en una longitud cercana a 100  $\mu\text{m}$ . Este plateau está relacionado con la solubilidad sólida terminal (TSS) de las muestras a la temperatura del recocido a 300°C. El origen de este plateau podría estar relacionado con una descomposición parcial de la capa inicial de hidruros, un efecto observado en un estudio anterior sobre placas laminadas de Zr-2,5%Nb [95]. Parodi et al. [99] informaron una disminución en la TSS cuando el tratamiento térmico induce el envejecimiento de la fase  $\beta$  Zr.

Después del plateau, la concentración de H lejos de la capa de hidruros aumenta a expensas del H originalmente presente en la capa de hidruros, como resultado de la difusión intersticial del H a través de la matriz de Zr-2,5%Nb. El coeficiente de difusión de hidrógeno  $D$  en el material se puede obtener ajustando los perfiles experimentales de concentración de H a través de un modelo de difusión adecuado. Considerando que no se pierde ni se gana H a través de las superficies de las muestras y que la capa de hidruros inicial actúa como una fuente constante semi-infinita. El perfil de concentración de H se puede modelar siguiendo la ecuación (8):

$$C(x, \tau_{anneal}) = (C_T - C_0) \cdot \text{erfc} \left( \frac{x}{\sqrt{4D\tau_{anneal}}} \right) + C_0 \quad (8)$$

donde  $C$  es la concentración de H en una posición  $x$  en la muestra para un tiempo de recocido  $\tau_{anneal}$ ,  $C_T$  es la concentración en la interfaz entre la capa de hidruros y la región de solución sólida (que debería coincidir con la TSS a la temperatura de recocido coincidente con el valor del plateau y la TSS a la temperatura del recocido),  $C_0$  es la concentración inicial de H en el

medio. Este modelo se utiliza tradicionalmente para analizar la difusión de H en muestras de Zr [53, 83, 96].

A partir del ajuste de los perfiles de concentración de H, se obtuvieron coeficientes de difusión de hidrógeno de  $(1,36 \pm 0,02) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  y  $(0,88 \pm 0,01) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para los materiales EXT y EXTRX, respectivamente.

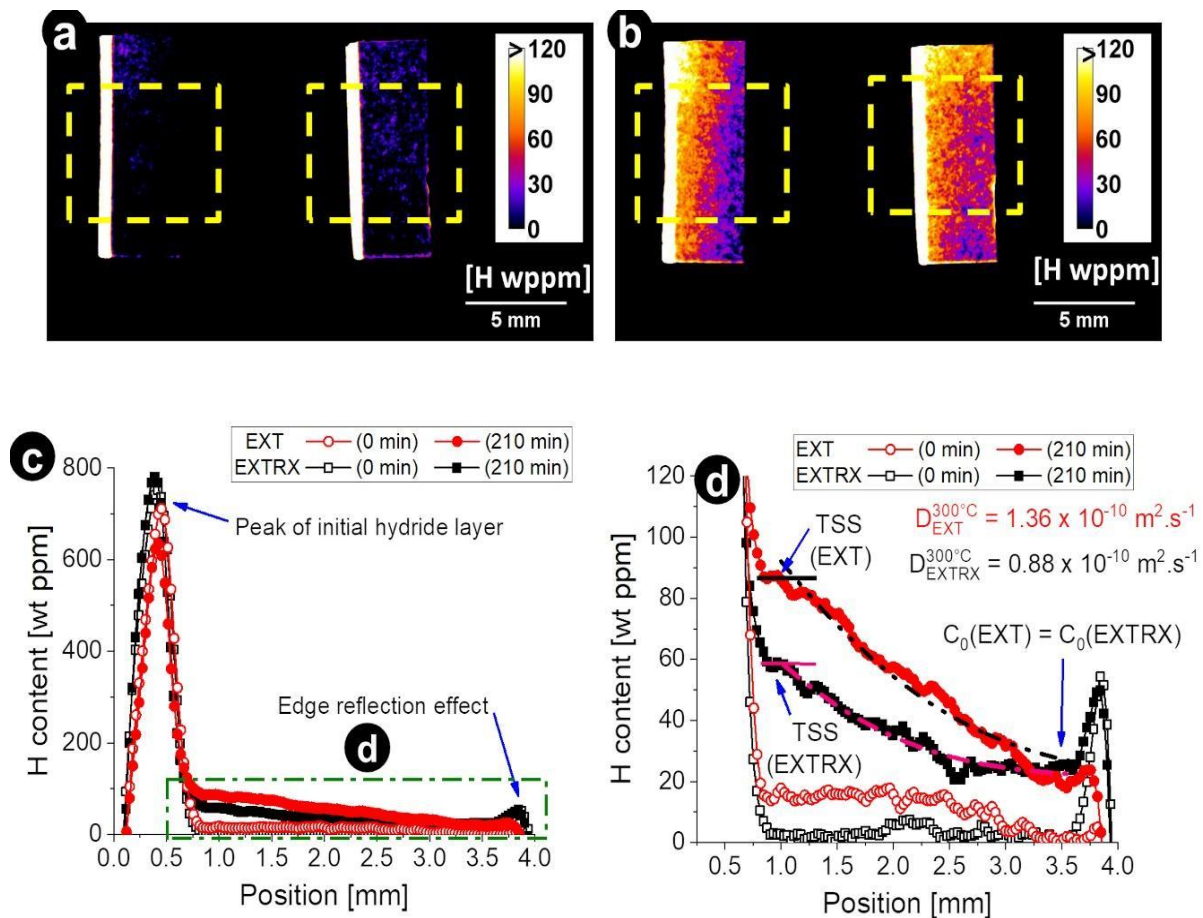


Figura 49. Imagen de neutrografía de las probetas de material EXT (der.) y EXTRX (izq.) (a) antes (0 min) y (b) después del experimento (210 min). La zona más brillante en el lado izquierdo de las muestras en (a) son las capas iniciales de hidruros formadas por la carga catódica. La región limitada por la línea amarilla discontinua se utilizó para obtener los perfiles de concentración de H. (c) y (d) Perfiles de contenido de hidrógeno obtenidos a partir de imágenes de neutrones de muestras de EXT y EXTRX antes y después de 3.5 horas (210 minutos) a 300°C. (c) Perfiles de H de la región central en las muestras de EXT y EXTRX, y (d) ampliación de la zona marcada en (c) con indicación de los perfiles ajustados y los valores del coeficiente de difusión de H.

El valor del coeficiente de difusión es mayor en un 50% para EXT que para EXTRX. De la misma manera, las diferencias en el plateau corto pueden asociarse a diferencias en la TSS de ambas muestras, con valores de  $86 \pm 10$  ppm en peso para EXT y  $58 \pm 10$  ppm en peso en EXTRX. Por otro lado, el contenido inicial o remanente de H,  $C_0$ , definido como la concentración de H más alejada del pico inicial de hidruros, aumenta desde el principio hasta el final de las pruebas. Después de 210 minutos a  $300^\circ\text{C}$ , los valores de  $C_0$  fueron los mismos en ambas muestras, siendo de  $20 \pm 10$  ppm en peso. El origen de las diferencias en el proceso de difusión de H en las muestras EXT y EXTRX podría estar relacionado con los cambios en la microestructura originados por el recocido a  $600^\circ\text{C}$  durante 4 horas en la muestra EXTRX.

Shukla et al. [96] encontraron un valor de  $(0,96 \pm 0,03) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $300^\circ\text{C}$  para la aleación Zr-2,5% Nb (tomada de tubos de presión trabajados en frío y aliviados de tensiones) utilizando imágenes de neutrones. En este caso, las muestras tenían una longitud de 40 mm en la dirección de difusión y el tamaño de píxel obtenido fue de 100  $\mu\text{m}$ , y el coeficiente de difusión se determinó en la dirección axial (A) del tubo de presión. Por otro lado, Laursen et al. [97] encontraron un coeficiente de difusión de deuterio de  $(1,13 \pm 0,03) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $300^\circ\text{C}$  para muestras de 51 mm de longitud en la dirección axial (A) obtenidas de tubos de presión CANDU. Los valores de coeficiente de difusión de  $(1,36 \pm 0,02) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en el material EXT y de  $(0,88 \pm 0,01) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en el material EXTRX obtenidos en este trabajo de tesis se encuentran en el mismo rango que los obtenidos en investigaciones previas. La disparidad entre los resultados de la literatura existente y los de este trabajo posiblemente esté vinculada a la resolución espacial de los experimentos de NI y la orientación específica de la difusión.

En este trabajo, se seleccionó la dirección de difusión de manera que coincidiera con la dirección radial (R), ya que esta representa la dirección en la que se propaga la fisura por FDH.

## 5.8 Evolución de la concentración de hidrógeno por efecto de la temperatura y la tensión localizada en ensayos por fisuración diferida por hidruros

Como se describió anteriormente (§ 4.5), el desarrollo de la prueba de FDH in situ en el haz de neutrones permite seguir la dinámica de la evolución del contenido de hidrógeno en todo el volumen de la probeta y particularmente cerca del concentrador de tensiones. Es por ello que se diseñaron y fabricaron cuatro probetas tipo cantiléver beam, dos de material EXT y dos de material CRSR con concentraciones de hidrógeno del orden de los 100 ppm, tabla 9.

Tabla 9. Detalle de las probetas y condiciones de ensayo

Material	Identificación de muestra	[H] (ppm)	$K_I$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	Carga (N)
CRSR	T3	100	8,7±0,8	50±1
CRSR	T6	100	13,7±0,8	80±1
EXT	M4	100	12,5±0,8	147±1
EXT	M5	100	11,1±0,8	90±1

Posteriormente cada una de las muestras fue montada en el dispositivo *DHC test* y ensayadas in situ bajo haz de neutrones. La muestra se calentó hasta 300°C (a 10°C/min) y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, la temperatura se redujo a 250°C y, después de 30 minutos, se aplicó la carga. Se utilizaron cargas entre 50 y 150 N, que garantizaron un KI que iniciara la propagación. Una vez alcanzada la carga estimada como inicio de la propagación de la fisura, se fijó el cabezal de la máquina de tracción hasta el final del ensayo. Al no contar con un sistema de detección de propagación de la fisura como la emisión acústica, el control de propagación de la fisura se hizo a través de la evolución de la señal de la celda de carga. Los procedimientos de calentamiento y carga se adaptaron en estos experimentos según la disponibilidad de tiempo de haz de neutrones.

La evolución temporal del contenido de hidrógeno en las muestras se evaluó siguiendo los cambios en la transmisión de neutrones (T), obtenidos después de realizar las correspondientes correcciones (§4.4.6). La variación en el contenido de hidrógeno en diferentes ROI (regiones de interés) del espécimen se estimó utilizando una calibración

previa realizada por Buitrago et al. [78] para las instalaciones de ANTARES, ya que se utilizó la misma configuración experimental en los presentes experimentos [83]. Es importante señalar que un trabajo reciente de Al-Falahat et al. [100] reportó que los cambios en la temperatura modifican la transmisión de neutrones en muestras cristalinas.

### 5.8.1 Material EXT

En ambos ensayos se evidenció la propagación por fisuración diferida por hidruros (FDH). En la curva de carga de ambos ensayos se aprecia un descenso gradual, figura 50, y la inspección metalográfica de las probetas revela la propagación en dirección radial de la fisura.

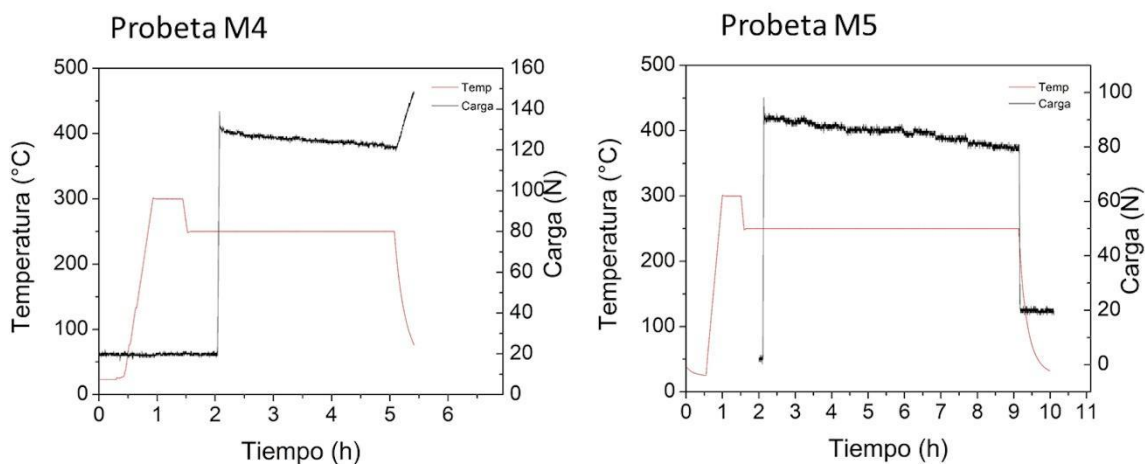


Figura 50. Curvas de temperatura y carga en las probetas de material EXT.

Durante el ensayo sobre la probeta M4, se tomaron imágenes por neutrones durante 4 horas mientras se monitoreaba el cambio en la carga hasta el final del ensayo y sobre la probeta M5 un total de 7 horas. Las Figuras 51.a y b muestran la micrografía óptica de la muestra M5 antes y después de la prueba, respectivamente, donde es visible el crecimiento de la fisura durante la prueba. El detalle de la fisura cerca de su punta, mostrado en la Figura 51.c, indica que la fisura realmente se propagó mediante FDH, ya que su dirección siempre es perpendicular a los hidruros circunferenciales, lo que indica que se propagó a lo largo de los hidruros radiales reorientados por la tensión.

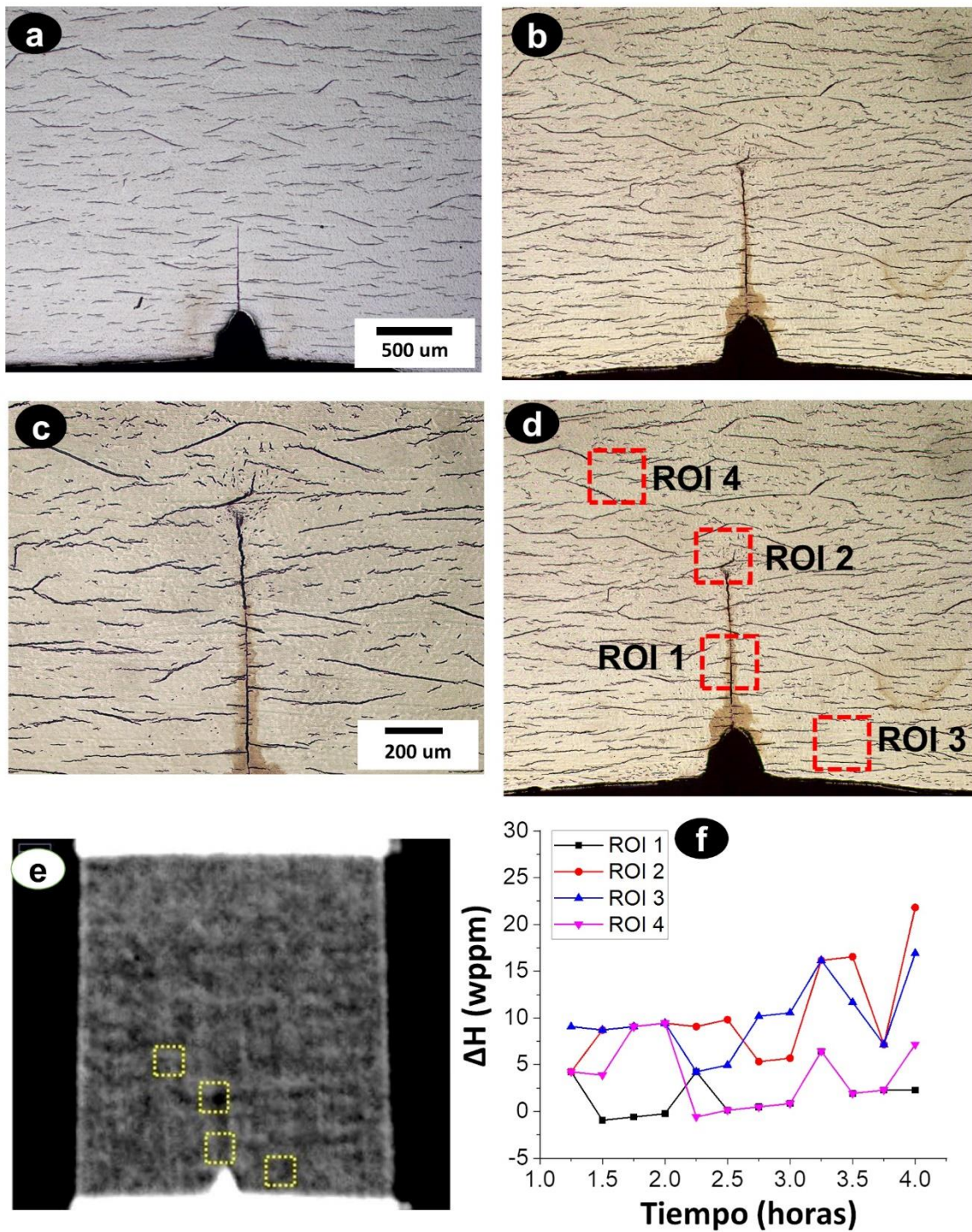


Figura 51. Resultados sobre la muestra de material EXT(M5): Micrografías ópticas (a) antes del ensayo, (b) después del ensayo, (c) detalle de la punta de la fisura después del ensayo, (d) zonas delimitadas denominadas región de interés (ROI) durante el ensayo, (e) y (f) cambio en el contenido de hidrógeno durante la prueba en las ROI.

La figura 51.e muestra la imagen de transmisión de neutrones de la muestra M5 después del ensayo. El patrón de oscuros y grises observado en la figura 51.e, refleja los cambios en la transmisión de neutrones debido a la presencia de los hidruros circunferenciales que no pueden resolverse individualmente en las imágenes de neutrones. Esto está relacionado con la resolución espacial real de la configuración ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) y la atenuación observada en cada píxel que mide un espesor de 3 mm de material a lo largo del haz, atravesando así varios hidruros. Sin embargo, es importante señalar que el patrón es principalmente horizontal, imitando la dirección de los hidruros circunferenciales observados en las Figuras 51.a.b.c.

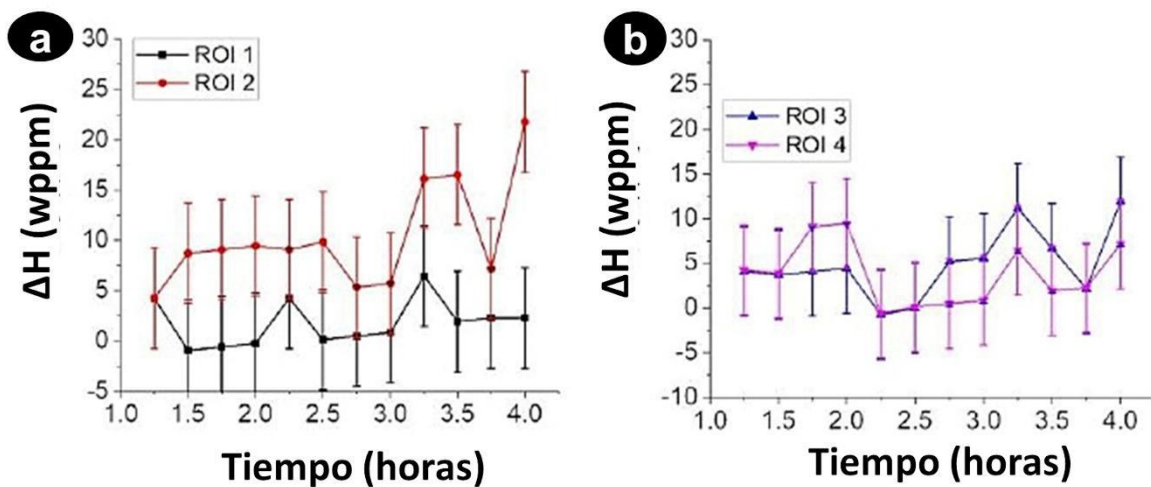


Figura 52. (a) Detalle de las curvas de evolución de concentración de hidrógeno con sus respectivos errores en las regiones ROI1 y ROI2 (b) En ROI3 y ROI4

Se definieron cuatro ROI de  $315 \times 315 \mu\text{m}^2$  para seguir el contenido de hidrógeno durante la prueba, como se muestra en los cuadrados punteados en las Figuras 51.d y e. El uso de ROI es necesario para lograr la estadística sólida requerida para resolver los pequeños cambios esperados en la transmisión. ROI1 se encuentra en la región pre-fisura y ROI2 en la punta final de la fisura, mientras que ROI3 y ROI4 están relativamente lejos de la fisura. La figura 51.f muestra la evolución del contenido de hidrógeno en cada ROI. Observamos que, aunque ROI1, ROI2 y ROI3 muestran valores de contenido de hidrógeno casi constantes, ROI2 en la punta de la fisura presenta un aumento significativo de  $\sim 12$  ppm en peso después de 4 horas, y se observa una tendencia ascendente entre el ruido estadístico. La figura 52 indica la evolución de la concentración de hidrógeno calculada por la técnica de neutrografía en las

regiones denominadas ROI1, ROI2, ROI3 y ROI4, las barras de error de estas curvas corresponden a la incertidumbre en el contenido de hidrógeno encontrada en la determinación de la curva de calibración [78]. Aunque esta cantidad está cerca de la señal de detección mínima en el presente experimento, los valores más elevados de la región ROI se condicen con una mancha más oscura relativamente grande observado en ROI2 en la imagen de neutrones de la figura 51.e y por un grupo de pequeñas placas de hidruro en la punta de la fisura propagada, en la micrografía óptica de la figura 51.c.

### 5.8.2 Material CRSR

En la probeta T3, se constató un comportamiento análogo a los ensayos del tubo extrudado, caracterizado por FDH y una disminución progresiva de la carga, figura 53.

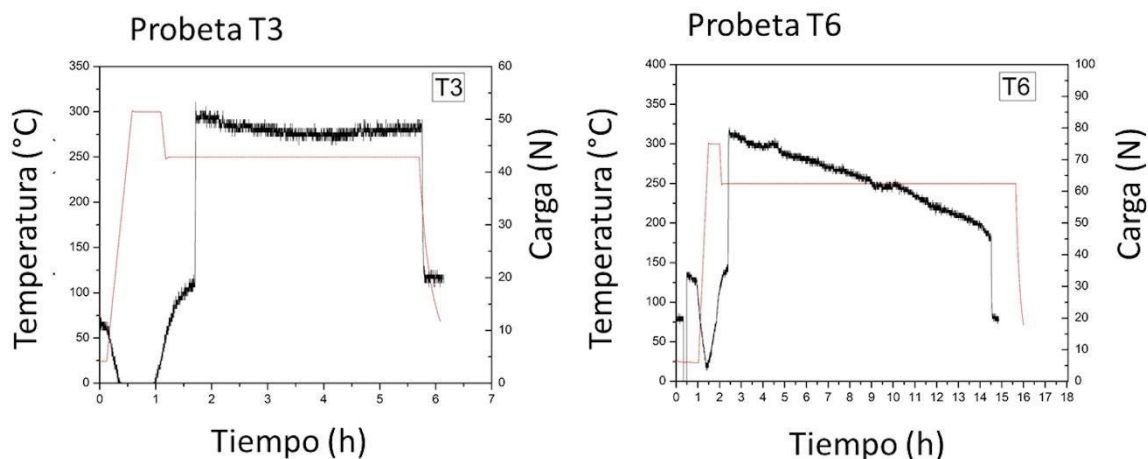


Figura 53. Curva de temperatura y carga en las probetas de material CRSR.

En el caso de la probeta T6, se aplicó una carga de 80 N generando un valor de  $K_I$  por encima del umbral máximo que garantiza una zona limitada de deformación plástica en la región de la punta de la pre-fisura. (ver §3.1).

Se registraron imágenes de neutrones durante un período de 13 horas, mientras se supervisaba la variación de la carga hasta el final del ensayo. La figura 54.a presenta una imagen de neutrones obtenida después de la prueba in situ, mientras que la Figura 54.b exhibe una micrografía óptica de la región delimitada por la línea punteada amarilla. En esta, se revela de manera evidente que el desarrollo de la fisura en esta muestra no ha ocurrido mediante la

FDH. Más bien, se trata de una fractura escalonada con dirección radial/tangencial, acompañada por una considerable deformación plástica.

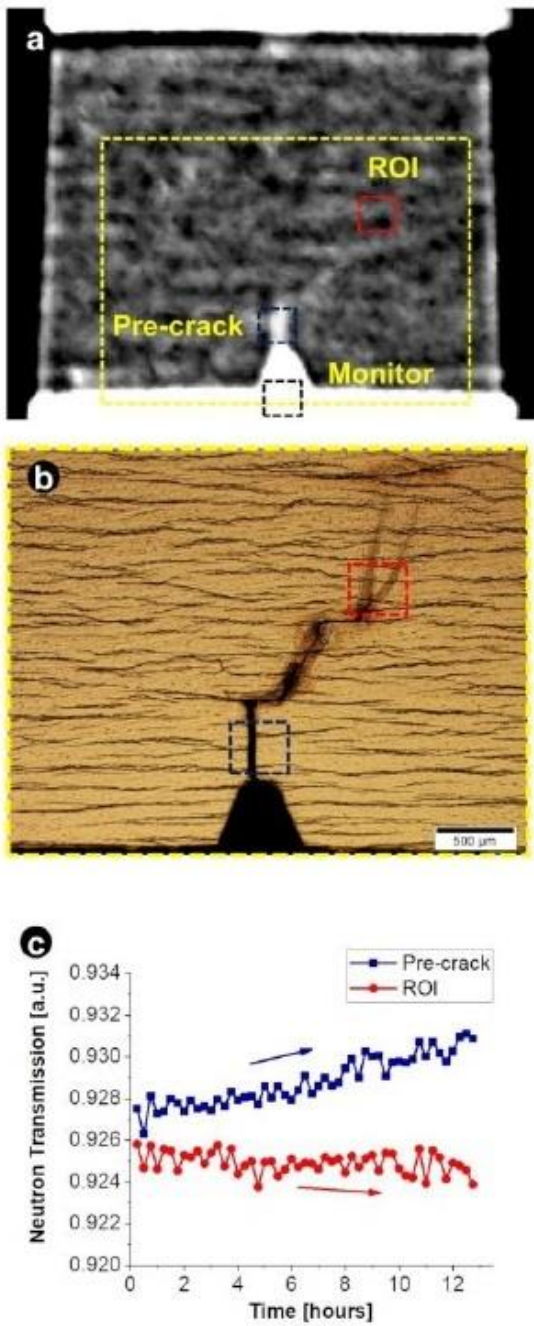


Figura 54. Resultados en muestras T6: (a) Transmisión de neutrones de las muestras al finalizar el ensayo, (b) micrografía óptica después del ensayo, (c) evolución temporal de la transmisión de neutrones en la zona etiquetada en (b).

En ambas imágenes, figura 54.a y b., se identifican dos regiones de interés (ROI) de  $270 \times 270 \mu\text{m}^2$ : una ROI punteada en azul en la región de la pre-fisura y una ROI punteada en rojo cerca de la punta de la fisura propagada observada al final de la prueba, mientras que el cuadrado punteado negro fuera de la muestra identifica la región utilizada como monitor, figura 54.a. La Figura 54.c muestra la evolución temporal de la transmisión de neutrones para las dos ROI. Se observa un aumento constante en la transmisión para la ROI pre-fisura (puntos azules), que puede deberse a una pequeña apertura de la grieta durante la prueba. Por otro lado, se observa una pequeña reducción en la transmisión para la ROI de la punta de la fisura propagada, relacionada con un aumento en el contenido de hidrógeno, como se observa en la ROI roja de la Figura 54.c.

La figura 55 muestra detalles adicionales sobre el ensayo de la muestra T6. La figura 55.a presenta la evolución de la carga (línea azul) y la temperatura (línea roja) durante el ensayo. A temperatura constante se aplica la carga (tiempo 0 h), a medida que la fisura crece, se observa una disminución constante en la carga registrada. Con un KI por encima del umbral de valor máximo, la fractura deja de ser radial propagándose por hidruros tanto radiales como tangenciales como se observa en las figuras 54.b y 55.d y c. Esto también está representado en la evolución de la curva de carga donde los saltos observados obedecen a este cambio de dirección de propagación, figura 55.a.

Por otro lado, el aumento en el contenido de hidrógeno observado en la ROI de la punta de la fisura fue confirmado por la micrografía óptica mostrada en la figura 55.d, donde se observan pequeños hidruros reorientados en la región final de la propagación de la fisura.

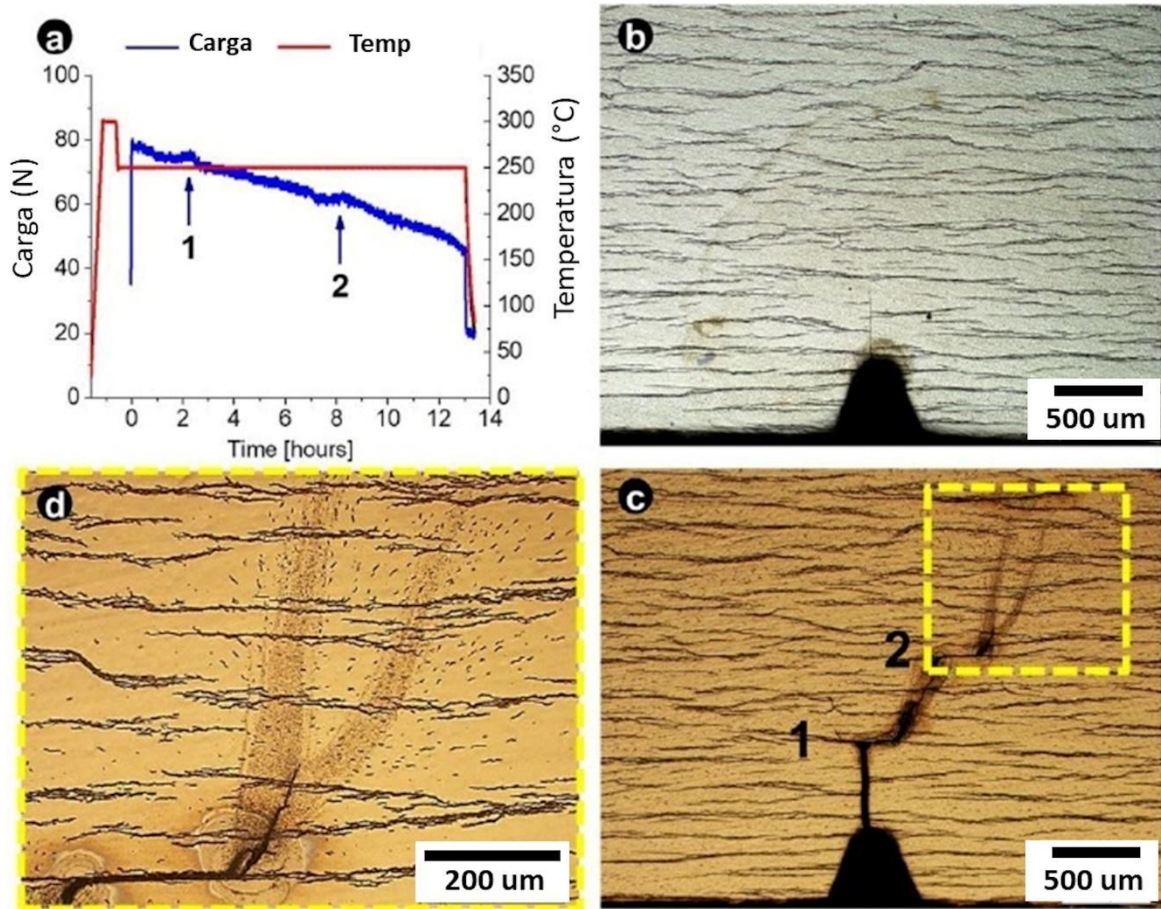


Figura 55. Resultados en la muestra T6: (a) Curvas experimentales de temperatura y carga, (b) micrografía óptica antes del ensayo y (c) al finalizar el ensayo. (d) Detalle de la punta de la propagación de la fisura después del ensayo, se observan pequeñas plaquetas de hidruros precipitados.

## 6 Capítulo 6: Discusión y conclusiones generales

Este capítulo presenta la discusión y las conclusiones de los resultados experimentales obtenidos. Algunas de estas conclusiones se presentaron en el Journal of Nuclear Materials [101].

### 6.1 Discusión

De las microestructuras examinadas, solo cuatro resultaron ser susceptibles al FDH, estas fueron las microestructuras EXT, CRSR, CDSR y EXTRX, las cuales mostraron propagación de fisura. No se observó propagación de fisuras en HT1 y HT2 bajo las mismas condiciones de prueba. Estos hallazgos indican que los factores examinados tienen grados variables de impacto en el FDH y serán discutidos y analizados más a fondo en los siguientes párrafos.

#### 6.1.1 Efectos de las microestructuras en el proceso de FDH

Los valores obtenidos de resistencia máxima a la tracción (UTS) en la dirección axial y dureza Vickers (HV) medidas en las superficies normales a la dirección axial y tangencial para los diferentes tratamientos termo-mecánicos se enumeran en la tabla 8.

El comportamiento observado en los materiales LT son los esperados. La dirección tangencial es más dura que la dirección axial debido a la textura tangencial del material de partida (EXT) [9, 10]. Sin embargo, esta tendencia se invierte en el caso de los materiales HT, como se muestra en la tabla 8 y figura 39.

La resistencia máxima a la tracción (UTS) y la dureza de los materiales EXT y CRSR exhiben diferencias distintivas. Según las mediciones de microdureza, los materiales trabajados en frío destacan como los más duros tanto en la superficie normal a la dirección axial como en la superficie normal a la dirección tangencial.

Por otro lado, el material EXT (materia prima de todos los analizados) muestra valores ligeramente más bajos de microdureza, arrojando un valor de 207 HV en la superficie normal a la dirección axial y 252 HV en la superficie normal a la dirección tangencial. De entre los materiales examinados, EXTRX es el más blando, con valores de microdureza aproximadamente un 25% inferiores a los de EXT en ambas direcciones. Las propiedades de

tracción (valores UTS) siguen una tendencia similar: para la dirección axial, CRSR tiene una UTS de 708 MPa, mientras que para EXT y EXTRX es de 664 MPa y 562 MPa, respectivamente. Luego del tratamiento térmico a 600°C del material CRSR, las propiedades de tracción disminuyen un 20% aproximadamente.

Las densidades de dislocaciones ( $\rho$ ) determinadas a partir de experimentos de difracción de neutrones realizados en el instrumento Kowari (OPAL, Australia) y en el SKAT (IBR-2, Rusia) para EXT y CRSR muestran un aumento de un orden de magnitud ( $\rho$  de  $0.14 \text{ m}^{-2}$  a  $1.66 \text{ m}^{-2} \times 10^{14}$ ) debido al proceso de laminado en frío utilizado en la fabricación del tubo de presión [10]. Mediciones análogas realizadas por TEM en el material CRSR muestran valores de  $\sim 2.70 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  [84]. El típico tratamiento de recristalización para aleaciones de circonio tratadas a 600 °C durante 4 horas debería resultar en valores de  $\rho$  entre  $10^{12}$  y  $10^{13} \text{ m}^{-2}$  [102], como es el caso de EXTRX.

Aunque se observa una clara diferencia entre los valores de dureza de la superficie normal a las direcciones axial y tangencial en las microestructuras LT y HT, un análisis estadístico muestra dos comportamientos significativamente diferentes en los materiales HT1, HT2 y HT3. En cada una de las superficies de estos materiales, hay regiones donde la dureza difiere en un 20 a 25% en promedio, este valor es considerablemente superior al error experimental ( $\sim 5\%$ ), como se muestra en la tabla 10. La heterogeneidad micro-estructural no es evidente en las figuras 36, pero un análisis detallado de la superficie reveló que las colonias de la estructura BW están formadas por pequeñas unidades rectangulares de aproximadamente  $0,005 \text{ mm}^2$ . La medición de la dureza indica que las colonias BW son más duras que otras regiones donde la transformación a BW aún no está completa, o BW está en un estado de transición (No-BW), como se muestra en la figura 56. Se llevó a cabo un análisis superficial mediante microscopía óptica del material HT2, identificando regiones con características de BW que cubren aproximadamente el 17% de la región analizada en la superficie perpendicular a la dirección tangencial y el 51% en la superficie perpendicular a la dirección axial. Estas regiones presentan como las de mayor dureza, tabla 10.

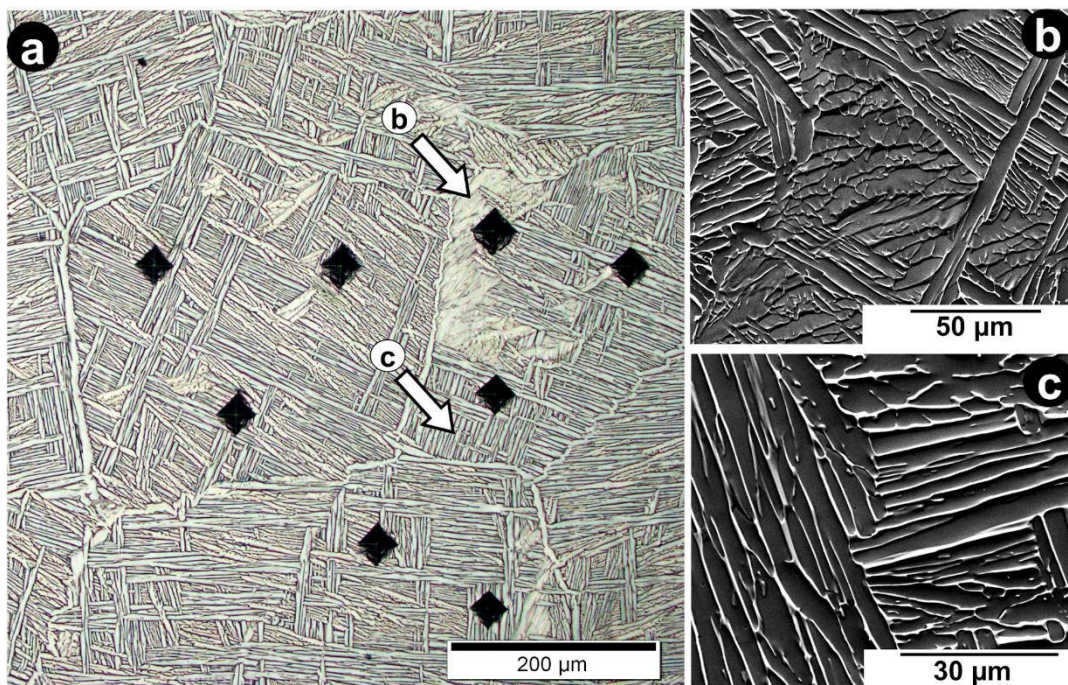


Figura 56. (a) Imágenes de microscopía óptica de la estructura BW en la muestra HT2 con indentaciones de dureza Vickers en forma de diamante en diferentes regiones. (b) Región BW no completa. (c) Región BW completa. El tamaño de la indentación Vickers muestra diferencias entre las dos regiones.

Tabla 10. Distribución de dureza en diferentes secciones de los materiales HT1 y HT2.

Materiales	Superficie	Área cubierta	Dureza ( $\pm 12$ )
			[HV]
HT2	(T normal)	BW 17%	220
		No-BW 83%	184
	(A normal)	BW 51%	246
		No-BW 49%	205
HT1	(T normal)	BW 13%	228
		No-BW 87%	182
	(A normal)	BW 37%	228
		No-BW 63%	184

Según lo observado en la sección § 5.4, la distribución de intensidad (0002) en los materiales HT1 y HT2 revela una orientación preferencial de textura en la dirección axial (posiblemente las colonias de la estructura BW), la cual se correlaciona con un incremento de la dureza en esa dirección, un comportamiento compatible con las mediciones de dureza mostradas en la tabla 8. El material HT3 tiene un comportamiento similar.

En resumen, los materiales LT mantienen la textura tangencial original, mientras que los materiales HT1, HT2 y HT3 logran una textura axial fuerte. Esto explica el cambio observado en las propiedades mecánicas entre las direcciones axial y tangencial. Una rotación de textura de 90 grados desde la dirección tangencial hasta la dirección axial en los materiales HT2 nos permite observar el efecto de mejora en las propiedades mecánicas de materiales con bajas densidades de dislocaciones, como los materiales HT.

Como se describe en esta sección, los cambios en la textura, junto con la baja densidad de dislocaciones de estos materiales, son razones probables de su baja susceptibilidad a la FDH. No han surgido otras explicaciones mecánicas para aclarar por qué EXTRX es más susceptible a la FDH que HT1 y HT2 [68, 103].

### 6.1.2 Efecto del endurecimiento por trabajo en frío en FDH

Los materiales susceptibles a la FDH muestran variaciones en sus microestructuras, como se discutió en la sección §6.1.1, con las diferencias más notables observadas en el material EXTRX. Además, se evidencian marcadas discrepancias en las propiedades mecánicas de EXTRX en comparación con las de los materiales EXT y CRSR.

La caracterización previa fue necesaria para facilitar el análisis subsecuente, que tiene como objetivo describir la susceptibilidad a la FDH basándose en las gráficas observadas en las figuras 41.a y b. Independientemente de la propiedad considerada, microdureza o UTS, surgen diferencias claras entre estas microestructuras. La figura 41.a muestra una tendencia decreciente de la intensidad de tensiones  $K_{IH}$  con el incremento de la microdureza. Los valores más bajos se observan para la microestructura CDSR ( $\sim 9 \text{ MPa m}^{1/2}$ ), mientras que EXTRX muestra el mejor comportamiento con valores de  $K_{IH}$  del orden de los  $12 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Se observa una tendencia similar entre la dependencia del factor intensidad de tensiones  $K_{IH}$  y los valores de UTS (Figura 41.b).

Respecto a la velocidad de propagación de la fisura, en las gráficas mostradas en las Figuras 45.a y b, se observa una tendencia creciente en la velocidad de propagación de la fisura con respecto a la dureza y la UTS. La menor  $V_p$  corresponde al material EXTRX con valores de UTS de  $562 \pm 28$  MPa. La misma es casi tres veces menor que la máxima presente en el material CDSR con una UTS de 790 MPa.

Los resultados indican que el fenómeno de la FDH depende del endurecimiento por trabajado mecánico y que las microestructuras recristalizadas están cerca del límite en el cual se puede observar la FDH en la aleación de Zr-2,5%Nb. Otra observación significativa es que la densidad de dislocaciones es el parámetro más sensible para discriminar entre estas microestructuras, es decir, el más sensible para predecir la ocurrencia de la FDH, lo que permite la separación de estos tres materiales (EXT, CDSR y EXTRX) por al menos un orden de magnitud. El resultado obtenido es consistente con los hallazgos informados por estudios previos realizados por Cheadle et al. [103].

### 6.1.3 Importancia del coeficiente de difusión de hidrógeno en la FDH

De acuerdo con la descrito en la sección §2.4 y la discusión en la sección §6.1.1, las microestructuras EXT y EXTRX, analizadas en el experimento de neutrografía (NI), exhibieron comportamientos distintos frente al FDH. Según la primera ley de Fick, bajo una combinación de gradientes térmicos y de estrés [53], los valores del coeficiente de difusión  $D$  afectan la movilidad del hidrógeno por los dos gradientes analizados. Una disminución en  $D$  en EXTRX podría explicar las diferencias en el proceso de la FDH [85, 104] y por lo tanto en los comportamientos observados.

Desde el punto de vista microestructural, las interfaces  $\alpha/\beta$  en aleaciones de Zr-2,5%Nb ofrecen canales de difusión rápidos y bastante continuos [53], y la orientación de estas interfaces con la dirección de difusión es esencial. La diferencia en el coeficiente de difusión entre las microestructuras EXT y EXTRX radica en el efecto del tratamiento térmico a 600 °C. La figura 34.a ilustra que la microestructura  $\alpha/\beta$  de EXT experimenta una modificación significativa bajo el tratamiento térmico en la condición EXTRX, como se evidencia en las Figuras 34.c y 35.a, b. Esto resulta en la interrupción de la continuidad de la fase  $\beta$ -Zr.

Debido a la mayor difusión de hidrógeno en la fase  $\beta$ -Zr en comparación con la fase  $\alpha$ -Zr [53], este fenómeno explica el aumento del tiempo de incubación para el inicio de la FDH según se informa en la tabla 8, así como la mayor separación entre estrías observada en las figuras 44 en el material EXTRX.

Además, se ha informado que la solubilidad terminal para el hidrógeno (TSS) contribuye a un incremento en la velocidad de propagación de la fisura [54, 99]. El proceso de difusión de hidrógeno es más lento en la microestructura EXTRX. Después de 210 minutos de recocido, ambas muestras, EXT y EXTRX, alcanzaron contenidos de hidrógeno similares. Esta observación sugiere que la interrupción de la fase  $\beta$ -Zr y la disminución de TSS solo conducen a un retraso en la migración del hidrógeno [54, 88], causando consecuentemente un retraso en el inicio de la FDH.

#### 6.1.4 Análisis de las superficies de fractura, estrías y tiempos de incubación

Dado que las emisiones acústicas ocurren simultáneamente con la ruptura de un hidruro precipitado en la punta de la fisura (como se muestra en la figura 43), esta correlación permite un análisis semi-cuantitativo para determinar el tiempo de incubación de estos hidruros. Se realizó esta comparación en tres materiales en los cuales se observó el fenómeno de la FDH (CRSR, EXT y EXTRX), figura 44.

El registro de emisión acústica acumulada (AE) comienza cuando se aplica la carga a la probeta a través del brazo de palanca del dispositivo cantilever beam, figura 25.a. Esta carga genera un momento sobre la probeta que, junto con las características de la misma, transmite un factor de intensidad de tensiones  $K_I$  a la punta de la prefisura, dando inicio a la propagación por FDH.

En el presente estudio, el factor de intensidad de tensiones inicial  $K_I$  fue de aproximadamente  $12 \text{ MPam}^{0.5}$ . Durante la propagación de la fisura por FDH, como está reportado [65], aparecen estrías en la superficie de fractura, huellas dejadas por los hidruros al romperse. La distancia entre estrías consecutivas es una medida de la longitud del hidruro iniciador de la propagación. Los materiales CRSR y EXT exhiben estrías de longitudes similares. En ambos materiales, la longitud promedio de las estrías es de  $\sim 27 \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$  (tabla 8), con tiempos de incubación de  $\sim 10 \text{ min}$ . En uno de los especímenes de EXT, se observó que un hidruro antes

de romperse en la punta de la fisura alcanzó a crecer una longitud de 50  $\mu\text{m}$ , que es aproximadamente igual a la longitud de las últimas estrías antes de arresto de la propagación en todos los especímenes de EXT (figura 42.d). Además, en el material EXT, se observó que la longitud crítica del hidruro aumenta a medida que KI disminuye mientras ocurre el proceso de arresto de la fisura durante el experimento. El cambio observado es importante, paso de  $15\pm 5$  a  $55\pm 5$   $\mu\text{m}$ .

El comportamiento del material EXTRX fue diferente. En este caso, la longitud promedio de las estrías es de  $48\pm 5$   $\mu\text{m}$ , y el tiempo de incubación aumenta hasta 75 minutos, siete veces más largo que en los materiales CRSR y EXT, como se muestra en las figuras 42 y 43. Basándose en la caracterización metalográfica y el análisis del coeficiente de difusión de hidrógeno, es evidente que el inicio del proceso de FDH se retrasa en el material EXTRX debido a la discontinuidad de la fase  $\beta$  dado por el tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ .

Estos resultados proporcionan evidencia experimental desde dos enfoques distintos: análisis microestructural (SEM) y experimentos de imágenes de neutrones, lo que permite la determinación del coeficiente de difusión.

#### 6.1.5 Desarrollo de pruebas in situ de fisuración diferida por hidruros mediante el uso de imágenes de neutrones para estudiar la redistribución de hidrógeno en Zr-2.5%Nb

Se llevaron a cabo experimentos de imágenes de neutrones in situ durante los ensayos de fisuración diferida por hidruros (FDH), para ello, se desarrolló un dispositivo de prueba especialmente diseñado que permite convertir una carga de tracción (generada por un dispositivo de tracción) en un momento flector en las muestras, necesario para iniciar el mecanismo de FDH.

Los resultados demuestran que las técnicas de imágenes de neutrones tienen la sensibilidad necesaria para seguir los cambios que ocurren en la concentración de hidrógeno en la punta de la fisura durante una prueba de FDH. El aumento de hidrógeno en la punta de la fisura fue del orden de 10 a 15 ppm en peso, cercano a la sensibilidad de la técnica debido al grosor de la muestra utilizada (3 mm). La elección de 3 mm se adoptó porque es normalmente utilizada en los estudios de FDH. El aumento en el grosor de la muestra mejora la sensibilidad al hidrógeno sin comprometer los requisitos mecánicos de la prueba de FDH.

A pesar de que lo aconsejable es utilizar probetas más gruesas, por las razones expuestas, se obtuvieron resultados de calidad en probetas de grosor de 3 mm.

#### 6.1.6 Reflexión final acerca de la influencia de la microestructura para la reorientación de hidruros y fractura mecánica en aleaciones base circonio

Este trabajo de tesis tuvo como principal objetivo estudiar la influencia de la microestructura en la reorientación de hidruros y la fractura mecánica a través del mecanismo de fisuración diferida por hidruros (FDH) en la aleación Zr-2,5%Nb del componente nuclear tubo de presión tipo CANDU.

Un detallado análisis del material tanto antes, como después de la incorporación de hidrógeno permitió caracterizar la precipitación de hidruros en las distintas microestructuras evaluadas, además de su participación en la fractura del material por FDH. De este estudio surge como resultado significativo la fuerte dependencia encontrada entre el endurecimiento del material por el trabajado en frío y la aceleración del proceso de fractura por FDH en los materiales denominados de baja temperatura.

El material recristalizado, que forma parte del conjunto de muestras denominadas de baja temperatura (LT), demostró estar cerca del límite superior que evita la ocurrencia del fenómeno de fractura. Estos límites para el inicio de la FDH, identificados mediante microdureza Vickers y la máxima tensión a la tracción de los distintos materiales, concuerdan con las características de un material más blando, prácticamente exento de densidad de dislocaciones. Además de esto, el bajo coeficiente de difusión de hidrógeno medido aporta al buen desempeño frente al FDH del material, pero no evita su ocurrencia.

Por otro lado, no se observó la propagación de fisura por FDH en las microestructuras de altas temperaturas (HT), este material demostró ser capaz de detener la propagación de una fisura en las interfaces. Las colonias de bandas alfa y beta de varios micrones, muestran diferentes orientaciones y texturas en la microestructura general.

Esta complejidad de defectos proporcionó a las microestructuras HT propiedades mecánicas bastante similares a las microestructuras recristalizadas, pero un mejor desempeño frente a la FDH, ya que no se detectó la propagación de fisura bajo las condiciones experimentales.

## 6.2 Conclusiones generales

El estudio del comportamiento del hidrógeno en las aleaciones de circonio es de fundamental importancia en el desempeño y prolongación de la vida útil de los reactores nucleares. La hidruración como causa de la fragilización y muchas veces responsable de rotura del componente, tiene consecuencias críticas en la integridad estructural de los materiales utilizados en estos entornos exigentes. La comprensión detallada de los mecanismos de interacción entre el hidrógeno y las aleaciones de circonio es esencial para desarrollar estrategias de prevención y mitigación de la fragilización por hidrógeno, garantizando así la seguridad operativa y la fiabilidad a largo plazo de los componentes cruciales en la infraestructura nuclear. Además, este conocimiento contribuye al avance continuo en la ingeniería de materiales, permitiendo el diseño de aleaciones más resistentes y duraderas para aplicaciones nucleares críticas.

Las principales conclusiones que surgieron de este trabajo son:

- El factor crítico de intensidad de tensiones, KIH, a partir del cual ocurre la fisuración diferida por hidruros (FDH) disminuye de  $(11,8 \pm 0,6) \text{ MPa m}^{0.5}$  a  $(8,5 \pm 0,6) \text{ MPa m}^{0.5}$  a medida que aumentan las propiedades mecánicas del material debido a la deformación en frío.
- La velocidad de propagación de la FDH aumenta de  $(1,6 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$  a  $(4,5 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$  a medida que aumentan las propiedades mecánicas del material debido a la deformación en frío.
- La redistribución de hidrógeno en ensayos de FDH fue seguida in situ por cambios en la transmisión de neutrones. La precipitación de hidruros en la zona de la punta la fisura fue observada en las muestras y mediante imágenes de neutrones se detectó un aumento en el contenido de H entre 5 y 10 ppm en peso.

- No se observó FDH en las microestructuras denominada de alta temperatura (superior a 620°C).
- Con base en los resultados obtenidos en esta tesis, y aunque no se realizó una medición directa de las densidades de dislocaciones, los datos publicados en la literatura sugieren que el aumento en la dureza y la tensión máxima a la tracción se correlaciona con un incremento en las densidades de dislocaciones. Por lo tanto, dicho parámetro podría considerarse como el más sensible para evaluar la susceptibilidad del material a la FDH.
- Los resultados de las imágenes de neutrones mostraron una disminución en el coeficiente de difusión de  $(1,36 \pm 0.0,2) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $(0,88 \pm 0.01) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en el material EXT debido al efecto de la interrupción de la fase metaestable  $\beta$ -Zr que ocurrió durante el tratamiento térmico a 600 °C (4 h), así como una disminución en la solubilidad sólida terminal (TSS).
- Se observó que un campo de tensiones localizadas por efecto en un defecto en la pared interna del tubo de presión (entalla o muesca) reorienta los hidruros desde una dirección tangencial a una dirección radial manteniendo una relación de orientación con la matriz de  $[011] \delta // [2\bar{1}\bar{1}0] \alpha\text{-Zr}$  y  $(1\bar{1}\bar{1}) \delta // (0002) \alpha\text{-Zr}$ .

Además, se observó que la precipitación y reorientación de los hidruros dependen tanto de la microestructura del material como de los tiempos de enfriamiento y de las tensiones implicadas en los procesos de análisis. En relación con esto, la fase  $\alpha$ , predominante en la aleación estudiada, actúa como matriz para la precipitación de los hidruros, los cuales mantienen una estricta relación de orientación con ella.

## 7 Perspectivas futuras de trabajo

Durante el desarrollo de la caracterización de los materiales de alta temperatura se observaron rotaciones de 90 grados en la textura predominante de los tubos de presión. En base a esto último, se propone estudiar en detalle y de forma aislada los efectos de la textura sobre la FDH así como la cuantificación de su aporte a la mejoras en las propiedades mecánicas del material.

La detección de concentraciones de hidrógeno cerca del límite mínimo de detección de la técnica de neutrografía en los ensayos de FDH in situ, indica que una línea de investigación futura podría ser realizar ensayos en probetas con una concentración de contenido de H más alta (300 ppm en peso), así como con un mayor grosor (~5-10 mm), para mejorar la señal de atenuación de H en las imágenes de neutrones

## V. Publicaciones asociadas a este trabajo de tesis

En el transcurso de la elaboración de esta tesis, se llevaron a cabo las siguientes publicaciones

### Con Referato Internacional

Gómez, A. G., Ponce, J. P., Grosse, M., Soria, S., Condó, A., Flores, A., ... & Santisteban, J. R. (2023). Evaluation of the delayed hydrogen cracking behavior and the hydrogen diffusion coefficient for different microstructures of the Zr-2.5% Nb alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 587, 154725.

Soria, S. R., Gomez, A., Grosse, M., Schulz, M., Santisteban, J. R., & Vizcaino, P. (2023, September). Development of in-situ Delayed Hydride Cracking tests using neutron imaging to study the H redistribution in Zr-2.5% Nb. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2605, No. 1, p. 012036). IOP Publishing.

Stella, V. M., Soria, S. R., Gomez, A., Grosse, M., Schulz, M., & Santisteban, J. R. (2023, September). Hydrogen diffusion in Zr-2.5 Nb pressure tubes specimens between 300° C-400° C by in-situ neutron imaging experiments. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2605, No. 1, p. 012037). IOP Publishing.

### Anales de Congresos

Evaluation of the delayed hydrogen cracking behavior and the hydrogen diffusion coefficient for different microstructures of the Zr-2.5%Nb alloy. Joint Annual Report 2023 of the MLZ and FRM II.

IV Congreso Argentino de técnicas neutrónicas. Estudio de la difusión de hidrógeno en la aleación Zr-2,5%Nb por la técnica de imágenes de neutrones. Noviembre 2023.

XLVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Desarrollo de pruebas in-situ de fisuración diferida por hidruros utilizando imágenes de neutrones para estudiar la redistribución de hidrógeno en Zr-2.5%Nb. Diciembre de 2023.

XLVI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Presentación sobre medición in-situ de la difusión de hidrógeno en Zr-2.5%Nb. Diciembre 2022.

9th International Topical Meeting on Neutron radiography (ITMNR9). Presentación sobre el desarrollo de pruebas de agrietamiento por hidruros retardados utilizando imágenes de neutrones in-situ para estudiar la redistribución de H en Zr-2.5%Nb. Octubre 2022.

Congreso de Asociación Estratégica SPUK entre la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) e Instituto de Tecnología Karlsruhe (KIT - Alemania). Presentación conjunta sobre la realización y análisis de la investigación conjunta de imágenes de neutrones de hidrógeno en zirconio. Junio y julio 2021 y 2022

XLIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. FISURACIÓN ASISTIDA POR HIDRUROS EN TUBOS EXTRUDADOS DE ZR-2,5%NB. Del 23 al 27 de Octubre de 2017. Páez Ponce j., Gómez A. G., Vizcaíno P.

## VI. Referencias

- [1] PRIS Power reactor information system IAEA current status
- [2] Marshall, R. P. (1967). Control of hydride orientation in Zircaloy by fabrication practice. *Journal of nuclear materials*, 24(1), 49-59.
- [3] Marshall, R. P. (1967). Influence of fabrication history on stress-oriented hydrides in zircaloy tubing. *Journal of Nuclear Materials*, 24(1), 34-48.
- [4] Shishov, V. N. (2010). The evolution of microstructure and deformation stability in Zr–Nb–(Sn, Fe) alloys under neutron irradiation. *Journal of ASTM International*, 7(7), 1-22.
- [5] Mardon, J. P., Charquet, D., & Senevat, J. (2000, January). Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy. In *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. ASTM International.
- [6] V. F. Urbanic, R.W.Gilbert; IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Water Reactor Environments (IAEA Vienna 1990), paper 25.
- [7] King, S. J., Kesterson, R. L., Yueh, K. H., Comstock, R. J., Herwig, W. M., & Ferguson, S. D. (2002). Impact of Hydrogen on Dimensional Stability of ZIRLO™ Fuel Assemblies. *ASTM Special Technical Publication*, 1423, 471-486.
- [8] Davies, P. H., Hosbons, R. R., Griffiths, M., & Chow, C. K. (1994, January). Correlation between Irradiated and Unirradiated fracture Toughness of Zr-2.5 Nb pressure tubes. In *Zirconium in the nuclear industry: tenth international symposium*, ASTM STP (Vol. 1245, pp. 135-167). American Society for Testing and Materials Philadelphia, PA.
- [9] Cheadle, B. A., Coleman, C. E., & Licht, H. (1982). CANDU-PHW pressure tubes: their manufacture, inspection, and properties. *Nuclear Technology*, 57(3), 413-425.
- [10] Rodgers, D. K., Coleman, C. E., Griffiths, M., Bickel, G. A., Theaker, J. R., Muir, I., ... & Levi, M. R. (2008). In-reactor performance of pressure tubes in CANDU reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 383(1-2), 22-27.

- [11] Vizcaino, P., Banchik, A. D., & Abriata, J. P. (2002). Solubility of hydrogen in Zircaloy-4: irradiation induced increase and thermal recovery. *Journal of nuclear materials*, 304(2-3), 96-106.
- [12] Domizzi, G., Enrique, R. A., Ovejero-García, J., & Buscaglia, G. C. (1996). Blister growth in zirconium alloys: experimentation and modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 229, 36-47.
- [13] IAEA-TECDOC 1410, Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys in Pressure Tube Nuclear Reactors, IAEA, Vienna, October 2004.
- [14] Perryman, E. C. W. (1978). Pickering pressure tube cracking experience. *Nucl. Energy*, 17(2), 95-105.
- [15] Rudling, P., Adamson, R., Cox, B., Garzarolli, F., Strasser, A., Nikulina, A., ... & Patterson, C. (2009). Impact of manufacturing changes on Zr alloy in-pile performance. *Advanced Nuclear Technology International*.
- [16] Simpson, C. J., & Ells, C. E. (1974). Delayed hydrogen embrittlement in Zr-2.5 wt% Nb. *Journal of nuclear materials*, 52(2), 289-295.
- [17] McRae, G. A., Coleman, C. E., & Leitch, B. W. (2010). The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 396(1), 130-143.
- [18] Ambler, J. F. (1984). Effect of direction of approach to temperature on the delayed hydrogen cracking behavior of cold-worked Zr-2.5 Nb. In *Zirconium in the Nuclear Industry*. ASTM International.
- [19] Schulz, M., & Schillinger, B. (2015). ANTARES: Cold neutron radiography and tomography facility. *Journal of large-scale research facilities JLSRF*, 1, A17-A17.
- [20] Calzada, E., Gruenauer, F., Mühlbauer, M., Schillinger, B., & Schulz, M. (2009). New design for the ANTARES-II facility for neutron imaging at FRM II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 605(1-2), 50-53.
- [21] Bickel, G. A., & Griffiths, M. (2008). Manufacturing variability and deformation for Zr-2.5 Nb pressure tubes. *Journal of Nuclear Materials*, 383(1-2), 9-13.
- [22] Certificación de producto; ATI Wah Chang.
- [23] C.E.L. Hunt, P. Niessen, J. Nucl. Mater. 35 (1970) 134

- [24] Griffiths, M., Winegar, J. E., & Buyers, A. (2008). The transformation behaviour of the  $\beta$ -phase in Zr-2.5 Nb pressure tubes. *Journal of Nuclear Materials*, 383(1-2), 28-33.
- [25] Okamoto, H. (1992). Nb-Zr (niobium-zirconium). *Journal of Phase Equilibria*, 13(5), 577-577.
- [26] Bethune, M. I., & Williams, C. D. (1969). The  $\alpha$  ( $\alpha + \beta$ ) boundary in the zr-nb system. *Journal of Nuclear Materials*, 29(1), 129-132.
- [27] Richter, H., Wincierz, P., Anderko, K., & Zwicker, U. (1962). Zur konstitution von zirkonium-niob-legierungen. *Journal of the Less Common Metals*, 4(3), 252-265.
- [28] Cheadle, B. A. (2010). *The development of Zr-2.5 Nb pressure tubes for CANDU reactors*. ASTM International.
- [29] Jovanovic, M. T., Ma, Y., & Eadie, R. L. (1997). An SEM study of  $\beta$ -phase decomposition during the annealing of Zr-2.5% Nb alloy. *Journal of nuclear materials*, 244(2), 141-146.
- [30] Pressure Tube Manufacturer. Qualification Requirements. AECL (2006).
- [31] Tenckhoff, E. (1988). *Deformation mechanisms, texture, and anisotropy in zirconium and zircaloy* (Vol. 966). ASTM International.
- [32] Zuzek, E., Abriata, J. P., San-Martin, A., & Manchester, F. D. (1990). The H-Zr (hydrogen-zirconium) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 11(4), 385-395.
- [33] Puls, M. P. (1990). Effects of crack tip stress states and hydride-matrix interaction stresses on delayed hydride cracking. *Metallurgical Transactions A*, 21, 2905-2917.
- [34] Pan, Z. L., Ritchie, I. G., & Puls, M. P. (1996). The terminal solid solubility of hydrogen and deuterium in Zr-2.5 Nb alloys. *Journal of nuclear materials*, 228(2), 227-237.
- [35] Strasser, A., Adamson, R., & Garzarolli, F. (2008). ZIRAT 13 Special Topic Report—The Effect of Hydrogen on Zirconium Alloy Properties Volume I. *ANT International*.
- [36] E. V. Murphy, V. F. Urbanic. AECL Report N° 11106, ed. Por E. G. Price. Ontario, Canadá, 1994
- [37] Shi, S. Q., Shek, G. K., & Puls, M. P. (1995). Hydrogen concentration limit and critical temperatures for delayed hydride cracking in zirconium alloys. *Journal of nuclear materials*, 218(2), 189-201.

- [38] Coleman, C. E., Cheadle, B. A., Cann, C. D., & Theaker, J. R. (1996, January). Development of pressure tubes with service life greater than 30 years. In *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*. ASTM International.
- [39] Louthan Jr, M. R., & Marshall, R. P. (1963). Control of hydride orientation in zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, 9(2), 170-184.
- [40] Cinbiz, M. N., Koss, D. A., & Motta, A. T. (2016). The influence of stress state on the reorientation of hydrides in a zirconium alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 477, 157-164.
- [41] Leger, M., & Donner, A. (1985). The effect of stress on orientation of hydrides in zirconium alloy pressure tube materials. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 24(3), 235-288.
- [42] Ells, C. E. (1968). Hydride precipitates in zirconium alloys (A review). *Journal of Nuclear Materials*, 28(2), 129-151.
- [43] Northwood, D. O., & Kosasih, U. (1983). Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys. *International metals reviews*, 28(1), 92-121.
- [44] D. G. Westlake, The habit planes of zirconium hydride in zirconium and zircaloy, *J. Nucl. Mater.* 26(1968)208.
- [45] de Menibus, A. H., Guilbert, T., Auzoux, Q., Toffolon, C., Brachet, J. C., & Bechade, J. L. (2013). Hydrogen contribution to the thermal expansion of hydrided Zircaloy-4 cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials*, 440(1-3), 169-177.
- [46] Vizcaino, P., Santisteban, J. R., Alvarez, M. V., Banchik, A. D., & Almer, J. (2014). Effect of crystallite orientation and external stress on hydride precipitation and dissolution in Zr2. 5% Nb. *Journal of Nuclear Materials*, 447(1-3), 82-93.
- [47] Alvarez, M. V., Santisteban, J. R., Domizzi, G., & Almer, J. (2011). Phase and texture analysis of a hydride blister in a Zr-2.5% Nb tube by synchrotron X-ray diffraction. *Acta Materialia*, 59(5), 2210-2220.
- [48] Alvarez, M. V., Santisteban, J. R., Vizcaino, P., Flores, A. V., Banchik, A. D., & Almer, J. (2012). Hydride reorientation in Zr2. 5Nb studied by synchrotron X-ray diffraction. *Acta materialia*, 60(20), 6892-6906.
- [49] Strasser, A., Adamson, R., & Garzarolli, F. (2008). ZIRAT 13 Special Topic Report—The Effect of Hydrogen on Zirconium Alloy Properties Volume I. *ANT International*.
- [50] Miyake, M., Uno, M., & Yamanaka, S. (1999). On the zirconium–oxygen–hydrogen ternary system. *Journal of nuclear materials*, 270(1-2), 233-241.

- [51] Callister, W. D. (2020). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Volumen I*. Reverté.
- [52] Kearns, J. J. (1972). Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, 43(3), 330-338.
- [53] Sawatzky, A., Ledoux, G. A., Tough, R. L., & Cann, C. D. (1982). Hydrogen diffusion in zirconium-niobium alloys. In *Metal-hydrogen systems* (pp. 109-120). Pergamon.
- [54] Skinner, B. C., & Dutton, R. (1990). Hydrogen diffusivity in  $\alpha$ - $\beta$  zirconium alloys and its role in delayed hydride cracking. In *Hydrogen effects on material behavior*.
- [55] Vizcaino, P., Flores, A. V., Vicente, M. A., Santisteban, J. R., Domizzi, G., Tolley, A., ... & Almer, J. (2021, July). Characterization of hydrides and the  $\alpha$ -Zr matrix in zirconium alloys: effects of stresses, microstructure and neutron irradiation on hydride texture, terminal solid solubility and dislocation structure. In *19th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry* (pp. 786-811). ASTM International.
- [56] Perovic, V., Weatherly, G. C., & Simpson, C. J. (1986). Hydride precipitation in  $\alpha/\beta$  zirconium alloys. In *Perspectives in Hydrogen in Metals* (pp. 469-479). Pergamon.
- [57] Lewis, Corbett, Suddard, Torcia, Fortey, Andrew (1984). *Examination of the pressure tube ruptured at Pickering NGS Unit 2, fuel cannal G16* (No. Technical report 84-08-09-1). Atomic Energy of Canada Ltd..
- [58] Price, E. G., & Cheadle, B. A. (1985). *Fast fracture of a zirconium alloy pressure tube: Cause and implications* (No. AECL--7542). Atomic Energy of Canada Ltd..
- [59] Perez Ipiña, J. E., & de Fractura, G. M. (2004). *Mecánica de fractura*.
- [60] Anderson, T. L. (2017). *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. CRC press.
- [61] Ambler, J. F. R. Effect of Direction of Approach to Temperature on the Delayed Hydrogen Cracking Behavior of cold-worked Zr-2.5Nb. In *Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Symposium, ASTM STP* (Vol. 824, pp. 653-673).
- [62] Strasser, Rudling, Cox , & Garzarolli, F. (2008). ZIRAT 13 Special Topic Report—The Effect of Hydrogen on Zirconium Alloy Properties Volume II. *ANT International*.
- [63] McRae, G. A., Coleman, C. E., & Leitch, B. W. (2010). The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 396(1), 130-143.

- [64] Cirimello, P., Domizzi, G., & Haddad, R. (2006). Influence of metallurgical variables on delayed hydride cracking in Zr–Nb pressure tubes. *Journal of nuclear materials*, 350(2), 135-146.
- [65] Shek, G. K., Jovanović, M. T., Seahra, H., Ma, Y., Li, D., & Eadie, R. L. (1996). Hydride morphology and striation formation during delayed hydride cracking in Zr-2.5% Nb. *Journal of nuclear materials*, 231(3), 221-230.
- [66] Nuttall, K., & Rogowski, A. J. (1979). Some fractographic aspects of hydrogen-induced delayed cracking in Zr–2.5 wt% Nb alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 80(2), 279-290.
- [67] Shi, S. Q., Shek, G. K., & Puls, M. P. (1995). Hydrogen concentration limit and critical temperatures for delayed hydride cracking in zirconium alloys. *Journal of nuclear materials*, 218(2), 189-201.
- [68] Coleman, C. E. (1982). *Effect of texture on hydride reorientation and delayed hydrogen cracking in cold-worked Zr-2.5 Nb*. ASTM International.
- [69] Kim, S. (2006). The texture dependence of KIH in Zr–2.5% Nb pressure tube materials. *Journal of nuclear materials*, 349(1-2), 83-95.
- [70] Kim, Y. S., Kwon, S. C., & Kim, S. S. (2000). Crack growth pattern and threshold stress intensity factor, KIH, of Zr–2.5 Nb alloy with the notch direction. *Journal of nuclear materials*, 280(3), 304-311.
- [71] Sagat, S., Coleman, C. E., Griffiths, M., & Wilkins, B. J. (1994, January). The effect of fluence and irradiation temperature on delayed hydride cracking in Zr-2.5 Nb. In *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP* (Vol. 1245, pp. 35-61).
- [72] Chow, C. K., Coleman, C. E., Koike, M. H., Causey, A. R., Ells, C. E., Hosbons, R. R., ... & Rodgers, D. K. (1996). Properties of an irradiated heat-treated Zr-2.5 Nb pressure tube removed from the NPD reactor. *ASTM Special Technical Publication*, 1295, 469-491.
- [73] Strobl, M., Manke, I., Kardjilov, N., Hilger, A., Dawson, M., & Banhart, J. (2009). Advances in neutron radiography and tomography. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(24), 243001.
- [74] Berger, H. (1971). Neutron radiography. *Annual Review of Nuclear Science*, 21(1), 335-364.

- [75] Rauch, H., & Saringer, G. (1966). RADIOGRAPHIC INSPECTION WITH THERMAL NEUTRONS. *Materialpruefung*, 8: 134-8 (Apr. 1966).
- [76] Zeilinger, A., & Pochman, W. A. (1976). New method for the measurement of hydrogen diffusion in metals. *Journal of Applied Physics*, 47(12), 5478-5479.
- [77] Grosse, M., Van den Berg, M., Goulet, C., Lehmann, E., & Schillinger, B. (2011). In-situ neutron radiography investigations of hydrogen diffusion and absorption in zirconium alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 651(1), 253-257.
- [78] N.L. Buitrago, J.R. Santisteban, A. Tartaglione, J. Marín, L. Barrow, M.R. Daymond, M. Schulz, M. Grosse, A. Tremsin, E. Lehmann, A. Kaestner, J. Kelleher, S. Kabra, Determination of very low concentrations of hydrogen in zirconium alloys by neutron imaging, *Journal of Nuclear Materials* 503 (2018) 98-109.
- [79] Yasuda, R., Nakata, M., Matsubayashi, M., Harada, K., Hatakeyama, Y., & Amano, H. (2003). Application of hydrogen analysis by neutron imaging plate method to Zircaloy cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials*, 320(3), 223-230.
- [80] <https://mlz-garching.de/antares>
- [81] H. Kobayashi, H. Wakao, Y. Ikeda, K. Ohokubo, A. Tsuruno, Macroscopic Cross Section Measurements and Defect Detection in Materials Using Neutron Radiography Technique, *Journal of Nuclear Science and Technology* 29 (1992) 1045-1053.
- [82] M. Raventós, E. H. Lehmann, M. Boin, M. Morgano, J. Hovind, R. Harti, J. Valsecchi, A. Kaestner, C. Carminati, P. Boillat, P. Trtik, F. Schmid, M. Siegwart, D. Mannes, M. Strobl, C. Grünzweig, A Monte Carlo approach for scattering correction towards quantitative neutron imaging of polycrystals, *J. Appl. Cryst.* 51 (2018) 386–394.
- [83] M. Grosse, M. Van den Berg, C. Goulet, E. Lehmann, B. Schillinger, In-situ neutron radiography investigations of hydrogen diffusion and absorption in zirconium alloys, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 651 (2011) 253-257.
- [84] [CONAMET/SAM 2009] A.V. Flores, R. Samper, P. Vizcaíno, F. Lovey, P. Bozzano, A. Banchik. *Estudios microestructurales en la aleación Zr-2.5%Nb de tubo de presión de fabricación nacional*.

- [85] Jovanović, M. T., Eadie, R. L., Ma, Y., Anderson, M., Sagat, S., & Perović, V. (2001). The effect of annealing on hardness, microstructure and delayed hydride cracking in Zr–2.5 Nb pressure tube material. *Materials characterization*, 47(3-4), 259-268.
- [86] Charquet, D., & Alheritiere, E. (1987, September). Influence of impurities and temperature on the microstructure of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 after the beta→ alpha phase transformation. In R. Adamson et L. van Swam, *éditeurs: Seventh International Symposium: Zirconium in Nuclear Industry, numéro ASTM STP* (Vol. 939, p. 284).
- [87] Aldridge, S. A., & Cheadle, B. A. (1972). Age hardening of Zr-2.5 wt% Nb slowly cooled from the ( $\alpha + \beta$ ) phase field. *Journal of Nuclear Materials*, 42(1), 32-42.
- [88] Griffiths, M., Winegar, J. E., & Buyers, A. (2008). The transformation behaviour of the  $\beta$ -phase in Zr–2.5 Nb pressure tubes. *Journal of Nuclear Materials*, 383(1-2), 28-33.
- [89] Banerjee, S., & Mukhopadhyay, P. (2010). *Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys*. Elsevier.
- [90] Daymond, M. R., Holt, R. A., Cai, S., Mosbrucker, P., & Vogel, S. C. (2010). Texture inheritance and variant selection through an hcp–bcc–hcp phase transformation. *Acta Materialia*, 58(11), 4053-4066.
- [91] Shek, G. K., Jovanović, M. T., Seahra, H., Ma, Y., Li, D., & Eadie, R. L. (1996). Hydride morphology and striation formation during delayed hydride cracking in Zr-2.5% Nb. *Journal of nuclear materials*, 231(3), 221-230.
- [92] Nuttall, K., & Rogowski, A. J. (1979). Some fractographic aspects of hydrogen-induced delayed cracking in Zr–2.5 wt% Nb alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 80(2), 279-290.
- [93] P. Vizcaíno, A. V. Flores, M. A. Vicente, J. R. Santisteban, G. Domizzi, A. Tolley, A. Condó, J. Almer. Characterization of hydrides and the  $\alpha$ -Zr matrix in zirconium alloys: effects of stresses, microstructure and neutron irradiation on hydride texture, terminal solid solubility and dislocation structure. 19<sup>th</sup> International Symposium of the Zirconium in the Nuclear Industry. Manchester, UK, may 19-23, 2019. ASTM STP 1622. West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA. 2021, in press.
- [94] P. Vizcaíno; A. V. Flores; P. B. Bozzano; A. D. Banchik; R. A. Versaci; R. O. Ríos. Hydrogen Solubility and Microstructural Changes in Zircaloy-4 Due to Neutron Irradiation. *Journal of ASTM International*. West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA: ASTM International. 2011 vol.8 n°1. p1 - 20. ISSN 1546-962X.

- [95] Santisteban, J. R., et al. Diffusion of H in Zircaloy-2 and Zr-2.5% Nb rolled plates between 250° C and 350° C by off-situ neutron imaging experiments. *Journal of Nuclear Materials* 561 (2022): 153547.
- [96] Shukla, S., Singh, P., Roy, T., Kashyap, Y. S., Shukla, M., & Singh, R. N. (2021). Investigation of hydrogen diffusivity in Zr-2.5% Nb alloy pressure tube material using Metallography and Neutron Radiography. *Journal of Nuclear Materials*, 544, 152679.
- [97] Laursen, T., and R. S. Koelbl. Nuclear reaction analysis of deuterium in deuterided Zr-2.5 wt% Nb alloy. *Journal of Nuclear Materials* 137.3 (1986): 241-249.
- [98] Puls, M. P. (2012). *The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components: delayed hydride cracking*. Springer Science & Business Media.
- [99] Parodi, S. A., Ponzoni, L. M., De Las Heras, M. E., Mieza, J. I., & Domizzi, G. (2016). Study of variables that affect hydrogen solubility in  $\alpha + \beta$  Zr-alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 477, 305-317.i
- [100] Al-Falahat, A. A. M., Kardjilov, N., Woracek, R., Boin, M., Markötter, H., Kuhn, L. T., ... & Manke, I. (2022). Temperature dependence in Bragg edge neutron transmission measurements. *Journal of Applied Crystallography*, 55(4), 919-928.
- [101] Gómez, A. G., Ponce, J. P., Grosse, M., Soria, S., Condó, A., Flores, A., ... & Santisteban, J. R. (2023). Evaluation of the delayed hydrogen cracking behavior and the hydrogen diffusion coefficient for different microstructures of the Zr-2.5% Nb alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 587, 154725.
- [102] [IAEA SPAR III final report]. [J. R. Santisteban, P. Vizcaíno, M. A. Vicente-Alvarez, F Malamud, A Tartaglione. *Crystallographic Phases, Texture and Dislocation Densities of Zr2.5%Nb Pressure Tubes at Different Stages of Manufacturing*. International Atomic Energy Agency, Physics Section, Vienna (Austria); 245 p; ISBN 978-92-0-108915-1; Worldcat; ISSN 1011-4289; Worldcat; Oct 2015; p. 85-94; Also available on-line: [http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/TE-1773\\_Annex\\_web.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/TE-1773_Annex_web.pdf) and on 1 CD-ROM attached to the printed IAEA-TECDOC-1773 from IAEA, Marketing and Sales Unit, Publishing Section, E-mail: [sales.publications@iaea.org](mailto:sales.publications@iaea.org); Web site: <http://www.iaea.org/books/>]

[103] CHEADLE, B. A.; COLEMAN, C. E.; AMBLER, J. F. R. Prevention of delayed hydride cracking in zirconium alloys. *Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP*. 1987. p. 224-240.

[104] SIMPSON, L. A.; CANN, C. D. The effect of microstructure on rates of delayed hydride cracking in Zr-2.5% Nb alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 1984, vol. 126, no 1, p. 70-73.