

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sábato"**

Influencia del Hidrógeno sobre aleaciones base circonio (*)

por Magister Gladys Domizzi

Directores

Dr. José Ovejero García - Dr. Gustavo L. Vigna

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

República Argentina

2000

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en las instalaciones de la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica.

Agradezco sinceramente:

- ❖ *A los directores de esta tesis: Dres. José Ovejero García y Gustavo Vigna por el aliento y apoyo que me brindaron en todo momento, las valiosas discusiones y paciente dedicación.*
- ❖ *A las autoridades del Instituto de Tecnología de la UNSAM por depositar su confianza en mi trabajo y aceptar la realización de esta tesis.*
- ❖ *A mis compañeros María Inés Luppó, Alfredo Hazarabedián, Guillermo Anteri y Pablo Bruzzoni por su camaradería y tolerancia. Especialmente a Pablo por su ayuda y por las numerosas sugerencias acertadas y desinteresadas.*
- ❖ *Al personal de Metalografía, Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero y especialmente a Susana Bermúdez porque me brindó su valiosa experiencia y esmerada colaboración en la realización de las metalografías.*
- ❖ *A las operadoras de los microscopios electrónicos de barrido Sara Novas y Adriana Dominguez, de la U. A. Materiales y Mariana Rosenbush de U. A. Química de Reactores por su valiosa cooperación.*
- ❖ *Al personal de los talleres de mecanizado de la U. A. Materiales, Ernesto Alonso, y de la U.A. Ende, José Caggiano, Edgardo Elvis, Elio Buzzi y Horacio Maggiorano, sin cuya ayuda no hubiera sido posible la realización de probetas y piezas empleadas.*
- ❖ *A Daniel. Hermida y Claudio. DiGrillo por la realización de los análisis de rayos X.*
- ❖ *A los operadores de los Equipos IECO del CAB, Hugo. Corso, y del CAE, Rosa Samper y Rubén Ríos por las mediciones de hidrógeno.*
- ❖ *A Oscar Carpineta, Víctor Olano, Nestor Marcone e innumerables miembros de la Unidad de Actividad Materiales, administrativos, técnicos y profesionales, que en una u otra forma me ayudaron amablemente en repetidas oportunidades..*
- ❖ *A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por la parcial financiación del equipamiento, a través del Proyecto PICT 97 N° 12-00006-00143*

ÍNDICE

I. Introducción	1
II. Sistema Zr-H. Revisión Bibliográfica	3
II.1. Interacción del circonio con hidrógeno gaseoso	3
II.2. Diagrama de fases Zr-H	5
II.3. Características de los hidruros	6
II.4. Solubilidad	7
II.5. Difusión del hidrógeno en circonio	13
II.6. Ingreso del hidrógeno en una aleación en servicio	14
Referencias	15
III. Estudios en Zircaloy-4	17
III.1. Introducción	17
III.2. Características del material	18
III.3. Sobrecarga de hidrógeno	19
III.3.1. Antecedentes	19
III.3.1.1. Carga catódica	21
III.3.1.2. Carga gaseosa	22
III.3.1.3. Hidruración en autoclave	23
III.3.1.4. Ciclado	23
III.3.2. Aplicación del método de ciclado	24
III.3.2.1. Cálculo	24
III.3.2.2. Experimental	27
III.3.2.3. Resultados y discusión	28
III.3.2.4. Conclusiones	32
III.3.3. Aplicación del método de carga gaseosa	32
III.3.3.1. Experimental	33
III.3.3.2. Resultados y discusión	36
III.3.3.3. Conclusiones	41
III.4. Efecto de la distribución de hidruros sobre la ductilidad del Zry-4	42
III.4.1. Antecedentes	42
III.4.2. Experimental	45
III.4.3. Resultados y discusión	46
III.4.4. Conclusiones	52
Referencias	53

IV. Estudios en Zr-2,5%Nb	55
IV.1. Introducción	55
IV.2. Características del material.	57
IV.3. Formación de ampollas y distribución de hidruros a su alrededor	63
IV.3.1. Antecedentes	63
IV.3.2. Experimental	67
IV.3.2.1. Hidruración	67
IV.3.2.2. Crecimiento de las ampollas	68
IV.3.2.3. Caracterización de las ampollas y distribución de hidruros	70
IV.3.3. Resultados y discusión	71
IV.3.3.1. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre las distribución de hidruros radiales	73
IV.3.3.2. Efecto de la temperatura sobre las distribución de hidruros radiales	77
IV.3.3.3. Efecto de la distribución de hidruros previos	80
IV.3.3.4. Efecto del tamaño de la ampolla y la presión del contacto sobre la fisuración	81
IV.3.4. Conclusiones	85
IV.4. Rotura diferida	86
IV.4.1. Antecedentes	86
IV.4.2. Experimental	96
IV.4.3. Resultados y discusión	98
IV.4.3.1. Disolución de las ampollas	98
IV.4.3.2. Muestras con fisuras through wall	100
IV.4.3.3. Muestras con fisuras non through wall	105
IV.4.4. Conclusiones	115
Referencias	117
 V. Conclusiones generales y futuras líneas de trabajo	 120
Apéndice 1	122
Apéndice 2	128
Apéndice 3	129
Apéndice 4	132

I. Introducción

Las aleaciones base circonio son de especial interés en la industria nuclear debido a sus propiedades mecánicas, buena resistencia a la corrosión y su baja sección eficaz de captura de neutrones. Durante su vida en servicio dentro del reactor, estas aleaciones están sometidas a un proceso de corrosión a alta temperatura, presión e irradiación neutrónica. Parte del hidrógeno liberado por este proceso es absorbido por el material. La fracción de H (o deuterio) ingresada en el material (pickup) varía con el tipo de aleación, con el espesor, las características del óxido formado y la dosis de irradiación recibida. De esta manera se incrementa paulatinamente la concentración de hidrógeno y después de varios años en servicio se puede producir la precipitación de hidruros de circonio dando origen a diferentes tipos de daño por hidrógeno, debido fundamentalmente al carácter frágil de los mismos.

En los últimos años se han detectado, en la industria nuclear, diversos problemas asociados a la formación de hidruros en aleaciones de circonio. Entre otros podemos mencionar 1) la fragilización de láminas de Zircaloy-4 de bajo espesor, 2) la fisuración y rotura de un tubo de presión de Zry-2 debido a la formación de ampollas de hidruro en presencia de gradientes térmicos, 3) fenómenos de rotura diferida en presencia de gradientes de tensiones, 4) perforación de vainas de Zry-4 por formación de ampollas de hidruro.

Hasta el presente no han sido develados en su totalidad los parámetros que controlan los fenómenos mencionados (temperatura, tensiones, características microestructurales, forma y distribución de hidruros, etc.). Por esta razón se considera de interés reproducir en el laboratorio algunos de los fenómenos mencionados, en condiciones tales que permitan clarificar su desarrollo y predecir su efecto sobre el comportamiento de las aleaciones en servicio. Así el objetivo de esta tesis es contribuir al entendimiento del daño por hidrógeno en aleaciones base circonio de uso nuclear, con el fin último de minimizar los riesgos de falla por hidrógeno, en componentes de centrales nucleares. Los materiales seleccionados fueron dos aleaciones comerciales de uso nuclear: Zircaloy-4 y Zr-2,5%Nb.

Los estudios sobre cada material se reportan en sendos capítulos, precedidos por una revisión general sobre la interacción del hidrógeno con el circonio y sus aleaciones.

En el capítulo dedicado al Zircaloy-4 se estudia el "efecto del hidrógeno y la distribución de hidruros sobre la pérdida de ductilidad de una lámina de bajo espesor".

Para realizar este estudio fue necesario reproducir en laboratorio las altas concentraciones de hidrógeno que el material puede adquirir después de años en servicio. Para ello, con anterioridad a la realización del estudio mencionado, fue necesario desarrollar un método de "sobrecarga de hidrógeno".

En el capítulo sobre Zr-2,5% Nb se aborda, primeramente, el tema de formación de ampollas producidas por gradiente térmico. Específicamente se analizan los parámetros que afectan la "distribución de hidruros en las vecindades de la ampolla". En segundo lugar, se incursiona en el tema de propagación de fisuras, originadas en ampollas, debido a la presencia de hidrógeno y tensiones, tema conocido como "rotura diferida inducida por hidruros". Se pone especial énfasis en el efecto de los hidruros precipitados alrededor de la ampolla.

Cada capítulo se inicia con una introducción al problema que se analiza, seguido de las características del material. En ítems separados se detallan los temas mencionados, cada uno de los cuales contiene: los antecedentes, el trabajo experimental realizado, resultados obtenidos y su discusión y las conclusiones alcanzadas. En un capítulo final se comentan, brevemente, los objetivos alcanzados y los temas que quedan abiertos para estudios posteriores.

II. Sistema Zr-H. Revisión Bibliográfica

II.1. Interacción del circonio con hidrógeno gaseoso

Cuando un metal es expuesto a una atmósfera de hidrógeno gaseoso puede absorber una cierta cantidad de hidrógeno en solución (H_M) y la reacción



puede ser exotérmica o endotérmica. La concentración del hidrógeno disuelto está dada por la ley de Sieverts :

$$[H_M] = p_{H_2}^{1/2} \exp(-\Delta G/RT) \quad \text{Ec. II. 2}$$

Donde ΔG es la energía libre de la reacción, p_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno, R la constante de los gases y T la temperatura expresada en K.

Mientras que los materiales endotérmicos (hierro, cromo cobalto, níquel, etc) admiten hidrógeno en estado gaseoso, los exotérmicos (circonio, titanio, paladio, vanadio, hafnio, niobio, etc) forman hidruros cuando se supera una determinada presión de equilibrio. En la Fig. II- 1 se muestran las isothermas presión - composición para el sistema Zr-H [1]. A medida que el hidrógeno se disuelve en el metal la concentración aumenta hasta que se alcanza la concentración C_1 igual a la solubilidad sólida terminal (SST), para ese valor se inicia la precipitación de hidruro con composición MH_x . A medida que se incorpora más hidrógeno se incrementa la fracción en volumen del hidruro y la presión se mantiene constante en el valor de equilibrio hasta que todo el metal se transforme en hidruro. La presión de equilibrio o de disociación es una medida de la estabilidad del hidruro. Para una concentración mayor que C_2 el hidrógeno se disuelve en el hidruro. Para concentraciones inferiores a SST la solubilidad de hidrógeno a una presión dada disminuye a medida que aumenta la temperatura (exotérmico). Sin embargo la SST aumenta con la temperatura y puede representarse por la ecuación:

$$SST = C_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad \text{Ec. II. 3}$$

donde ΔH_s es el calor de solución del hidruro [2], correspondiente a la reacción endotérmica:



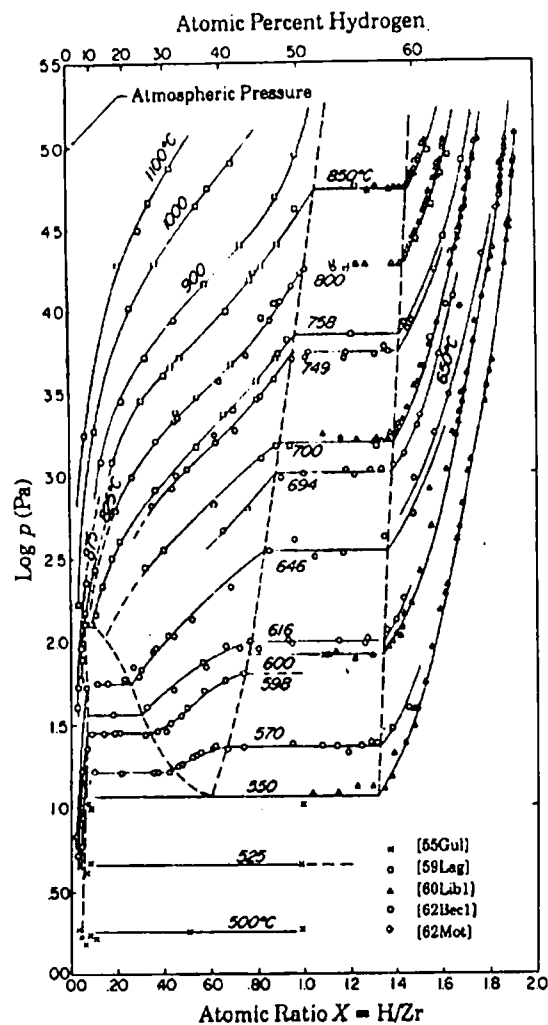


Fig. II- 1. Isotermas presión - composición para el sistema Zr-H

Si bien la presión de equilibrio a baja temperatura es muy baja (ver Tabla II-1), lo que permitiría un fácil ingreso del hidrógeno, de hecho esto no ocurre fácilmente. La razón de ello es que a temperatura ambiente, se forma en la superficie del circonio una fina película de óxido (2nm [3]) que impide el ingreso del hidrógeno. Recién a temperaturas superiores a ~500 °C la película de óxido se disuelve en el interior del material y permite la hidruración del Zr [4].

Tabla II- 1 Presiones de descomposición de aleaciones Zr-H, datos extraídos de [5].

H ₂ , ppm	Temperatura, °C							
	425	450	475	500	525	550	575	600
165	-	3,2x10 ⁻⁴	6,5x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻³	2,1x10 ⁻³	3,8x10 ⁻³	6,4x10 ⁻³	1,06x10 ⁻²
745	4,0x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻³	4,2x10 ⁻³	1,2x10 ⁻²	3,2x10 ⁻²	7,8x10 ⁻²	1,3x10 ⁻¹	1,9x10 ⁻¹
10850	6,3x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻³	5,4x10 ⁻³	1,4x10 ⁻²	3,4x10 ⁻²	7,8x10 ⁻²	-	-

II.2. Diagrama de fases Zr-H

En el diagrama de la Fig. II- 2 se observan las fases en equilibrio para cada temperatura y composición [1]. La fase β Zr, de más alta temperatura, es una solución sólida de estructura bcc que tiene una descomposición eutectoide a 550°C y 37,5 % at. de H. ($\sim 0,659$ % en peso de H). La fase α Zr es una solución sólida con estructura hcp y relación $c/a < 1,63$ (ver parámetros de red en la Tabla II- 2). La solubilidad máxima de H ($\sim 5,9$ % at. ó 0,07% en peso) se alcanza a la temperatura eutectoide. Para composiciones más altas (56,7 % at. ó 1,43% en peso) se presenta el hidruro de circonio δ de estructura fcc. Para concentraciones mayores aún se obtiene el hidruro ϵ que es fct con relación $c/a < 1$. En condiciones fuera del equilibrio se puede obtener el hidruro metaestable γ , con estructura fct y $c/a > 1$ y composición ~ 50 % at de H.

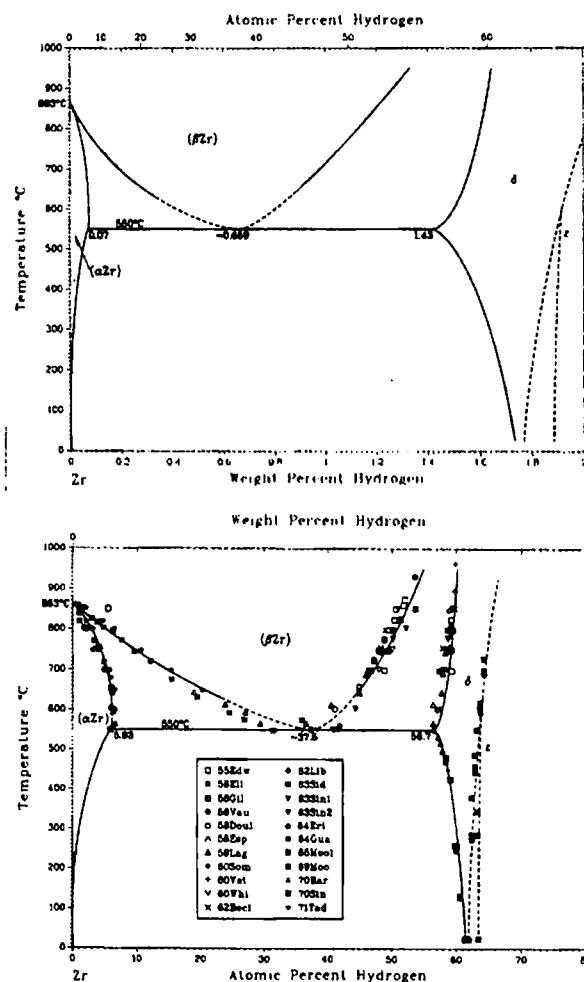


Fig. II- 2 Diagrama de equilibrio del sistema Zr-H

Tabla II- 2 Características estructurales del circonio y sus hidruros. Valores extremos de los obtenidos por distintos autores y reportados en [6].

Fase	Fórmula ZrH_x	Estructura	Parámetros de red	
			a (Å)	c (Å)
Zr- α	0	hcp	3,227-3.23	5.14-5.205
Zr- β	0	bcc	3,6095	-
γ	1	fct	4,586-4,5957	4,96-4,9686
δ	1,5-1,701	fcc	4,778-4,7808	-
ϵ	1,76-1,997	fct	4,884-4,9814	4,4509-4.5705

II.3. Características de los hidruros

En la Tabla II- 2 se presentan algunos datos de los tres tipos de hidruros. El hidruro δ precipita en forma de placas (con un plano de hábito próximo al plano basal de Zr) en tanto que el γ lo hace con forma de agujas paralelas a la dirección $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

La precipitación de hidruro δ o γ depende de la concentración de hidrógeno y de la velocidad de enfriamiento. En general se ha observado que enfriamientos lentos ($<2^\circ\text{C}/\text{min}$) favorecen la precipitación de hidruros δ , mientras que γ aparece con enfriamientos más rápidos ($>10^\circ\text{C}$). Para valores intermedios se observaron ambos hidruros [7, 8]. Para concentraciones muy bajas del orden de las decenas de ppm solo se observó el hidruro γ , aún para velocidades lentas [8, 9]. La opinión más generalizada es que el hidruro γ se forma por una transformación de corte martensítico [9, 10].

La precipitación de hidruro está acompañada por una importante expansión en volumen libre de tensiones que es del orden del 17,2% para hidruro δ y de 12,3% para el hidruro γ [11]. Cuando una partícula de hidruro de Zr precipita dentro de la matriz genera una deformación apreciable que es capaz de producir importantes tensiones internas, tanto en el mismo hidruro como en la matriz que lo rodea. Parte de esas tensiones quedan almacenadas como energía elástica, recuperable durante la disolución de los precipitados. El resto produce deformación plástica en la matriz y en el propio precipitado. La presencia de loops de dislocaciones alrededor de los hidruros, observada por microscopía electrónica [8, 12] es una prueba de ello. Como consecuencia de la deformación plástica asociada a los hidruros se dan dos efectos importantes: la histéresis de las curvas de solubilidad (sección II-4) y el "efecto memoria" [13]. Si se solubilizan las partículas de hidruro precipitadas en circonio o sus aleaciones, y se enfria

nuevamente se observa que la precipitación se produce en los sitios ocupados por los hidruros previos, este efecto memoria también fue observado en hidruros de Nb.

II.4. Solubilidad

La solubilidad del hidrógeno en Zr y sus aleaciones ha sido estudiada por numerosos autores, la experiencia demuestra que no puede expresarse por una única ecuación del tipo de la Ec. II. 3. Los resultados obtenidos muestran que existe una importante histéresis (Fig. II- 3) entre la solubilidad sólida terminal medida por calentamiento o disolución de hidruros previamente precipitados (SSTD) y las curvas obtenidas por enfriamiento o precipitación (SSTP).

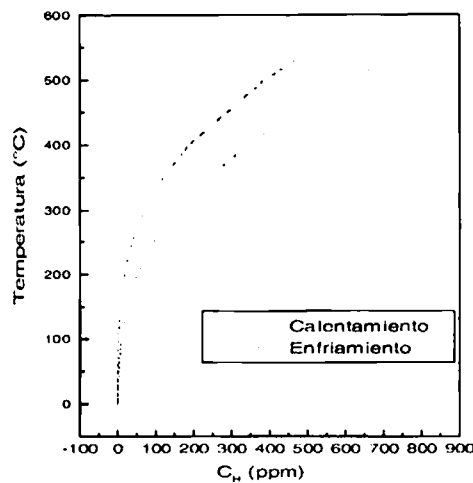


Fig. II- 3 Histéresis observada en las curvas de solubilidad obtenidas por calentamiento o disolución de hidruros (SSTD) y precipitación o enfriamiento (SSTP).

Como se mencionó anteriormente, el cambio de volumen que acompaña la precipitación de una partícula de hidruro produce una energía de deformación. Por otro lado la formación de un precipitado conlleva la formación de una interfase (de área A) que tiene asociada una energía superficial por unidad de área γ . Así el cambio de energía libre asociado a la precipitación de una partícula de hidruro dentro de una matriz de circonio se puede expresar como:

$$\Delta G = \Delta G_{Quim.} + \gamma \cdot A + \Delta G_{def.} \quad \text{Ec. II. 5}$$

donde $\Delta G_{Quim} < 0$ es la variación de energía libre de Gibbs asociada a la transformación química $Zr + xH \rightarrow ZH_x$, $\gamma \cdot A > 0$ es la energía superficial y $\Delta G_{def} > 0$ es la energía de acomodación del desajuste del precipitado. Parte de esa energía de deformación es recuperada cuando se disuelve el hidruro (componente elástica) y parte es perdida como deformación plástica. Esta última es la responsable de la histéresis registrada en las curvas de solubilidad. En caso de que la precipitación se produzca dentro de un campo de tensiones externas o residuales se deberá sumar un termino de energía de interacción de esas tensiones con la deformación producida por el precipitado [14].

Un extenso trabajo teórico para calcular la SST fue realizado por Puls [15, 16, 17, 18]. Propone distintas expresiones para la concentración de hidrógeno en equilibrio con hidruros según estos se estén nucleando, creciendo o disolviendo:

Nucleación:
$$C_H^{nuc} = C_H^S \exp[W_{el}^{inc} / RT] \quad \text{Ec. II. 6}$$

donde C_H^S es la solubilidad en equilibrio con hidruros libres de tensiones, este es un valor teórico (prácticamente imposible de medir) que debería incluir el cambio de energía química ΔG_{Quim} y la energía superficial $\gamma \cdot A$ (γ es la energía superficial por unidad de área y A el área), C_H^S puede, en principio, expresarse como $C_o \exp(-Q/RT)$.

W_{el}^{inc} es la energía total, puramente elástica, de acomodación del hidruro dentro de la matriz. En este punto Puls asume que al formarse los núcleos de hidruros su tamaño es tan pequeño que toda la energía producida queda almacenada en forma elástica, tal como fue demostrada por Lee et al. [19].

Crecimiento:
$$C_H^{enf} = C_H^S \exp[(W_{el,p}^{inc} + W_p^{inc}) / RT] \quad \text{Ec. II. 7}$$

donde $W_{el,p}^{inc}$ y W_p^{inc} son las componentes elástica y plástica, respectivamente, de la energía de acomodación del hidruro, obtenidas mediante un cálculo elastoplástico. Esta ecuación corresponde a la SSTP, es decir a la concentración en equilibrio con hidruros obtenidos por enfriamiento.

Disolución:
$$C_H^{cal} = C_H^S \exp[(W_{el,p}^{inc} - W_p^{inc}) / RT] \quad \text{Ec. II. 8}$$

C_H^{cal} es la SSTD, es decir la concentración en equilibrio con hidruros que alcanzaron ese estado por un proceso de disolución o calentamiento. Comparando Ecs. II-7 y II-8 se obtiene que la histéresis entre la SSTP y SSTD esta dada por $2W_p^{inc}$ [20] Las expresiones teóricas de energía elástica, elastoplástica y plástica han sido obtenidas,

para precipitados esféricos, por Lee et al. [19]. La energía elastoplástica y plástica calculada por estos autores (suponiendo comportamiento elastoplástico e isotrópico de la matriz y elástico del precipitado) es proporcional al cuadrado de la tensión de fluencia. Un comportamiento similar fue obtenido por Leitch y Puls [21] para precipitados con forma esferoidal o con forma de placa, por medio de elementos finitos.

Una consecuencia de la dependencia de la energía plástica con la tensión de fluencia es que la histéresis entre SSTP y SSTD (o el sobreenfriamiento proporcional a $2W_p^{inc}$) será mayor para materiales más resistentes. Esto fue comprobado experimentalmente por Pan y Puls [22], al medir las curvas de solubilidad de Zr-2,5Nb recocido con las del mismo material laminado en frío.

Leitch y Puls [21] encontraron, además, que la suma de las energías $W_{el,p}^{inc} + W_p^{inc}$ es mayor para un precipitado con forma de placa que para uno esferoidal con similar relación c/a y en ambos casos es menor que W_{el}^{inc} . Un resultado interesante es que la diferencia $W_{el,p}^{inc} - W_p^{inc}$ es menor que cero para el precipitado esferoidal y mayor que cero para la placa. En el primer caso C_H^{cal} es menor que C_H^S , en tanto que para una placa es mayor.

En presencia de tensiones externas, las ecuaciones anteriores deben ser multiplicadas por el siguiente factor [15]:

$$\exp[(W_t^a + (W_H^A - W_H^A))/RT] \quad \text{Ec. II. 9}$$

donde W_t^a es la energía total de interacción del hidruro con la tensión aplicada (incluyendo tensiones residuales). $(W_H^A - W_H^A)$ es la energía de interacción con el hidrógeno en solución y para el caso de una tensión homogénea se reduce a pV_H donde (V_H =volumen molar) y p es la tensión hidrostática, este término desaparece en presencia de un gradiente de tensiones [18]. El término correspondiente al hidrógeno en solución es positivo y produce un aumento en la solubilidad. En cambio, en presencia de tensiones de tracción el término W_t^a de interacción con los hidruros es negativo y produce una disminución de la solubilidad.

Los valores experimentales de SSTD y SSTP obtenidos por diferentes autores, se pueden representar en forma de una ecuación de Arrhenius: $\log C_H = A - Q/RT$, donde C_H es la solubilidad en ppm, T es la temperatura en K y $R=8.314J/(mol K)$ es la constante de los gases. En la Tabla II-3 se reportan los valores de las constantes A y Q

para Zr y algunas de sus aleaciones: Zr-2,5%Nb en peso, Zircaloy 4 (Zry-4) y Zircaloy 2 (Zry-2). En las Fig. II- 4, Fig. II- 5 y Fig. II- 6 se representa el $\log_{10} C_H$ vs $1000/T$ para Zr-2,5%Nb, Zry-4 y Zry-2 respectivamente. Es más apreciable la separación entre las curvas de calentamiento y enfriamiento que las diferencias entre Zr puro y sus aleaciones.

Una variación muy importante en las curvas de SSTP fue observada por Pan et al. [31] cuando se varía la temperatura de solubilización previa a la precipitación. Cuando las muestras se solubilizan a temperaturas entre 420 y 450° (SSTP1) el sobreenfriamiento necesario para iniciar la precipitación es mayor (15 -30°C) que si la solubilización se realiza a 250- 360 °C (SSTP2). Un mayor temperatura de solubilización favorece la disminución de las dislocaciones producidas por la precipitación previa (desaparición del efecto memoria) con lo cual la precipitación debe iniciarse desde cero. SSTP1 correspondería entonces a la nucleación, en tanto SSTP2 se aproxima a la concentración en equilibrio con hidruros que crecen.

La precipitación también se inicia a temperatura más bajas si en el ciclo calentamiento - enfriamiento no se alcanza la solubilización total (la temperatura máxima alcanzada es inferior a la temperatura correspondiente a SStD). Los autores atribuyen estas diferencias a la necesidad de crear nuevos núcleos en presencia de los hidruros preexistentes. En el mismo trabajo se observó un efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la SSTP, el sobreenfriamiento es mayor cuando más lento es el enfriamiento o si la muestra es pre-recocida por un largo tiempo.

Queda claro que la solubilidad sólida terminal es afectada por la historia térmica previa del material, presencia o ausencia de hidruros, temperatura máxima alcanzada, velocidad de enfriamiento y sobre todo la dirección de acercamiento a la temperatura (calentamiento o disolución), por los elementos de aleación, grado de deformación previa.

Por último es interesante remarcar que la SSTP obtenida por enfriamiento puede diferir de aquella alcanzada por incremento de la concentración de hidrógeno a una temperatura fija [31]. Sobre este punto Pan et al [23] encontraron que la SST medida en la aleación Excel (3,5% Sn, 1% Mo, 1% Nb, resto Zr) por medio de carga gaseosa con una mezcla de Ar + 1% H₂ a 250 °C fue 105 ppm, por otro lado por enfriamiento midieron 123 ppm y por calentamiento 60 ppm.

Tabla II- 3 Datos de solubilidad sólida terminal de H en aleaciones de Zr.
 $C_H = A \exp(-Q/RT)$, C_H (ppm), $R=8.314$ J/(mol K), T (K)

Referencia	Material	Método	Rango de Temp (C)	Constantes	
				A (ppm)	Q (kJ/mol)
Sawatzky [24]	Zry-2	Equilibrio con capa hidrurada	260-560	8.5×10^4	31.81
Sawatzky y Wilkins [25]	Zry-2	Difusión térmica	300-515	2.88×10^5	40,68
	Zr-2,5%Nb			1.55×10^5	37,33
Kearns [26]	Circonio	Cupla de difusión	260-525	1.31×10^5	36,46
	Zry-2, Zry-4		260-525	9.87×10^4	34,53
Ericson y Hardie [27]	Circonio	Dilatometría-Calentamiento	250-500	4.40×10^5	44,62
		Dilatometría-Enfriamiento *	300-500	9.68×10^4	32,45
Slattery [28]	Zry-2	Dilatometría-Calentamiento	250-450	5.17×10^4	31,43
	Zry-4			1.02×10^5	35,45
	Zr-2,5%Nb			6.86×10^4	33,78
Slattery *	Zry-2	Dilatometría-Enfriamiento	250-450	3.08×10^4	25,15
	Zry-4			8.93×10^4	31,22
	Zr-2,5%Nb			4.06×10^4	27,89
Coleman y Ambler [29]	Zr-2,5%Nb	Emisión Acústica RDIH	120-300	1.40×10^5	36,10
Jovanovic et al. [30]	Zr-2,5%Nb	Equilibrio con capa hidrurada	-	6.05×10^4	33,30
Pan et al. [31]	Zr-2,5%Nb	Fricción interna-Calentamiento	100-350	8.08×10^4	34,52
		Fricción interna-Enfriamiento desde 220-368°C		3.15×10^4	27,99
		Fricción interna-Enfriamiento desde 420-450°C		2.47×10^4	25,84

*Calculadas a partir de los datos del autor.

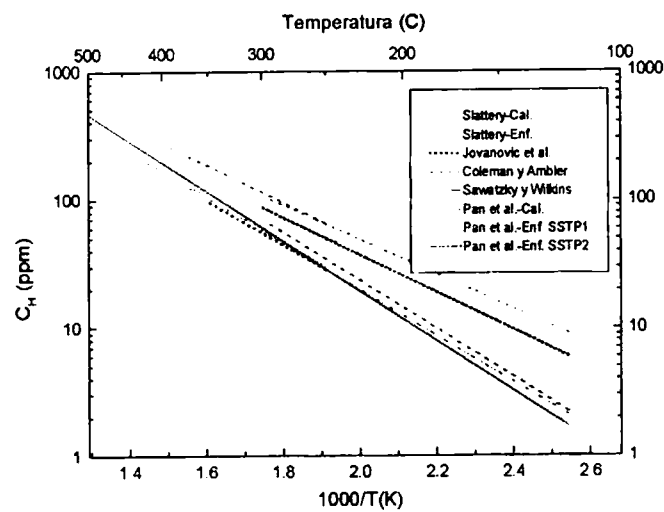


Fig. II- 4. Curvas de Solubilidad de H en Zr-2,5%Nb, obtenidas por distintos autores.

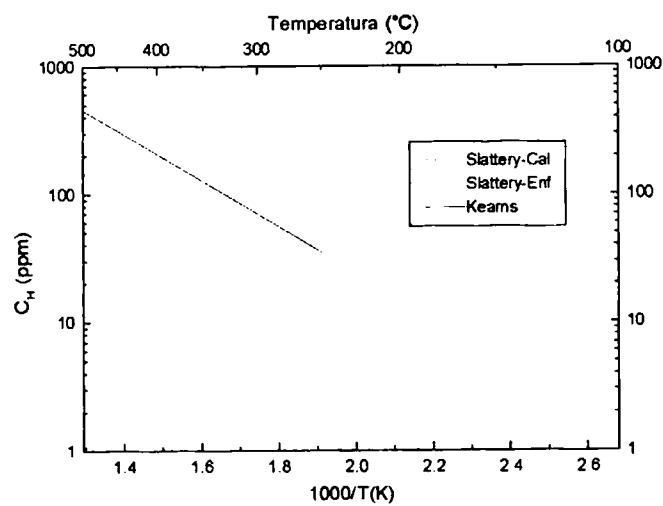


Fig. II- 5. Curvas de Solubilidad de H en Zry-4, obtenidas por distintos autores.

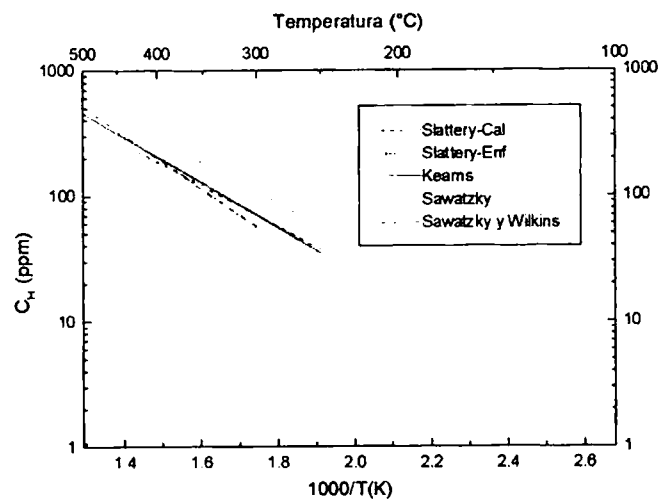


Fig. II- 6. Curvas de Solubilidad de H en Zry-2, obtenidas por distintos autores.

II.5. Difusión del hidrógeno en circonio

El coeficiente de difusión de hidrógeno en circonio, sus aleaciones e hidruros se reporta en la Tabla II- 4. De los resultados obtenidos por Kearns [32] en Zr, Zry-2 y Zry-4 se desprende que el coeficiente de difusión en Zr y sus aleaciones monofásicas no presenta apreciables diferencias, de acuerdo a las conclusiones de este autor el coeficiente de difusión en Zr- α es independiente del tamaño de grano, trabajado en frío y variaciones en la composición.

Tabla II- 4 Coeficientes de difusión de Hidrógeno en Zr y sus aleaciones
 $D_H = D_o \exp(-Q/RT)$, T en K y $R=8,314$ J/(mol K).

Referencia	Material	Rango de T (°C)	D_o (cm ² /s)	Q (KJ/mol)
Kearns [32]	Zr- α	275-700	$7,73 \times 10^{-3}$	45,33
	Zry-2		$5,84 \times 10^{-3}$	43,07
	Zry-4		$7,90 \times 10^{-3}$	44,91
Sawatzky [33]	Zry-2	260-350	$2,17 \times 10^{-3}$	35,07
Sawatzky et al [34]	Zr-2,5%Nb, TP*-axial	250-550	$1,2 \times 10^{-3}$	33,76
	Zr-20%Nb	250-550	$5,4 \times 10^{-3}$	25,08
Skinner y Dutton [35] **	Zr-2,5%Nb, TP extrudado	267-313	$1,8 \times 10^{-4}$	16,40
	Zr-2,5%Nb, TP autoclaveado, axial		$2,4 \times 10^{-3}$	34,72
	Zr-2,5%Nb, TP auto-claveado, transversal		$3,8 \times 10^{-3}$	38,58
	Zr-2,5%Nb, TP autoclaveado + 400°C, 24 h. axial		$3,5 \times 10^{-3}$	39,54
	Zr-2,5%Nb, TP autoclaveado + 565°C, 24 h. axial		$5,2 \times 10^{-3}$	42,44
Gulbransen et al.[36]	Hidruro ϵ y δ	60-250	$1,09 \times 10^{-3}$ (H) $0,73 \times 10^{-3}$ (D)	47,71

* La sigla TP se refiere a tubo de presión Candu, se especifica la dirección de difusión: axial o transversal. ** Medido con tritio y calculado para hidrógeno como $D_H = \sqrt{3} D_T$

La difusión de H en Zr- β (Zr-20%Nb) es mucho más alta (aprox. 50 veces) que en Zr- α [34]. Esto determina que la difusión en la aleación bifásica Zr-2.5%Nb (fase α y β) sea mayor que en Zr- α . En el caso de los tubos de presión (TP) elaborados con

Zr-2,5Nb la difusividad depende del tratamiento térmico a que fue sometido el material y de la dirección en que se mide la difusión. Esto se debe a las transformaciones que sufre la fase β y a la anisotropía de la microestructura (ver sección IV-2). En el material extrudado, donde la fase β se encuentra en forma continua, el coeficiente de difusión es un orden de magnitud mayor que en las aleaciones monofásicas (Zr- α). Cuando se trata a 565°C (descomposición y esferoidización de la fase β) la difusión se aproxima a la medida en (Zr- α) [35].

Por último el coeficiente de difusión en (Zr- α) es 50 veces mayor que en el hidruro de Zr.

La migración de hidrógeno en Zr y sus aleaciones puede ser impulsada por fuerzas distintas: gradiente en la composición de hidrógeno, en la temperatura o en las tensiones.

La ecuación de transporte en presencia de un gradiente de temperatura y concentración puede expresarse de la siguiente manera [30]:

$$J_H = -D_H [C_H \cdot \nabla \ln C_H + \frac{C_H Q^*}{RT^2} \nabla T] \quad \text{Ec. II. 10}$$

donde J_H es el flujo de hidrógeno en solución, D_H es el coeficiente de difusión, C_H es la concentración de hidrógeno en solución, Q^* es el calor de transporte, R es la constante de los gases, T es la temperatura y ∇ es el operador gradiente.

En el caso de un gradiente de concentración y de tensiones la expresión del flujo será [37]:

$$J_H = -\frac{D_H}{\Omega_{Zr}} [\nabla C_H - \frac{C_H}{RT} \nabla \Phi] \quad \text{Ec. II. 11}$$

$$\Phi = V_H (\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\sigma_{ii}^2}{E}) \quad \text{Ec. II. 12}$$

donde Ω_{Zr} es el volumen atómico de Zr en Zr- α , V_H es el volumen molar de hidrógeno en Zr- α , σ_{ii} componentes principales de la tensión y E es el módulo de Young.

II.6. Ingreso del hidrógeno en una aleación en servicio

En condiciones normales de operación, el hidrógeno puede penetrar en los componentes elaborados en aleaciones de circonio a través de distintas fuentes:

- a) hidrógeno producido por la reacción de corrosión $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$.
- b) hidrógeno disuelto en el ambiente del reactor,

c) hidrógeno producido por la radiólisis de agua.

La primera es la fuente más importante. El hidrógeno liberado por la corrosión, inicialmente es adsorbido en estado atómico sobre el óxido superficial cuando un protón es neutralizado por un electrón que emerge a través de la capa de óxido. En aleaciones del tipo del Zircaloy, que contienen adición de hierro, cromo y níquel y presentan una fina dispersión de precipitados, la corriente de electrones fluye principalmente por los sitios donde las partículas intermetálicas cortocircuitan el óxido. En aleaciones que presentan pocas o ninguna partículas intermetálicas de metales de transición, la corriente electrónica fluye uniformemente a través de la capa de óxido. Parte del hidrógeno atómico se recombina como hidrógeno gaseoso y parte difunde a través del metal. La competencia entre las velocidades de estos dos procesos determina la fracción de hidrógeno, producto de la corrosión, que ingresa en el metal (uptake expresado como porcentaje del hidrógeno equivalente producido por la corrosión o pickup expresado en $\text{mg/dm}^2/\text{día}$) [38,39]. El uptake de hidrógeno depende no sólo de las condiciones del medio sino también de las características del material (elementos de aleación, micro-estructura). En la aleación Zr-2,5%Nb la irradiación neutrónica promueve la transformación de la fase β_{Zr} a β_{Nb} ; esta transformación sería responsable de una mejora en la resistencia a la corrosión observada en la aleación después de su irradiación [40]

Referencias

- 1 E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martín y F.D. Manchester. Bull. of Alloy Phase Diagrams, 11 N° 4. (1990), 385.
- 2 R. Dutton. Reporte de AECL N°6272.
- 3 R.L. Tapping. J. Nucl. Mater., 107, (1982), 151.
- 4 E.A. Gulbransen y K.F. Andrew. J. Electrochemical Society, 101, N°7, (1954), 348.
- 5 E.A. Gulbransen y K.F. Andrew. J. of Metals. Trans. AIME. 203, (1955), 136.
- 6 A. Aladjem. Solid State Phenomena. Diffusion and defect data. B, 49-50, (1996). Cap. 7. P. 281
- 7 J.S. Bradbrook, G.W. Lorimer y N. Ridley. J. Nucl. Mater. 42, (1972), 142.
- 8 D. O. Northwood y D.T.H. Lim. Metallography 14, (1981), 21.
- 9 G.C. Weatherly. Acta Met. 29, (1981), 501.
- 10 S.S. Shidu, L. Heaton y M. H. Mueller. Bull. Am. Phys. Soc. 5, (1960), 461.
- 11 G.J.C. Carpenter. J. Nucl. Mater. 48, (1973), 264.

-
- 12 G.J.C. Carpenter, J.F. Watters, R.W. Gilbert. *J. Nucl. Mater.* 48, (1973), 267.
 - 13 D.J. Cameron y R.G. Duncan. *J. Nucl. Mater.* 68, (1977), 340.
 - 14 M.P. Puls. Reporte de AECL N° 8381, (1984)
 - 15 M.P. Puls Reporte de AECL N° 6302. (1978).
 - 16 M. P. Puls. *Acta Metall.* 29 (1981), 1961.
 - 17 M. P. Puls. *Acta Metall.* 32 N°8 (1984), 1259.
 - 18 M.P. Puls. *Met. Trans.* 21 A (1990), 2905.
 - 19 J.K. Lee, Y.Y. Earne, H. I. Aaronson y K.C. Russell. *Met. Trans.* 11 A (1980), 1837.
 - 20 M.P. Puls. *J. Nucl. Mater.* 165, (1989), 128.
 - 21 B.W. Leitch y M.P. Puls. *Met. Trans.* 23 A (1992), 797.
 - 22 Z.L. Pan y M. P. Puls .12th International Symposium in the Nuclear Industry. (1998). Canadá.
 - 23 Z.I. Pan, M. P. Puls y I. G. Ritchie. *J. Alloys and Compounds*, 211/212, (1994), 245.
 - 24 A. Sawatzky. *J. Nucl. Mater.* 2 N° 1 (1960), 62.
 - 25 A. Sawatzky y J.S. Wilkins. *J. Nucl. Mater.* 22 (1967), 304.
 - 26 J.J. Kearns. *J. Nucl. Mater.* 22 (1967) 292.
 - 27 W.H. Erickson y D. Hardie. *J. Nucl. Mater.* 13 N° 2 (1964) 254.
 - 28 G.F. Slatetery. *J. of the Institute of Metals.* 95, (1967), 43.
 - 29 C.E. Coleman y J.F.R. Ambler. Reporte de AECL N° 6467.
 - 30 M. Jovanovic, A. Stern, H. Kneis, G.C. Weatherly y M. Legers. *Can. Met. quartely*, 27, N° 4, (1988), 323.
 - 31 Z.I. Pan, I. G. Ritchie y M. P. Puls. *J. Nucl. Mater.* 228, (1996), 227.
 - 32 J.J. Kearns. *J. Nucl. Mater.* 43, (1972), 330.
 - 33 A. Sawatzky. *J. Nucl. Mater.* 2 N°1, (1960), 62
 - 34 A. Sawatzky, G.A. Ledoux, R.L. Tough y C.D. Ca. *Metal-Hydrogen Systems*, Proc. Miami Int. Symposium 1981. Oxford Pergamon Press, (1982), 109.
 - 35 B.C. Skinner y R. Dutton. *Hydrogen Effects on Material Behavior*. Edit. Por N. R. Moody y A.W. Thompson. The Minerals, Metals and Materials Society, (1990), 73.
 - 36 E.A. Gulbransen y K.F. Andrew. *J. Electrochemical Society*, 101, N° 11, (1954), 560.
 - 37 R. Dutton, K. Nuttall, M. Puls y L.A. Simpson. *Met. Trans.* 8 A, (1977), 1553.
 - 38 N. Ramasubramanian. *J. Nucl. Mat.* 55 (1975), 134
 - 39 B. Cox. Reporte de AECL N° 8702, (1985)
 - 40 V.F. Urbanic, R. W. Gilbert. IAEA Tech. Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys for Water Reactor Environments, Portland Oregon, 1989 September 11-15.

III. Estudios en Zircaloy-4

III.1. Introducción

En el Zircaloy-4 (Zry-4) el ingreso de hidrógeno, producto de la corrosión, es particularmente perjudicial en componentes de bajo espesor (tales como las láminas de 0,1 - 0,2 mm de espesor que componen el canal refrigerante en Atucha 1) [1]. Cuando se supera la solubilidad sólida terminal de H en la aleación (SST) se produce la precipitación de hidruros. Esto puede ocurrir durante las paradas en frío del reactor (ya que la SST a temperatura ambiente es del orden de 1 ppm) y también a la temperatura de operación (si el pick up y el tiempo transcurrido han sido suficientes). En componentes de bajo espesor que han estado varios años en servicio, se han encontrado concentraciones de deuterio tan altas como 2500 - 5000 ppm equivalentes de H, superando ampliamente la SST a la temperatura de operación (~100 ppm a 300 °C). Esta alta concentración de hidrógeno se encuentra distribuida en un arreglo más o menos uniforme de hidruros. El proceso mediante el cual, una vez superada la SST, se obtiene una distribución uniforme de partículas de hidruro precipitadas en todo el espesor (en lugar de una capa de hidruro depositada en la superficie del material) es conocido como "sobrecarga" de hidrógeno.

El resultado de una alta densidad de hidruros es la fragilización del componente a temperatura ambiente, que podría ocasionar su destrucción durante las paradas del reactor. Por este motivo es importante conocer la concentración máxima de hidrógeno que puede incorporar la aleación antes de perder totalmente su ductilidad a temperatura ambiente (concentración crítica).

El objetivo de esta parte de la tesis fue determinar el valor de la concentración crítica en lámina de Zircaloy-4 de 0,2 mm de espesor. Para cumplir este objetivo fue necesario reproducir en laboratorio las altas concentraciones observadas en servicio, es decir sobrecargar las probetas con hidrógeno.

En este capítulo se describe primeramente las características de la aleación Zircaloy-4 (sección III-2). La sección III-3 está dedicada a la sobrecarga de hidrógeno, primeramente se reseñan las técnicas usualmente empleadas para introducir hidrógeno en aleaciones de Zr (sección III-3-1). Luego se describen dos técnicas que fueron empleadas

en esta tesis para producir sobrecarga: ciclado térmico (sección III-3-2), reportado en la literatura, y un método de carga gaseosa desarrollado ad hoc (sección III-3-3).

La sección III-4 se refiere a la concentración crítica. Primeramente se reportan los antecedentes sobre el tema (sección III-4-1) y luego se reportan las experiencias, resultados obtenidos y conclusiones (III-4-2 a III-4-4).

III.2. Características del material

El Zircaloy-4 en una de las aleaciones de base circonio más usadas en la industria nuclear. El aleante mayoritario es el estaño, que es estabilizante de la fase α . En la Tabla III- 1 se reporta la composición y en la Fig. III- 1 se muestra el diagrama Zr-Sn [2].

De acuerdo a datos de fabricación las propiedades mecánicas de las láminas de Zry-4, con concentraciones inferiores a 20 ppm de hidrógeno, se encuentran dentro del rango reportado en la Tabla III- 2

Tabla III- 1. Composición del Zircaloy-4

Elemento	Estaño	hierro	Cromo	Oxígeno
% en peso	1,2-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13	1400 ppm max

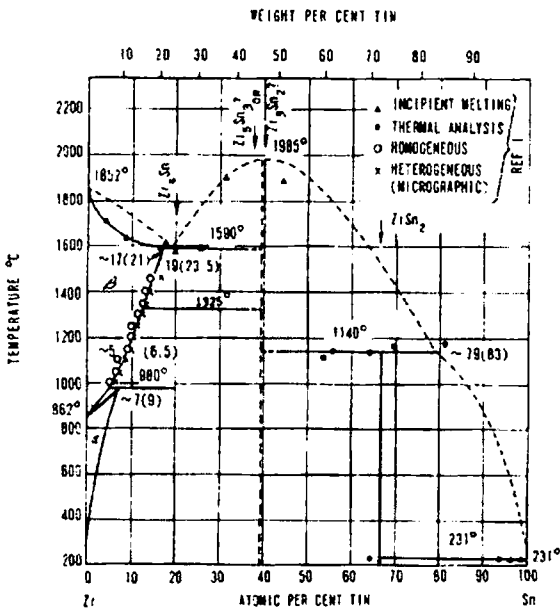


Tabla III- 2. Propiedades mecánicas de láminas de Zry-4.

Tensión de fluencia 0,2 (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación total a la fractura (%)
320-360	434-432	31-26

III.3. Sobrecarga de hidrógeno

III.3.1. Antecedentes

La necesidad de estudiar el efecto del hidrógeno sobre las propiedades de las aleaciones de Zr conduce a la preparación, en laboratorio, de probetas con diferentes contenidos de hidrógeno y con distribuciones de hidruros semejantes a las obtenidas durante la operación del reactor. A lo largo del tiempo se han desarrollado distintos métodos de hidruración en laboratorio. El análisis de los trabajos reportados por otros autores [3, 5-15] y las experiencias realizadas nos han permitido clasificar los métodos de hidruración de Zry-4 en dos grandes grupos que, según la velocidad de ingreso del hidrógeno en el material, conducen a la formación de una capa superficial de hidruros o no. Un resumen se presenta en el esquema de la Fig. III- 2.

Entre los métodos que forman capa de hidruro en la superficie se encuentran:

- 1) carga catódica a temperatura $<100^{\circ}\text{C}$ (Sección III-3-1-1)
- 2) carga gaseosa (a temperaturas mayores) cuando se elimina la barrera producida por el óxido de temperatura ambiente que impide la penetración del hidrógeno (Sección III-3-2). Esta eliminación del óxido puede lograrse por tratamiento térmico a temperaturas superiores a 500°C [4] o mediante la deposición de una película superficial que permita una rápida permeación de hidrógeno (paladio o níquel).

Como la formación de una capa de hidruro en la superficie de la muestra no es representativa de la hidruración obtenida en servicio, se complementa la carga con un tratamiento térmico posterior. De esta forma se disuelve el hidrógeno contenido en la capa superficial hasta obtener, en el interior de la muestra, una distribución uniforme (siempre que se emplee el tiempo suficiente para lograr difusión en todo el espesor). La concentración máxima que puede alcanzarse a cada temperatura está determinada por la curva de solubilidad. Como se vio en la sección II-4, la solubilidad depende de la historia del material. En Zry-2 y Zr-2,5Nb la solubilidad medida a partir de capas de

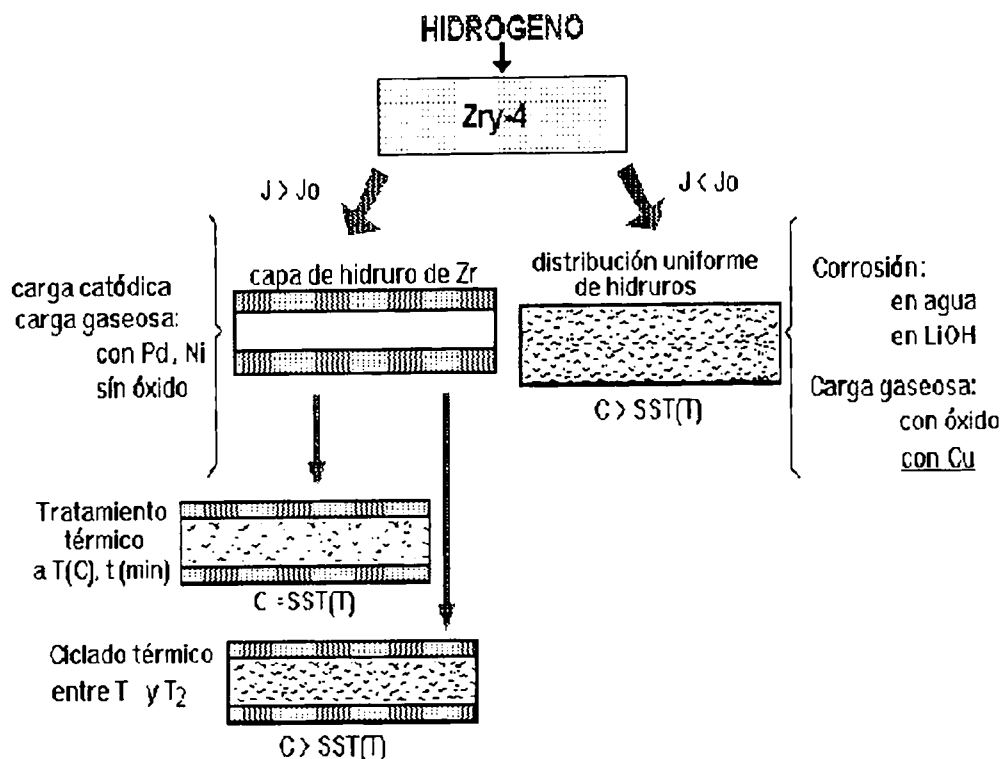


Fig. III- 2 Métodos de introducción de hidrógeno en Zry-4.

hidruro se encuentra en valores intermedios entre las curvas de enfriamiento y calentamiento (ver figuras II-4 y II-6 y tabla II-1).

Teniendo en cuenta que el diagrama de equilibrio del sistema Zr-H presenta una transformación eutectoide a 550°C y que en general las aleaciones empleadas en la industria nuclear se encuentran en fase α , no es conveniente superar dicha temperatura. En consecuencia la máxima concentración que se puede obtener por medio de un tratamiento térmico, sin alterar la microestructura de la aleación, está dada por la solubilidad máxima terminal de H en fase α (~ 600 ppm). Un método posible para realizar sobrecarga a partir de una capa de hidruro es la realización de un ciclado térmico (Sección III-3-1-4 y III-3-2).

Otros métodos que no forman capa de hidruro y permiten obtener sobrecarga son:

- 1) Corrosión en agua dentro de un autoclave (a semejanza de la corrosión en servicio dentro del reactor) o en forma acelerada reemplazando el agua por una solución de hidróxido de litio (sección III-3-1-3).
- 2) Mediante carga gaseosa, limitando el ingreso del hidrógeno por medio de una película de óxido de alta temperatura (Sección III-3-1-2), o por medio de una

película de baja permeabilidad de hidrógeno (método desarrollado en nuestro laboratorio, descrito en la Sección III-3-3).

La teoría predice que al ingresar hidrógeno en una matriz que no puede sobresaturarse se producirá la precipitación de hidruro en la superficie, formando una capa que crece hacia el interior del material. Si la matriz puede sobresaturarse, como ocurre con las aleaciones de circonio, y la sobresaturación es inestable, se puede producir la precipitación de hidruros en el interior, con su posterior crecimiento, dando origen a la sobrecarga. En la práctica, si la sobresaturación en la superficie supera el valor necesario para la precipitación se inicia la formación de la capa. Esto es más probable cuando el flujo de ingreso de hidrógeno (J_0) es alto, cuando la difusión (D) es muy lenta y la velocidad de crecimiento de los hidruros (α) dispersos en el interior del material es baja [5, 6]. Marino [5] obtuvo la siguiente expresión, que relaciona la sobresaturación en la superficie ($C_s - C_{eq}$) con los parámetros mencionados y el espesor l :

$$C_s - C_{eq} = \frac{J_0}{\alpha D^{1/2}} \coth(\alpha l / D^{1/2}) \quad \text{Ec. III. 1}$$

III.3.1.1. Carga catódica

Uno de los procedimientos de hidruración más simples, y por ello más empleados en laboratorio, es el método electroquímico o carga catódica a baja temperatura ($<100^\circ\text{C}$). La muestra (cátodo) se coloca en una celda con solución ácida o básica y se conecta a una fuente de corriente constante. Como ánodo se emplea platino, grafito o plomo.

Sawatzky [3] reportó la hidruración de Zry-2 en solución de SO_4H_2 0.05M, a temperaturas entre 20 y 80°C , encontró que la velocidad de hidruración es independiente de la densidad de corriente para valores superiores a los $100\text{mA}/\text{cm}^2$. Otra conclusión importante del mismo trabajo es que la difusión del H en el hidruro de circonio es el mecanismo que controla el crecimiento de la capa de hidruro. El coeficiente de difusión obtenido por Sawatzky en ese rango de temperaturas es

$$D = 3,23 \cdot 10^{-5} \exp(-9700 / RT) \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \quad \text{Ec. III. 2}$$

donde $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ y T es la temperatura en Kelvin. El espesor de la capa de hidruro (x), expresada en cm está dado por

$$x = 0,85 \sqrt{Dt} \quad \text{Ec. III. 3}$$

donde t es el tiempo de carga (expresado en segundos) y se determina de acuerdo al espesor de capa de hidruro que se desea obtener en la muestra.

El espesor de la capa debe ser tal que contenga una cantidad de hidrógeno igual o superior al contenido en el volumen (V_{Zr}) de la muestra con concentración C_H (ppm), realizando un balance de masas se obtiene:

$$x = \frac{C_H}{(10^6 - C_H)} \cdot \frac{\rho_{Zr} \cdot V_{Zr}}{\rho_h \cdot C_h \cdot A_{Zr}} \quad \text{Ec. III. 4}$$

$\rho_{Zr} = 6,5 \text{ g cm}^{-3}$ y $\rho_h = 5,65 \text{ g cm}^{-3}$ son las densidades del Zr y el hidruro respectivamente. A_{Zr} es el área de la muestra y $C_h = 0.0163$ es la concentración de hidrógeno en el hidruro.

III.3.1.2. Carga gaseosa

La hidruración en fase gaseosa es un método muy reportado en la literatura y las condiciones de carga pueden ser muy diversas. Se puede llevar a cabo en una cámara cerrada, con diferentes presiones iniciales, o con un flujo continuo de hidrógeno. Las condiciones de la carga y el estado superficial de la muestra determinarán que se forme capa de hidruro en la superficie o que se obtenga sobrecarga.

Gulbransen y Andrews [4] cargaron hidrógeno en muestras de Zr por el método gaseoso, previo a la incorporación de hidrógeno en la cámara recocieron la muestra a 700 °C en alto vacío, para eliminar el óxido. Como resultado obtuvieron la formación de capa de hidruro en la superficie, lo que les permitió medir el coeficiente de difusión de hidrógeno en el hidruro.

Sawatzky [7] realizó carga gaseosa de Zircaloy-2 con una presión de hidrógeno de 150 mm de Hg. Previamente desgasó la muestra durante 6 horas en vacío a 830°C. De esta forma eliminó el óxido ambiental y obtuvo la formación de una capa de hidruro superficial. Con recocidos a distintas temperaturas entre 260 y 560°C se determinó la curva de solubilidad de hidrógeno en Zry-2 en equilibrio con la capa de hidruro. Esta curva da valores intermedios entre las curvas de SSTP y SSTD (ver Sección II-4, Fig. II-6).

El recubrimiento con una película de paladio electrodepositado favorece la rápida absorción del hidrógeno durante la carga de hidrógeno gaseoso y ocasiona la formación de una capa de hidruro superficial [8].

La formación de una capa de hidruro en la superficie de la muestra se puede evitar si durante la hidruración se permite la oxidación de la aleación. Bai [9] obtuvo distribuciones de hidruros uniformes en muestras de Zry-4, de 0,5 y 3,1 mm de espesor, mediante hidruración con un flujo continuo. Empleó una mezcla de 2,5% de hidrógeno y 97,5% de helio o argón, a una presión de 1,2 bar. Si bien esta técnica permite la obtención de distribución uniforme de hidruros, hasta concentraciones tan altas como 1200 ppm se requieren varios días de carga y se forma en la superficie una capa de óxido que puede alcanzar decenas de micrones.

III.3.1.3. Hidruración en autoclave

La corrosión en autoclave puede acelerarse mediante el empleo de una solución concentrada de LiOH, que provee una velocidad de corrosión mucho más alta que el agua neutra. Lógicamente este método implica la formación simultánea de importantes capas de óxido.

Murgatroyd y Winton sobrecargaron Zry-2 a 300 °C y 8,4 - 17,5 MPa [10], obteniendo concentraciones tan altas como 3400 ppm de hidrógeno al cabo de 940 h de carga. Sin embargo la distribución de hidruros no es completamente uniforme en el espesor y se observa una mayor densidad de partículas cerca de la superficie (layering). Para obtener distribuciones más homogéneas de hidruros es necesario realizar enfriamientos intermedios hasta temperatura ambiente. Similares resultados fueron obtenidos por Kass en Zry-4 [11].

Kido [12] hidruró muestras de Zry-4 en agua deionizada a 360°C y 19 MPa. Observó un incremento en la velocidad de corrosión (y en consecuencia de la hidruración) cuando las muestras fueron sobrecargadas previamente, por el método gaseoso. Este efecto acelerador de la corrosión en agua que presentan los hidruros también fue observado por Garde [13].

III.3.1.4. Ciclado

Para obtener sobrecarga a partir de una capa de hidruro, depositada en la superficie, algunos autores (Westerman [14], Westlake y Ockers [15]) realizaron ciclado térmico entre temperatura ambiente y una temperatura máxima. De esta forma la concentración en el interior del material se incrementa a expensas del hidrógeno provisto por la capa.

En Zry-2, Westerman obtuvo ~650 ppm (tres veces la SST) con 160 ciclos tomando como temperatura máxima 400 a 423 °C, con permanencias de 16 horas a esa temperatura y enfriamientos lentos.

Westlake y Ockers realizaron ciclados sobre Zr de grano grande, entre 400°C y temperatura ambiente. Encontraron que, para enfriamientos lentos y manteniendo a temperatura el tiempo necesario para llegar al equilibrio, la concentración de hidrógeno (% at) obtenida puede describirse en función del número de ciclos (n) como:

$$CH = (8,14 + 1,13 n)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ec. III. 5}$$

Esta curva coincide con los resultados de Westerman y demuestra que la sobrecarga no depende de las impurezas ni de los bordes de grano. En cambio si depende de la velocidad de enfriamiento, Westlake encontró mayor sobrecarga cuando las muestras fueron templadas en agua (después de permanecer 180 min a temperatura, tiempo necesario para obtener difusión uniforme en todo el volumen).

III.3.2. Aplicación del método de ciclado

De acuerdo con los antecedentes encontrados y reportados más arriba, el método de sobrecarga por ciclado se presenta como una alternativa posible para alcanzar altas concentraciones de hidrógeno en muestras de Zry-4. Se decidió evaluar el método experimentalmente y realizar un cálculo teórico de la concentración alcanzada después de n ciclos.

III.3.2.1. Cálculo

La explicación del mecanismo operante durante el ciclado fue dada por Westlake y Ockers [15], y ampliada por Puls [16], se basa en la histéresis que presentan las curvas de disolución y precipitación de hidruros (ver sección II.4). Debido a la menor densidad del hidruro, la precipitación está acompañada de deformación plástica irreversible. Por este motivo es necesario un sobre-calentamiento para disolver las partículas de hidruro, en tanto que la precipitación se obtiene mediante un sobre-enfriamiento. La capa de hidruro crecida en la superficie no está sujeta a la misma compresión que los hidruros crecidos en el interior de la matriz (la superficie libre permite la relajación de las

tensiones) y en consecuencia el sobre-calentamiento necesario para disolverla es menor. La curva de disolución de la capa estaría muy próxima a una curva teórica C_H^S que no tiene en cuenta las energías de deformación y superficial producidas al precipitar una partícula.

Se calculó la concentración alcanzada después de n ciclos térmicos, basándose en el análisis realizado por Puls [16]. Cuando una muestra que posee una capa de hidruro superficial se lleva a una temperatura $T1$ se disuelve hidrógeno en el interior, hasta alcanzar una concentración $C_H^S(T1)$. Al enfriar hasta $T2$ se produce la precipitación de hidruros quedando en solución una concentración $C_H^{enf}(T2)$. Cuando se vuelve a calentar la muestra hasta $T1$ no se disuelven íntegramente los hidruros precipitados en el interior porque la concentración de hidrógeno disuelto por calentamiento obedece a la curva $C_H^{cal}(T1)$ que es inferior a $C_H^S(T1)$. La diferencia entre estos dos valores de concentración ocasiona un flujo de hidrógeno desde la capa hacia el interior de la muestra hasta que se alcanza nuevamente la concentración $C_H^S(T1)$ (si se deja suficiente tiempo como para que la difusión sea posible). Repitiendo el proceso n veces se va sobrecargando el interior de la muestra con el hidrógeno provisto por la capa.

En base a este mecanismo llegamos a una expresión de la concentración final de hidrógeno disuelto en el interior del volumen después de n ciclos. El cálculo se presenta en el APENDICE 1. La masa de hidrógeno en el interior de la muestra después de n ciclos es:

$$m_H^n = \frac{m_{Zr}}{1 - C_H^S(T1)} \left\{ \frac{K1^{n-1} - 1}{K1 - 1} \cdot \left[\frac{C_H^S(T1) - C_H^{cal}(T1)}{C_H^\delta - C_H^{cal}(T1)} \cdot C_H^\delta \right] + K1^{n-1} \cdot C_H^S(T1) \right\} \quad \text{Ec. III. 6}$$

donde:

$$K1 \equiv \frac{[C_H^\delta - C_H^S(T1)] \cdot [1 - C_H^{cal}(T1)]}{[C_H^\delta - C_H^{cal}(T1)] \cdot [1 - C_H^S(T1)]}$$

y la concentración es:

$$C_H^n = \frac{m_H^{T,n}}{(m_H^{T,n} + m_{Zr}^T)} \quad \text{Ec. III. 7}$$

Como se observa en las Ecs. III-6 y III-7 la concentración final depende de los valores que tomen las concentraciones de equilibrio con la capa y la concentración de disolución.

Se calculó la concentración de hidrógeno en función del número de ciclos empleando la expresión obtenida por Slattery para la curva de calentamiento o

disolución. Para el valor de C_H^S se tomó en primer lugar la expresión de Kearns [17] y en segundo lugar la de Sawatzky [18] (ver Tabla II-3). El primero obtuvo la curva de solubilidad poniendo en contacto una muestra hidrurada con una libre de hidruros. La curva así obtenida fue considerada por Puls [19] como la más próxima a la de equilibrio, aunque el mismo autor [20] reconoce la objeción de Flanagan en cuanto a que esta curva podría, en realidad, corresponder a la curva de disolución. No está especificado en el trabajo de Kearns como se encontraba el hidruro en sus muestras (como capa o como partículas), de tal manera no se puede dilucidar cual es la opinión más acertada.

En cuanto a la solubilidad calculada por Sawatzky parecería en primer instancia la más apropiada para emplear en nuestro caso, ya que este autor formó una capa de hidruro en la superficie y midió la concentración en equilibrio a distintas temperaturas. Sin embargo la capa se formó mediante carga gaseosa y es posible que la concentración medida correspondiera a la curva de precipitación más que a la de equilibrio con la capa.

En la Fig. III- 3 se muestran dos curvas de concentración en función del número de ciclos, difieren en el valor de $C_H^S(T1)$ empleado para el cálculo. En (a) se empleó la solubilidad de Kearns y en (b) la de Sawatzky. Mientras en la primera se necesitan 2000 ciclos para alcanzar la concentración del hidruro (16000 ppm), con la segunda bastan 500 ciclos. Esto demuestra la importancia de conocer las curvas de solubilidad para cada situación en particular. Los valores aquí calculados son mucho mayores que los obtenidos en los trabajos experimentales mencionados en III-3-1-4.

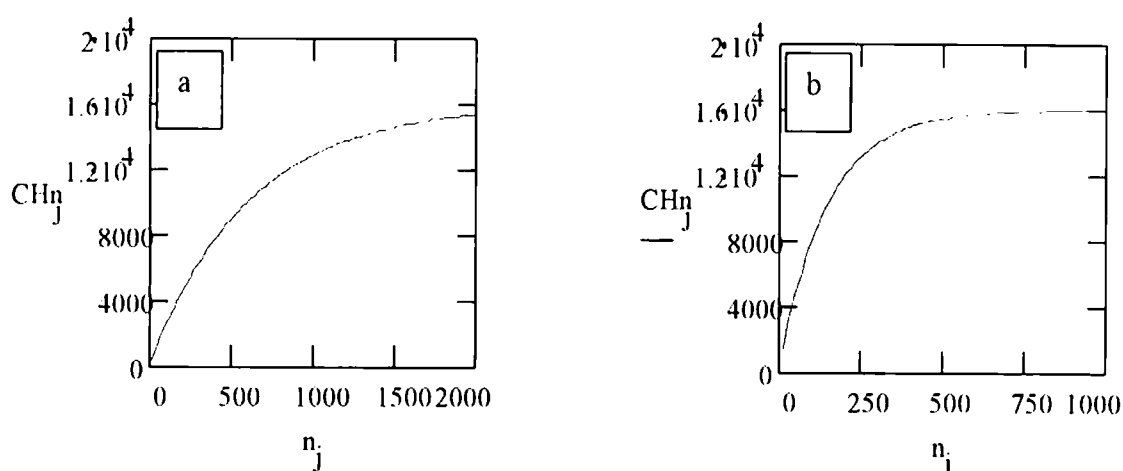


Fig. III- 3. Curvas de concentración de hidrógeno (ppm) en función del número de ciclos (n_j), calculados según las ecuaciones del APÉNDICE 1, a) con la curva de disolución de Kearns y b) con la de Sawatzky.

III.3.2.2. Experimental

Se empleó lámina de Zry-4 de 1 mm de espesor. Se cortaron dos muestras (A y B) de 21 mm por 60 mm. Se formó una capa de hidruro sobre la superficie de cada una de ellas. Luego se seccionaron transversalmente, de la muestra A se obtuvieron 10 muestras (A1 - A10) y de la B se cortaron 7 muestras (B1 - B7). Se verificó la formación de la capa metalográficamente, en cada una de las secciones. Se realizó ciclado térmico. Finalmente se analizó la concentración alcanzada mediante fusión de la muestra en dos equipos LECO de la CNEA.

Formación de la capa hidrurada:

La capa de hidruro superficial se obtuvo mediante carga catódica. Las muestras se sometieron a un decapado previo para eliminar el óxido formado a temperatura ambiente, que impide la realización de la carga. Para ello se desbastaron hasta papel de carburo de Si de granulometría 600 y se sumergieron en solución de: 45ml de ácido nítrico, 45 ml de ácido láctico y 4 de ácido fluorhídrico. Para acelerar el decapado se frotó la muestra con algodón. Se enjuagó en agua hirviendo y se secó con alcohol. Las condiciones de la carga fueron las siguientes:

Ánodo: lámina de platino.

Cátodo: la muestra se soldó a una lámina de la misma aleación y ésta a un alambre de inoxidable.

Temperatura: 90- 95 °C.

Solución: SO_4H_2 0.05M.

Densidad de corriente: se encontró que los mejores resultados se obtienen para corrientes superiores a los 200 mA/cm^2 . La muestra se polarizó antes de introducirla en la solución.

El tiempo de carga se calculó, de acuerdo a las ecuaciones de Sawatzky (Ecs. III.2 a III.4). La muestra A se cargó 256 h a $(95 \pm 3)^\circ\text{C}$, durante ese tiempo a 95°C se obtendría una capa de $61 \mu\text{m}$ (en ambas caras de la muestra) que corresponde a 1700 ppm si se disolviera todo el hidrógeno en la muestra. La muestra B se cargó 384 h a 92°C , que corresponde a un espesor de $71 \mu\text{m}$ y 1970 ppm en la muestra.

Ciclo térmico:

Empleando el coeficiente de difusión de Kearns para Zry (ver Tabla II-4) se obtiene que el tiempo característico ($t=x^2/D$) para la difusión a 400°C en 1 mm de espesor es de 1,1 h. Con este criterio se asumió que una permanencia de 2 horas a esa temperatura es suficiente para obtener una concentración uniforme en todo el espesor de la muestra.

Las muestras A1 - A8 fueron sometidas al siguiente ciclado: calentamiento hasta 394°C en 2 horas, mantenimiento a esa temperatura durante 2 horas, enfriamiento en horno cerrado hasta 40°C (10 horas).

Las muestras A9, A10 y B1 - B5 se introdujeron en el horno caliente (lo que permite el calentamiento en menos de 5 minutos). Se mantuvieron 2 h a $(400 \pm 5)^\circ\text{C}$ y se enfriaron con temple en agua.

III.3.2.3. Resultados y discusión

Después de la carga catódica, en las muestras A se midió una capa de $(70 \pm 10) \mu\text{m}$, y en las B $(90 \pm 10) \mu\text{m}$.

Después del ciclado térmico en las muestras A1 - A8, enfriadas lentamente, se observó junto a la capa hidrurada una zona de $(150 \pm 10) \mu\text{m}$ sin hidruros (Fig. III- 4-a). Esta zona no se observa, en cambio, en las muestras templadas (Fig. III- 4-b). Durante el enfriamiento lento el hidrógeno próximo a la capa vuelve a la misma en lugar de precipitar como partículas. Esta difusión hacia la capa se ve favorecida porque la concentración correspondiente a la curva de enfriamiento es mayor que la de equilibrio con la capa hidrurada. El enfriamiento rápido impide la difusión y ocasiona una precipitación uniforme en todo el espesor.

En todas las muestras se corroboró que después del tratamiento la capa mantuvo su espesor, sin embargo en las muestras templadas perdió continuidad, como se comprueba comparando las Fig. III- 4 a y b.

La distribución de partículas que se obtuvo difiere según el enfriamiento. En las muestras enfriadas lentamente la densidad de hidruros precipitados es mucho menor que en las muestras templadas. Comparar las micrografías de la Fig. III- 5. El enfriamiento rápido favorece la nucleación de nuevas plaquetas de hidruros, en tanto que el enfriamiento lento facilita el crecimiento de los anteriores.

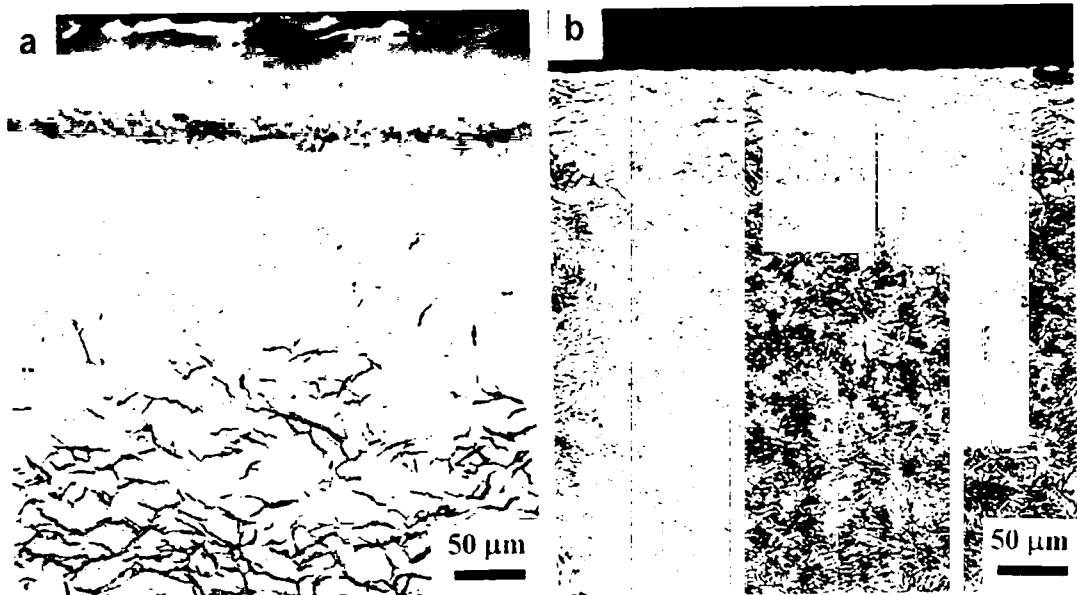


Fig. III- 4 a) Muestra A3 (20 ciclos y enfriamiento lento), se observa desde arriba hacia abajo: capa de hidruro, zona deshidrurada y distribución uniforme de hidruros. b) Muestra B9 (20 ciclos y temple) sólo se observa la capa hidrurada y la distribución uniforme de hidruros en todo el espesor.

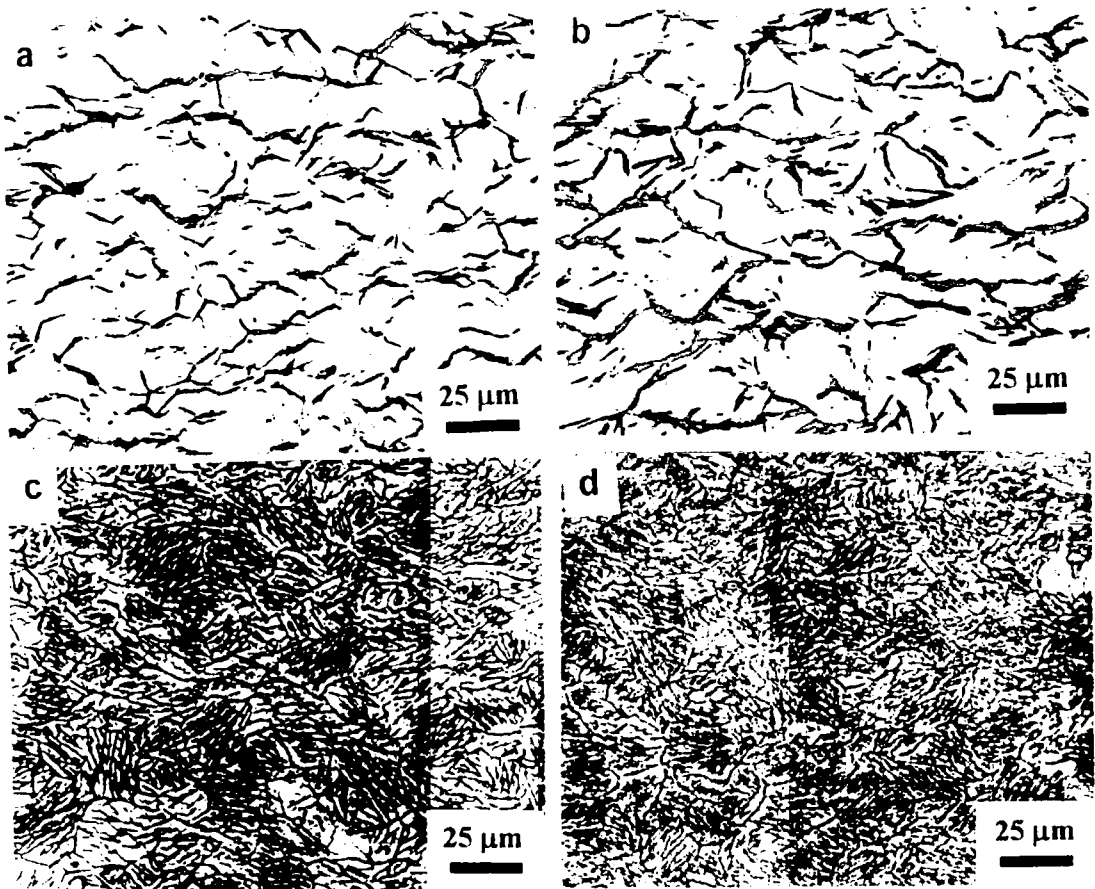


Fig. III- 5 a) y b) Muestras con enfriamiento lento: A3 (20 ciclos) y A8 (40 ciclos) respectivamente. c) y d) Muestras templadas: A9 (20 ciclos) y A10 (40 ciclos) respect.

Las concentraciones medidas se reportan en la Tabla III- 3 y Fig. III- 6-a) para las muestras A y en la Tabla III- 4 y Fig. III- 6-b) para las muestras B. En las muestras A los resultados obtenidos por los dos equipos están solapados, incluso en las dos muestras que fueron templadas. En las muestras B (realizadas y medidas con posterioridad) las mediciones con el LECO 2 superan a los valores medidos con el LECO 1 en alrededor de 600 ppm. Se descartan errores sistemáticos en la preparación de las muestras porque las mediciones se hicieron en dos secciones de la misma muestra. Para este tipo de equipos no existen patrones de calibración con tan altos contenidos de hidrógeno y podría ser ésta una de las razones de las discrepancias obtenidas con dos aparatos diferentes.

Tabla III- 3. Concentraciones de hidrógeno en las muestras A enfriadas lentamente. Valores medidos en dos equipos diferentes y calculados a partir de las curvas de solubilidad de Kearns y Sawatzky.

Muestra N°	N° de ciclos	Concentración de Hidrógeno (ppm)			
		Medido		Calculado	
		LECO 1 ^a	LECO 2 ^b	Kearns	Sawatzky
A4	10	196	236.5	436	1227
A5	10		281.9		
A3	20	246		688	2203
A7	20		----		
A2	30	336		936	3114
A6	30		297.8		
A1	40		310	1179	3964
A8	40	257			

^a con patrón de calibración de Ti con 23,4 ppm de hidrógeno. ^b con patrón de 33,4 ppm.

Independientemente de estas discrepancias en las mediciones de las muestras B, se observa que las concentraciones obtenidas por temple son superiores a los valores medidos en las muestras A enfriadas lentamente, con igual número de ciclo. Esto concuerda con lo observado metalográficamente y podría deberse a la difusión de hidrógeno hacia la capa durante el enfriamiento. También Westlake y Ockers [15] obtuvieron valores mas bajos de concentración en las muestras enfriadas lentamente que en las templadas. Para 20 ciclos y templado obtuvieron ~450 ppm mientras que para enfriamiento en 20 min. midieron ~350 ppm El primer valor es más bajo que los medidos en nuestras muestras y podría deberse a insuficiente hidrógeno en la capa (en muestras de 4,5 mm de espesor emplearon una capa de ~70 µm). El segundo valor es más alto que los obtenidos en nuestras muestras enfriadas lentamente (~250 ppm), pero

el enfriamiento empleado por ellos es considerablemente más rápido. Westerman [14], contrariamente, obtuvo menor concentración con templado (332 ppm con 50 ciclos) que con enfriamiento en 6 horas (400 ppm con 20 ciclos). En este trabajo también el espesor de la muestra es mayor (3,2 mm) y el espesor de la capa ~80 μm.

Tabla III- 4. Concentraciones de hidrógeno en las muestras templadas. Valores medidos en dos equipos diferentes y calculados a partir de las curvas de solubilidad de Kearns y Sawatzky.

Muestra N°	N° de ciclos	Concentración de Hidrógeno (ppm)			
		Medido		Calculado	
		LECO 1 ^a	LECO 2 ^b	Kearns	Sawatzky
B6	1	168		207	289
B3	15	483	976	563	1724
A9	20	709	555	688	2203
B5	25	505	1124	813	2666
B2	35	694	1340	1058	3546
A10	40	653-629		1179	3964
B4	42	701	----	1227	4127
B1	50	737	1389	1419	4757

^a Con patrón de calibración de Ti con 23,6 ppm de hidrógeno. ^b con patrón de 30,0 ppm y 80,4 ppm de hidrógeno. Las mediciones realizadas en las muestras A9 y A10 se hicieron con anterioridad a las muestras B

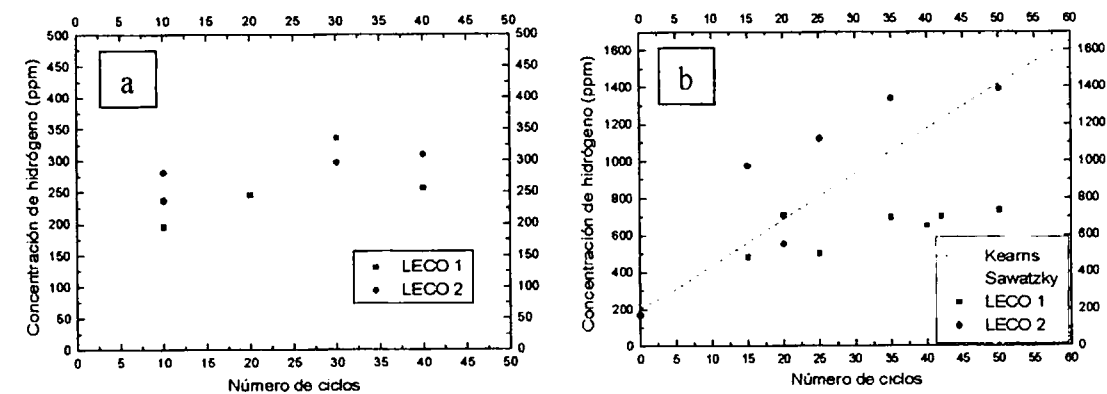


Fig. III- 6. Valores de concentración de hidrógeno medido en las muestras A (a) y B (b) y curvas calculadas en base a la solubilidad medida por Kearns y por Sawatzky.

En la Fig. III- 6-b) se graficaron también las curvas obtenidas con el cálculo mencionado en el ítem anterior. Se observa que los valores calculados con la solubilidad de Kearns caen entre las mediciones de los dos equipos. Los valores calculados con la solubilidad de Sawatzky son muy superiores a los medidos.

Suponiendo válido el cálculo con la solubilidad de Kearns se requieren 100 ciclos para obtener 2500 ppm. Esto puede representar un tiempo considerable de

tratamiento si se tiene en cuenta que se debe uniformizar la concentración por difusión en cada ciclo.

Para obtener una sobrecarga acorde con los valores calculados, y que la concentración no se estabilice en valores inferiores, es necesario que la capa hidrurada contenga una cantidad apreciable de hidrógeno. Por ejemplo, para obtener 2500 ppm en una lámina, la capa debe contener la cantidad de hidrógeno equivalente a ~5000 ppm en la muestra. suponiendo que la muestra se carga en las dos superficies, la capa debe medir el 18% del espesor de la lámina. Esto implica una reducción del 36% en el espesor de la muestra y una probable alteración en las propiedades mecánicas. La pérdida de densidad observada en la capa de hidruro de las muestras templadas puede indicar que el hidrógeno no fue suficiente.

III.3.2.4. Conclusiones

El método de ciclado ha permitido sobrecargar las muestras de Zry-4 de 1 mm de espesor hasta una concentración de 700 - 1400 ppm con 50 ciclos. Sin embargo tiene diversas desventajas:

- La determinación del contenido de hidrógeno se debe hacer a posteriori (en un equipo LECO por ejemplo).
- Se puede reducir considerablemente el espesor de la probeta.
- Para obtener concentraciones considerablemente altas se necesita un número importante de ciclos.
- Un consumo importante de tiempo para asegurar difusión en todo el espesor durante cada ciclo.

III.3.3. Aplicación del método de carga gaseosa

La revisión de trabajos anteriores y experiencias previas realizadas en nuestro laboratorio nos llevaron a la conclusión de que es necesario limitar la velocidad de ingreso del hidrógeno en el Zr para evitar la formación de capa superficial de hidruros. Un método posible es permitir que se forme una capa del orden de los micrones, pero este método lleva a un flujo demasiado lento y deja una capa de óxido indeseable.

Por sugerencia de Pablo Bruzzoni ¹ se decidió recubrir la muestra con una película de cobre cuya permeabilidad al hidrógeno produciría un flujo limitado en la superficie de la muestra. El gas permea a través de una lámina de cobre con una permeabilidad $P=3.4 \cdot 10^{-5} \exp(-Q/RT)$ mol/(cm atm^{1/2} s), donde $Q=99,38$ KJ/mol [21]. El flujo sobre la superficie de la muestra es $J=P \cdot p^{1/2}/e$ donde p es la presión y e el espesor de la lámina. Con una lámina de 20 μm, 490 °C y 250 Pa el flujo calculado es $4,4 \cdot 10^{-10}$ g/(cm² s) y con una lámina de 2 μm, 420 °C y 2500 Pa el flujo es $7 \cdot 10^{-10}$ g/(cm² s).

Se hicieron recubrimientos electrolíticos de Cu por diferentes métodos, hasta obtener películas con buena adherencia sobre el Zry-4. A continuación se reportan las características de aquellos que resultaron exitosos y los detalles y resultados obtenidos con la carga gaseosa.

III.3.3.1. Experimental

Se empleó lámina de Zry-4 de 0,02 cm de espesor, con un contenido inicial de hidrógeno de 18 ppm. El material presenta grano equiaxiado ~10 μm de diámetro promedio, pero podría tener una ligera deformación en frío. Se prepararon probetas de tracción, de 1 pulgada de zona calibrada, por estampado. Para eliminar posibles tensiones residuales, en los bordes de las probetas, se las sometió a un relevado de tensiones a (415 ± 10) °C durante 8 h.

Se depositó una película de cobre sobre la superficie de las probetas y luego se cargaron con hidrógeno gaseoso.

Depósito de la película de cobre

Las muestras se pulieron hasta papel de carburo de silicio de granulometría 1200 y se limpiaron con tricloroetileno. Luego se depositó la película de cobre en una celda electrolítica, bajo las siguientes condiciones:

Ánodo de Cu rodeando la muestra a distancia uniforme de todos sus puntos.

Corriente: 30 mA/cm²

Temperatura: 70-80 °C

¹ Integrante del Grupo Daño por Hidrógeno, C.A.C., CNEA.

Duración: variable de acuerdo al espesor buscado. Para una capa de $2\ \mu\text{m}$ (óptimo) se emplearon 2 min., invirtiendo la posición de la muestra al cabo del 1er. min. para hacer más uniforme el depósito.

Solución: CuCN : 9g, KCN : 14g, KOH : 6g, H_2O : 150 ml

Finalizado el depósito se enjuaga la muestra en agua, luego en acetona y se seca.

Carga gaseosa

Para la carga gaseosa se empleó hidrógeno generado por un equipo VARIAN modelo 9225. La carga se realizó en una cámara cerrada, esquematizada en Fig. III- 7, se representa el sistema de vacío y horno empleados. La cámara consiste en un tubo de cuarzo con una serie de válvulas que la conectan al generador, el medidor de vacío y una bomba mecánica. El medidor de vacío fue un tubo en U, construido ad hoc. El fluido empleado fue aceite de siliconas de densidad $0,963\text{g cm}^{-3}$. El error en la medición de presión fue de 6,5 Pa.

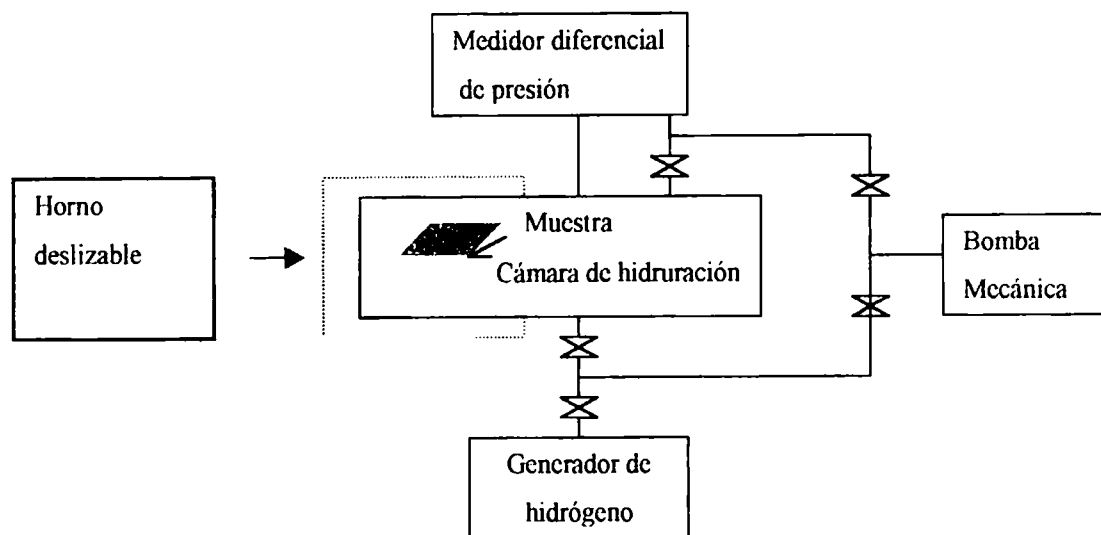


Fig. III- 7. Esquema del sistema de carga gaseosa

Se realizaron dos tipos de carga: a) introduciendo el hidrógeno con la cámara dentro del horno y b) introduciendo el hidrógeno a temperatura ambiente.

En el método a) se almacena hidrógeno en un volumen conocido conectado a la cámara, a una presión inicial y se aísla mediante una válvula. Luego se evacua la cámara, se introduce en el horno con vacío dinámico hasta alcanzar la temperatura de hidruración. Se aísla la cámara y se conecta al volumen con H_2 . Este método tiene la

ventaja de permitir una medición inmediata del ingreso de hidrógeno porque la muestra ya se encuentra a temperatura. Sin embargo hay que recurrir a un cálculo auxiliar (ver Apéndice 2) para medir la temperatura ya que parte de la cámara queda fuera del horno.

En el método b) se procede de la siguiente manera: previo a la introducción de hidrógeno la cámara, se evacua primero a temperatura ambiente y luego a 200 °C durante 5 min. para favorecer el desgasado. Luego la cámara se enfría nuevamente y se introduce el hidrógeno a temperatura ambiente (para tener el valor inicial de presión). Se desliza el horno caliente sobre la cámara que alcanza la temperatura de hidruración en 10-15 min. Finalizada la hidruración la cámara se enfría rápidamente con aire forzado hasta temperatura ambiente (~ 5 min.) y se mide la presión final. Este método permite una medición más exacta de las presiones inicial y final y tiene la desventaja de que el flujo de hidrógeno no puede medirse desde el inicio de la absorción porque la temperatura no está estabilizada.

La masa de hidrógeno ingresada en la muestra se calcula, asumiendo un comportamiento de gas ideal, a partir de la diferencia de presiones inicial y final y el volumen de la cámara (previamente calibrado).

Durante la hidruración la temperatura se incrementó continuamente a una velocidad de 1°C/h debido a una deriva del horno. La temperatura de la cámara se mantiene uniforme (dentro de una variación de $\pm 1^\circ\text{C}$) en una longitud de 6 cm.

Se detectó una fuga de aire hacia el interior de la cámara en el rango de $0,4 \times 10^{-3}$ a $2,3 \times 10^{-3} \text{ Pa dm}^3\text{s}^{-1}$, con o sin hidrógeno en la cámara. Mientras el oxígeno se consume en el proceso de oxidación de la muestra, el nitrógeno se acumula en la cámara, se verificó que el contenido de nitrógeno de las muestras no se incrementa. En una muestra original se midió 46 ppm de nitrógeno y en otra que estuvo 6 h a 420 °C se midió 29 ppm. La fuga produce una disminución aparente en la cantidad de hidrógeno absorbido, en el rango de $0,6 \times 10^{-3}$ a $1,1 \times 10^{-3} \mu\text{g/s}$, que fue tenido en cuenta en el cálculo final de la concentración de hidrógeno.

El error en la masa absorbida se calculó a partir de los errores en temperatura, volumen de la cámara, presión y fuga de aire.

Los ensayos de hidruración se hicieron con presiones de hidrógeno en el rango de 800 a 5000 Pa, y con temperaturas entre 400 y 490 °C.

III.3.3.2. Resultados y discusión

Tres muestras (1-3) se recubrieron con una capa de cobre de 13-17 μm . Estas muestras tenían un área de $\sim 2\text{ cm}^2$. El resto de las muestras (probetas de tracción) tenían un área $\sim 11\text{ cm}^2$. Cuando se trabajó con mayor área no se pudieron obtener películas de cobre, de mayor espesor, que mantuvieran la adherencia sobre toda la superficie de la muestra. Esto se logró cuando se redujo drásticamente el espesor de la película a 2 μm .

Las muestras 1-3 se cargaron a mayor temperatura e introduciendo el hidrógeno con la muestra a la temperatura de carga (método a). Las muestras 4 y 5 se cargaron con el método b, es decir introduciendo el hidrógeno en frío. El resto de las muestras se cargaron también con el método b pero en varias etapas, es decir se realizaron enfriamientos intermedios, con aire forzado, hasta la temperatura ambiente, se repuso hidrógeno en la cámara y se repitió el proceso.

Las condiciones de la carga gaseosa (presión inicial y temperatura) se muestran en la Tabla III- 5 donde, además, se especifica el flujo de ingreso de hidrógeno al inicio de la carga, el tipo de carga y la concentración alcanzada.

Tabla III- 5. Características y resultados de las cargas gaseosas.

Muestra Nº	Espesor de Cu (μm)	T (°C)	P _{H₂} (Pa)	J ₀ (g cm ⁻² s ⁻¹)	Tipo de carga	Nº de etapas	Concentración de hidrógeno (ppm) *
1	17.0	490	1754	2.0×10^{-8}	a	1	1293
2	14.7	490	1764	1.4×10^{-8}	a	1	400
3	13.0	490	1822	2.9×10^{-8}	a	1	923
4	1.8	420	4490	1.5×10^{-8}	b	1	1560 $\pm$ 80
5	2.8	420	4796	1.5×10^{-8}	b	1	1230 $\pm$ 70
6	2.5	418	2643	1.5×10^{-8}	b	2	530 $\pm$ 50
7	2.6	413	2704	1.3×10^{-8}	b	5	2680 $\pm$ 190
8	2.6	397	2715	1.5×10^{-8}	b	6	3190 $\pm$ 190
9	2.6	420	2543	8.0×10^{-9}	b	2	1480 $\pm$ 90
10	2.7	410	1343	5.2×10^{-9}	b	5	2960 $\pm$ 170
11	9.6	406	804	3.7×10^{-9}	b	5	1003 $\pm$ 100

* Valores medidos por diferencia de presión.

El flujo de hidrógeno medido al inicio es un orden de magnitud superior al calculado. Se observó la película de Cu en microscopio electrónico de barrido y se encontró que es porosa, esto explicaría el mayor flujo obtenido inicialmente.

Para todos los espesores de cobre empleados se comprobó que la velocidad de ingreso del hidrógeno decrece a medida que transcurre el tiempo de carga, Fig. III- 8. Esta disminución no se debe exclusivamente a la disminución de la presión. Se comprobó que incrementando la presión hasta el valor inicial la velocidad de ingreso se mantenía en un valor inferior al inicial. Al finalizar la carga se observó, debajo de la película de cobre, una ligera oxidación de la muestra. La película de óxido es tornasolada lo que corresponde a espesores de pocos Å. La disminución en la velocidad de ingreso del hidrógeno a medida que transcurre la carga puede atribuirse a la oxidación de la muestra.

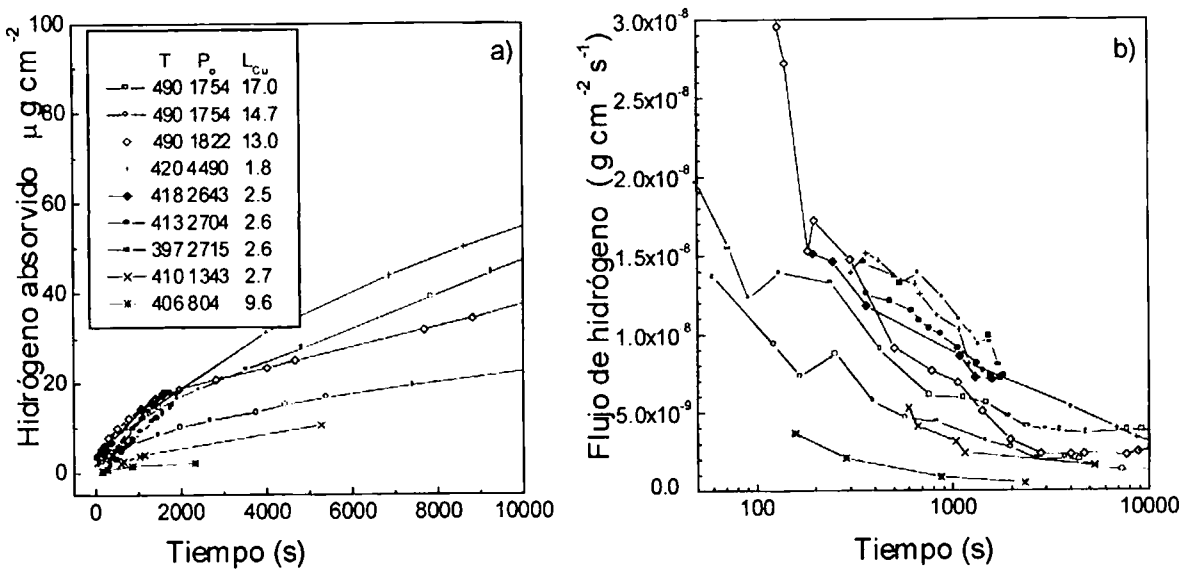


Fig. III- 8. a) Masa de hidrógeno absorbido por unidad de área y b) flujo de ingreso en función del tiempo de carga, para distintas condiciones de carga.

Se realizaron metalografías sobre varios cortes transversales a lo largo del eje longitudinal de las probetas. Se observó que la sobrecarga fue uniforme a través de toda la probeta. En la Fig. III- 9 se presentan muestras cargadas a 490°C , con las concentraciones mayores se observó que las plaquetas de hidruros están distribuidas alrededor de los bordes de granos.

En las muestras cargadas a 420 °C (Fig. III-10 y III-11) se observa una alineación de las plaquetas paralelamente a la superficie de la lámina. A esta temperatura, cuando la carga se hizo en una sola etapa se formaron cúmulos o racimos de hidruros que desaparecieron al realizar enfriamientos intermedios. La diferente distribución de hidruros obtenidas con una o más etapas a 420 °C se puede explicar

teniendo en cuenta que el enfriamiento se hace rápidamente, esto genera la formación de muchos núcleos que en las cargas posteriores siguen creciendo. Cuando se realiza la carga en una sola etapa la cantidad de núcleos es menor. Si se tiene en cuenta el efecto memoria, los sitios de nucleación son poco numerosos y corresponderían a los pocos hidruros originalmente presentes en la muestra que poseía apenas 18 ppm de hidrógeno. Estos pocos sitios continúan creciendo durante la carga a 420 °C y se transforman en racimos.

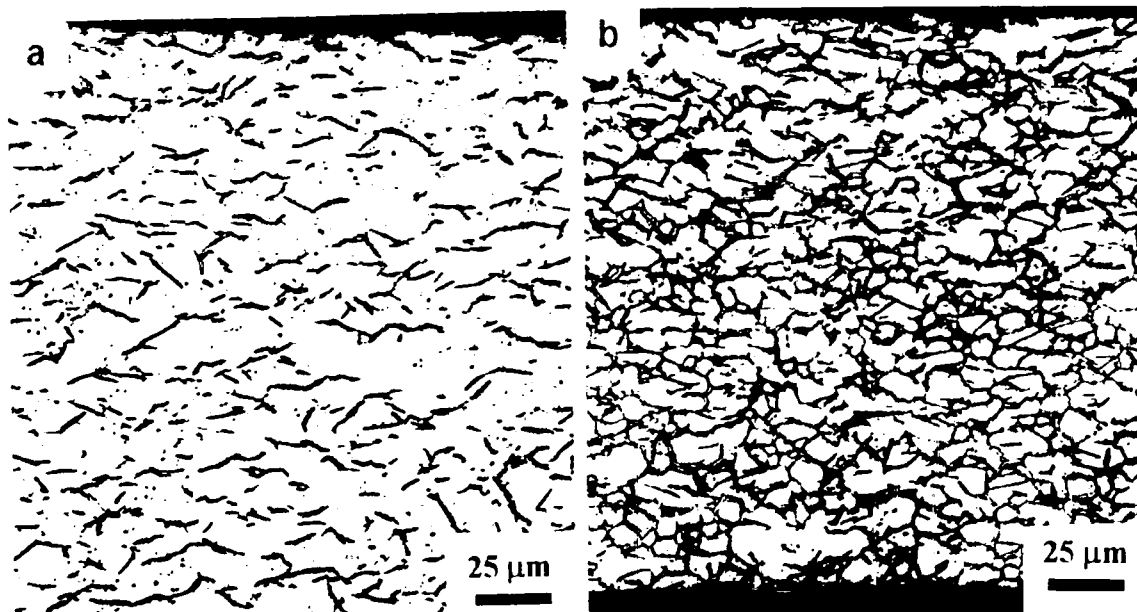


Fig. III- 9. Metalografías de las láminas de Zry-4 hidruradas por carga gaseosa a 490°C, a) muestra 2: 400 ppm, b) muestra 1: 1293 ppm.

En las muestras cargadas a 490 °C la nucleación ha sido muy homogénea y asociada a los bordes de grano, indicando la desaparición del efecto memoria como fue discutido por Pan et al. en las mediciones de solubilidad (ver sección II-4).

Se analizó el nivel de tensiones residuales por medio del análisis de ancho de línea del pico de difracción de rayos X {105}. Se realizó este análisis en una muestra en el estado original, en una muestra tratada a 420°C, en una muestra recocida a 490 °C - 6,5 h y en otra recocida a 530 °C - 3,5h. En las dos primeras se midió el mismo valor de ancho integral (0,312 °), en la tercera 0,274 ° y en la última 0,265 °. Estos resultados indican que la muestra recocida a 420 °C mantiene el mismo grado de microtensiones que en el estado original, en cambio cuando se recuece a 490 °C y 530 °C se eliminan microtensiones y se reduce el ancho de línea. Las microtensiones podrían estar asociadas a tensiones intergranulares que determinan la orientación de las plaquetas, tal como se observó en tubos de presión de Zr-2,5%Nb (ver sección IV-2). La eliminación de las microtensiones por efecto de tiempo y temperatura sería la responsable de una

distribución más aleatoria de las plaquetas. Este tema queda abierto para próximos estudios. Se decidió hacer las cargas gaseosas de las probetas de tracción a 420 °C para no alterar la propiedades del material.

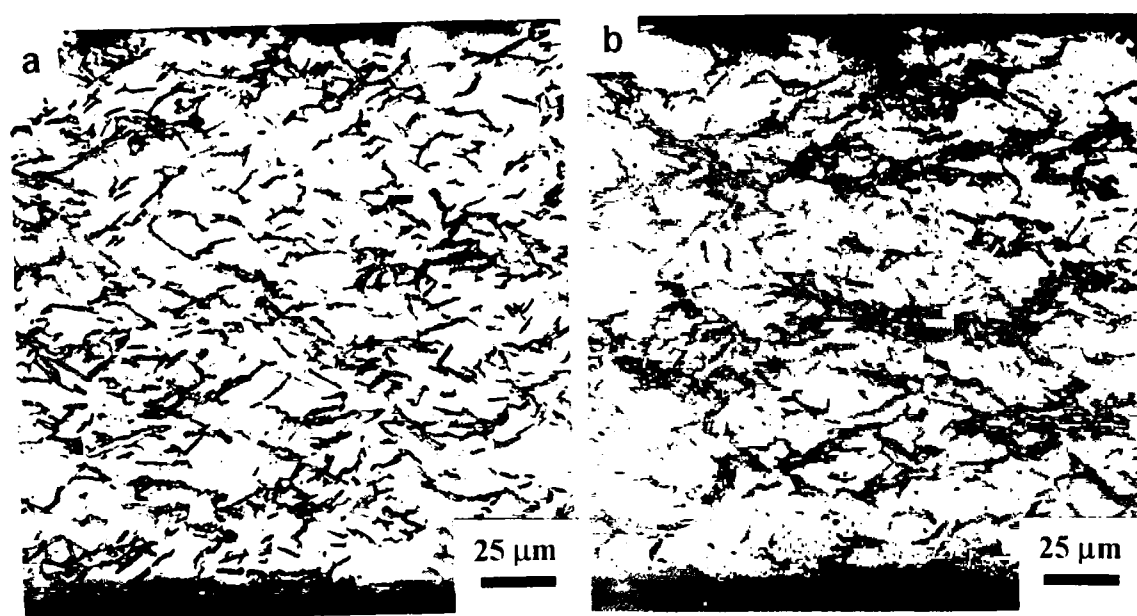


Fig. III- 10. Metalografías de láminas de Zry-4 hidruradas por carga gaseosa a 420°C, en una etapa, a) muestra 5: 1230 ppm, b) muestra 4: 1560 ppm.

Algunas muestras se analizaron por LECO en el Centro Atómico Ezeiza (CAE) calibrado con patrón de Ti con 200 ppm y otras en el Centro Atómico Bariloche (CAB) con patrón de Ti con 23,6 ppm, los resultados que se ven en la Tabla III- 6. Salvo dos mediciones, el resto dio valores dentro del error calculado.

Tabla III- 6. Comparación de resultados medidos con equipos LECO y por diferencia de presión

Muestra	LECO CAB (ppm)	LECO CAE (ppm)	Por presión (ppm)
7	2507-2516		2680 ± 190
9		1468-1482	1480 ± 90
10		2540-2958-2961-2971	2960 ±170
12	947		996 ± 90
13	3064		3660 ± 300

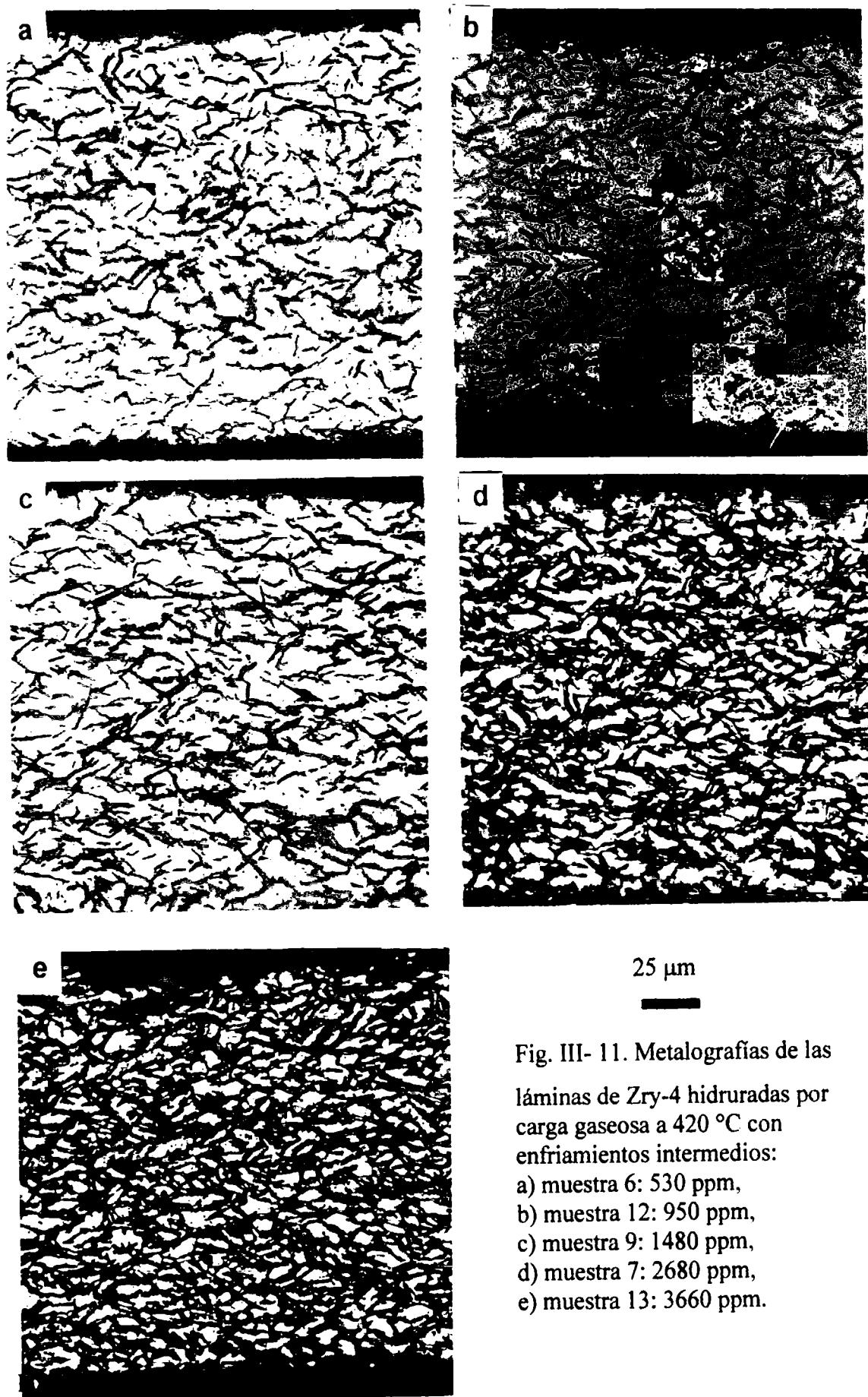


Fig. III- 11. Metalografías de las láminas de Zry-4 hidruradas por carga gaseosa a 420 °C con enfriamientos intermedios:

- El método de carga gaseosa, recubriendo previamente la muestra con cobre electrodepositado, se presenta como un método viable para la obtención de sobrecarga, y cuenta con las siguientes ventajas:
 - Se evita la formación de óxido en la superficie.
 - Se realiza en tiempo relativamente corto comparado con otros métodos, en 15 horas se pueden obtener 2500 ppm.
 - Se cuenta con una medición simultánea de la concentración alcanzada, con un error inferior al 10%.
- Se encontró que la distribución cambia notablemente con la temperatura y con la realización de enfriamientos intermedios a lo largo de la carga:
 - Con carga a 420 °C en una sola etapa se forman racimos de hidruros.
 - A la misma temperatura la realización de enfriamientos intermedios rápidos permite la obtención de una distribución de hidruros mucho más homogénea, porque se incrementa el número de núcleos.
 - Este resultado se obtiene también a 490 °C, por eliminación del efecto memoria.
- El espesor de película de cobre óptimo fue de 2 μm y las condiciones de carga gaseosa fueron: presión de hidrógeno entre 800 y 5000 Pa, temperatura entre 400 y 420°C. Temperaturas más altas pueden alterar el estado de microtensiones del material

III.4. Efecto de la distribución de hidruros sobre la ductilidad del Zry-4

III.4.1. Antecedentes

El efecto perjudicial de la presencia de hidruros sobre la ductilidad del Zircaloy fue reportado por varios autores, entre otros por Marshall y Louthan [22], Lin et al [23], Bai et al [24]. A temperatura ambiente la ductilidad se reduce drásticamente (transición dúctil - frágil) cuando la concentración de hidrógeno alcanza un determinado valor denominado concentración crítica. Esta concentración depende de diversos factores: la microestructura, la morfología de los hidruros, la presencia de óxido, el espesor del material y también el estado de tensiones aplicado.

El efecto de la orientación de las plaquetas de hidruro sobre las propiedades mecánicas del Zry 2 fue reportado por Marshall y Louthan [22]. Ellos encontraron que las plaquetas orientadas en forma normal a la tensión aplicada reducen notablemente la ductilidad del material. Independientemente del contenido de hidrógeno, bastan 55 ppm de hidrógeno efectivo (fracción de plaquetas normales por concentración total de H_2) para reducir la ductilidad a cero. También Bai et al. [24] encontraron que el efecto perjudicial de los hidruros se incrementa por la orientación normal a la tensión.

En Zr con contenidos de hidruros relativamente bajos (hasta ~100 ppm), la iniciación de hoyuelos en hidruros alineados con la tensión y fracturados a través de su espesor, fue observado por Coleman y Hardie [25]. En Zry-4 la misma observación fue hecha por Grange et al más recientemente [26]. La fractura posterior del material se produce por coalescencia de los hoyuelos.

Puls [27] empleó muestras de Zy-2, Zr-2,5%Nb y Excel (aleación experimental base Zr) con hidruros perpendiculares a la tensión. Cuando los hidruros son pequeños se fisuran, en el momento que la matriz alcanza una determinada deformación plástica crítica, y dan origen a la formación de hoyuelos (Fig. III-12). En ensayos uniaxiales la deformación crítica es ~4% y se reduce a ~1% bajo estado triaxial. Cuando el largo de los hidruros es mayor (entre 50 y 100 μm) la deformación plástica para que fracturen es despreciable y se requiere una tensión crítica del orden de 750-850 MPa, dependiendo del estado de tensiones. En estos hidruros se producen fisuras a lo largo de las placas, que le dan a la superficie de fractura un aspecto más plano y en bloques (Fig. III- 13).

Yunchang y Koss [28] encontraron que en presencia de un estado biaxial de tensiones la fragilización del Zry 2 producida por hidrógeno es más marcada que en un ensayo uniaxial. Para contenidos inferiores a 600 ppm observaron que las placas de hidruro se fracturan y actúan como nucleantes de hoyuelos que luego coalescen. En ensayos axiales los hidruros se alinean y las fisuras se producen normalmente a las placas. En presencia de deformación equibiaxial los hidruros mantienen su orientación al azar y algunas fracturas de hidruros no están asociadas a hoyuelos.



Fig. III- 12. Hoyuelos esféricos formados en hidruros cortos en una probeta, sin entalla, de Zry 2, a) micrografía cercana a la superficie de fractura [27].

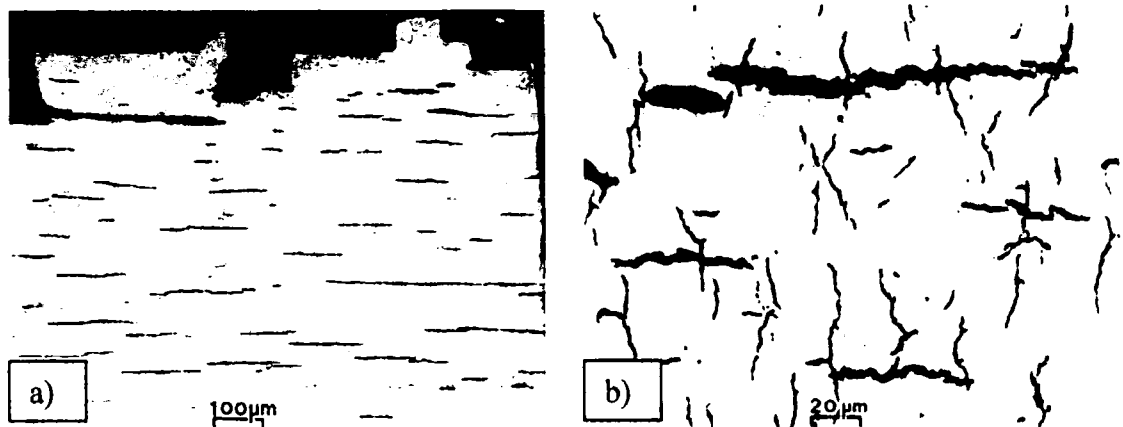


Fig. III- 13 Hidruros fracturados en una muestra de Zr-2,5%Nb con hidruros largos y perpendiculares a la tensión, a) plano axial-tangencial, b) plano radial - tangencial [27].

Bai et al [9, 24] estudiaron el efecto de la microestructura sobre la fragilización por hidrógeno en láminas de Zry-4 de 0,5 y 3,5 mm de espesor, empleando probetas sin entalla. Para la lámina más delgada la concentración crítica a temperatura ambiente fue 1050 ppm en el estado relevado de tensiones, 760 ppm para recristalizado y 100 ppm para tratado en β y templado. Con el espesor de 3,5 mm los valores de concentración crítica

disminuyeron ligeramente. Estos autores también observaron que los hidruros comienzan a fracturar para deformación plástica baja (2- 3 %). En las muestras con contenidos de hidrógeno alto, encima de la transición, los hidruros se encuentran formando redes. Estas redes son intergranulares en el estado recristalizado y relevado de tensiones e interfaciales en el β -templado. Concluyen que la mayor fragilidad de una microestructura está asociada con la mayor conexión entre los hidruros.

Lin et al [23] encontraron una transición dúctil frágil a 400 - 800 ppm en Zry-4 recristalizado. Grange et al [26] hidruraron Zry-4 laminado en frío, hasta 1200 ppm . La ductilidad a temperatura ambiente disminuyó con el incremento de hidrógeno sin alcanzar un comportamiento frágil aún para 1200 ppm. Esta diferencia notable respecto de los resultados de Bai et al y Lin et al reportados más arriba fue explicada por Grange en función de los sitios de precipitación y el espesor de los hidruros. La transición dúctil - frágil estaría favorecida por hidruros intergranulares y por el engrosamiento de las placas (como los observados en el trabajo de Bai [9] para altos contenidos de hidrógeno).

A 350°C, Bai et al [24] encontraron una disminución de la ductilidad con el incremento de hidrógeno mucho menos importante que a temperatura ambiente. Atribuyen esto a un aumento de la plasticidad de los hidruros con la temperatura. No obstante, en las muestras β -templadas la fragilización reaparece para 2000 ppm. Huang y Huang [29] también realizaron ensayos entre 25 y 300°C en Zry-4 cargado con hidrógeno hasta 340 ppm. Con probetas entalladas observaron fragilización a 25 °C y solamente una ligera disminución de la ductilidad a mayor temperatura. A diferencia de Bai, Huang y Huang atribuyen este resultado a un aumento de la ductilidad de la matriz (a partir de los 100 °C), sumado a la disolución de los hidruros (por encima de 200°C). De todas formas admiten que los hidruros pueden alargarse plásticamente por efecto de la temperatura, observación que también fue hecha por Puls [27] a temperatura ambiente. Cierta controversia sobre la ductilidad del hidruro aún subsiste.

Bai [30] analizó también el efecto de una capa superficial de óxido (2-15 μm) sobre la pérdida de ductilidad de la chapa de 3,5 mm y observó una disminución de la concentración crítica. En el estado relevado de tensiones la transición se produce a 560 ppm y en el recristalizado a 350 ppm. Adjudica este resultado a la aparición de grietas en el óxido, las que inducirían una fractura prematura del material.

Garde [31] et al reportaron que la reducción en la ductilidad del Zry-4 irradiado se debe a un efecto sinérgico del daño por irradiación y la hidruración. Ellos ensayaron vainas

irradiadas que contenían mayor densidad de hidruros cerca de la cara externa (debido a la menor temperatura de funcionamiento). El efecto perjudicial del hidrógeno lo atribuyen a la presencia de zonas localizadas con mayor concentración de hidruros más que a una concentración de hidrógeno promedio alta.

Wisner y Adamson [32] compararon el efecto del hidrógeno y la irradiación sobre un tubo de Zry-2, con distribución de hidruros bastante uniforme en el espesor, empleando probetas entalladas. A temperatura ambiente también encontraron que la fragilidad por el incremento de hidrógeno se suma a la fragilización por la irradiación. El material irradiado se fragiliza a ~800 ppm mientras el no irradiado soporta más de 1000 ppm. Este efecto no se observa a 330°C, a esta temperatura las muestras irradiadas presentan ductilidad inferior a las no irradiadas, pero constante con el incremento de hidrógeno.

De los estudios previos se hace evidente que determinados factores son especialmente nocivos para la ductilidad del Zr y sus aleaciones. Para un mismo contenido de hidrógeno, la presencia de hidruros perpendiculares a la tensión, por ejemplo, debe ser especialmente evitada. Lo mismo puede decirse de las microestructuras que favorecen la precipitación de hidruros interconectados. Sin embargo, como se vio en el punto anterior, para una misma microestructura la forma de ingreso del hidrógeno puede determinar distintas distribuciones de hidruros. En este punto de la tesis se analizará la influencia de las dos distribuciones de hidruros, obtenidas por carga gaseosa, sobre la ductilidad de una lámina de Zry-4.

III.4.2. Experimental

Se determinó la concentración crítica, que produce pérdida de ductilidad total a temperatura ambiente, en una lámina de Zry-4 de 0,02 cm de espesor.

Se emplearon las probetas de tracción hidruradas por carga gaseosa según se describió en la sección III.3.3.1. Estas probetas fueron ensayadas en una máquina INSTRON. Los ensayos se realizaron con una velocidad de deformación constante de $3,28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Se calculó la deformación (ϵ), la reducción en área (RA) y la resistencia a la tracción (R_m), ver Apéndice 4.

Posteriormente se realizó metalografía sobre 8 secciones transversales de cada probeta, a fin de corroborar la uniformidad de la hidruración. El reactivo empleado para

revelar los hidruros fue la solución de 45 ml de ácido láctico, 45 ml de ácido nítrico y 4 ml de ácido fluorhídrico. Las superficies de fractura se observaron en microscopio electrónico de barrido (MEB). Por último se incluyó una de las secciones en una resina de alta dureza (EPOMET N° 20-3380-064 de Buehler) a fin de proteger la superficie de fractura y se observó el corte perpendicular a la misma y paralelo a la superficie de la lámina.

III.4.3.Resultados y discusión

Las metalografías realizadas sobre los distintos cortes demostraron una total uniformidad de la hidruración a lo largo de cada probeta.

Los resultados del ensayo de tracción se muestran en la Tabla III- 7 y la Fig. III- 14. En esta última se han separado las probetas que contenían una distribución totalmente uniforme de hidruros (cargadas en varias etapas, Fig. III-11) de aquellas que contenían racimos o cúmulos de hidruros (cargadas en una etapa, Fig. III-10)

Tabla III- 7. Resultados de los ensayos de tracción.

Muestra	H ₂ (ppm)	Distribución de hidruros	ε (%)	RA (%)	R _m (MPa)
inicial	18	Uniforme	18	-	-
6	530±50	Uniforme	15,5	44,8	478
12	996±90	Uniforme	14	45,1	413
9	1480±90	Uniforme	11,8	30,5	-
7	2680±190	Uniforme	6,0	2,5	402
10	2960±170	Uniforme	4,0	1	432
8	3190±190	Uniforme	0,3	0	*
13	3725±300	Uniforme	0,3	0	*
14	460±50	Cúmulos	10,9	38,8	500
5	1230±70	Cúmulos	8,9	12	473
4	1560±80	Cúmulos	6,8	6	474

* Estas probetas rompieron fuera de la zona calibrada

Se encontró que hay una notable diferencia en la ductilidad dependiendo de la distribución de hidruros. Para las muestras con una distribución de plaquetas uniforme se obtiene 6% de alargamiento con ~2700 ppm y la concentración crítica corresponde a ~3200 ppm. En presencia de cúmulos de hidruros bastan ~1600 ppm para reducir el alargamiento hasta 6%, y la concentración crítica (extrapolando los resultados) se reduce en más de 1000 ppm.

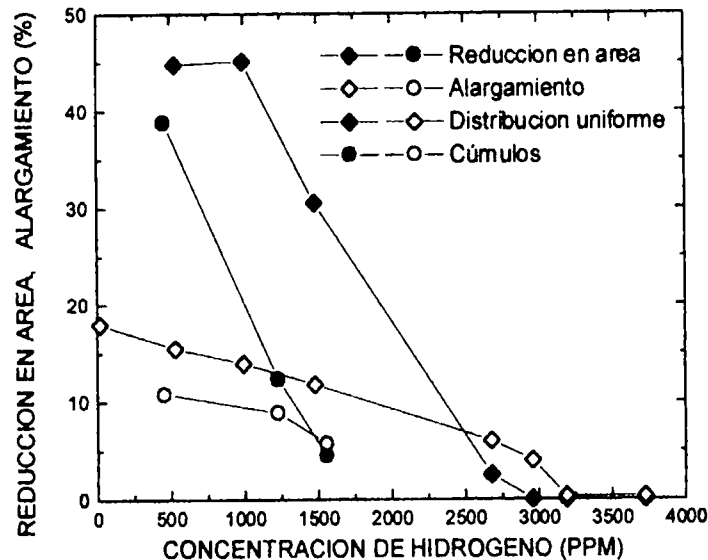


Fig. III- 14. Pérdida de la ductilidad en función de la concentración de hidrógeno y la distribución de los hidruros.

En la Fig. III- 15-a) se muestra la fractografía de la muestra en su estado original, totalmente dúctil con formación de hoyuelos. Con 530 ppm (Fig. III- 15-b) y 950 ppm la fractura sigue siendo totalmente dúctil. Con 1480 ppm (Fig. III- 15-c) la superficie de fractura presenta un aspecto mixto dúctil-frágil, entre los hoyuelos se ven zonas con aspecto de escamas y fisuras secundarias que corresponden a fractura por hidruros. Las zonas frágiles, de fractura de los hidruros, se incrementan con el contenido de hidrógeno, en la Fig. III- 15-d) se ve la fractografía de la muestra con 2680 ppm con escasas zonas dúctiles. En las Figs. III-15 -e y f) se muestran las superficies de fractura correspondientes a las muestras con 2960 ppm y 3725 ppm que rompieron en forma totalmente frágil.

Las fractografías de las muestras con cúmulos de hidruros se muestran en la Fig. III- 16. En la muestra con 1230 ppm la fractura es mixta con gran cantidad de hoyuelos y zonas frágiles, de fractura por hidruros, que se encuentran alineadas. Con 1560 ppm la fractura es mayoritariamente frágil, comparándola con la fractura de la muestra con igual concentración de hidrógeno y distribución uniforme se observa un mayor agrupamiento de las zonas frágiles. En presencia de cúmulos la fractura fue plana y normal a la tensión, con escasa deformación plástica. En la muestra con 1500 ppm y distribución uniforme, en cambio, la fractura es plana solo en el centro de la probeta y a 45° en los borde, de acuerdo con la reducción en área del 30% que hubo antes de la fractura.

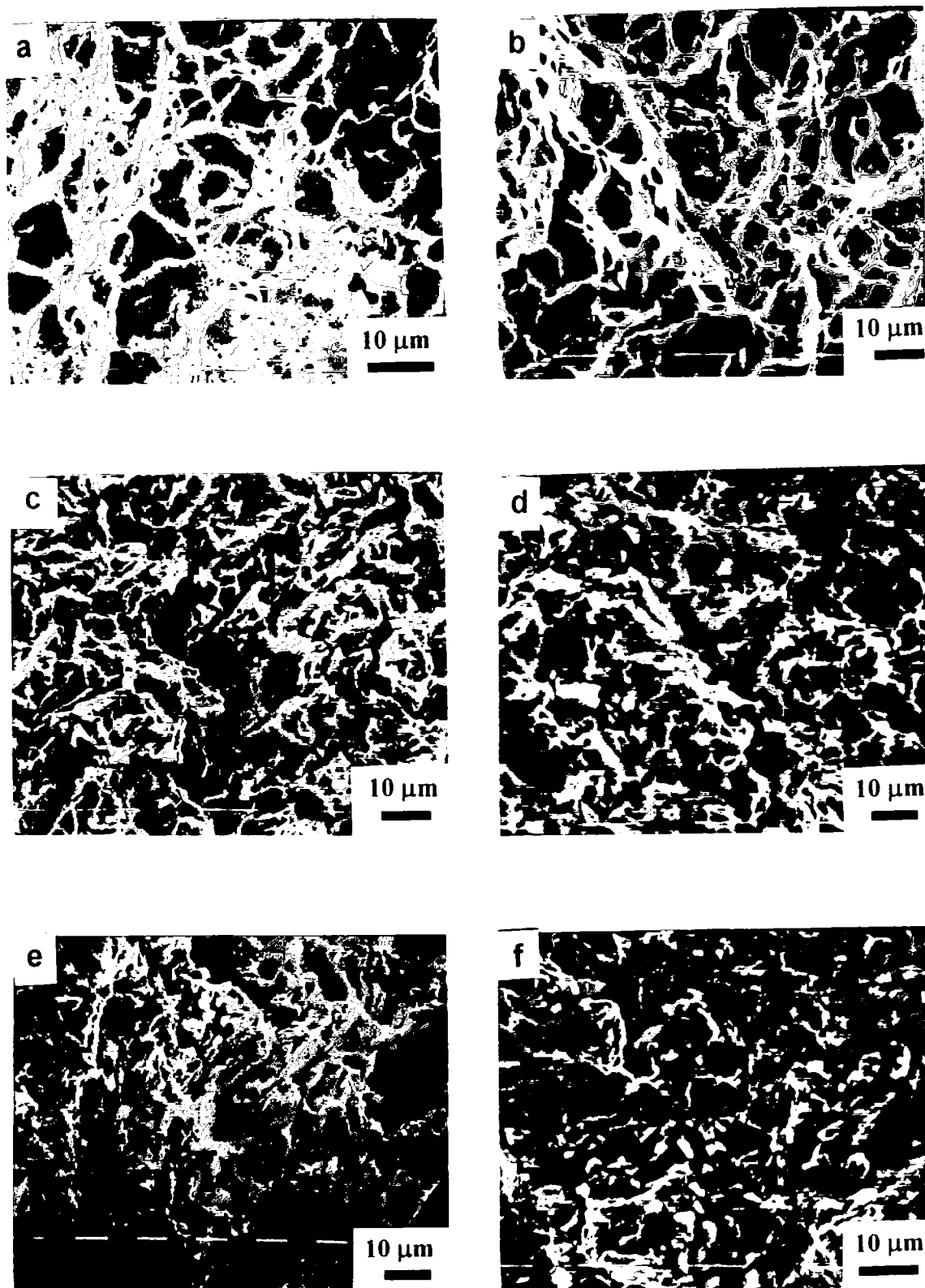


Fig. III- 15. Superficies de fractura. a) de la muestra con 18 ppm de hidrógeno (estado original). b) - f) muestras hidruradas con distribución uniforme: b) 530 ppm, c) 1480 ppm, d) 2680 ppm, e) 2960 ppm y f) 3725 ppm.

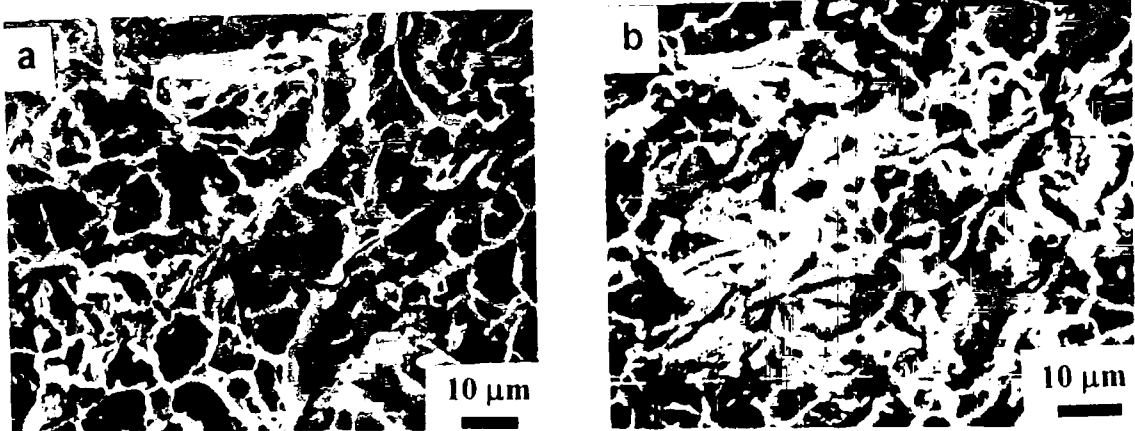


Fig. III- 16. Superficies de fractura de muestras con distribución no uniforme de hidruros y diferentes concentraciones de hidrógeno. a) 1230 ppm, b) 1560 ppm.

Sobre el corte normal a la superficie de fractura y cerca de ésta se pueden observar detalles que permiten inferir el origen de la fractura. En la muestra original (Fig. III- 17) se observan numerosas cavidades esféricas (voids), como fueron reportados en otros trabajos con bajos contenidos de hidrógeno [27, 29], la coalescencia de estas cavidades conduce a la de fractura dúctil por hoyuelos.

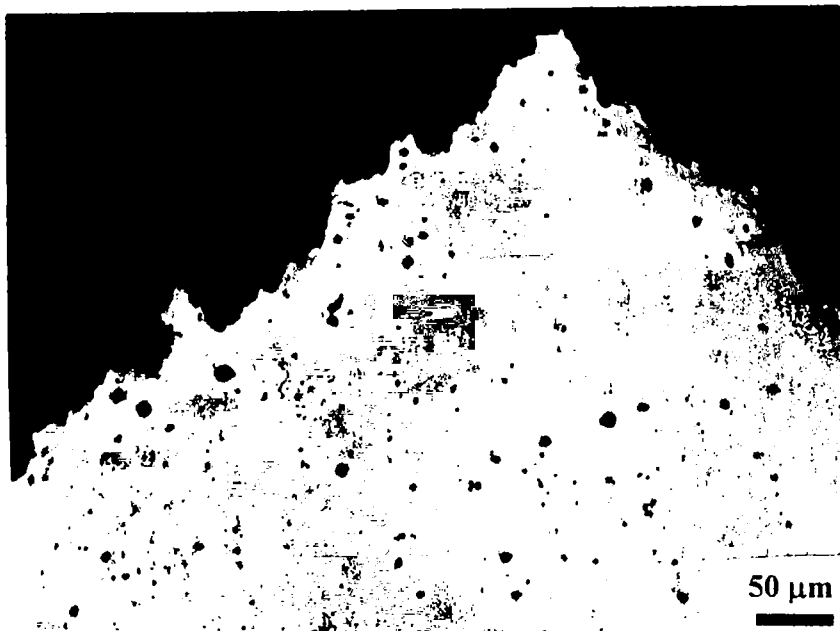


Fig. III- 17. Corte perpendicular a la superficie de fractura de la muestra original.

En las muestras con distribución uniforme y hasta ~1500 ppm las placas de hidruros se encuentran alineadas con el eje de la probeta. Además de pocas cavidades, a lo largo de los hidruros se observan varias fisuras que atraviesan su espesor y son

normales a la tensión (ver Fig. III- 18-a y b). Sobre la superficie de fractura, estas fisuras dan origen a hoyuelos, cada uno de los cuales tiene un hidruro asociado en el fondo. Algunas pocas fisuras se extienden en la dirección transversal originando una zona frágil. Cuando la concentración de hidrógeno se incrementa, las plaquetas de hidruros se encuentran conectadas entre sí (Fig. III- 18-b). Las fisuras, perpendiculares a la tensión, se escalonan a lo largo de las plaquetas atravesando todo el ancho de la muestra y dando origen a una superficie de fractura totalmente frágil sin hoyuelos.

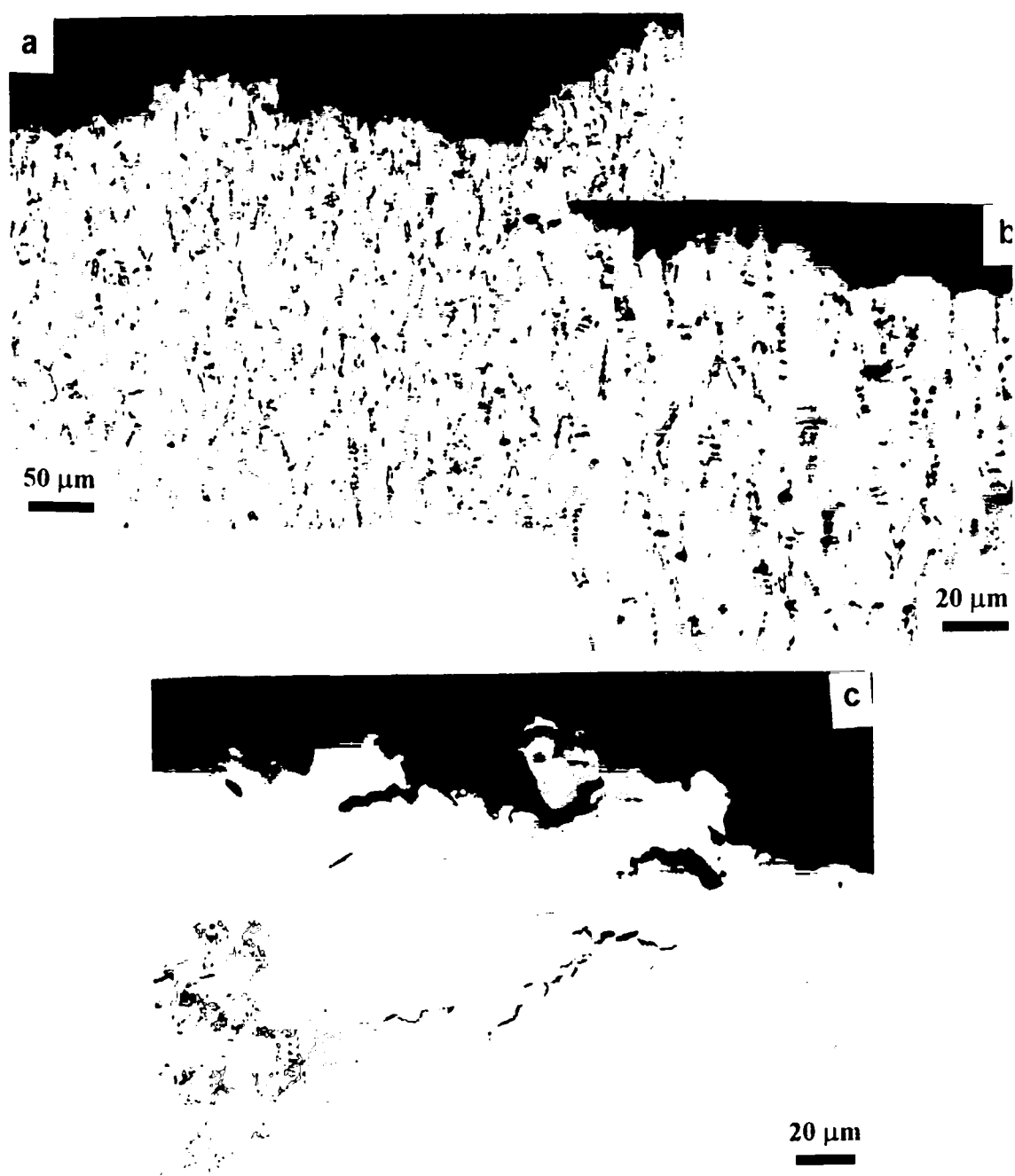


Fig. III- 18 Corte perpendicular a la superficie de fractura de las muestras con distribución uniforme, a) muestra con 1480 ppm, b) detalle de a). c) con 2960 ppm.

En la Fig. III- 19 se muestra el corte de la probeta con cúmulos de hidruros y 1560 ppm, comparándolo con la muestra de concentración semejante y distribución uniforme (Fig. III- 18- a y b) se ve que las fisuras son mucho más largas en la dirección transversal de la probeta porque se extienden a través de los cúmulos de hidruros. Esto produce zonas frágiles en la superficie de fractura que no se presentan en la muestra con distribución uniforme. Como los hidruros se encuentran más agrupados, están más espaciados y los hoyuelos de la superficie son de mayor tamaño, comparar las micrografías de igual aumento: Fig. III- 18-a) y Fig. III- 19-a). En la Fig. III-19-c) Se observa una región de la probeta donde los cúmulos se encuentran formando una larga cadena a través del ancho de la muestra. Este tipo de agrupamientos explica la mayor fragilidad de la muestra.

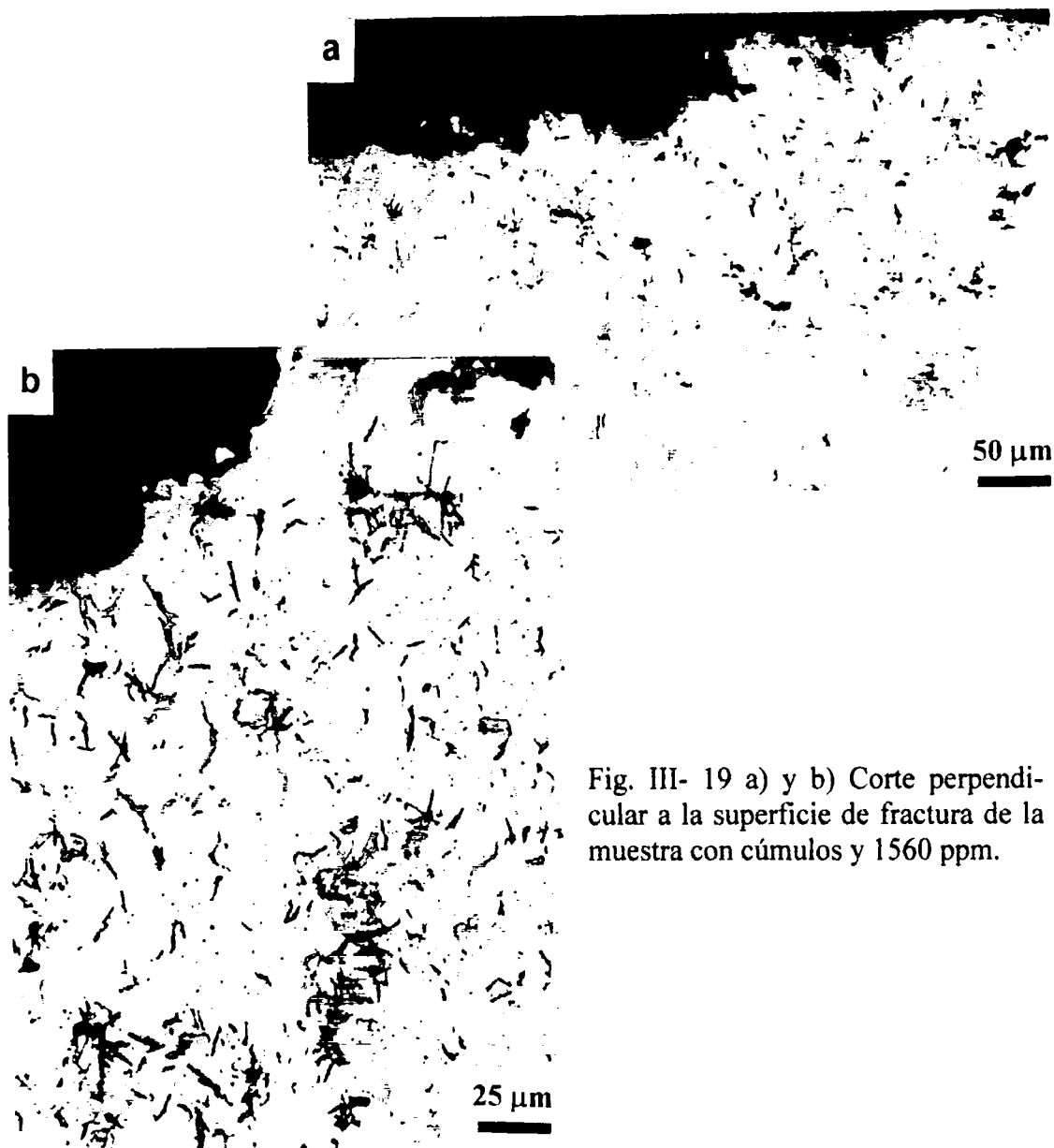


Fig. III- 19 a) y b) Corte perpendicular a la superficie de fractura de la muestra con cúmulos y 1560 ppm.

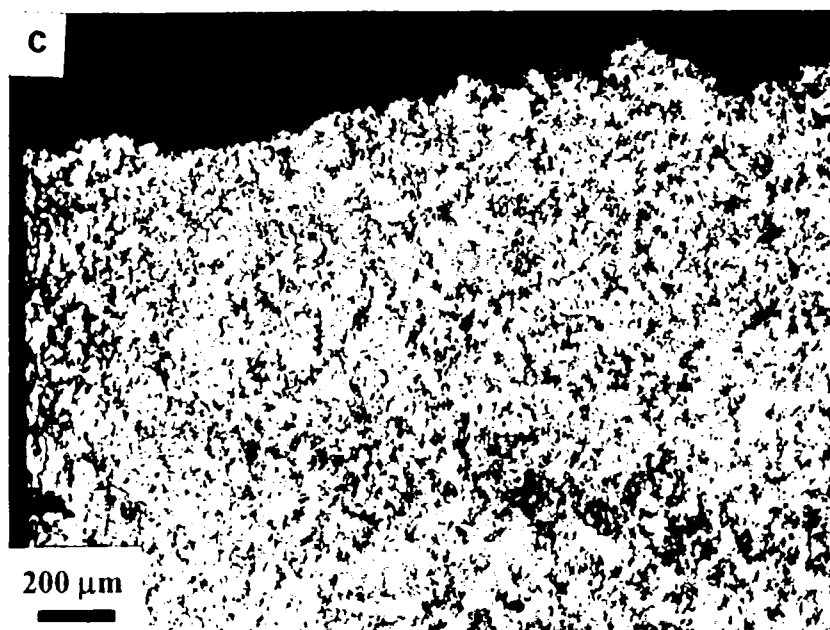


Fig. III-19 c) Corte perpendicular a la superficie de fractura de la muestra con cúmulos y 1560 ppm. Se observan los cúmulos de hidruros encadenados.

Estos resultados demuestran lo desventajoso que resulta la presencia de encadenamientos de hidruros que proveen un camino frágil para la propagación de fisuras. Se ha comprobado que el tratamiento térmico puede alterar la distribución de los hidruros. Mediante la formación de numerosos núcleos en la etapa inicial de la hidruración se ha logrado incrementar la concentración crítica a casi el doble.

III.4.4. Conclusiones

Para una lámina de Zircaloy 4 de 0,02 cm de espesor se encontró que la concentración crítica de hidrógeno depende fuertemente de la distribución de hidruros:

- Con una distribución uniforme de hidruros la concentración crítica es aproximadamente 3200 ppm.
- La presencia de cúmulos reduce ese valor en más de 1000 ppm. Esto se debe a que los hidruros agrupados e interconectados constituyen un camino frágil para la propagación de fisuras.

Referencias

- 1 J. Ovejero García. Informe técnico IT-Mat 19/92, Departamento Materiales. Comisión Nacional de Energía Atómica, (1992)
- 2 B.A. Cheadle. The Physical Metallurgy of Zirconium alloys. CRNL 1208, (1974), Lecture N°2.
- 3 A. Sawatzky. Reporte AECL 1046. Chalk River, Ontario (1960)
- 4 E.A. Gulbransen y K.F. Andrew. J. Electrochemical Society, 101,N° 11, (1954), 560.
- 5 G.P. Marino. Mater. Sci. Eng. 7, (1971), 334.
- 6 B. Cox y V.C. Ling. Reporte de AECL N° 6538 (1979).
- 7 A. Sawatzky. J. Nucl. Mater. 2 N° 1 (1960), 62.
- 8 I.M. Ruggeri. TE/10-70, Publicación interna Departamento de Combustibles Nucleares. Comisión Nacional de Energía Atómica. (1972).
- 9 J. Bai , Nocivité des hidrures dans le Zry-4. Tesis doctoral, Ecole Central Paris, 1991.
- 10 R.A. Murgatroyd y J. Winton. J. Nucl. Mater.23, (1967), 249.
- 11 S. Kass. Corrosion 25, (1969), 30.
- 12 T. Kido. Sixth Inter.. Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Waters Reactors. 1-5 de agosto (1993) San Diego. USA.
- 13 A.M. Garde. Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth. Int. Symposium. ASTM - STP 1132. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1991), 566.
- 14 R. Westerman. Journal of Nuclear Materials 18, 31 (1966).
- 15 D. G. Weslake y S. T. Ockers. Journal of Nuclear Materials 37, 236 (1970).
- 16 M.P. Puls. J. Nucl. Mater. 165, (1989), 128.
- 17 J.J. Kearns. J. Nucl. Mater. 43, (1972), 330.
- 18 A. Sawatzky. J. Nucl. Mater. 2 N° 1 (1960), 62.
- 19 M.P. Puls. Acta Metall. 29, (1981), 1961.
- 20 M.P. Puls. Acta Metall. 32, N° 8, (1984), 1259.
- 21 P. Bruzzoni. Comunicación privada.
- 22 R. P. Marshall, M. R. Jr. Louthan, Transaction of the ASM, 56 (1963) 693.
- 23 S. C. Lin, M. Hamasaki, and Y. D. Chuang, . Nucl.Sci. 71 (1971) 251.
- 24 J. B. Bai, C. Prioul y D. François, Metallurgical and Materials Transactions A, 25 A (1994) 1185.
- 25 C.E. Coleman y D. Hardie. J. of Less Common Metals, (1966), 12.
- 26 M. Grange, J. Besson y E. Andrieu. Met. And Materials Trans. 31A, (2000), 679.
- 27 M.P. Puls. Met. Trans. A, 19A, (1988), 1507.
- 28 Fan Yunchang y D.A. Koss. Met. Trans. A, 16A, (1985), 675.
- 29 J.H. Huang y S. P. Huang. J. of Nucl. Mater. 208, (1994). 166.

-
- 30 J. B. Bai. Scripta, Met. et Materialia. 29, (1993), 617.
- 31 A. M. Garde, G. P. Smith and R. C. Pirek. Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh Int. Symposium. ASTM - STP 1295. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 407, (1996).
- 32 S.B. Wisner y R.B. Adamson. Nucl. Eng. and Design, 185, (1998), 33.

IV. Estudios en Zr-2,5%Nb

IV.1. Introducción

En los reactores del tipo CANDU los elementos combustibles se encuentran alojados en tubos de presión (TP). Estos tubos, de 6 m de largo, 103 mm de diámetro interior y 4 mm de espesor de pared, se encuentran en posición horizontal y están rodeados por tubos concéntricos de Zry-2 llamados tubos de calandria (TC), Fig. IV- 1. En el interior del TP circula el refrigerante (agua pesada), que entra a 252°C y sale a 312°C, a una presión de 9,65 MPa. Entre el TP y el TC se encuentra el gas anular que aísla térmicamente el TP del moderador (agua pesada) que circula por fuera del TC y se encuentra a 65°C. La separación entre los dos tubos se logra mediante anillos separadores. El desplazamiento accidental de los anillos, unido al crecimiento por irradiación del TP, permite que el TP se combe. En estas condiciones se produce un contacto entre el TP y el TC con la consiguiente generación de un gradiente térmico localizado en la zona de contacto. A lo largo del tiempo los isótopos de hidrógeno presentes en el interior del TP, difunden impulsados por el gradiente térmico. Cuando se supera la solubilidad sólida terminal, precipitan hidruros en la superficie más fría (superficie externa de la pared del TP) [1, 2, 3].

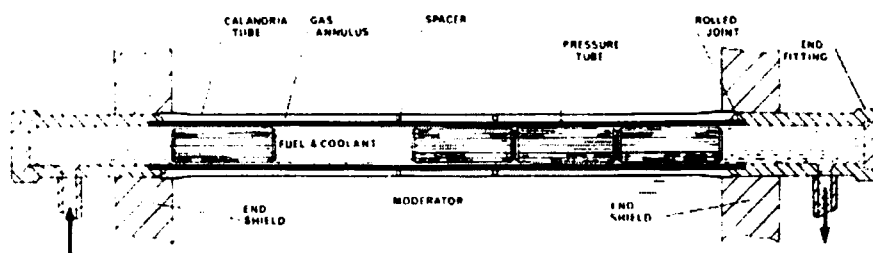


Fig. IV- 1 Esquema de los tubos de presión de las centrales tipo CANDU [4].

En presencia de gradiente térmico y suficiente hidrógeno pueden formarse zonas de alta concentración de hidruro conocidas como ampollas (blisters) [5, 6, 7]. Como el hidruro tiene menor densidad que el circonio su precipitación produce una elevación de la superficie de la muestra, tal como se observa en la macrografía de la Fig. IV- 2 -a). Si se realiza un corte transversal (Fig. IV- 2-b) se observa una zona mas clara, en el centro

de la ampolla, que es mayoritariamente hidruro de circonio con una concentración de ~16000 ppm, rodeando esa zona se observa un borde oscuro donde la fracción de hidruro decrece hasta alcanzar la concentración de hidrógeno de la matriz. Debido al carácter frágil del hidruro de circonio, las ampollas suelen presentar fisuras, como se observa en la Fig. IV- 2. Cuando las fisuras alcanzan la matriz de Zr-2,5%Nb pueden propagarse por el proceso conocido como rotura diferida inducida por hidruros [8].

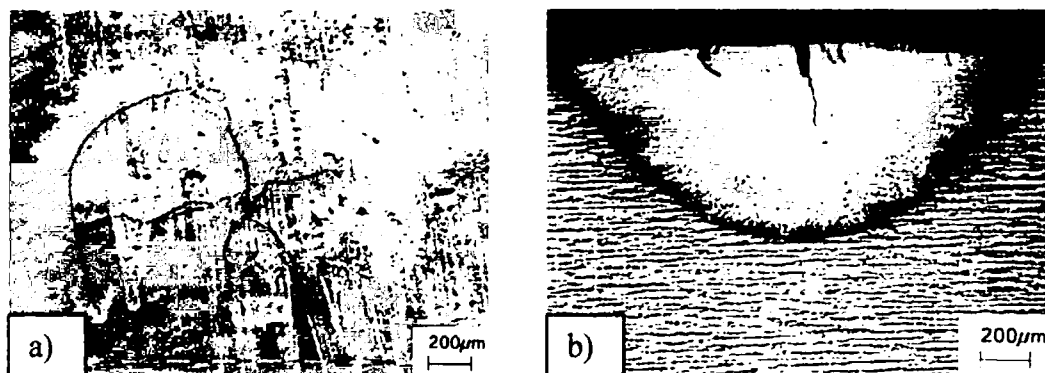


Fig. IV- 2 Ampolla de hidruro crecida en laboratorio [7]. a) Vista superficial, b) Corte.

Un ejemplo de falla por contacto entre TP y TC lo constituye el incidente que ocurrió en la central nuclear Pickering en agosto de 1983. El tubo de presión del canal G16 de la unidad 2 falló por fractura rápida. Una vez retirado el combustible se observó una fisura axial de 2 m de longitud. El análisis posterior reveló que la fisura se originó en ampollas como las descritas. La fisura propagó lentamente por un proceso de rotura diferida (ver sección IV-4-1) hasta que alcanzó el tamaño crítico (100 mm) que condujo a la fractura rápida del tubo. Hasta esa fecha los tubos de presión de las unidades 1 y 2 de la central nuclear Pickering eran de Zry-2. La concentración de deuterio en el tubo fallado varió desde ~50 ppm en la entrada de refrigerante hasta ~250 ppm en la salida (zona donde se produjo la fisura). La inspección de otros tubos en los reactores Pickering 1 y 2 reveló concentraciones igualmente altas de deuterio y permitió identificar zonas de contacto y presencia de ampollas. Esto determinó el recambio de los tubos de Zry-2 por otros de Zr-2,5%Nb [9]. El empleo de TP de Zr-2,5%Nb, en lugar de Zry-2, minimiza el riesgo de formación de ampollas debido al menor pickup de la segunda aleación (5% del hidrógeno producido por la corrosión frente al 50%) [10].

Sin embargo, la falla de diseño que ocasiona el contacto TP/TC subsiste en otros reactores CANDU con tubos de Zr-2,5%Nb. Entre ellos el reactor de la central nuclear Embalse (CNE) donde se detectó el corrimiento de los anillos espaciadores con el

consiguiente contacto entre TP y TC. Se implementó entonces un programa de reposicionamiento de los anillos, a largo plazo, tendiente a reubicarlos en nuevas posiciones que eliminen el contacto. La posibilidad de formación de ampollas (en el período previo al reposicionamiento) no puede descartarse así como tampoco la presencia de fisuras que subsistirían aún después de eliminado el contacto.

Por los motivos mencionados se consideró interesante poner en marcha una línea de investigación sobre los fenómenos mencionados: formación de ampollas y rotura diferida inducida por hidruros a partir de fisuras generadas en ampollas.

En la sección IV.2 se detallan algunas características de la aleación Zr-2,5%Nb empleada para este estudio. En la sección IV.3 se presentan los estudios realizados sobre formación de ampollas, tendientes a esclarecer las características de los hidruros que precipitan a su alrededor. La sección IV.4 está dedicada a la descripción y análisis de ensayos de rotura diferida realizados a partir de fisuras originadas en ampollas.

IV.2. Características del material.

El diagrama Zr-Nb se presenta en la Fig. IV- 3 [11]. Los tubos de presión de las centrales tipo CANDU están contruidos con una aleación de Zr y 2,5% en peso de Nb, la composición química, según especificación, se presenta en la Tabla IV- 1. El proceso de fabricación de los tubos [12] se detalla en la Fig. IV- 4. El extrudado de los tubos se realiza a 850°C en el campo bifásico ($\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$). Después del laminado en frío se obtienen granos alargados de fase α_{Zr} (hasta 0,6 % en peso de niobio) rodeados de fase β_{Zr} retenida (~20% en peso de Nb). Los granos de fase α tienen dimensiones de alrededor de 0,5 μm , 1-5 μm y 10-20 μm en la dirección radial, circunferencial y axial respectivamente [13]. Por debajo de 610°C la fase β_{Zr} es inestable y tiende a descomponerse, durante un recocido posterior, en la fase estable del diagrama de equilibrio que es la fase β_{Nb} (~85% en peso de Nb). En los tubos de presión la descomposición se inicia durante el proceso de relevado de tensiones que sufren los tubos (en autoclave a 400°C). Se obtiene primeramente la fase metaestable ω y luego fase β enriquecida (20-45 % en peso de Nb) [13, 14]. Este tratamiento produce, además, una capa de óxido duro y adherente sobre la superficie de los tubos. El óxido, del orden de 1 μm de espesor, reduce el pick up de hidrógeno durante el servicio.

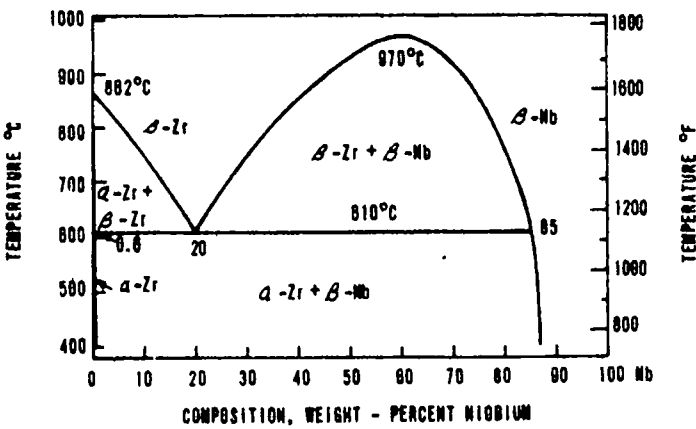


Fig. IV- 3 Diagrama de fases de la aleación Zr-Nb

Tabla IV- 1 Especificaciones de la composición química para lingotes de Zr-2,5%Nb empleados en la fabricación de tubos de presión CANDU [12].

Elementos de aleación	
Niobio	2,40 a 2,80 % en peso
Oxígeno	900 a 1300 ppm
	5,2 a 7,4 x 10 ⁻¹ % atómico
Elementos de impureza ppm máximo (% atómico)	
Aluminio	75 (2,5 x 10 ⁻²)
Boro	5000 (4,2x 10 ⁻⁴)
Cadmio	5000 (2,1x 10 ⁻³)
Carbón	270 (2,1x 10 ⁻¹)
Cromo	200 (3,5 x 10 ⁻²)
Cobalto	20 (3,1 x 10 ⁻³)
Cobre	50 (7,2 x 10 ⁻³)
Hafnio	50 (2,5 x 10 ⁻³)
Hidrógeno	20 (1,8 x 10 ⁻¹)
Hierro	1500 (1,1 x 10 ⁻¹)
Plomo	130 (5,7 x 10 ⁻³)
Magnesio	20 (7,5 x 10 ⁻³)
Manganeso	50 (8,3 x 10 ⁻³)
Molibdeno	50 (4,8 x 10 ⁻³)
Níquel	70 (1,1 x 10 ⁻²)
Nitrógeno	65 (4,2 x 10 ⁻²)
Silicio	120 (3,9 x 10 ⁻²)
Tantalio	200 (1 x 10 ⁻²)
Estaño	100 (7,7 x 10 ⁻³)
Titanio	50 (9,5 x 10 ⁻³)
Tungsteno	100 (4,9 x 10 ⁻³)
Uranio	3.5 (1,3 x 10 ⁻⁴)
Vanadio	5 (9 x 10 ⁻³)

Después del laminado en frío, la textura cristalográfica de los tubos es tal que la mayoría de los polos basales se alinean próximos a la dirección circunferencial. Sin embargo el número de polos basales orientados en la dirección radial es mayor que el correspondiente a una distribución al azar, en la Fig. IV-5 se muestra la figura de polos basales según dos autores diferentes [13, 15].

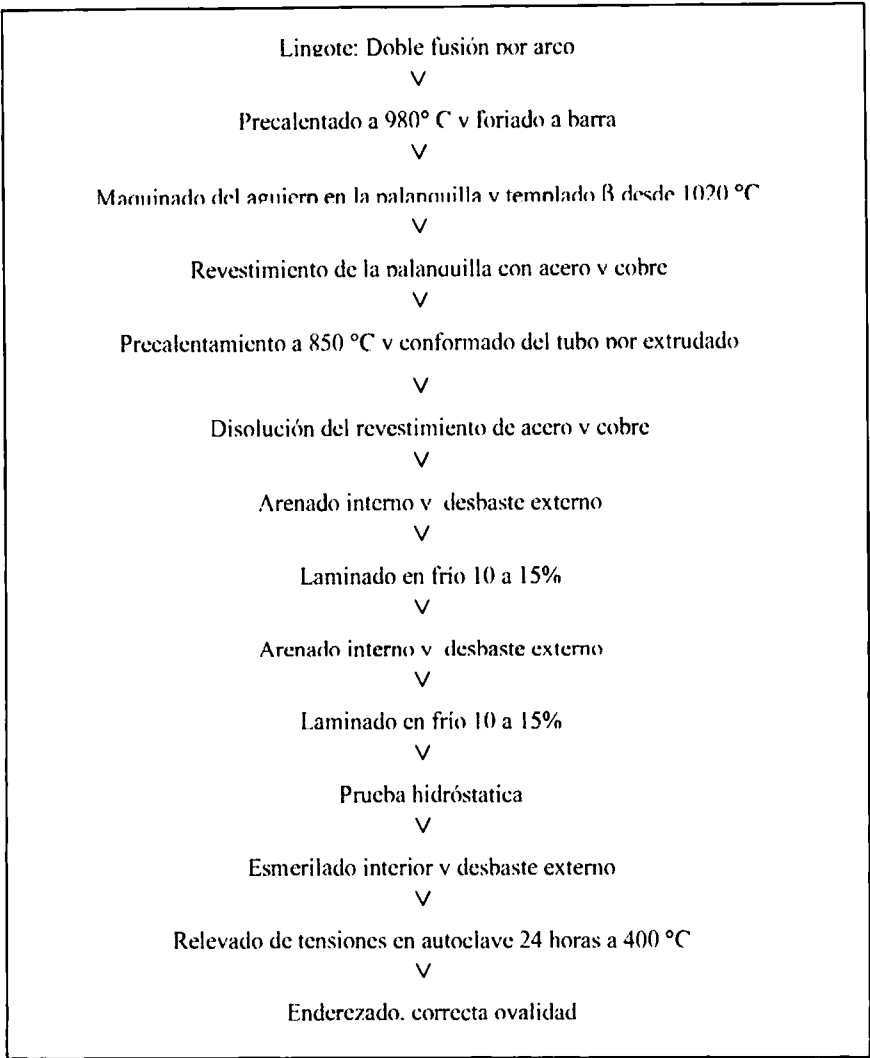


Fig. IV- 4 Ruta de fabricación de tubos de presión de Zr-2,5%Nb [12]

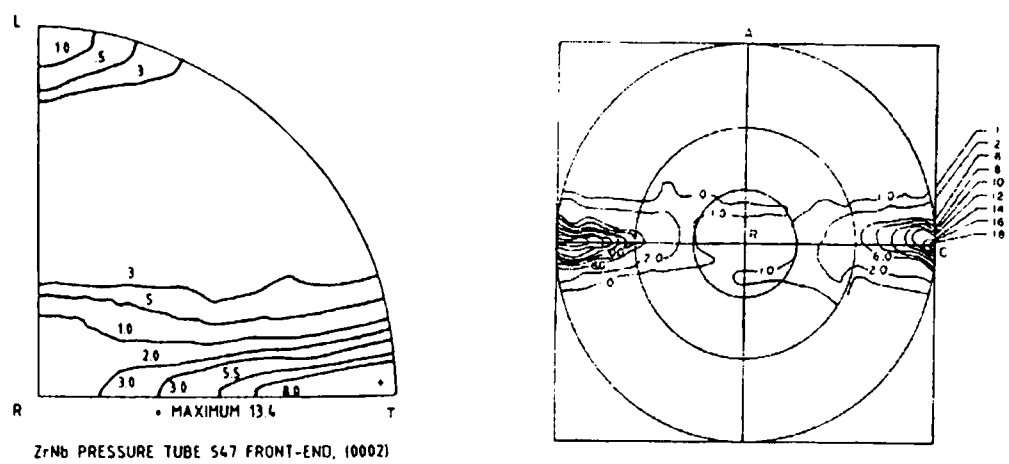


Fig. IV- 5 Figura de polos basales en un tubo de Zr-2,5%Nb, (a) [13] y (b) [15].

Las propiedades mecánicas del Zr-2,5%Nb a temperatura ambiente y a 300°C se presentan en la Tabla IV- 2.

Tabla IV- 2 Propiedades mecánicas de los tubos de presión de Zr-2,5%Nb en distintas condiciones de temperatura e irradiación. [12]

Temperatura	Dosis de irradiación (n m ⁻²)	Dirección del ensayo	Tensión de Fluencia 0,2% (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	Elongación (%)	Reducción en área (%)
Ambiente	0	L	643	790	13	35
		T	---	813	15	48
	1.0 x 10 ²⁴	L	980	980	6	20
		T	---	1080	---	23
300°C	0	L	330-380	469-531	14-16	53-55
		T	540 *	538-572	13-12	53-55
	1.0 x 10 ²⁴	L	683	752	5	22
		T	---	820	---	26

L: dirección longitudinal o axial, T: dirección transversal o circunferencial. Donde se registran dos valores son los correspondientes al extremo inicial y final del tubo respectivamente. * [16]

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.

En un trabajo previo [17] se clasificó la morfología de los hidruros en recortes de tres tubos de presión de la central Embalse, con un contenido de hidrógeno inicial (antes de entrar en servicio) entre 9 y 16 ppm. Observados en el microscopio óptico o electrónico de barrido, los hidruros se presentan como: 1) placas paralelas al plano circunferencial-axial, con sus dimensiones en el rango del μm hasta algunas decenas de μm (Fig. IV- 6 a); 2) placas similares a las mencionadas en 1) pero encadenadas por componentes en la dirección radial (Fig. IV- 6 b). En general las placas son más largas en la dirección axial..

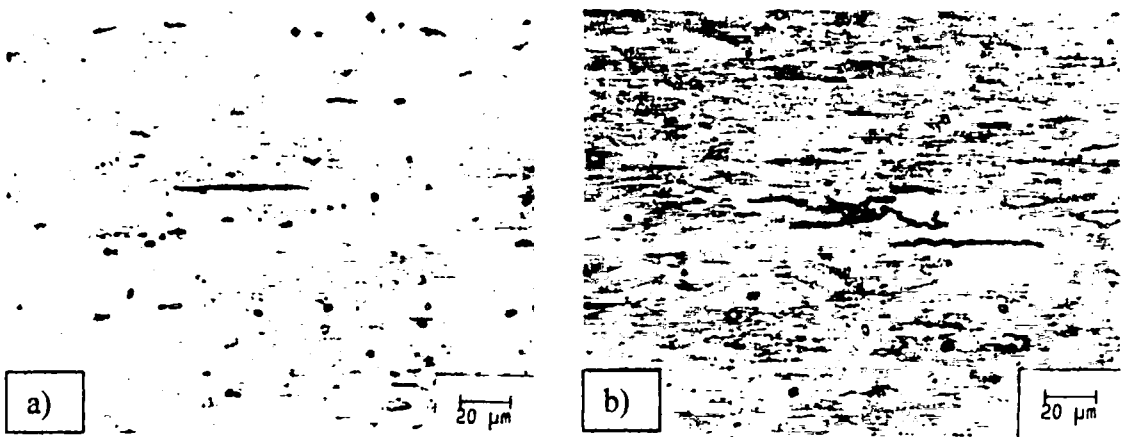


Fig. IV- 6 Hidruros de circonio en recortes de tubo de presión con 8 -15,6 ppm. Plano radial-axial: a) plaquetas paralelas al plano circunferencial-axial, b) plaquetas ramificadas

Cuando el contenido de hidrógeno se incrementa, la dimensión de las placas aumenta y las placas se alinean, preferentemente, en forma paralela al plano circunferencial axial (Fig. IV- 7 a) [15]. Se dice entonces que ese es el plano de hábito "aparente" de los hidruros (en adelante se hará referencia a estos hidruros como hidruros circunferenciales). En presencia de tensiones externas, aplicadas en la dirección axial, se observa un cambio en la orientación de los hidruros tomando como plano de hábito "aparente" el plano radial axial (Fig. IV- 7 b) [15] y se los llama hidruros radiales.

Perovic et al [15] realizaron un estudio a nivel microscopía de transmisión y corroboraron que las placas de hidruros observadas a menores aumentos están constituidas por el apilamiento de placas individuales que nuclean en la interfase α - β (esta última parcialmente transformada) y crecen hacia el interior de la fase α -Zr (Fig. IV-8). Los apilamientos se generan por un efecto catalítico durante la nucleación de las placas individuales: una nueva placa nuclea y crece dentro del campo de tensiones generado por la placa anterior [18]. Son posibles aquellos apilamientos que minimizan la energía de interacción de las placas. El plano de hábito "aparente" de los hidruros observados a bajos aumentos está determinado por las características del apilamiento, las tensiones residuales y la textura del tubo [15].

Perovic et al [15] encontraron que tanto para los hidruros circunferenciales como para los radiales, la relación de orientación de las placas individuales y la matriz es $(111)_{\delta} \sim // (0001)_{\alpha\text{-Zr}}$ $[1\bar{1}0]_{\delta} \sim // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Zr}}$ y precipitan con un plano de hábito muy próximo al plano basal del circonio. En los hidruros circunferenciales las placas individuales precipitan en granos cuyo eje c está próximo a la dirección radial; en cambio las plaquetas que componen los hidruros radiales precipitan en los granos con eje c orientados en la dirección circunferencial. Adjudicaron este hecho a la presencia de tensiones residuales que quedan después del conformado en frío. Estas tensiones serían de tracción en los granos con el eje c orientado en la dirección radial del tubo (facilitando la precipitación). En cambio, los granos con el eje c orientado según la dirección circunferencial (mayoritarios según la textura) se encontrarían en compresión. En este caso, el incremento de volumen que acompaña la formación del hidruros dificulta su precipitación. Sólo cuando se eliminan esas tensiones de compresión, mediante la aplicación de tensiones de tracción en la dirección circunferencial, se pueden obtener hidruros radiales. Leger y Doner [19] encontraron que la tensión límite para producir la precipitación de hidruros radiales en TP de Zr-2,5%Nb es (187-194

MPa). Ellis [20] remarcó la importancia del trabajado en frío sobre la orientación de los hidruros; para evitar la precipitación de hidruros radiales los tubos de presión comerciales deben recibir una fuerte deformación compresiva en la dirección radial, durante las últimas etapas de la fabricación.

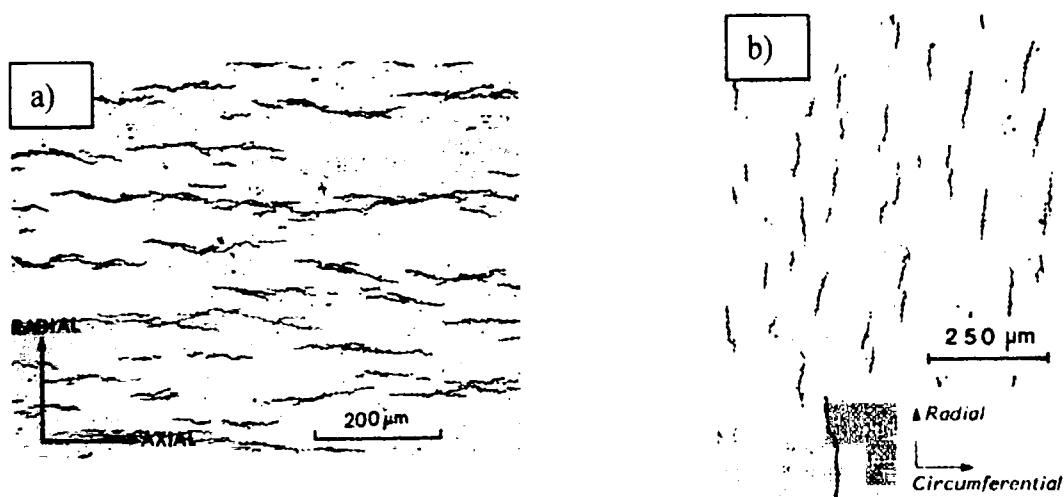


Fig. IV- 7 Sección longitudinal de un tubo de presión de Zr-2,5%Nb con ~300 ppm de hidrógeno, a) se observan los hidruros circunferenciales, b) hidruros radiales precipitados bajo tensión circunferencial



Fig. IV- 8 Sección longitudinal de un tubo de presión de Zr-2,5%Nb, relevado de tensiones 6 h a 500°C. Se observa el apilamiento de placas de hidruros individuales.[15]

El material empleado en esta parte de la tesis proviene de recortes de tubo de presión de Zr-2,5%Nb, provistos por la central Embalse. Durante la operación del reactor los tubos están sometidos a una presión interna de ~10 MPa en un rango de temperatura de 250 a 310 °C.

IV.3. Formación de ampollas y distribución de hidruros a su alrededor

IV.3.1. Antecedentes

El fenómeno de formación de ampollas por aplicación de un gradiente térmico fue estudiado por diversos investigadores, desde el punto de vista experimental y teórico.

Un exhaustivo estudio metalográfico de las ampollas encontradas en el tubo de la unidad 2 de Pickering que falló en 1983 fue realizado por Moan y Rodgers [5]. En la Fig. IV- 9 se observan dos metalografías extraídas de este trabajo, correspondientes a cortes de las ampollas en el plano transversal. Algunas características observadas y destacadas por estos autores son:

- un incremento en la concentración de hidruros en la cercanía del contacto y mayor densidad de hidruros radiales, mientras que en la lejanía los hidruros son circunferenciales.
- la presencia de hidruros emergiendo en forma radial del borde de la ampolla en una forma semejante a rayos de sol (sunburst), a diferencia de los hidruros que conforman la ampolla y que precipitan circunferencialmente,
- presencia de fisuras en el interior de las ampollas, generalmente en la parte de mayor densidad.
- En algunos casos las fisuras propagaron más allá de la ampolla a través de los hidruros radiales.

Las dimensiones de las ampollas encontradas en estos TP's variaron entre 2-8 mm de diámetro y 0,5-1,3 mm de profundidad [21].

En el reactor experimental WR-1, en Whiteshell Nuclear Research Establishment se detectaron 4 ampollas en un tubo de presión de Zr-2,5%Nb que estuvo en contacto con su correspondiente TC. La ampolla más grande tenía un radio de 4,8 mm y una profundidad de 1,7 mm por lo cual estuvo próxima a atravesar la pared (1,75 mm). Las condiciones de operación en este reactor fueron más severas que en los reactores CANDU, la temperatura del refrigerante en la región de las ampollas fue de 400 °C y la absorción de hidrógeno desde el refrigerante (líquido orgánico) ocasionó un incremento de la concentración hasta 800 ppm [2]. No se encontraron datos reportados

sobre las características de estas ampollas en lo que se refiere a presencia de fisuras y distribución de hidruros.

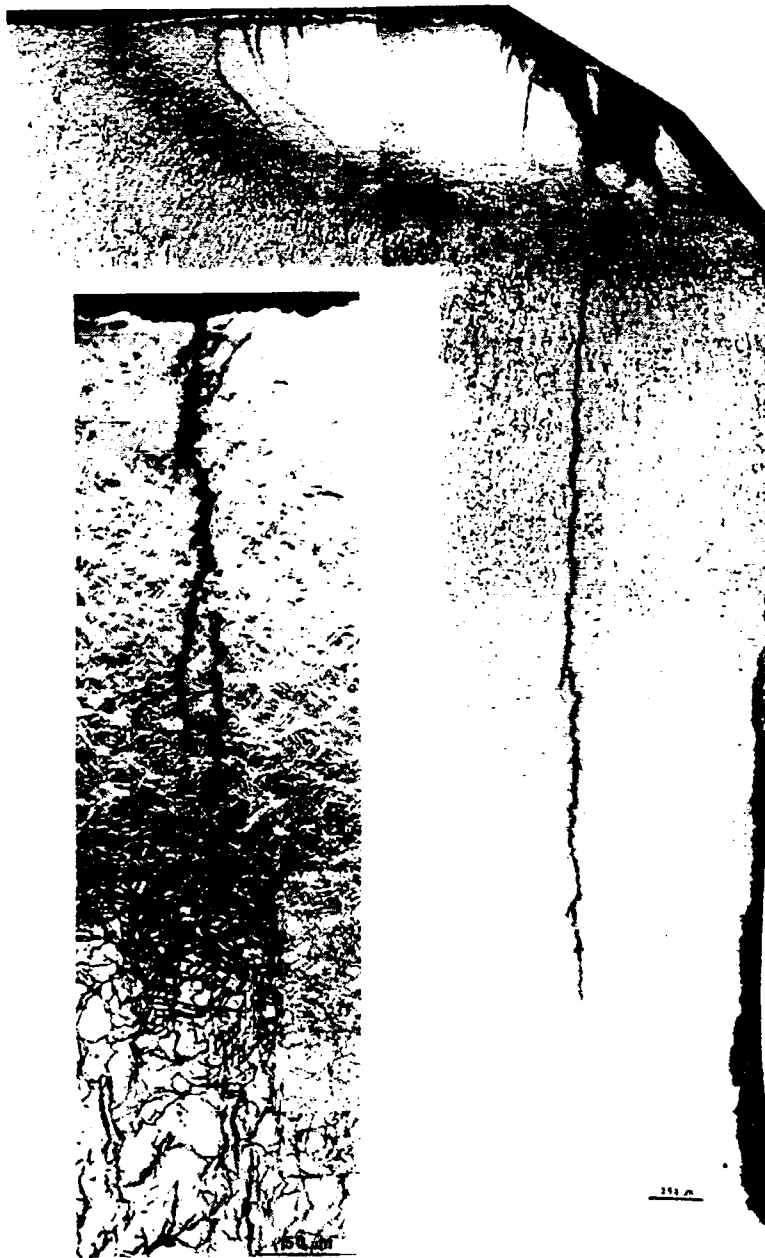


Fig. IV- 9 Ampollas del Pickering 2

En varios trabajos se crecieron ampollas, en condiciones controladas de laboratorio, para analizar diferentes aspectos de su formación y/o fractura. Las ampollas obtenidas por distintos métodos tienen diferentes características entre sí y respecto de las ampollas del Pickering 2.

Leger et al [5] diseñaron un método mediante el cual la pared interna de una sección de tubo de presión se mantiene a 250-350°C, en tanto que sobre la pared externa se inyecta aire comprimido sobre un área de 4 mm de diámetro, esto genera un gradiente

térmico de 30°C/mm. Las distintas ampollas crecidas mediante este método se caracterizan por no presentar fisuras en su interior y los hidruros que las rodean mantienen la orientación circunferencial típica en los TP. En el mismo trabajo se crecieron ampollas sobre secciones de TP de 50 cm de largo dobladas plásticamente para favorecer el contacto con el TC a 65°C. El crecimiento se realizó dentro de una loop presurizada a 9,7 MPa y 295°C en condiciones similares a las del reactor. Las ampollas obtenidas por este método no sólo presentaron fisuras sino también largos hidruros adyacentes emergiendo de la ampolla como rayos de sol.

Puls [8] obtuvo ampollas por dos métodos, en primer lugar creció ampollas por aplicación de un contacto frío producido por una barra de cobre. Con un peso depositado sobre la barra se obtenía una presión sobre la muestra y ésta a su vez se calentaba sobre una placa de cobre caliente. La presencia de fisuras se evaluó observando la superficie de la ampolla con un microscopio óptico de baja potencia. Con este método se detectaron fisuras en el 40% de las ampollas. Posteriormente las probetas con ampollas no fisuradas fueron sometidas a tracción a fin de detectar por emisión acústica y microscopía la propagación de fisuras, en algunos casos no se vieron fisuras que si detectó la emisión acústica, esto deja abierta la posibilidad de que el método óptico no tuviera la resolución suficiente como para detectar todas las fisuras. La metalografía en el corte radial-circunferencial mostró hidruros con forma de rayos de sol saliendo de las ampollas. El otro método para producir ampollas fue similar pero la muestra se calentó dentro de un horno y se aplicó tensión simultáneamente. La mayoría de las ampollas así crecidas presentaron fisuras y solo en dos casos hubo propagación por rotura diferida. En el corte transversal de las probetas que no rompieron se observaron hidruros en forma de rayos saliendo de la ampolla. Aquellos que emergieron de la zona central se extendieron como largos hidruros radiales hasta el extremo opuesto de la muestra.

Domizzi et al [7] crecieron ampollas con un método similar al de Puls (que se describe con más detalle en IV.3.2.2) donde un dedo frío refrigerado por agua se presiona sobre la muestra. En este caso todas las ampollas presentaron fisuras y los hidruros alrededor de las ampollas mantuvieron la orientación circunferencial propia de los tubos de presión.

La expansión en volumen que acompaña a la precipitación del hidruro de circonio genera tensiones dentro del hidruro y en la matriz que la rodea [22, 23, 24, 25]. Así la formación de una ampolla de hidruro está acompañada de la aparición de

tensiones que fueron calculadas en forma teórica por distintos autores [26, 27, 28, 29].

La motivación de esos trabajos fue entender el mecanismo de fisuración de las ampollas. En la Fig. IV- 10 se muestra la simetría empleada y los resultados del cálculo de tensiones [29] a lo largo del eje de simetría de la ampolla para distintas profundidades. Las distintas curvas corresponden a distintos porcentajes de densidad de la ampolla. En el interior de la ampolla las tensiones se hacen menos compresivas a medida que crece la densidad de hidruro de la ampolla. Esto implica que ampollas más densas se fisurarían con menor tensión de tracción externa. Sin embargo el crecimiento de una ampolla en presencia de tensiones externas no fue calculado. Fuera de la ampolla (en el plano circunferencial-axial del tubo), en cambio, las tensiones son de tracción. Si estas tensiones superan el límite mencionado en la sección IV.2 los hidruros pueden precipitar en el plano axial-radial. Moan y Rodgers [6] atribuyeron la presencia de hidruros radiales, rodeando las ampollas del TP de Pickering 2, a las tensiones generadas alrededor de la ampolla debido al incremento de volumen que acompaña su formación. Como vimos más arriba no siempre se produce la precipitación de este tipo de hidruros

El objetivo perseguido en esta sección de la tesis fue esclarecer las condiciones que conducen a la precipitación de hidruros radiales e hidruros dispuestos como rayos de sol alrededor de la ampolla. Para ello se crecieron ampollas variando la temperatura de formación, la velocidad de enfriamiento y la distribución de hidruros presentes antes de la formación de la ampolla. En segundo lugar se analizaron las condiciones que producen fisuras en la ampolla.

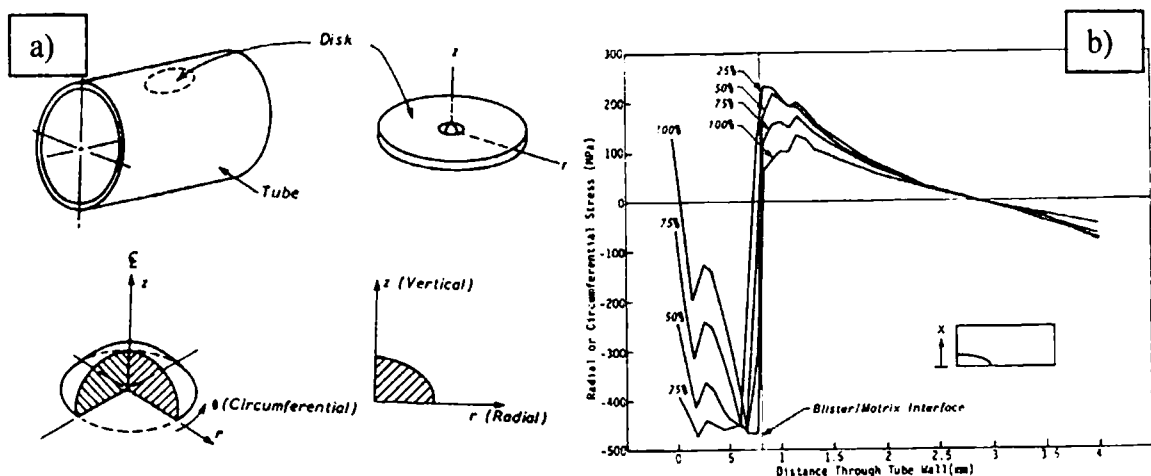


Fig. IV- 10. a) Esquema de la ampolla empleado por Wallace para el cálculo de las tensiones generadas por el crecimiento de la ampolla. b) Tensiones radiales o circunferenciales calculadas en el eje de simetría de la ampolla en función de la distancia a la superficie [29].

IV.3.2. Experimental

El material empleado fue extraído de un tubo de presión de Zr-2,5%Nb comercial. de 4,25 mm de espesor de pared y 112 mm de diámetro externo.

Se trabajó con 4 grupos de muestras: A_i, B_i, C_i y D_i. Las muestras A_i, B_i y D_i fueron secciones de 14 mm x 10 mm x 3,3 mm, en tanto que las muestras C_i fueron secciones de 40 mm x 10 mm x 2 mm, en la dirección circunferencial, axial y radial respectivamente. Las caras interna y externa (circunferencial-axial) del tubo se rectificaron por desbaste con papel de carburo de silicio hasta granulometría 1200.

En cada muestra se creció una ampolla, por gradiente térmico, sobre el plano circunferencial-axial correspondiente a la cara externa del TP. Previamente se hidruraron para incrementar el contenido de hidrógeno y acelerar el proceso de formación de la ampolla. Finalmente se caracterizó cada ampolla, la distribución de hidruros a su alrededor y presencia de fisuras, mediante metalografía. A continuación se describe más detalladamente cada una de las etapas mencionadas.

IV.3.2.1. Hidruración

La hidruración se realizó por carga catódica. Previamente las muestras se atacaron en una solución de 45ml de HNO₃, 45ml de ácido láctico y 6ml de HF. La carga se realizó en una celda electrolítica (Fig. IV- 11) termostatzada con un calefactor eléctrico dentro de un baño de aceite de siliconas. La solución empleada fue H₂SO₄ 0,05M, la temperatura se mantuvo entre 90 y 98 °C, y la densidad de corriente fue superior a los 150 mA/cm². La duración de la carga se determinó de acuerdo al espesor de la capa de hidruro buscada y ésta de acuerdo a la concentración de hidrógeno (como se describió en la sección III.3.1.1).

Las muestras A_i, C_i y D_i fueron tratadas térmicamente a fin de obtener una distribución uniforme de hidruros en todo el espesor, antes de la formación de las ampollas. El remanente de la capa de hidruro se eliminó con papel de SiC, después del tratamiento térmico. Las muestras A_i y D_i se recocieron a (465±5)°C durante 19 horas en vacío, se enfriaron retirando la cámara del horno y permitiendo la entrada de aire. Las muestras C_i se recocieron a (380±5)°C durante 23 horas y enfriaron en vacío retirando la cámara del horno.

Las muestras B_i no se trataron térmicamente, de esta forma no hubo hidruros precipitados durante la formación de las ampolla. Se les eliminó la capa de hidruro en la superficie circunferencial-axial correspondiente a la cara externa del TP (donde se formaría la ampolla), se calculó el espesor de la capa restante a fin de que contuvieran hidrógeno suficiente para la formación de la ampolla y al final del ensayo aún hubiera hidrógeno en solución en la zona caliente.

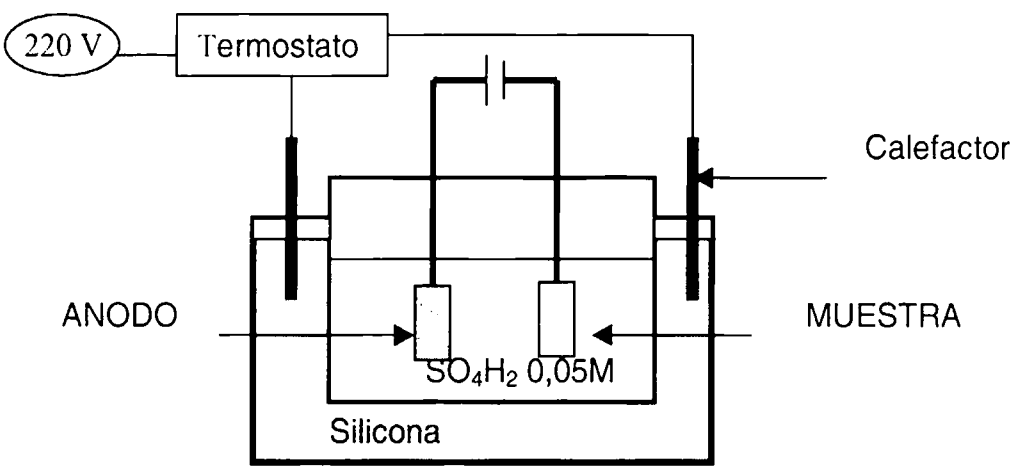


Fig. IV- 11 Esquema de la celda electrolítica

IV.3.2.2. Crecimiento de las ampollas

Para producir un gradiente térmico localizado se diseñaron y construyeron dos hornos eléctricos con sus respectivos dispositivos de enfriamiento, como se esquematiza en la Fig. IV-12. La muestra se coloca sobre un bloque de Al o Cu y éste se calienta hasta la temperatura de trabajo, dentro del horno abierto en la parte superior. Entre la muestra y el bloque se deposita polvo de aluminio de 80 mesh para mejorar el contacto térmico. El gradiente térmico se produce mediante una punta de Al refrigerada por agua, colocada en la parte superior de la muestra.

Las puntas frías empleadas en las muestras A_i, B_i, y C_i tienen sección rectangular con un área de 2,2 ó 2,4 mm x 11 mm en las direcciones circunferencial y axial del TP respectivamente. Un resorte en la parte superior proveyó una presión inicial del orden de 0,7 a 1,5 MPa. La presión subió a medida que se formó la ampolla porque el incremento de volumen de la misma disminuye el área de contacto. Para mejorar los

contactos térmicos entre la punta fría y la muestra se depositó polvo de Al de 80 mesh entre ellos.

En la formación de las ampollas de las muestras D_i se empleó una punta fría de sección circular de 0,8 mm de diámetro. En las muestras D_1 a D_3 se aplicó presión con el resorte. En la muestra D_4 , en cambio, se evitó que la punta fría realizara presión sobre la muestra. Para ello se colocó la punta a unas décimas de mm de la superficie de la muestra y se obtuvo el contacto, necesario para extraer el calor, aplicando un pegamento siliconado de alta temperatura (ULTRA COPPER de LOCTITE).

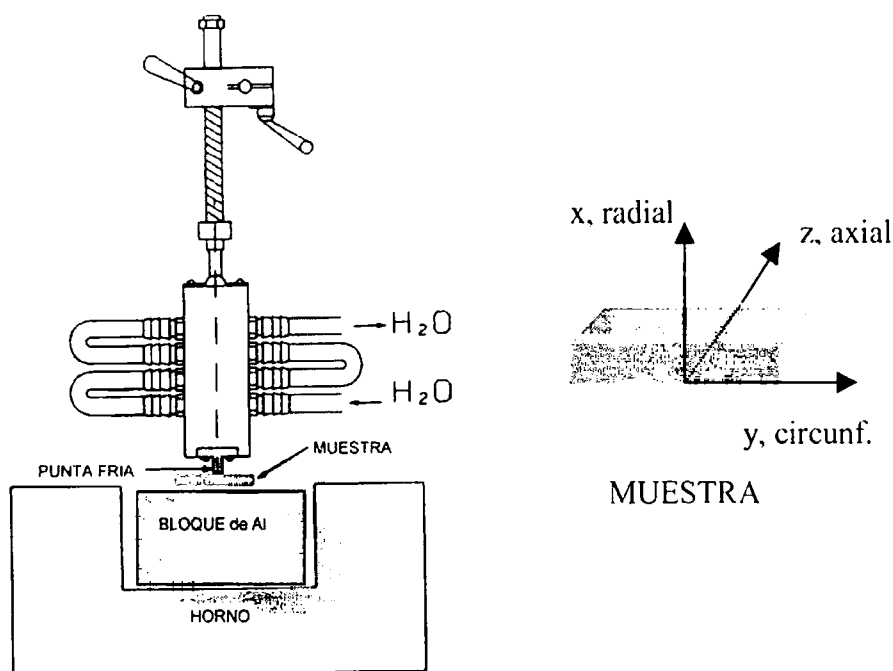


Fig. IV- 12 Esquema del horno y dispositivo empleado para la formación de ampollas por gradiente térmico.

En la Tabla IV- 3 se resumen las características que diferencian a los grupos de muestras empleados. Las muestras A_i y B_i se emplearon para analizar el efecto de la temperatura de formación sobre la precipitación de hidruros radiales. La comparación entre ambos grupos (A_i y B_i) permitió observar el efecto de los hidruros circunferenciales previos a la formación. En las muestras A_i y C_i se varió la velocidad de enfriamiento una vez formada la ampolla, para determinar su efecto sobre la precipitación de los hidruros radiales. Las muestras D_i se emplearon para ver el efecto del tamaño de la ampolla y la presión del contacto sobre la fisuración.

Tabla IV- 3. Características de los diferentes grupos de muestras empleadas

Grupo	Dimensiones Circ.-axial- radial (mm)	Tratamiento térmico previo	Punta fría (mm)	Variable a analizar
A _i	14 x 10 x 3,3	(465 ± 5) ° C	2,2 x 10	Temperatura y presencia de hidruros previos
B _i	14 x 10 x 3,3	Ninguno	2,4 x 10	Temperatura y ausencia de hidruros previos
C _i	40 x 10 x 2	(380 ± 5) ° C	2,4 x 10	Velocidad de Enfriamiento
D _i	14 x 10 x 3,3	(465 ± 5) ° C	ϕ = 0,8	Tamaño de la ampolla y presión de la punta fría

La temperatura se midió mediante termocuplas envainadas tipo J colocadas en orificios de 5 mm de profundidad (dirección axial) por 0,5 mm (radial) y 0,8 mm (circunferencial) realizados por electroerosión a $x=0,5$ mm medidos desde la cara inferior de la muestra. En las muestras A_i, B_i y D_i las termocuplas se colocaron en $y = 6-7$ mm medidos desde el plano medio de la muestra en dirección circunferencial. En las muestras C_i las termocuplas se colocaron en $x=0,5$ mm y en $y=7; 20$ mm medidos de igual manera. La temperatura de la punta fría se midió con una termocupla colocada en un orificio que llega hasta el eje medio y se encuentra a 12 mm de la superficie de contacto con la muestra ($x=15,3$ mm en las muestras A_i y B_i y $x=14$ en las muestras C_i).

IV.3.2.3. Caracterización de las ampollas y distribución de hidruros

Para medir las dimensiones de las ampollas, caracterizar la distribución de hidruros a su alrededor y detectar la presencia de fisuras se realizaron observaciones metalográficas sobre sucesivos cortes según el plano radial - circunferencial del tubo. Para ello se realizaron sucesivos desbastes con papel de SiC y ataques con solución para revelar hidruros (45 ml de HNO₃, 45 ml de ácido láctico y 6 ml de HF)

La Fig. IV- 13 es un esquema de una ampolla, los parámetros medidos fueron: diámetro de la ampolla (d) en la dirección circunferencial, profundidad (a) en la dirección radial , altura de la protuberancia (h). La longitud de la ampolla (l) a lo largo de la dirección axial se midió sobre la superficie externa.

La distribución de los hidruros que crecen con orientación radial respecto de la ampolla se esquematiza también en la Fig. IV- 13 y se caracterizó midiendo el largo

máximo (L) y el alcance (R) que es la distancia entre el borde de la ampolla y el último hidruro radial observado.

En las muestras A_i , B_i , C_q y D_i los parámetros mencionados se midieron en los sucesivos cortes metalográficos. En la sección siguiente se reportarán los valores correspondientes al plano medio (según la dirección axial) de la ampolla. Las otras muestras C_i se emplearon para maquinar probetas de tracción (según se describirá en la sección IV.4.2), en consecuencia sólo se realizó la medición en dos cortes equidistantes del medio de la ampolla a 2 mm del mismo. La experiencia obtenida con las muestras A_i , B_i y C_q permite asegurar que las ampollas son suficientemente uniformes a lo largo de la dirección axial como para considerar que las mediciones a 2 mm son representativas del medio de la ampolla.

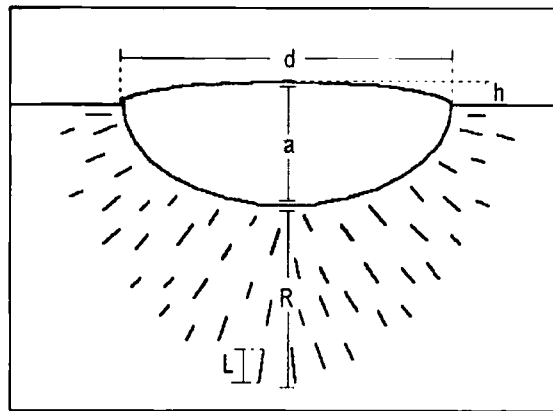


Fig. IV- 13. Esquema de una sección circular - radial de una ampolla y distribución de hidruros radiales a su alrededor.

IV.3.3. Resultados y discusión

En las muestras A_i , C_i y D_i el tratamiento térmico, posterior a la carga catódica, permitió que se disolviera la capa de hidruro hasta alcanzar la SST de equilibrio. Durante el enfriamiento precipitaron hidruros en el plano circular-axial, como es usual en los tubos de presión. En las muestras C_i , recocidas a 380°C, la concentración de hidrógeno, calculada según la fórmula de SST de Kearns [30], es de 170 ppm. En las muestras A_i , y D_i , tratadas a 465°C, la concentración de hidrógeno es de 357 ppm. La densidad de hidruros fue diferente de acuerdo a la temperatura del tratamiento siendo menos densa en las muestras C_i (ver Fig. IV- 14).

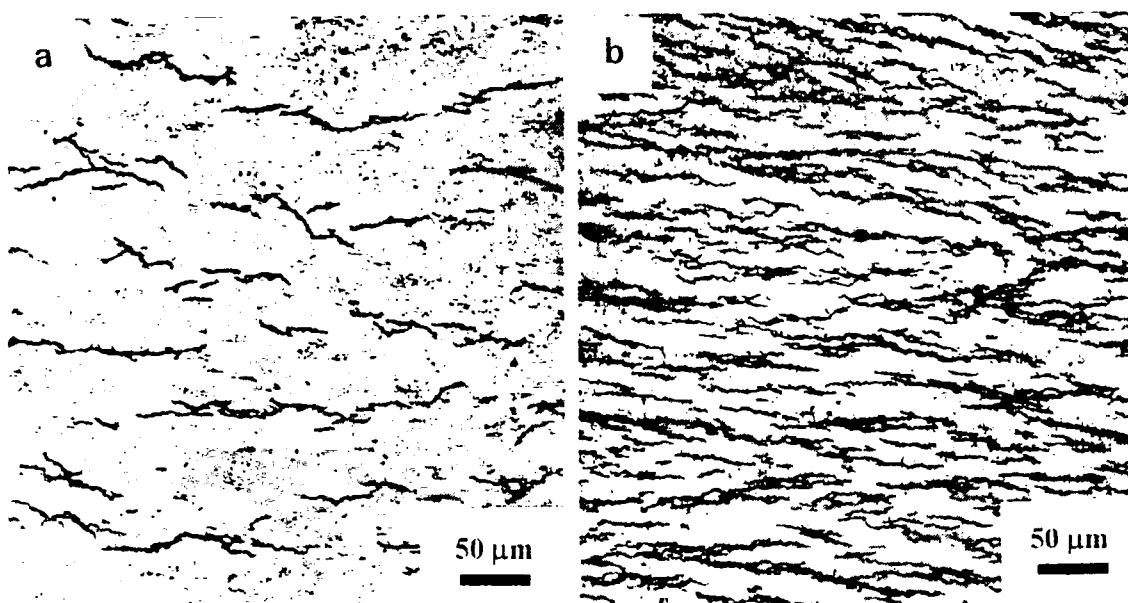


Fig. IV- 14 Distribución de hidruros de las muestras tratadas térmicamente después de la carga catódica, a) a 380°C, muestras C_i, b) a 465°C, muestras A_i, y D_i.

La Fig. IV- 15 muestra dos ejemplos del corte de una ampolla según el plano circunferencial-radial. La ampolla constituida mayoritariamente por hidruro (~100%) corresponde a la zona clara (I), rodeándola se observa una zona oscura (II) de alta densidad de hidruros. Debido a la alta concentración de hidrógeno de las muestras A_i, C_i, y D_i (Fig. IV- 15 a) los hidruros circunferenciales no se disolvieron totalmente en los alrededores de la punta fría (ya que no se alcanza la temperatura de disolución). Esto determina que en esas muestras las ampollas estén rodeadas de una zona (III) que conserva, prácticamente, la distribución inicial de los hidruros. Más allá, en la zona (IV) el hidrógeno estuvo totalmente en solución y la concentración disminuyó pues proveyó el hidrógeno absorbido por la ampolla. En las muestras del grupo B_i (Fig. IV- 15 b) también se observan las zonas (I) y (II) rodeadas por otra zona (IV) donde el hidrógeno se encontraba en solución mientras se formaba la ampolla. La concentración quedó igual a la SST correspondiente a la temperatura de formación ya que al finalizar el crecimiento de la ampolla aún se mantenía capa de hidruro en la superficie.

Los resultados obtenidos en los distintos ensayos se presentarán, a continuación, en secciones separadas de acuerdo con el efecto que se analizó.

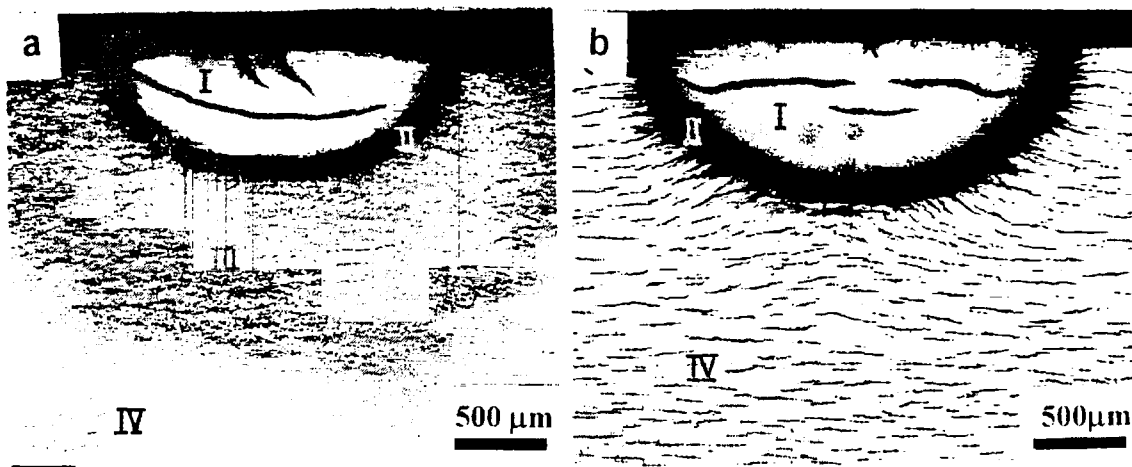


Fig. IV- 15 Corte circunferencial-radial de una ampolla. a) muestra A₃: la ampolla (I) está rodeada de una zona de alta densidad de hidruros (II), luego se observa la zona donde los hidruros circunferenciales previos no se han disueltos (III) y por último la zona donde el hidrógeno estuvo en solución durante la formación de la ampolla (IV). b) Muestra B₁: la zona (III) no se encuentra porque todo el hidrógeno estuvo en solución.

IV.3.3.1. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre las distribución de hidruros radiales

Se crecieron ampollas en las muestras del grupo A_i, durante 14 días, manteniendo condiciones similares de temperatura en la punta fría y en la muestra, tal como se muestra en la Tabla IV- 4. La muestra A_q se templó en agua; las A₁ a A₃ se enfriaron dentro del horno cubierto pero con la punta fría aplicada. Los resultados obtenidos se muestran en la misma tabla y en la Fig. IV- 16.

Tabla IV- 4. Efecto de la velocidad de enfriamiento en las muestras del grupo A_i.

Muestra	Temperatura en (x; y) (°C) *		Enfriamiento	Dimensiones de la ampolla **				Hidruros radiales (μm)***	
	(15;0)	(0,5; 7)		d	a	h	l	L	R
A _q	60	352	temple	2.64	0.98	0.12	6.3	Sin hidruros radiales	
A ₁	66	352	Horno, con punta fría	1.94	0.76	0.08	7.9	23	430
A ₂	60	<351		2.66	1.03	0.12	5.0	18	410
A ₃	86	353		2.35	0.85	0.10	8.6	29	400

* Valores registrados al inicio del ensayo, x e y (mm) definidos en la Fig. IV-12.
** Dimensiones de la ampolla: diámetro (d), profundidad (a), altura de la protuberancia (h), longitud en la dirección axial (l). *** Hidruros radiales: longitud máxima (L) y alcance (R)

En la muestra templada A_q (Fig. IV- 16 a) no se observan hidruros radiales en los alrededores de la ampolla, sólo se encuentran hidruros menores a $10\text{ }\mu\text{m}$ emergiendo de la ampolla en la zona de alta densidad de hidruros (catalogados como rayos de sol). En las muestras A_1 , A_2 y A_3 se observan hidruros de $18\text{-}29\text{ }\mu\text{m}$, dispuestos radialmente alrededor de la ampolla no solamente junto al borde de la misma sino hasta un alcance de $400\text{-}430\text{ }\mu\text{m}$.

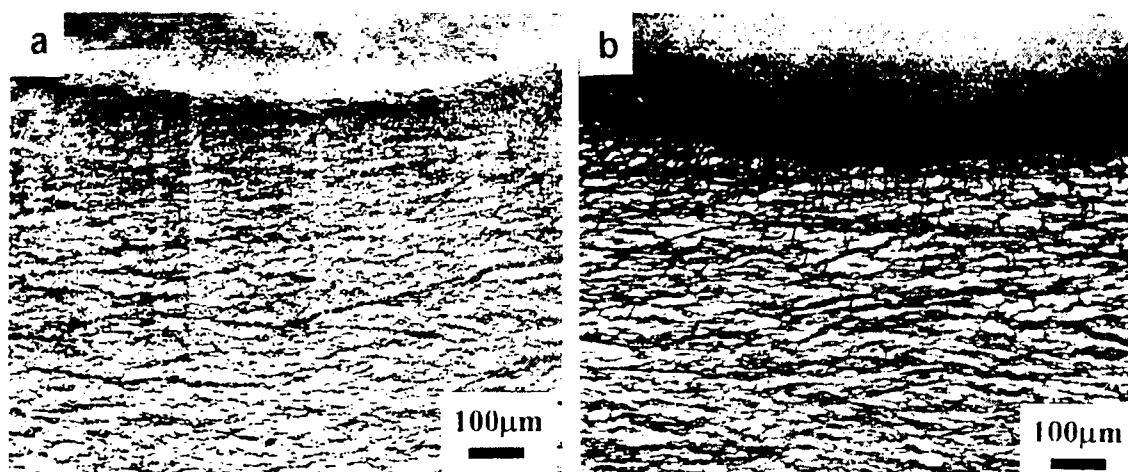


Fig. IV- 16. Ampollas crecidas en muestras del grupo A_i . a) Muestra A_q templada, b) Muestra A_3 enfriada en horno con la punta fría aplicada.

Dentro del grupo de muestras C_i las ampollas se formaron con condiciones similares de temperatura (Tabla IV- 5) durante 14 días. La muestra C_q se enfrió por temple en agua, en las demás muestras se varió la velocidad de enfriamiento tal como se muestra en la Fig. IV- 17. Las muestras C_1 , C_4 , C_6 , C_7 y C_8 se enfriaron en el horno cubierto con la punta fría aplicada. La muestra C_2 se enfrió en el horno abierto hasta alcanzar los 365°C y luego se aplicó aire forzado hasta alcanzar la temperatura ambiente, siempre con la punta fría aplicada. Las muestras C_3 y C_5 se enfriaron igual que C_2 hasta 365°C y luego se retiraron del horno y se enfriaron al aire.

En la muestra templada se observaron, solamente, "rayos de sol" emergiendo de la ampolla Fig. IV- 18-a), tal como se encontró en la muestra A_q , con la diferencia de que en la C_q el largo de los rayos es mayor (esto se explica en la sección IV.3.3.1).

En las muestras C_1 a C_8 se observa, además del efecto de "rayos de sol", la presencia de hidruros dispuestos radialmente alrededor de la ampolla (Fig. IV- 18 b-d). El largo de estos hidruros es mayor en las muestras enfriadas más lentamente.

Tabla IV- 5. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre las muestras del grupo C_i. La velocidad de enfriamiento se muestra en la Fig. IV-17.

Muestra	Temperatura en (x;y) *			Enfriamiento **	Dimensiones de la ampolla*** (mm) <i>d - a</i>	Hidruros radiales†† (μm) <i>L R</i>
	(14; 0)	(0,5; 7)	(0,5;20)			
C _q	63	388	398	Temple	2.4 - 0,8	Sin hidruros radiales (rayos < 80 μm)
C ₁	75	386	396	Curva 1	~2 - ~0,5 †	100 - 350
C ₄	69	390	400		~2 - ~0,5 †	100 - 500
C ₆	72		397		~2 - ~0,5 †	100 - 500
C ₇	77	-	394		2,6 - 0,57	90 - 400
C ₈	68	-	386		2,5 - 0,76	120 - 440
C ₂	70	388	396	Curva 2	~1,5- ~0,5 †	80 - 200
C ₃	75	387	396	Curva 3	~1,9 - ~0,5 †	50 - 150
C ₅	72	388	395		~2,5 - ~0,5 †	40 - 250

*Valores registrados al inicio del ensayo, x e y (mm) definidos en la Fig.IV-12.
** Curvas de la figura IV-17. ***Dimensiones de la ampolla: diámetro (*d*), profundidad (*a*), altura de la protuberancia (*h*), longitud en la dirección axial (*l*). † Medidos a 2 mm del medio de la ampolla. †† *L* y *R* largo máximo y alcance de los hidruros radiales

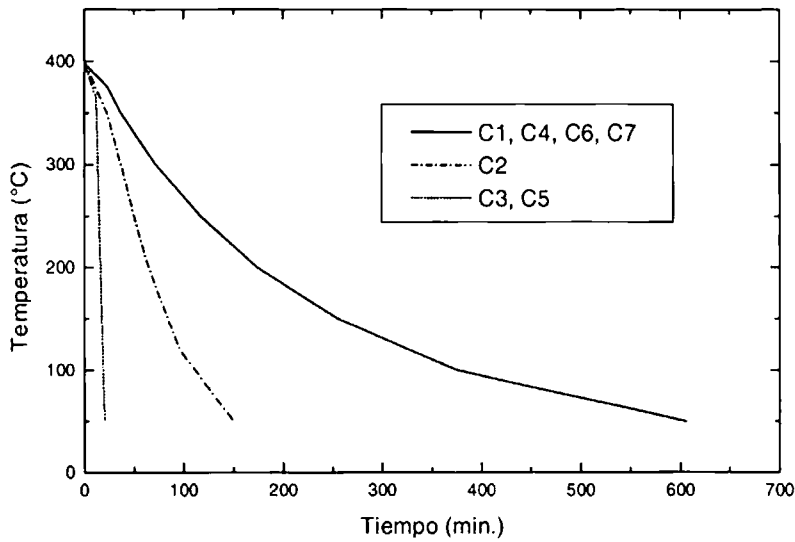


Fig. IV- 17 Velocidad de enfriamiento de las muestras C_i.

Los resultados obtenidas en los dos grupos (A_i y C_i) pueden interpretarse de la siguiente manera: La precipitación de los hidruros semejantes a rayos de sol se produce durante la formación de la ampolla cuando el hidrógeno, que difunde en presencia del

gradiente térmico, supera la SSTP. Los hidruros radiales, en cambio, no se encuentran presentes durante la formación de la ampolla (puesto que no se observan en las muestras templadas), sino que precipitan durante el enfriamiento.

Durante la formación de la ampolla, la zona que la rodea posee hidruros circunferenciales que no alcanzan a disolverse, en consecuencia la concentración de hidrógeno en solución corresponde a la SSTD que es función del campo térmico producido por el contacto. Para que se produzca una nueva precipitación se debe alcanzar la temperatura correspondiente a la curva SSTP. La precipitación de los hidruros radiales se produce cuando el enfriamiento de la muestra aporta el sobreenfriamiento necesario para su nucleación. La velocidad más lenta de enfriamiento favorece el crecimiento de estos hidruros, de acuerdo con un proceso de crecimiento por difusión.

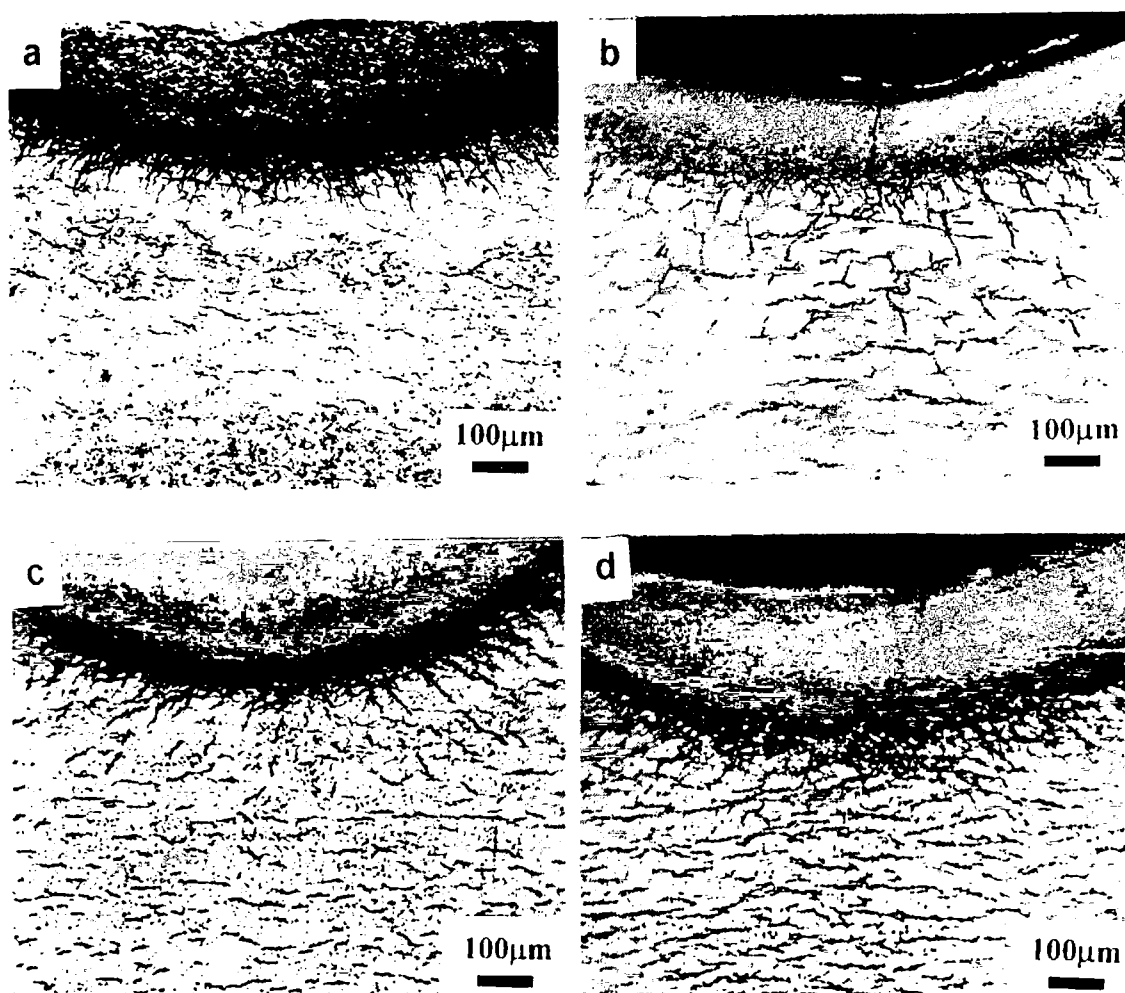


Fig. IV- 18. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la longitud de los hidruros radiales. a) - d) micrografías de las muestras templada C_0 , C_1 , C_2 y C_3 respectivamente.

IV.3.3.2. Efecto de la temperatura sobre las distribución de hidruros radiales

Para analizar el efecto de la temperatura de formación de la ampolla sobre la precipitación de los hidruros radiales se crecieron ampollas en las muestras A_i y B_i. Se emplearon distintos tiempos de formación a fin de obtener ampollas con dimensiones similares. Todas las muestras fueron enfriadas en horno cubierto con la punta fría aplicada. Los resultados se muestran en la Tabla IV- 6.

Tabla IV- 6. Efecto de la temperatura de formación de la ampolla sobre el alcance de los hidruros radiales.

Muestra	Temperatura en (x; y) (° C)*		Tiempo (días)	Dimensiones de la ampolla ** (mm)				Hidruros radiales (µm) ***	
	(15;0)	(0,5;6)		d	a	h	L	L	R
A ₄	60	317	32	2.68	0.96	0.09	3.9	30	500
A ₂	60	352	14	2.66	1.03	0.12	5.0	18	410
A ₅	61	376	12	2.71	0.91	0.14	4.6	0	0
B ₄	67	293	60	2.93	1.04	0.12	3.87	80	400
B ₁	70	321	30	3.1	1.2	0.15	5.5	50	180
B ₂	73	353	14	2.65	0.96	0.10	5.3	0	0
B ₃	73	353	14	3.1	0.88	0.12	4.5	0	0

* Medidos al inicio del ensayo, x e y (mm) definidos en la Fig.IV-12. **Dimensiones de la ampolla: diámetro (*d*), profundidad (*a*), altura de la protuberancia (*h*), longitud en la dirección axial (*l*). *** *L* y *R* largo máximo y alcance de los hidruros radiales

La muestra A₅ expuesta a la mayor temperatura no presenta hidruros radiales. Por el contrario, las ampollas crecidas en las muestras A₄ y A₂, están rodeadas por hidruros radiales. El alcance es mayor cuando menor fue la temperatura de formación (Fig. IV-19)

Como se comentó en la sección IV-2, es necesario la aplicación de una tensión de tracción que supere la tensión límite para obtener la precipitación de hidruros radiales [19]. Durante el ensayo de formación de ampolla no se aplicaron tensiones externas, en consecuencia la presencia de hidruros radiales debe atribuirse a las tensiones residuales que se almacenan en las vecindades de la ampolla durante su formación [22-25].

Además, debe señalarse que los hidruros alrededor de la ampolla no precipitan en la dirección radial del tubo sino radialmente a la ampolla, lo cual es otra indicación de que las tensiones que permiten su precipitación son producidas por la misma ampolla. La simetría cilíndrica empleada por los trabajos mencionados [22-25] no permite calcular las tensiones en la dirección radial y tangencial de la ampolla. Sin

embargo de cálculos realizados por Lee et al. a partir de precipitados esféricos [31] se puede suponer que, fuera de la ampolla, hay compresión en la dirección radial y tracción en la tangencial. Ambas tensiones favorecen la precipitación de hidruros sobre los planos basales en aquellos granos que tienen el eje *c* paralelo a la dirección tangencial de la ampolla, dando origen a hidruros macroscópicos radiales a la misma (ver Apéndice 3).

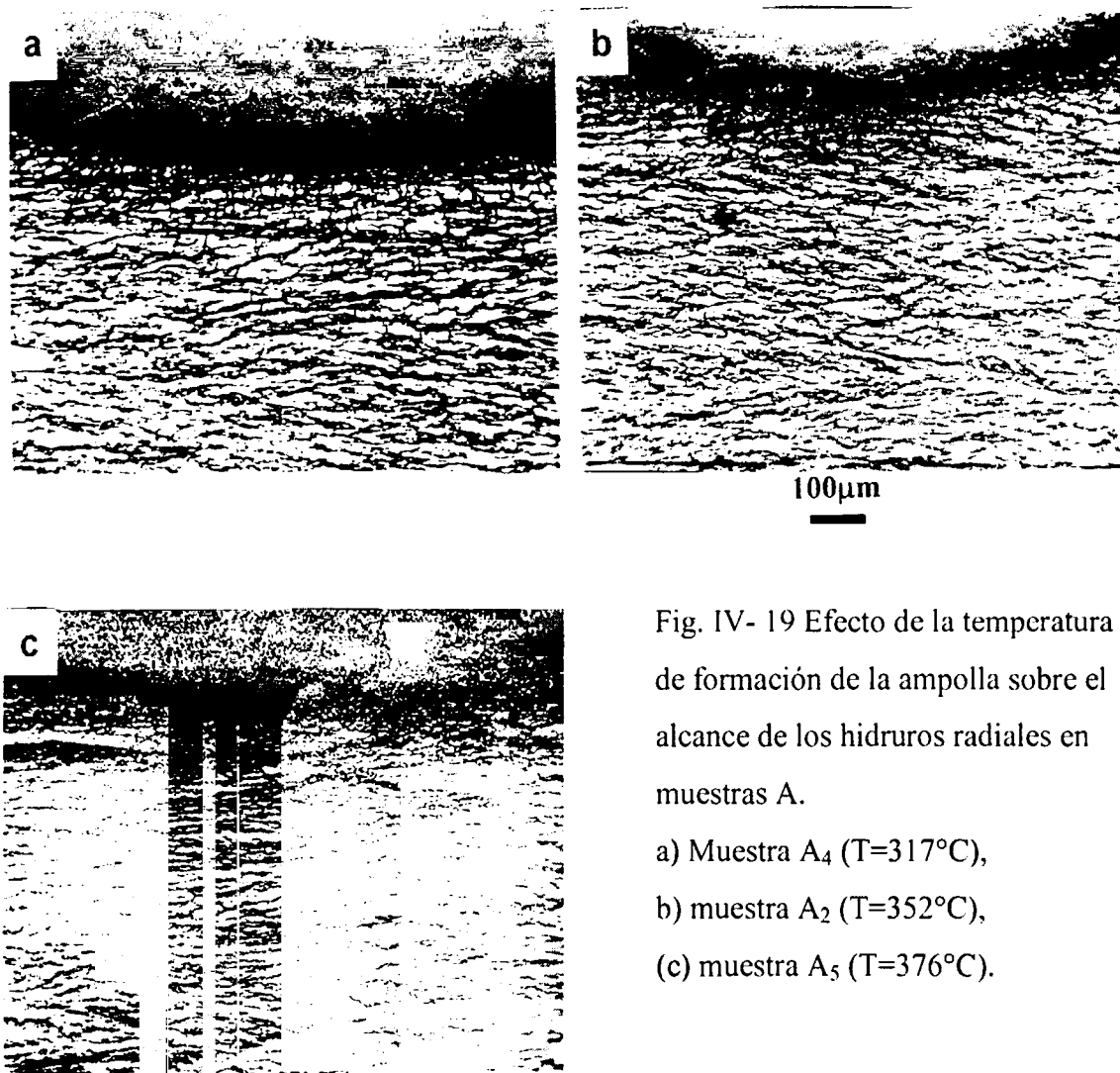


Fig. IV- 19 Efecto de la temperatura de formación de la ampolla sobre el alcance de los hidruros radiales en muestras A.

- a) Muestra A₄ (T=317°C),
- b) muestra A₂ (T=352°C),
- (c) muestra A₅ (T=376°C).

Las tensiones elásticas dentro de la matriz disminuyen con la distancia medida desde el borde de la ampolla (ver Fig. IV- 10). El alcance (*R*) de los hidruros radiales está determinado, entonces, por la distancia a la cual las tensiones producidas por la ampolla son insuficientes para contrarrestar la tensión límite. Para una temperatura de formación mayor se produce una disminución de la tensión de fluencia del material. Cuanto menor es la tensión de fluencia más deformación plástica acompaña a la

formación de la ampolla y menores son las tensiones elásticas desarrolladas a su alrededor. En consecuencia a mayor temperatura de formación le corresponde menor alcance R de los hidruros radiales, como se esquematiza en la Fig. IV- 20. Este efecto de la temperatura explica la ausencia de hidruros radiales rodeando las ampollas crecidas a 390°C en los ensayos hechos por Domizzi et al [7].

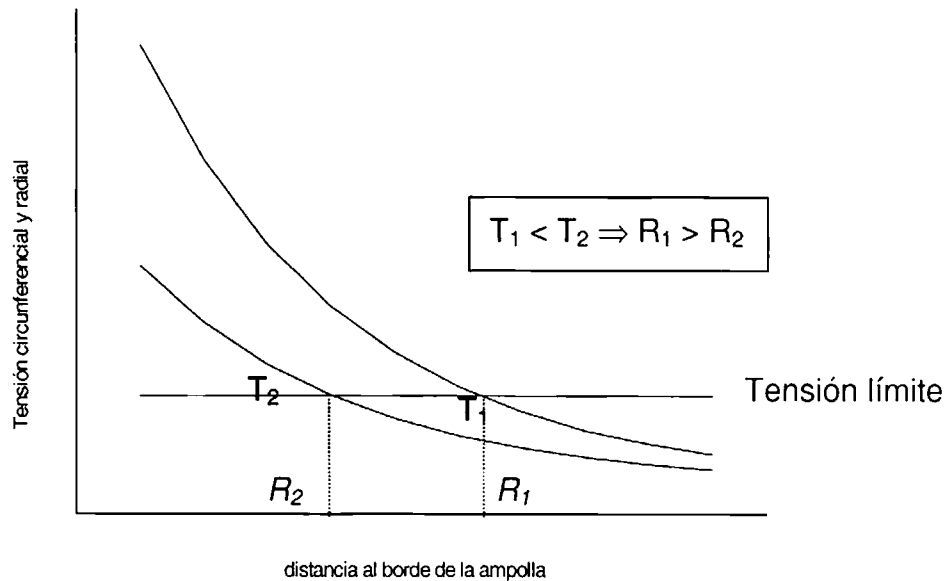


Fig. IV- 20 Esquema que representa la disminución del alcance R de los hidruros radiales con el incremento de temperatura.

También en las muestras B_i se observa un efecto inverso de la temperatura sobre el alcance de los hidruros radiales (Tabla IV- 6 y Fig. IV-21). No se obtuvieron hidruros radiales en las ampollas crecidas a 353°C y el alcance de los hidruros fue menor en la ampolla formada a 321 °C que en la formada a 293°C.

Si comparamos ambos grupos, A_i y B_i , se comprueba que a temperatura similar el alcance fue mayor para las muestras A_i que para las B_i y que en estas últimas los hidruros radiales desaparecen a una temperatura menor. Una explicación posible de este hecho puede hallarse en la presencia o no de hidruros circunferenciales previos. Las tensiones que se crean durante la precipitación del hidruro (debido al desajuste entre precipitado y matriz) pueden estimarse para el caso de precipitados con forma de placas. Chiu [32] calculó el campo de tensiones producido por un paralelogramo rectangular rodeado de un medio elástico infinito. En la matriz, la componente de la tensión normal a la placa es compresiva en el centro de la misma. Estas tensiones compresivas podrían

facilitar la precipitación de otra placa normal a la primera. Luego las tensiones producidas por la precipitación de las hidruros circunferenciales podrían reforzar las tensiones producidas por la ampolla ocasionando un mayor alcance de los hidruros radiales y favoreciendo la aparición de estos hidruros hasta temperaturas de formación más altas.

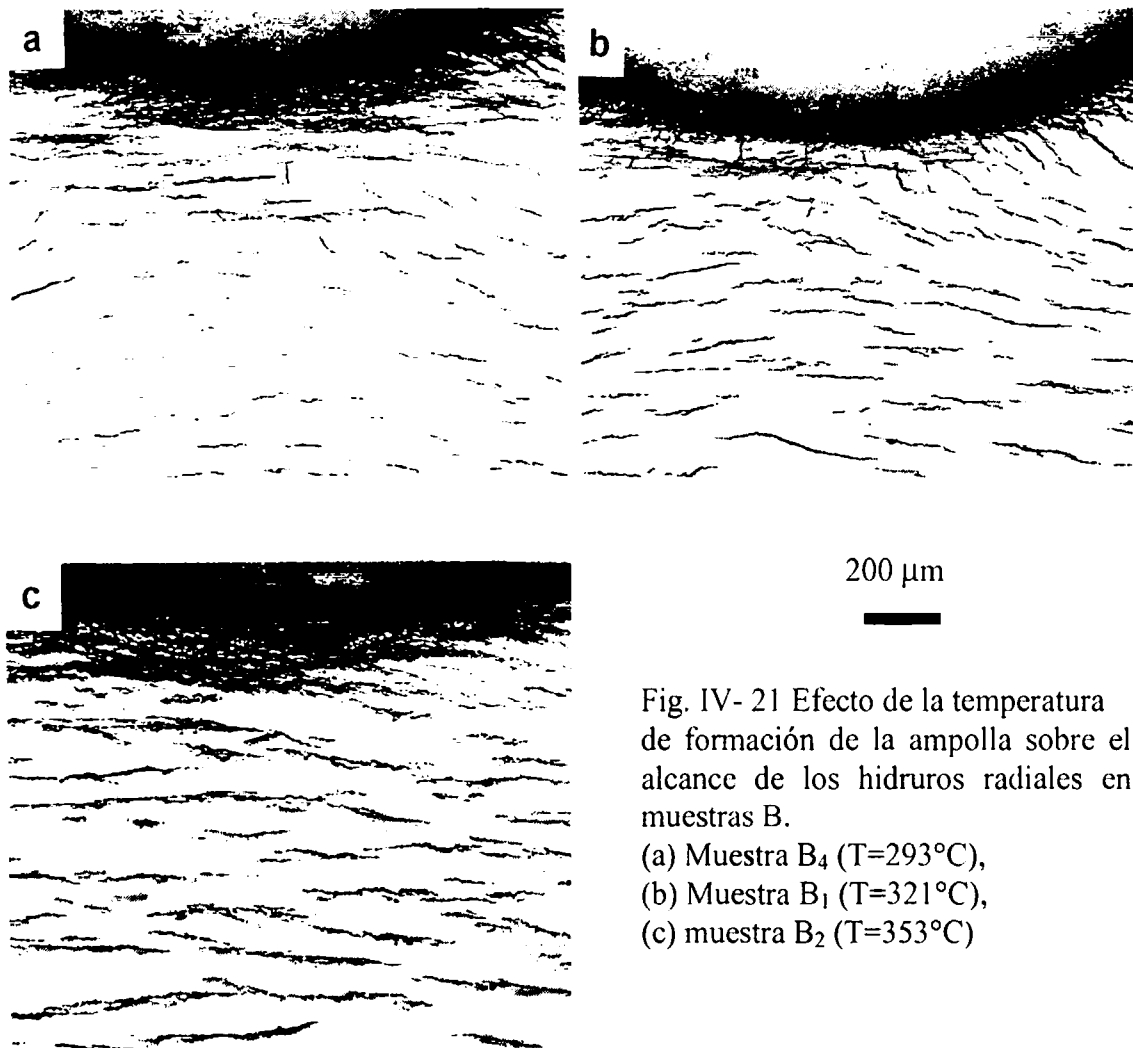


Fig. IV- 21 Efecto de la temperatura de formación de la ampolla sobre el alcance de los hidruros radiales en muestras B.

(a) Muestra B₄ (T=293°C),
 (b) Muestra B₁ (T=321°C),
 (c) muestra B₂ (T=353°C)

IV.3.3.3. Efecto de la distribución de hidruros previos

Los hidruros circunferenciales previos no solo afectarían el alcance de los hidruros radiales, sino también la longitud de estos.

En las muestras A_i y C_i, durante la formación de la ampolla los hidruros circunferenciales no se disuelven totalmente en la zona que rodea a la ampolla. (zona III de la Fig. IV- 15 -a). Debido a que las muestras C_i fueron tratadas, antes de la formación de la ampollas, a menor temperatura que las muestras A_i presentaron una distribución de

hidruros menos densa, tal como se ve en la Fig. IV- 14, Fig. IV- 18 y Fig. IV-19. La distancia promedio entre los hidruros circunferenciales fue de 14-22 μm en las muestras A_i con una distancia máxima de 40 μm , mientras en las muestras C_i el promedio fue 50-60 μm y la máxima 100 μm .

Por otro lado, todas las muestras A_i presentaron hidruros radiales de similar tamaño en el rango de 18 a 30 μm , más cortos que aquellos encontrados en las muestra C_i enfriadas a igual velocidad (90 - 120 μm). Esta diferencia puede atribuirse a la presencia de los hidruros circunferenciales previos que limitan el crecimiento de los hidruros radiales. También en la ampolla de la muestra templada A_q se observa menor longitud de los "rayos de sol" que en la muestra C_q .

IV.3.3.4. Efecto del tamaño de la ampolla y la presión del contacto sobre la fisuración.

Las ampollas formadas en los grupos A_i , B_i y C_i son alargadas en la dirección axial. En todas ellas se encontraron fisuras como las que se observan en los cortes según el plano circunferencial-radial (micrografías de la Fig. IV- 15) y en la vista superior de la ampolla según el plano circunferencial-axial (macrografía de la Fig. IV- 22). Se encontraron fisuras próximas al plano radial-axial que se internan en la ampolla, en la dirección radial, sin alcanzar la zona de alta densidad de hidruros que la rodea (zona II de las micrografías mostradas en Fig. IV- 15). Estas fisuras se encuentran atravesadas por otras próximas al plano circunferencial radial. También se observan, frecuentemente, fisuras dentro de la ampolla que siguen la curvatura de la interfase ampolla-matriz y están próximas al plano circunferencial-axial.

Las ampollas analizadas hasta aquí tienen dimensiones apreciables, 2-3 mm en la dirección circunferencial, 4-9 mm en la dirección axial y 0,5-1 mm de profundidad en la dirección radial. Para esclarecer si la fisuración de las ampollas está relacionada con su tamaño se creció una ampolla en la muestra A_6 pero se interrumpió al cuarto día. La ampolla no alcanzó a formarse completamente. En la zona del contacto con la punta fría, en un área de 2 mm (dirección circunferencial) por 8,3 mm (dirección axial), se formaron pequeñas ampollas que se muestrann en la Fig. IV- 23. En una ampolla de 0,7 mm de ancho y 0,2 mm de profundidad se aprecia una fisura 0,08 mm en el plano radial-axial.



Fig. IV- 22 Vista de una ampolla en muestra C_i , (plano circunferencial-axial). Se observan fisuras que se extienden en los planos circunferencial-radial y axial-radial.

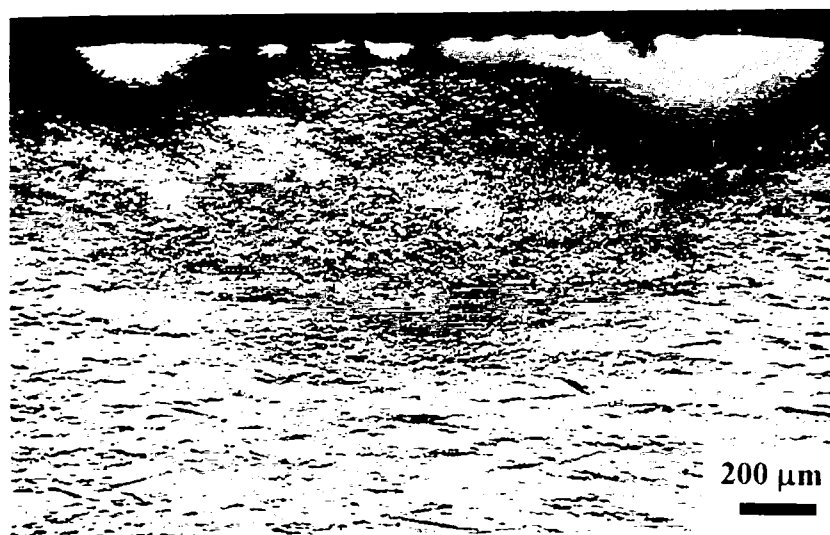


Fig. IV- 23 Corte de la muestra A_7 , donde se observan pequeñas ampollas debajo de la zona de contacto con la punta fría formadas en 4 días.

Por otro lado se crecieron ampollas en las muestras D_i empleando una punta fría cilíndrica de 0,8 mm de diámetro para obtener ampollas de menor tamaño. En la Tabla IV- 7 se muestran las condiciones de formación y resultados. En la muestra D_1 y D_2 el tiempo no fue suficiente para que se forme una única ampolla [Fig. IV- 24 a y c). Debajo del contacto frío, en un área de 1 mm de diámetro aproximadamente y hasta una profundidad de 0,4 mm, se incrementó considerablemente la densidad de hidruros (ver Fig. IV- 24 b y d). En la muestra D_1 se formaron varias pequeñas ampollas (Fig. IV- 24-

a y b), con diámetro menor que 0,14 mm y profundidad menor que 0,065 mm, en ninguna de las cuales se observaron fisuras.

Tabla IV- 7. Efecto del tamaño de la ampolla y la presión de la punta fría sobre la fisuración de las ampollas.

Muestra	Temperatura en (x; y) (° C) *		Tiempo (horas)	Ampollas cantidad	Dimensiones de la ampolla **(mm)			Fisura: (mm) <i>Lmax</i>
	(15;0)	(0,5;6)			<i>d</i>	<i>a</i>	<i>h</i>	
D ₁ †	56	351	5,6	varias	0,14	0,065		0
D ₂ †	58	340	14,2	2	0,23	0,07		0,027
D ₃ †	56	355	39,3	1	1,06	0,37	0,03	0,170
D ₄ ††	50	353	192	1	1,34	0,55	0,04	0,024

* Medidos al inicio del ensayo. x e y (mm) definidos en la Fig.IV-12.** En D₁ se reporta la ampolla de mayor tamaño y en D₂ la de menor. *d*: diámetro, *a*: profundidad, *h*: altura de la protuberancia. *Lmax*: largo máximo de fisura en la dirección radial.
† ampollas formadas con presión de la punta fría. †† ampollas formadas sin presión.

En la muestra D₂ se alcanzó la concentración del hidruro en el borde externo del contacto antes que en el centro, tal como fue calculado por Buscaglia [7]. Observando el corte circunferencial radial (Fig. IV- 24-d) se ven dos ampollas que se unen en el medio del contacto. A pesar de su tamaño pequeño (0,33 y 0,23 mm de diámetro y 0,09 y 0,07 mm de profundidad) presentan fisuras de 0,018 y 0,027 mm de largo en la dirección radial.

En la muestra D₃ (Fig. IV- 24 e y f) se formó una ampolla de 1,06 mm de diámetro y 0,28 de profundidad con fisuras, la mayor de las cuales se internó 0,17 mm dentro de la ampolla. Se comprueba de esta manera que creciendo la ampolla por contacto con otro metal, que presiona sobre la misma, se forman fisuras aún en ampollas que poseen 0,07 mm de profundidad y 0,23 mm de diámetro. El avance de las fisuras dentro de la ampolla puede alcanzar un 60% de la profundidad de ésta.

Teniendo en cuenta que en el trabajo de Leger et al [5] no se observaron fisuras cuando el gradiente térmico se produce por medio de un jet de aire, se creció otra ampolla (muestra D₄) procurando que la punta fría no ejerciera presión sobre la muestra. Como la extracción de calor a través del pegamento siliconado es menor, se eligió un tiempo mayor a fin de asegurar la formación de una ampolla semejante a D₃. Se obtuvo una ampolla de 1,3 mm de diámetro y 0,55 mm de profundidad (Fig. IV- 24 g y h) que

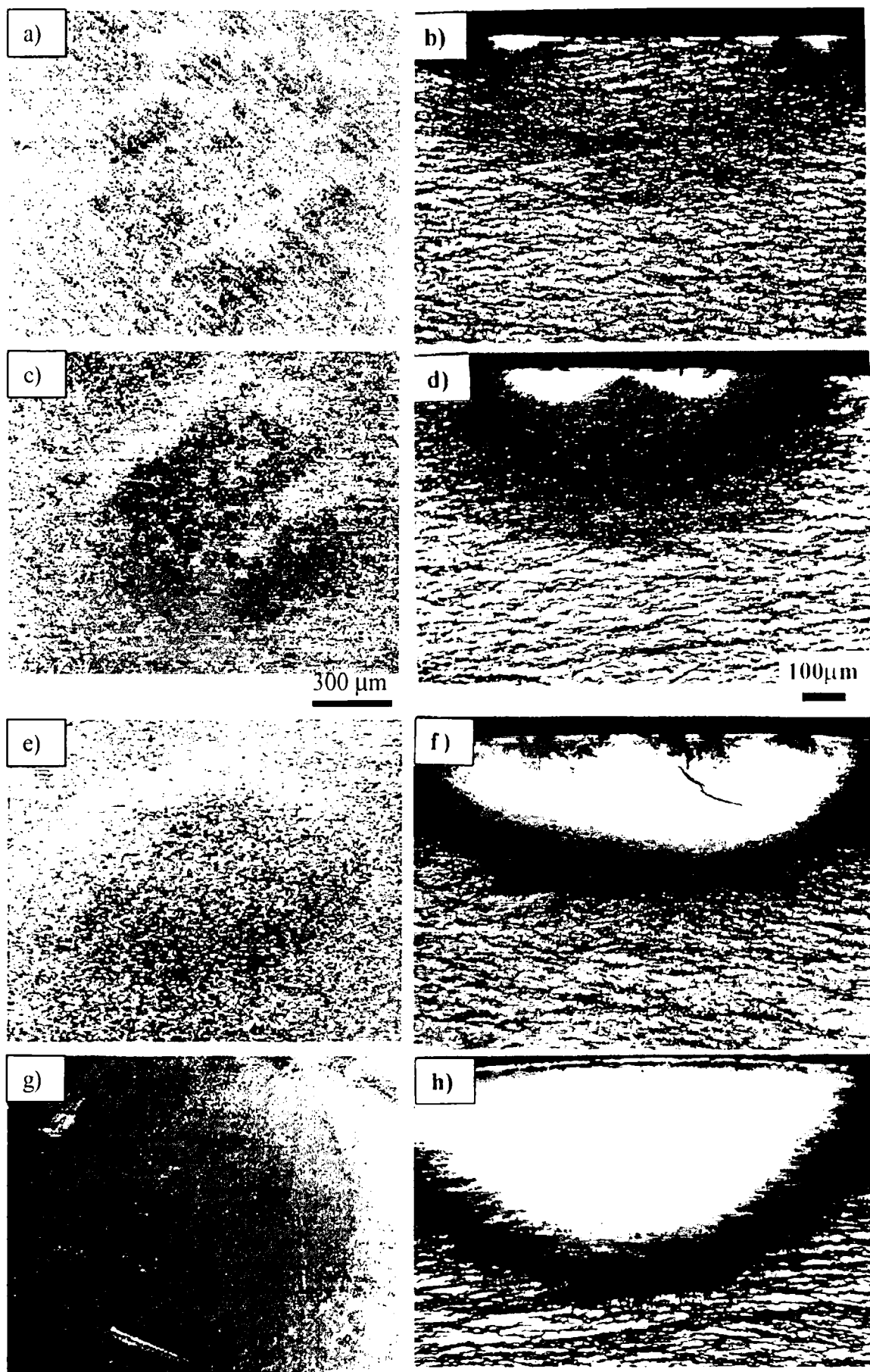


Fig. IV- 24 Ampollas formadas con una punta fría de 0,8 mm de diámetro. Con presión: (a y b) 5,6 hs, muestra D₁; (c y d) 14,2 hs, muestra D₂; (e y f) 39,2 hs, muestra D₃. Sin presión: (g y h) 192 hs, muestra D₄.

por ser mayor que D_3 debería haber presentado fisuras del 50-60% de la profundidad. Sin embargo, la fisura más larga (encontrada cerca del centro) midió 0,024 mm (4% de la profundidad de la ampolla). No se puede asegurar que la punta no tuvo contacto con la ampolla hasta el final del ensayo porque el pegamento es opaco. Sin embargo cuando se aplica presión, fisuras tan pequeñas sólo fueron encontradas en ampollas de 0,07 mm de profundidad. Queda claro que las fisuras encontradas en el resto de las ampollas obtenidas en este trabajo están íntimamente relacionadas a la presión del contacto. Si bien la presión es inicialmente baja, se incrementa paulatinamente cuando crece la protuberancia de la ampolla y se reduce el área de contacto.

IV.3.4. Conclusiones

- Se corroboró que la formación de una ampolla en Zr-2,5% Nb origina tensiones en la matriz circundante. Bajo determinadas condiciones de temperatura y enfriamiento, esas tensiones superan la tensión límite para producir la precipitación de hidruros radiales.
- Mientras en el borde de la ampolla los hidruros radiales (rayos de sol) precipitan durante la formación, en zonas más alejadas la precipitación se produce durante el enfriamiento y el crecimiento es favorecido por las velocidades más bajas.
- El alcance de los hidruros radiales es mayor para menores temperaturas de formación. Se puede incrementar la temperatura hasta que la fluencia de la matriz disminuya las tensiones producidas por la ampolla y no superen la tensión límite para la precipitación de hidruros radiales.
- La presencia de hidruros circunferenciales previos a la formación de la ampolla limita el largo de los hidruros radiales, pero favorece su precipitación e incrementa su alcance. En ausencia de hidruros circunferenciales la temperatura de formación que impide la formación de hidruros radiales es menor.
- En las ampollas crecidas debajo de un contacto metálico con diámetro mayor que 0,23 mm y profundidad superior a 0,07 mm se encontraron fisuras. La fisuración disminuyó notablemente cuando se interpuso un material blando entre la muestra y la punta metálica.

IV.4. Rotura diferida

IV.4.1. Antecedentes

En los metales formadores de hidruros se ha observado un mecanismo de rotura diferido en el tiempo y asociado a la presencia de hidruros [33]. En 1972 se observaron fisuras en las soldaduras de tapones de Zr-2,5%Nb de vainas de elementos combustibles experimentales [34]. Las fisuras se produjeron a temperatura ambiente, durante el almacenamiento posterior a la soldadura, y se iniciaron en una aguda entalla formada en la unión del tapón con la vaina. En ese mismo lugar se observaron placas de hidruro, que también se encontraron asociados a las fisuras. El problema se solucionó con un tratamiento térmico que eliminó las tensiones residuales producidas durante la soldadura.

Otra falla de características similares se produjo en 1974 en las unidades 3 y 4 de la central nuclear Pickering [33]. Se produjeron fisuras, en algunos casos pasantes, en los extremos de tubos de presión de Zr-2,5%Nb que están encastrados en piezas terminales (end fittings) de acero inoxidable. El encastrado se realiza mediante un proceso que deforma el tubo y deja altas tensiones residuales. Las fisuras se originaron en la pared interna de los tubos, en indentaciones agudas producidas por el arenado que se realiza durante el proceso de fabricación. La solución al problema también fue el relevado de tensiones por tratamiento térmico.

Como se mencionó en la introducción de este capítulo (IV-1), en la Unidad 2 de la central Nuclear Pickering se produjo una falla en un tubo de Zry-2 originada en ampollas de hidruros. Las tensiones hoop producidas por la presurización del tubo permitieron la propagación (mediante un proceso de rotura diferida) de las fisuras, originadas en las ampollas, hasta que se alcanzó una longitud crítica [21] y la fisura propagó en forma catastrófica.

En materiales formadores de hidruro, que se encuentran bajo carga sostenida, el mecanismo aceptado para explicar el proceso de rotura diferida [35, 36] consiste en:

- 1) la producción de un flujo de hidrógeno hacia la punta de la fisura, impulsado por el gradiente de tensiones existente en la misma (Ec. II-10). En caso de existir hidruros precipitados en la vecindad de la fisura, se disuelven y actúan como una fuente de hidrógeno.

- 2) Se produce la precipitación de hidruros en la punta de la fisura.
- 3) La rotura de los hidruros precipitados en la punta de la fisura produce un avance de la misma.
- 4) Se repite el proceso a partir de 1) lo que determina el avance de la fisura en pasos.

La detección de la propagación de la fisura mediante las técnicas de caída de potencial [37] y/o emisión acústica [38, 39, 40] llevada a cabo en ensayos de laboratorio, permitió corroborar la existencia de un período de incubación en el inicio y una posterior propagación en pasos.

En ensayos de rotura diferida realizados en probetas prefisuradas por fatiga, con propagación en la dirección axial, sobre el plano radial-axial [36, 40, 41, 42] se observó que en la superficie de fractura aparecen estriaciones paralelas al frente de la fisura (Fig. IV- 25). Entre estas zonas de estiramiento (rounded stretch) hay clivaje frágil que corresponde a la fractura de las placas de hidruros precipitadas en la punta de la fisura. Cada estriación es interpretada por los autores como un período de arresto de la fisura en la matriz dúctil. En metalografías realizadas sobre secciones transversales al plano de propagación se observaron racimos de hidruros [36, 41] (Fig. IV- 26-a) ó hidruros en forma de cuña [40] (Fig. IV- 26-b) cuya longitud coincide con el espaciado entre estriaciones. Sheck et al [40] corroboraron que existe correspondencia entre el número de hidruros y el número de saltos registrados por las técnicas de emisión acústica y caída de potencial. Estos resultados, junto con estudios realizados en microscopio electrónico de transmisión, sobre láminas delgadas tensionadas [43] avalan fehacientemente el mecanismo inicialmente propuesto para la rotura diferida.

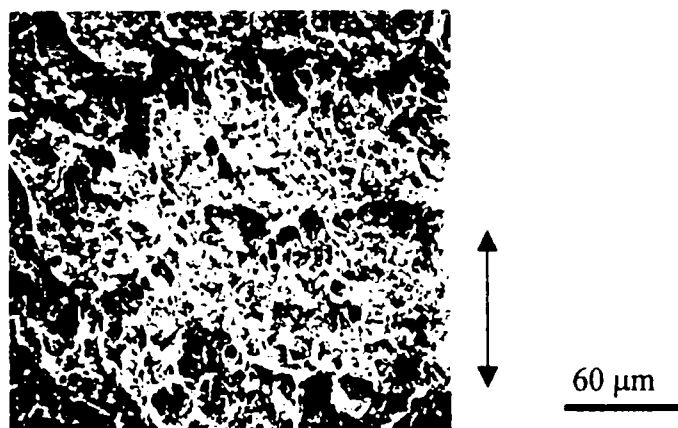


Fig. IV- 25. Superficie de fractura de Zr-2,5%Nb producida por RDIH, la flecha indica el espaciado promedio entre estriaciones [36].

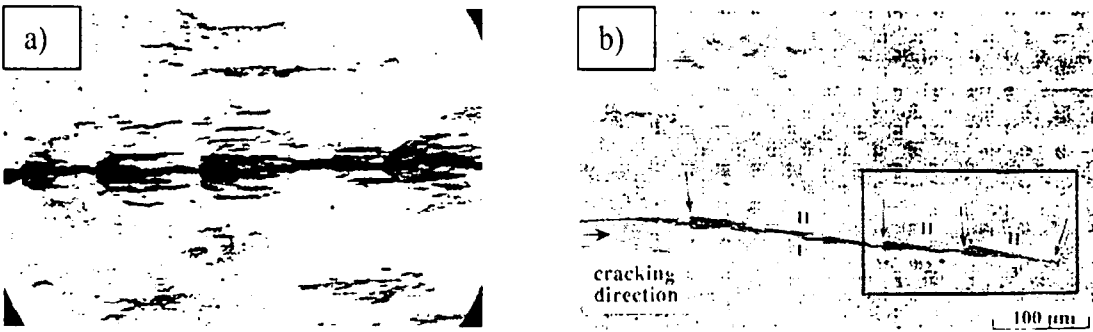


Fig. IV- 26 Secciones transversales de fisuras propagadas por RDH en Zr-2,5% Nb. a) Racimos de hidruros asociados a la fisura [36], b) hidruros en forma de cuña [40].

Si se grafica la velocidad de propagación de la fisura en función del factor intensidad de tensiones K_I se encuentran dos etapas (Fig. IV- 27). En la etapa I la velocidad aumenta notablemente con K_I una vez que se excede un umbral K_{IH} . En la etapa II la velocidad es relativamente independiente de K_I . Si K_I se sigue incrementando se alcanza K_{IC} y se produce fractura rápida. En la etapa II se corroboró [40, 41] un incremento en el largo de los hidruros y espaciado de las estriaciones con la temperatura, se asoció este efecto a una disminución de la tensión de fluencia de la aleación. Los mismos autores observaron una disminución en el espaciado de las estriaciones a medida que se incrementa K_I . Por último corroboraron que, bajo condiciones semejantes de fractura, hay bastante variación en el espaciado, lo que indica que la fractura del hidruro es muy sensible a parámetros locales.

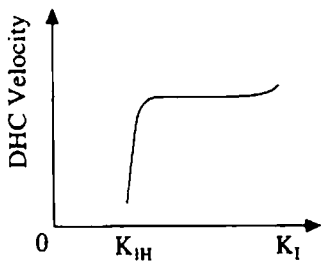


Fig. IV- 27.a) Curva de velocidad de propagación de la fractura por RDH en función del factor de intensidad K_I . [25].

Puls y Simpson [36] idearon un modelo que permite calcular la velocidad de propagación de la fisura igualándola a la velocidad promedio de crecimiento del hidruros en la punta de la fisura. Este modelo se basa en la solución de la ecuación de flujo en presencia de un gradiente de tensiones (Ec. II- 11). El modelo asume difusión

de hidrógeno en estado estacionario. El hidruro en la punta de la fisura crece a expensas del hidrógeno que entra en una superficie cilíndrica ubicada en $r=l$. Los hidruros ubicados en el volumen del material a una distancia L constituyen la fuente de hidrógeno. La expresión de la velocidad obtenida inicialmente fue perfeccionada en trabajos posteriores que tienen en cuenta la histéresis en las curvas de solubilidad [44] y corresponde a la siguiente ecuación:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{(2 \cdot \pi \cdot D_H)}{(\Omega_{Zr} \cdot \Phi(L, l) \cdot t_{hd} \cdot N_H \cdot x)} (E_L - E_l) \quad \text{Ec. IV. 1}$$

donde c es la longitud de la fisura, D_H el coeficiente de difusión del hidrógeno en Zr, Ω_{Zr} el volumen atómico del Zr, N_H la densidad atómica del hidruro, t_{hd} el espesor del hidruro que crece en la punta de la fisura, x el número de átomos de hidrógeno en el hidruro de composición ZrH_x , $\Phi(L, l) = \int [\exp(p(r) \cdot \bar{V}_H / RT) \cdot dr/r] \cong \ln(L/l)$, $p(r)$ es la presión hidrostática, E_L y E_l la solubilidad en L y l respectivamente. La solubilidad en L corresponde a la disolución (SSTD) de los hidruros que actúan como fuente. En cambio en l se debe tener en cuenta la curva de precipitación (SSTP). En los dos casos se debe incluir la interacción del hidruro con la tensión externa: $\exp[w_i^a(L, l) / RT]$ donde $w_i^a(L, l)$ es la energía de interacción total por mol de H debido a la formación del hidruro [44].

Según este modelo, durante la etapa I el hidruro crece dentro del campo elástico de la fisura, entonces la fuerza impulsora para la difusión de hidrógeno (y en consecuencia la velocidad) aumenta con K_I . En la etapa II, con K_I más alto, la zona plástica localizada en la punta de la fisura se agranda y el hidruro crece dentro de ella haciendo que la velocidad dependa débilmente de la tensión. La dependencia de la velocidad con la temperatura (dentro de ciertas temperaturas límites que se describen más adelante) obedece a una curva del tipo Arrhenius: $A \exp(-Q/RT)$. La energía de activación aparente está relacionada a las energías de activación de la difusión y la solubilidad terminal del hidrógeno.

La existencia de un valor límite del factor intensidad, K_{III} , fue relacionado por Shi y Puls [25, 45] a una tensión crítica necesaria para romper el hidruro que se forma en la punta de la fisura. La tensión local sobre el hidruro es la suma de la tensión de compresión, producida por el desajuste volumétrico que acompaña la precipitación del propio hidruro (σ_h), más la tensión perpendicular al hidruro incrementada por el efecto concentrador de la fisura (σ_{eff} de tracción) (ver Fig. 28-a). Respecto de la tensión dentro

de una placa cuboidal [32], es interesante notar que la componente normal a la placa es máxima en los extremos y que su módulo disminuye a medida que la relación espesor/largo disminuye como se ve en la Fig. 28-b). Cuando la suma de tensiones ($\sigma_h + \sigma_{eff}$) supera la tensión de fractura del hidruro (σ_f) la propagación de la fisura es posible. Esto determina la existencia de un largo crítico (L_c) para que el hidruro se fracture. Para valores altos de K_I el valor de L_c se puede calcular según la ecuación:

$$L_c = \frac{E \epsilon_{\perp} \tau}{(1 - \nu^2) \left(\frac{\sigma_y}{1 - 2\nu} - \sigma_f \right)}$$

Ec. IV. 2

donde E es el módulo elástico, $\epsilon_{\perp}$ es la deformación libre de tensiones, ν el cociente de Poisson, σ_y la tensión de fluencia del material y τ el espesor efectivo del hidruro. Este largo se incrementa a medida que sube la temperatura (por la dependencia con la tensión de fluencia del material) y es independiente de K_I . Para valores de K_I bajos, L_c se hace dependiente también de K_I y aumenta a medida que K_I disminuye, como se muestra en la Fig. IV- 29-a). Con estos valores de L_c , Shi y Puls pudieron explicar las variaciones de las estriaciones con la temperatura y K_I reportadas más arriba. También obtuvieron una expresión para el valor límite de K_I (K_{III}^{∞}) cuando $L/\tau > 100$, dada por la siguiente ecuación

$$(K_{III}^{\infty})^2 = \frac{E^2 \epsilon_{\perp} \tau}{8\pi (1 - \nu^2)^2 \left(\frac{1}{1 - 2\nu} - \frac{\sigma_f}{\sigma_y} \right)}$$

Ec. IV. 3

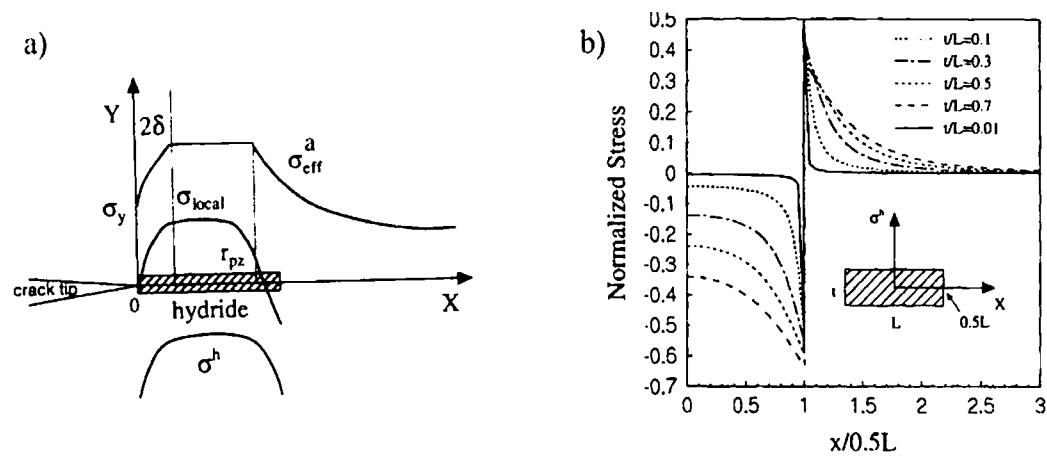


Fig. IV- 28.a) Esquema que muestra el hidruro en la punta de la fisura y las tensiones actuantes. b) Tensión normalizada de un hidruro con forma de placa ($\sigma_h \cdot (1 - \nu^2) / E \epsilon_{\perp}$), t = espesor, L = largo y ancho, ν =módulo de Poisson, E = módulo elástico y $\epsilon_{\perp}$ = deformación perpendicular a la placa.

En [45] Shi y Puls también calcularon el largo máximo que podría alcanzar el hidruro que crece en la punta de la fisura (suponiendo que no se rompiera antes). El crecimiento del hidruro se detiene cuando el flujo de hidrógeno se hace nulo entre la punta del hidruro y la zona lejana que provee el hidrógeno. El largo máximo ($L_{\max}$), calculado bajo esas condiciones, aumenta con el aumento de la concentración de hidrógeno en solución y el factor K_I . Una condición necesaria para que pueda producirse RDIH es que L_c sea menor que $L_{\max}$. Como una disminución de K_I disminuye $L_{\max}$ y aumenta L_c , una forma de detener la rotura diferida sería bajando el valor de K_I . Por otro lado $L_{\max}$ también disminuye si se baja la concentración inicial, lo que representa otra forma de evitar la RDIH. Igualando $L_{\max}$ con L_c los autores calcularon numéricamente el valor de K_I mínimo para que haya RDIH (K_{IH}) en función de la concentración en solución (Fig. IV- 29-b).

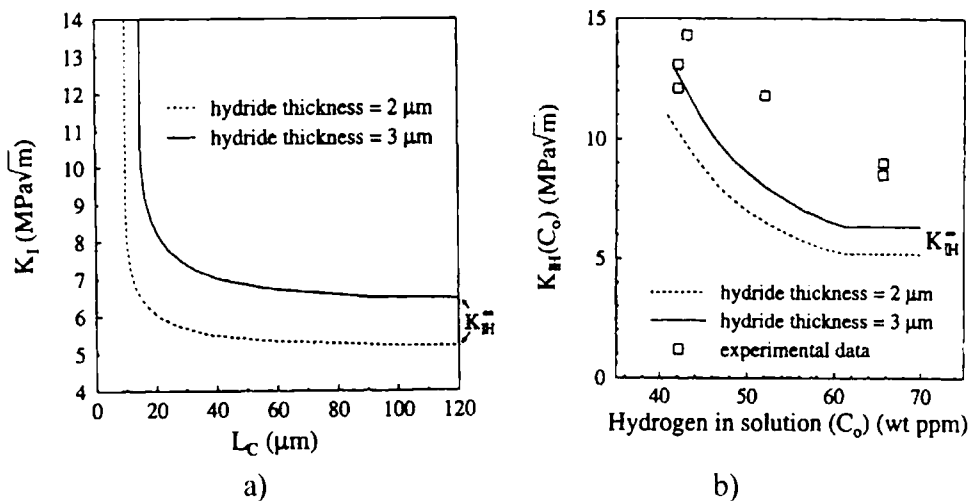


Fig. IV- 29. a) Predicción teórica de L_c como función de K_I para dos espesores distintos de hidruro [45]. b) K_{IH} como función de la concentración de hidrógeno en solución.

En ensayos de rotura se ha observado que no es indistinto acercarse a la temperatura del ensayo por enfriamiento o por calentamiento [47]. Cuando se lleva la muestra a una temperatura superior a la de disolución y luego se enfría hasta la temperatura de ensayo, se observa que la propagación de fisura inicia recién a una temperatura T_c que es unos 22 - 30°C más baja que la temperatura de disolución. Si se vuelve a calentar la muestra se encuentra que la propagación se detiene a una temperatura T_h superior a T_c . ($\sim 5^\circ\text{C}$) [46]. Si en cambio se llega a la temperatura de ensayo calentando desde temperatura ambiente, se observa que existe propagación de fisura hasta que se alcanza una temperatura T_A , para temperaturas más altas la velocidad

de propagación se hace muy lenta, hasta detenerse [47]. En la Fig. 30-a) se muestra el comportamiento de la velocidad con la temperatura según se esté calentando la muestra o se esté enfriando .

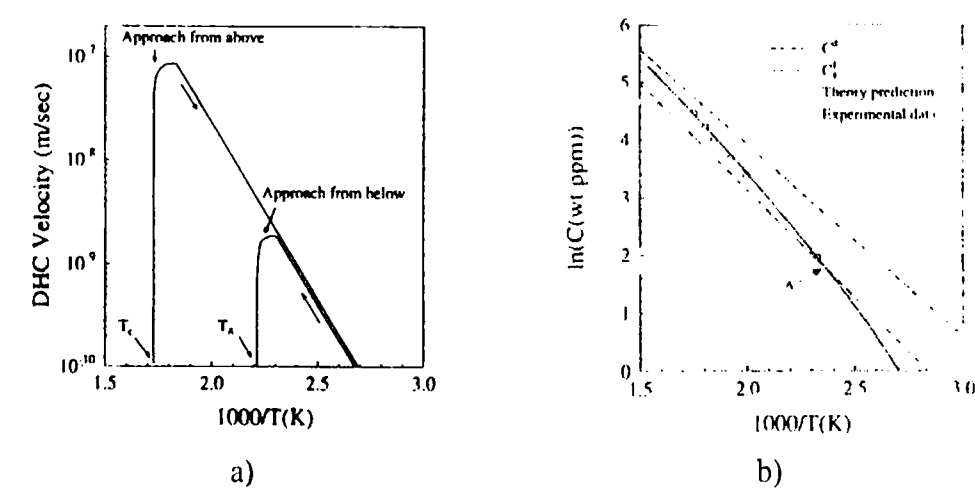


Fig. IV- 30. a) Velocidad de propagación de las fisuras por RDIH en función de la temperatura de ensayo, según se llegue a la misma por calentamiento o por enfriamiento. b) La curva continua corresponde al cálculo teórico de T_c en función de C₀, C^d es la SSTD y C₁^f es la SSTP. El punto de intersección A determina la temperatura T_A [46].

Shi et al [46] encontraron expresiones teóricas de las tres temperaturas, basadas en las siguientes hipótesis: el gradiente de tensiones provee un flujo de hidrógeno hacia la punta de la fisura. La concentración en ese punto se incrementa hasta alcanzar una concentración C_{max}, que en forma aproximada puede expresarse como:

$$C_{max} = C_0 \exp \left[\frac{V_H}{RT} p(r_{pz}) \right] \tag{Ec. IV. 4}$$

y que depende de la temperatura (T), del volumen molar parcial de hidrógeno (V_H), de la concentración de hidrógeno (C₀) en solución en la muestra y de la tensión hidrostática en la zona plástica $p(r_{pz}) = \frac{2(1+\nu) \cdot \sigma_p}{3(1-2\nu)}$

Cuando C_{max} iguala la concentración necesaria para la precipitación del hidruro en la punta de la fisura (C_p) se puede iniciar la rotura diferida. C_p se puede expresar como:

$$C_p = A \exp \left(- \frac{Q_p}{RT} \right) \tag{Ec. IV. 5}$$

Como ambas concentraciones dependen de la temperatura, igualando las ecuaciones IV.4 y IV.5 los autores obtuvieron la curva teórica mostrada en la Fig 30-b).

Para puntos a la derecha de la curva se produce rotura diferida (con una concentración C_0 la temperatura es inferior a la temperatura T_c), para puntos a la izquierda no.

Es interesante remarcar que contrariamente a lo que se creía en los primeros estudios sobre RDIH, no es necesaria la presencia de hidruros precipitados en el volumen del material para que el fenómeno se produzca. La precipitación en la punta de la fisura se produce para una temperatura próxima e inferior a la de disolución, pero superior a la de precipitación. O visto desde otro punto, para una concentración ligeramente superior a la de disolución pero inferior a la de precipitación.

Las concentraciones C_0 y C_p dependen de la dirección de aproximación a la temperatura del ensayo. Si la muestra se lleva a una temperatura que supere la correspondiente a la curva SSTD y luego se enfría, C_0 corresponde a la concentración de la muestra y C_p corresponde a la SSTP1 de nucleación, medida durante el enfriamiento desde 430-450 °C (ver sección II-3). Una vez iniciada la precipitación en la punta de la fisura (la concentración alcanzó el valor dado por SSTP1), si se vuelve a aumentar la temperatura la rotura diferida continúa hasta $T_h > T_c$. Esto es factible porque una vez iniciada la precipitación, el crecimiento del hidruro requiere una concentración igual a SSTP2 que es menor a STTP1. Igualando STTP2 con STTP1 los autores calcularon los valores de T_h en perfecta coincidencia con los medidos.

Si no se ha alcanzado SSTD, pero se llega a la temperatura del ensayo por enfriamiento, C_0 corresponde a la SSTP2 de crecimiento (inferior a SSTP1) que siempre se encuentra a la derecha de la curva teórica siendo posible que la rotura diferida continúe. Si en cambio se llega a la temperatura del ensayo por calentamiento, C_0 corresponde a SSTD (C_d en la Fig. IV 30) y en ese caso la rotura sólo es posible para temperaturas inferiores a T_A . Igualando SSTD con la curva teórica se puede obtener el valor de T_A .

Algunos valores experimentales de velocidad de propagación de fisura y K_{IH} se reportan en la Tabla 8. En estos trabajos se han empleado distintos tipos de probetas y dirección de propagación de la fisura. Tienen en común que la prefisura se realizó por fatiga y la tensión se aplicó en la dirección circunferencial del TP. En dos trabajos [49, 50] se aplicó la tensión en la dirección axial con propagación de la fisura en el plano circunferencial - radial. En estos casos la velocidad de propagación disminuye y el valor de K_{IH} se incrementa respecto de las probetas con propagación en el plano - radial axial. La razón de ello se encuentra en la textura del TP. La falta de planos basales paralelos al

plano de propagación de la fisura, dificulta la precipitación de las placas de hidruros, cuyo plano de hábito está próximo al plano basal.

En los tubos de presión en servicio la tensión de tracción más importante se encuentra en la dirección circunferencial (tensión hoop ~ 140 MPa) y proviene de la presurización interna del TP. En estas condiciones las fisuras que podrían propagar son las que se encuentran en el plano radial- axial. Las fisuras en el plano circunferencial radial podrían propagar debido a tensiones axiales producidas durante el reposicionado de los anillos espaciadores.

Tabla IV- 8. Datos experimentales de velocidad de propagación y K_{IH}

Probeta	dirección de propagación	Temperatura (°C)	Velocidad de propagación (m/s)	K_{IH} (MPa m ^{1/2})	Ref.
RNB		77		5	[48]
CB	radial	17-247	$A=1,25 \cdot 10^{-4}$ $Q=42 \text{ KJ/mol K}$	† ~5-6 ($T<150^{\circ}\text{C}$)	[38]
CB	radial			>6 ($T>150^{\circ}\text{C}$)	[39]
CT	axial		$10^{-8} - 10^{-9}$	~5-10	[41]
CT	axial	108 - 300	$A\sim 2,7 \cdot 10^{-1}$ $Q=65,5\text{KJ/mol K}$	† 6	[42]
RNB		77		4,5 >15 *	[49]
CB	radial	77	$3,4 \cdot 10^{-12}$	23 *	[49]
CB	radial	100 - 300	$A=6,86 \cdot 10^{-1}$ $Q=71,5\text{KJ/mol K}$	†	[47]
CT	axial	160 -250	$A\sim 3,2 \cdot 10^{-4}$ $Q=38-42 \text{ KJ/mol K}$	8	[50]
	circunf.	160 -250	$A\sim 1,4 \cdot 10^{-4}$ $Q=38-42 \text{ KJ/mol K}$	† 16 *	[50]

RNB: barra redonda entallada, CB: cantilever beam curvada, CT: compacta de tensión.
* Tensión aplicada en la dirección axial. † velocidad= $A \exp (-Q/RT)$

Puls [8] analizó el fenómeno de RDIH en probetas con ampollas. Algunos de los ensayos se realizaron sobre probetas previamente ampolladas, mientras que en otros la ampolla creció con una carga aplicada. A 240 ° C no se produce propagación cuando se llega a la temperatura del ensayo desde abajo, aún cuando el K_I aplicado alcanza 18 MPa m^{1/2} y las fisuras de la ampolla alcanzan la zona de alta densidad de hidruros. Cuando el ensayo de RDIH se hizo llegando a la temperatura de ensayo desde 30°C por arriba se obtuvo rotura diferida. Para que esto fuera posible fue necesario que la tensión aplicada asegurara la propagación de las fisuras internas de la ampolla hasta la interfase ampolla matriz. Esto requiere una tensión crítica inversa al tamaño de la ampolla. En

estos casos el valor del factor K_I mínimo, denominado por Puls K_{IB} estuvo en el rango 10,7 - 15,4 MPa $m^{1/2}$, más alto que el K_{IH} medido en probetas through wall prefisuradas por fatiga (6 MPa $m^{1/2}$). A 290 °C la rotura diferida fue posible aún llegando a la temperatura de ensayo desde abajo, en ampollas crecidas bajo tensión. Una diferencia observada entre las ampollas crecidas con o sin tensión aplicada fue que en las primeras precipitaron largas cadenas de hidruros, que nacen en la ampolla y atraviesan el espesor del tubo en la dirección radial.

El fenómeno de RDIH en Zr-2,5%Nb no sólo se registró en probetas prefisuradas sino también en probetas cantilever beam sin entalla, con la aplicación de tensiones altas (690 y 830 MPa) y ciclado térmico [38, 39]. Las fisuras se nuclearon en defectos superficiales. En Zry-2 este resultado no pudo repetirse porque la aleación se deforma plásticamente para tensiones tan altas. Los mismos autores realizaron ensayos de RDIH en barras redondas entalladas y probetas cantilever entalladas con propagación en la dirección radial, las superficies de fractura en estos casos son totalmente frágiles y no se observan las estriaciones mencionadas anteriormente.

IV.4.2. Experimental

Para los ensayos de rotura diferida se emplearon dos máquinas de tracción de peso muerto. Cada una de ellas fue equipada con un horno eléctrico vertical construido con tal propósito.

Para elaborar las probetas C_i , primeramente se tomó una sección de tubo de presión de 10 mm (dirección axial) por 40 mm (dirección circunferencial). Por rectificado sobre las caras interna y externa se redujo el espesor del tubo hasta 2 mm, en una longitud de 27 mm. Otra muestra (F) fue enderezada, en vez de rectificada, y sus dimensiones fueron (33 - 2,8 - 3,6) mm en la dirección circunferencial, axial y radial respectivamente.

En segundo lugar se creció una ampolla sobre la superficie correspondiente a la cara externa del tubo, en el medio de cada probeta. A continuación, en las muestras C_i se maquinó una probeta de tracción (Figs IV-32 y 33). Debido a las dimensiones de la muestra F no se pudo maquinar la probeta de tracción descripta. Para sujetarla a las mordazas de la máquina se le realizaron orificios en los extremos. Con el fin de evitar la

rotura de la probeta en esa zona, se redujo el espesor en la zona media, suavemente, desde 2,8 a 2 mm.

Después del maquinado se pulieron ambos lados de la probeta (plano circunferencial-radial) para observar la distribución de hidruros y verificar la presencia de fisuras en la ampolla. En todas las probetas se observaron fisuras, que en general, no alcanzaban la interfase ampolla - matriz. Para asegurar la propagación por rotura diferida de las fisuras, es necesario que atraviesen la interfase y alcancen la matriz. Esto se logró mediante un flexionado en tres puntos (empleado el dispositivo de la Fig. IV-31). Una carga estática se aplicó, cuidando de no sobrepasar la tensión de fluencia de la aleación. De esta forma se pudo considerar que la fisura previa al ensayo de RDIH tenía la profundidad de la ampolla.

En las muestras C₁ - C₆ (Fig. IV- 32) y F la ampolla abarcó todo el ancho de la probeta (dirección axial) y tuvo una profundidad (dirección radial) bastante uniforme (a excepción de la F). Esto permitió considerar a la fisura inicial como una fisura "through-wall". Para estas probetas el factor de intensidad de tensiones se calculó empleando la fórmula correspondiente a "single notched specimen":

$$K_I = \frac{P \cdot Y}{B \cdot W^{\frac{1}{2}}}, \qquad Y = 1.99 \cdot \left(\frac{a^*}{W}\right)^{\frac{1}{2}} - 0.41 \cdot \left(\frac{a^*}{W}\right)^{\frac{3}{2}} + \dots$$

Ec. IV. 6

Donde *P* es la carga, *W* se mide en la dirección radial y *B* en la dirección axial, *a** es la profundidad de la fisura.[51]. El valor de la tensión aplicada se calculó a partir de la Ec. IV-6 tomando como valor de fisura el promedio medido en ambos lados de la probeta y con un valor de *K_{IH}* = 8,6 MPa m^½. Después de rota la probeta se promedió la profundidad de la ampolla *a** en todo el ancho de la muestra y se recalculó *K_{IH}*.

En las muestra C_q, C₇ y C₈ la punta fría se colocó descentrada sobre la muestra de modo tal de obtener ampolla sólo sobre uno de los lados (Fig. IV-33). Cuando se maquinó la probeta de tracción la ampolla ocupó la mitad, aproximadamente del ancho y en consecuencia se obtuvo una fisura "non through-wall", que se puede aproximar por un cuarto de elipse en una esquina de la probeta. El valor del factor intensidad de tensiones se calculó según la siguiente ecuación [52].

$$K = \frac{(1,12)^2 \cdot S \cdot \sqrt{\pi \cdot a^*}}{\Phi}$$

Ec. IV. 7

a*/c	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Φ	1,0	1,016	1,051	1,097	1,151	1,211	1,277	1,345	1,418	1,493	1,571

donde S es la tensión, a^* y c representan la profundidad de la fisura medida, después del ensayo de flexión, sobre el plano circunferencial - radial y sobre el plano circunferencial axial respectivamente.

Después del ensayo de flexión y antes del de RDIH, tres muestras (C_5 , C_6 y C_q) fueron sometidas a un tratamiento térmico para disolver la ampolla.

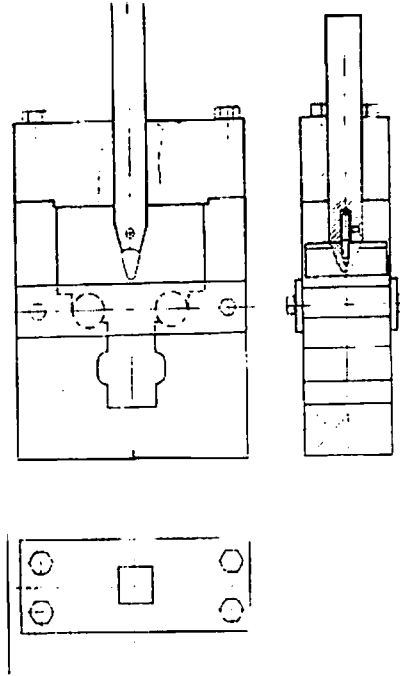


Fig. IV- 31 Esquema del dispositivo empleado para flexionar las probetas.

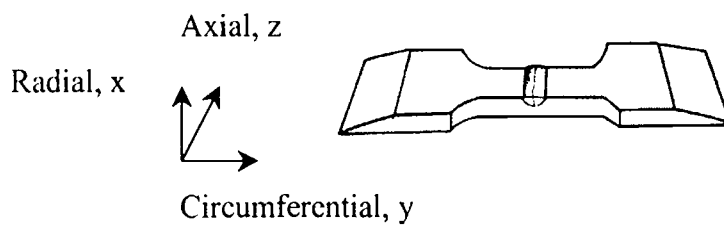


Fig. IV- 32 Esquema de las probetas C_1 - C_6 con ampolla atravesando el ancho en forma uniforme, lo que determina que la fisura sea through wall.

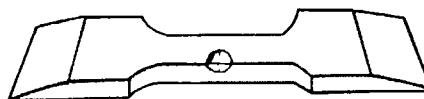


Fig. IV- 33 Esquema de la fisura en una esquina de las probetas C_q , C_7 , y C_8 . La ampolla se encuentra en un borde y la fisura inicial es non through wall.

Para medir la temperatura durante el ensayo de rotura diferida, se soldó una termocupla en la probeta sobre la superficie opuesta a la ampolla y próximo al medio de la probeta. Las muestras C_i fueron calentadas hasta 280°C en 2 h, se mantuvieron 1 h, luego se enfriaron hasta 200 °C en una hora. En este punto se aplicó la carga, se mantuvieron estas condiciones hasta la rotura de la muestra ó durante un periodo determinado. Cuando se produce la rotura de las muestras se apaga, automáticamente, el horno y las muestras se enfrían en su interior. Cuando el ensayo se interrumpió las muestras se retiraron del horno y se enfriaron rápidamente.

En la muestra F se aplicó primeramente la carga, luego se calentó hasta 300°C, se mantuvo por 1 h y se enfrió hasta 212°C, después de 940 h se descargó y se enfrió al aire.

En las muestras que se ensayaron hasta la rotura se observó la superficie de fractura en MEB y con lupa. Se midió la velocidad de propagación de la fisura (V_c), en forma aproximada, a partir del ancho x de la zona correspondiente a RDHI (medida en una lupa) y el tiempo que la muestra estuvo bajo carga.

En todas las muestras se observó el plano circunferencial-radial (perpendicular al plano de propagación) mediante microscopía óptica. En las probetas que rompieron, previamente a la realización de la metalografía, se incluyó una de las secciones en compuesto EPOMET con el fin de proteger la superficie de fractura.

IV.4.3. Resultados y discusión

IV.4.3.1. Disolución de las ampollas

Durante ensayos de formación de ampollas en TP [53], se observó que al retirarse el contacto entre TP y TC las ampollas previamente formadas se redisuelven. Esto podría ocurrir en los tubos de presión, que estuvieron en contacto con el tubo de calandria, si son reposicionados después de haberse formado una ampolla. Por este motivo se evaluaron probetas después de disolver las ampollas (muestras C_5 , C_6 y C_q) .

Para lograr la disolución de las ampollas, en forma acelerada, se realizaron recocidos parciales (a partir de 400 °C) y se observó el relieve superficial y el plano circunferencial-radial, después de cada uno de ellos. Fue necesario incrementar la

temperatura hasta 425-430°C durante varios días, la temperatura máxima y el tiempo total al que fue expuesta cada muestra se presenta en la Tabla IV- 9.

Después de la disolución de la ampolla, se observó un ensanchamiento de las fisuras que tenía la misma. Este ensanchamiento puede estar asociado a la disminución de volumen que acompaña la transformación de hidruro a circonio. También se observó un cambio en la distribución de hidruros en la zona que antes ocupaba la ampolla. Se observan hidruros alineados radialmente al centro de la ampolla, este hecho es más notable cuando menor es la velocidad de enfriamiento (ver Fig. IV-34) porque se nuclean menos hidruros y pueden crecer hasta mayor longitud.

Tabla IV- 9. Tratamiento de disolución de las ampollas.

Muestra	T máxima (°C)	Tiempo total (h)	Velocidad de enfriamiento inicial (°C/min)
C ₅	428	222	7 hasta 372°C
C ₆	430	146	2,3 hasta 357°C
C _q	425	162	1,4 hasta 361°C

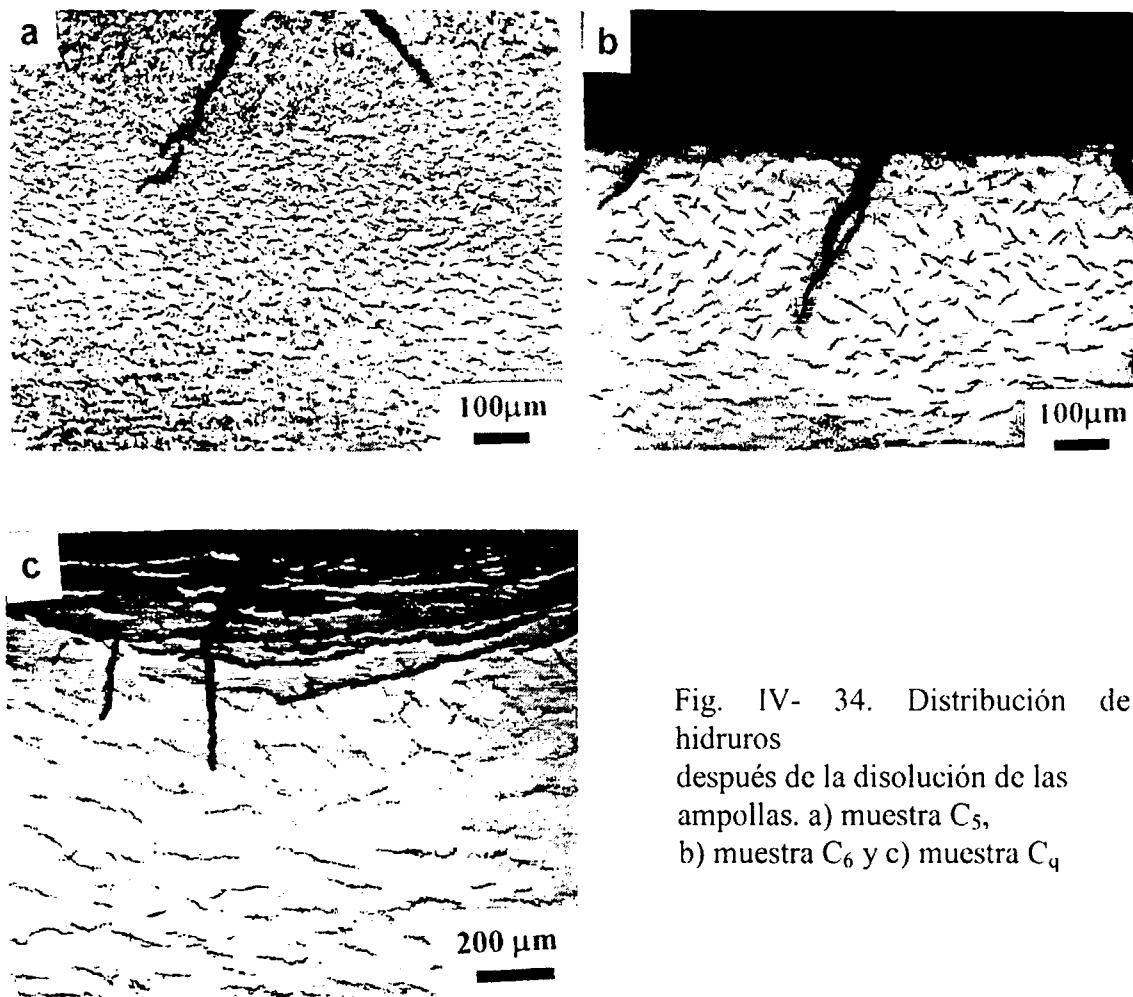


Fig. IV- 34. Distribución de hidruros después de la disolución de las ampollas. a) muestra C₅, b) muestra C₆ y c) muestra C_q

IV.4.3.2. Muestras con fisuras through wall

No se observaron diferencias en la superficie de fractura de las probetas con o sin ampolla, en la Fig. IV- 35 se muestra una fractografía tipo. Se observaron tres zonas:

- I. fisura inicial, esta zona comprende la fractura frágil de la ampolla (Fig. IV- 36-a) y la zona de alta densidad de hidruros circunferenciales que bordea la ampolla (Fig. IV- 36-b). Cuando se observaron los costados de la probeta, después del ensayo de flexión, no se observó que la fisura propagara por la zona de alta densidad. Esto puede deberse a que en los bordes se pierde el estado triaxial de tensiones que, en cambio, existe en el interior de la probeta, entonces es muy probable que la fisura haya propagado más en el centro que en los bordes.

- II. zona que corresponde a la rotura diferida por hidruros (Fig. IV- 36-c), es mayoritariamente frágil y presenta algunas fisuras secundarias. En esta zona no se observaron las estriaciones reportadas en otros trabajos. En cambio se ven pequeñas regiones frágiles rodeadas por un borde brillante que corresponderían a franjas de desgarro dúctil entre placas de hidruros.

- III. Zona de fractura por sobrecarga que se produce en forma dúctil (Fig. IV- 36-d). Esta zona presenta un primer avance por apertura de la fisura (modo I), con hoyuelos alargados, y la etapa final por deformación uniforme con hoyuelos equiaxiales

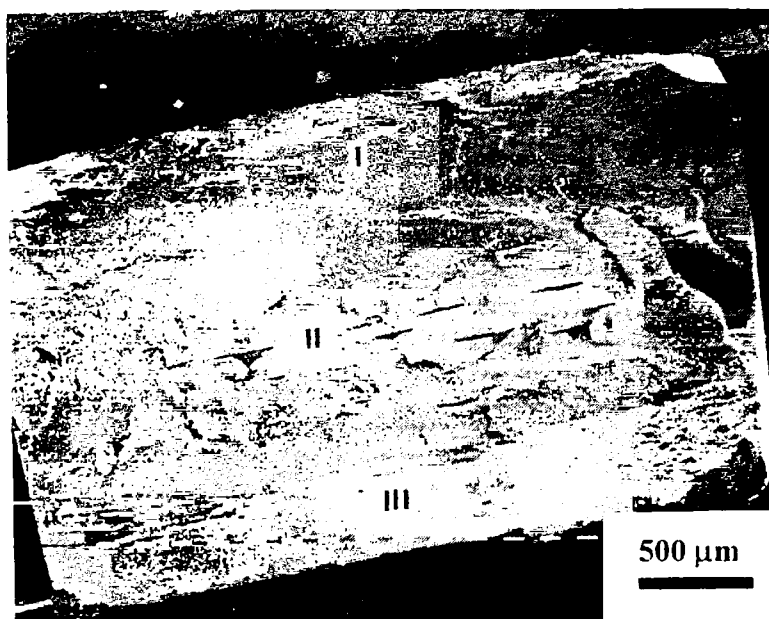


Fig. IV- 35. Fractografía de una muestra rota durante el ensayo de RDIH

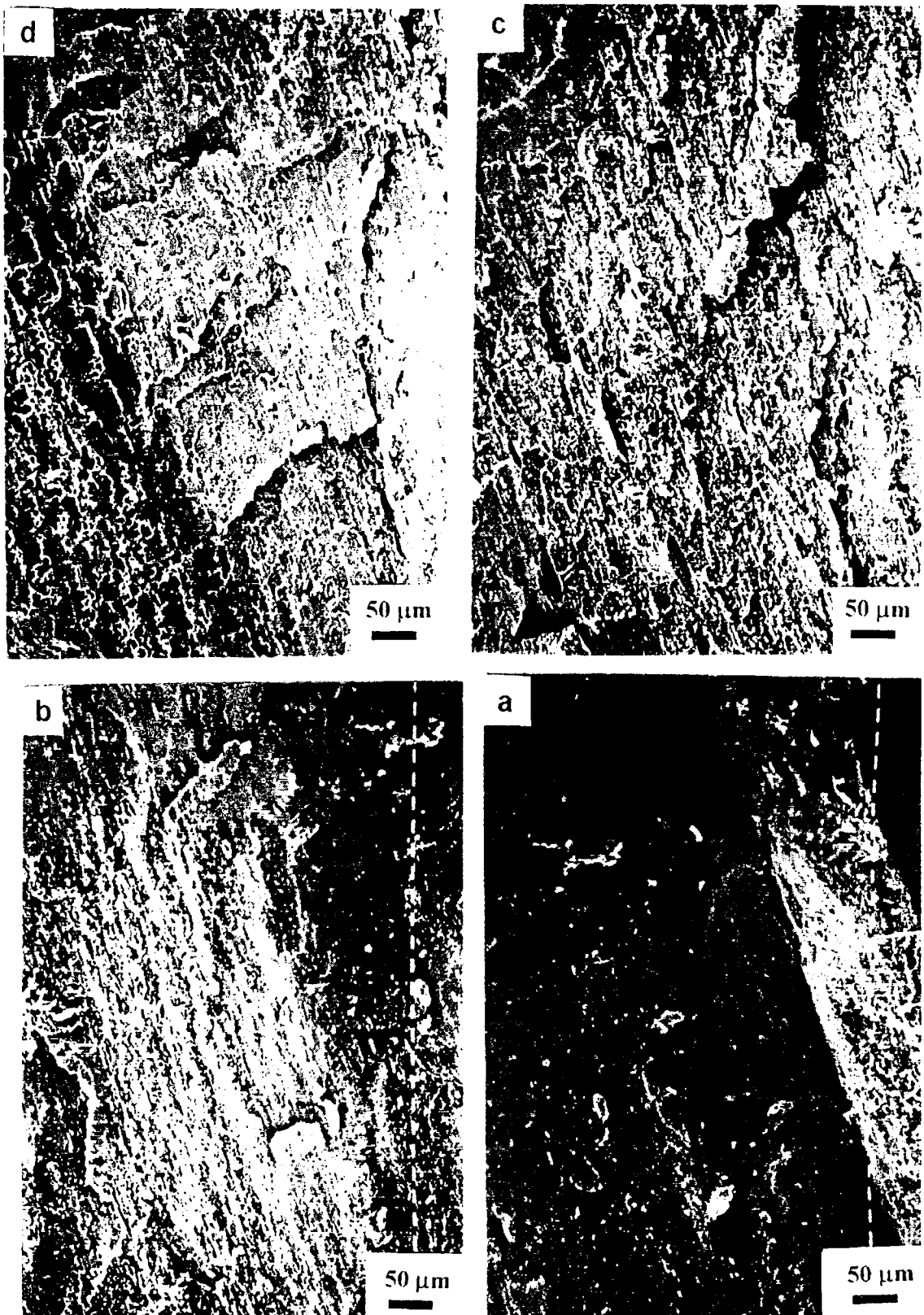


Fig. IV- 36. Detalle de las distintas zonas de la fractura., a) ampolla, b) zona de alta densidad de hidruros circunferenciales, c) propagación por rotura diferida, d) rotura dúctil por sobrecarga.

En la Tabla IV- 10 se presentan las condiciones y resultados de los ensayos de rotura diferida en probetas con fisuras "through wall". La velocidad de propagación se encuentra en el rango $2,5 \cdot 10^{-9}$ a $7 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$. No se detectaron diferencias entre las muestras con ampollas y aquellas en las que fueron disueltas. Ensayos de rotura diferida con propagación de la fisura en el plano radial-axial fueron reportados por Coleman y Ambler [38] y Ambler [47], a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y con valores de K_I en el rango donde la velocidad es independiente de K_I . Los valores de velocidad, medidos en la dirección radial, fueron $3 \cdot 10^{-9}$ y $9,9 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$, respectivamente.

Las mediciones de la fisura inicial y de la zona de propagación por RDIH (x) tienen un error que puede ir del 10% hasta el 25% (sobre todo en muestras con una zona de alta densidad de hidruros grande como C_4). Este error se transmite a la velocidad de propagación (10-25%) y al cálculo final de K_I (5-13%).

Tabla IV- 10. Condiciones y resultados de los ensayos de RDIH de las muestras con fisuras "through wall"

Mues- tra	Ampo- lla	B (mm)	W (mm)	a_M (mm)	a^* (mm)	σ (MPa)	K_I (MPa $\text{m}^{1/2}$)	T (h)	x (mm)	V_c (10^{-9} ms^{-1})
C_1	Si	3,9	2,0	0,44	0,53	205	9,4	119	1,05	2,5
C_4	Si	3,8	2,2	0,36	0,63	228	11,4	38	0,97	7,0
C_3	Si	3,9	2,1	0,48	0,55	195	9,1	78,5	1,14	4,0
C_5	No	3,6	2,2	0,59	0,44	177	7,4	78,5	1,17	4,12
C_6	No	2,3	2,2	0,41	0,55	214	9,9	93,5	1,16	3,4

B ancho en la dirección axial, W en dirección radial, a_M : promedio de la fisura inicial en cada cara, a^* promedio de la fisura inicial en todo el espesor, σ tensión, K_I factor intensidad calculado con a^* , T duración del ensayo, x distancia de propagación por RDIH, V_c velocidad de propagación.

En la Fig. IV- 37-a) se muestra la metalografía realizada sobre el corte circunferencial-radial de la probeta C_5 ensayada después de disolver la ampolla. No se observaron hidruros con forma de racimos o de cuña, asociados a la superficie de fractura, como los observados por otros autores [36, 40]. En la punta de una fisura secundaria se observó un hidruro precipitado, de unos $4 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor (ver detalle en Fig. IV- 37-b). Este mismo tipo de hidruro pudo precipitar en la fisura principal, al fracturarse se reduce su espesor y esta puede ser la razón por la cual no se observa.

En las probetas con ampollas, la observación metalográfica del plano circunferencial radial mostró que se produjo un incremento en la longitud y espesor de los hidruros radiales a la ampolla. En la muestra C_1 se observaron hidruros de $250 \text{ }\mu\text{m}$

de largo y 10 μm de espesor (Fig. IV- 38), en la C_3 se midieron hidruros de 150 μm de largo y 4 μm de espesor y en la C_4 de 150 μm , comparando con los valores antes del ensayo (Tabla IV-5) se ve que hubo un incremento de 50 - 150 μm . Como la temperatura del ensayo es uniforme en toda la muestra, la fuerza impulsora que produce la migración de hidrógeno y ocasiona el crecimiento de los hidruros debe buscarse en un gradiente de tensiones. Podría pensarse que la fisura, que es un fuerte concentrador de tensiones, genera ese gradiente. Sin embargo el crecimiento se produce en todos los hidruros que rodean la ampolla y a distancias del orden de 1 mm de la fisura, donde su efecto no sería apreciable. Es mucho más probable que el crecimiento de los hidruros radiales se deba a un efecto concentrador de la ampolla en presencia de la tensión circunferencial externa y está localizado dentro de un radio limitado por este efecto.

Para corroborar el efecto concentrador de la ampolla se ensayó la probeta C_2 , en este caso la fisura permaneció dentro de la ampolla aún después del flexionado. La detención de la fisura puede explicarse por la presencia de tensiones compresivas en el interior de la ampolla como fue calculado por Wallace [28, 29]. En estas condiciones la fisura no pudo actuar como concentrador de tensiones. El ensayo de RDIH se interrumpió a las 48 hs, antes de que la probeta rompiera. Se pulió ligeramente el plano circunferencial-radial para eliminar la película superficial de óxido. Se tomó una micrografía que permite comparar el largo de los hidruros con los existentes antes del ensayo (Fig. IV- 39). Algunos hidruros se numeraron para que sea más fácil corroborar el crecimiento de algunos de ellos. Inicialmente medían 80 μm y alcanzaron 200 μm . Se repitió el ensayo 3 veces más con duración de 3, 6 y 10 días y se observó que los hidruros continuaron creciendo hasta alcanzar 300 μm de largo. El gradiente de tensiones generado alrededor de la ampolla proveyó el flujo de hidrógeno necesario para alcanzar la sobresaturación que permite el crecimiento de los hidruros radiales. Este hecho fue corroborado también, como se mostrará más adelante, en las probetas con fisuras non through wall.

Otra comprobación experimental, que se obtuvo observando el corte perpendicular al plano de fractura, fue la presencia de hidruros en la superficie de fractura (tal como se ve en la Fig. IV- 38-b). Estos hidruros tienen un espesor superior a 10 μm . No queda completamente claro si los hidruros precipitaron en la punta de la fisura (como sucede en las probetas sin ampollas) o si ésta propagó por los hidruros

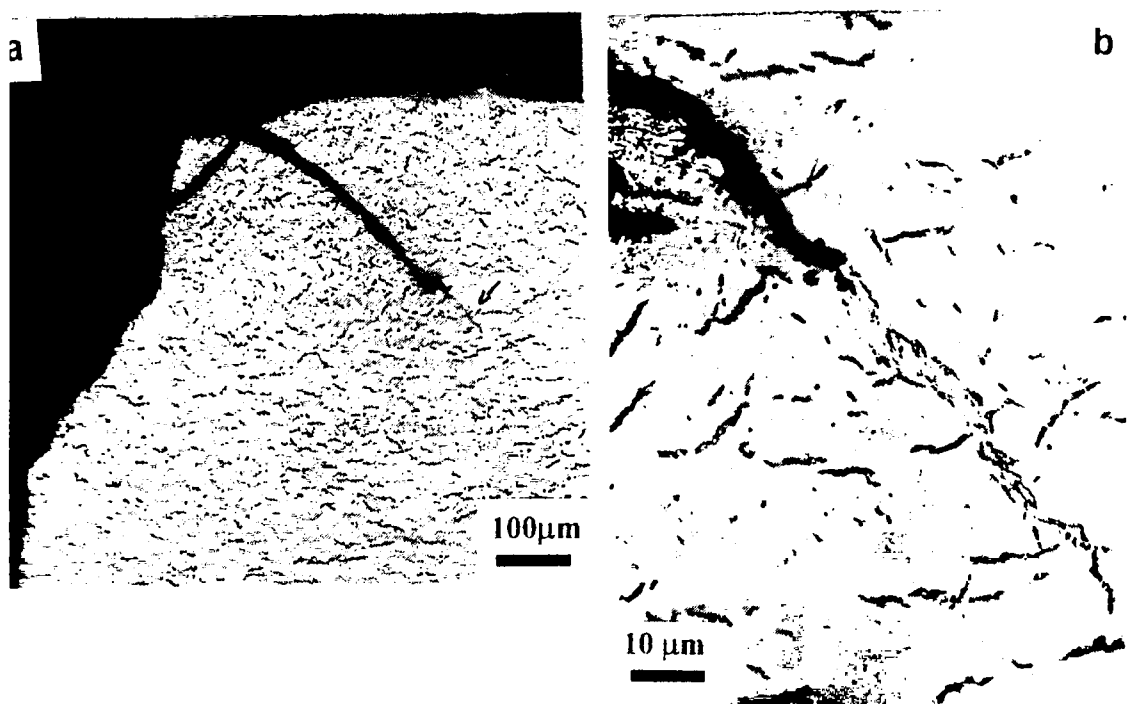


Fig. IV- 37. Corte circunferencial-radial de la muestra C₅, a) a la izquierda se ve la superficie de fractura, b) detalle de hidruro en la punta de una fisura secundaria que se observa en a).

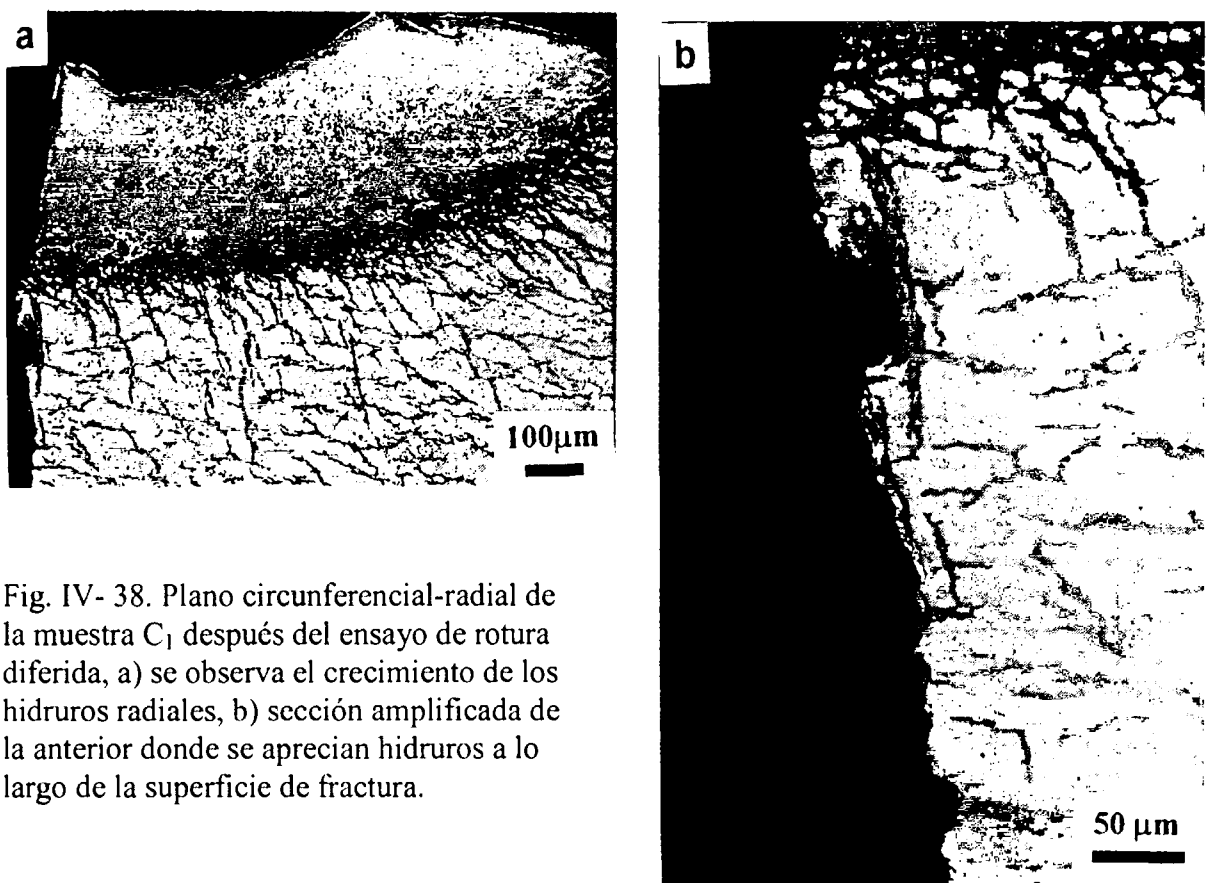


Fig. IV- 38. Plano circunferencial-radial de la muestra C₁ después del ensayo de rotura diferida, a) se observa el crecimiento de los hidruros radiales, b) sección amplificada de la anterior donde se aprecian hidruros a lo largo de la superficie de fractura.

radiales previamente precipitados y crecidos por el efecto concentrador de la ampolla. Un argumento a favor de esta última posibilidad es que no se observaron hidruros a lo largo de la fractura más allá de la zona de alcance de los hidruros radiales. Además en la muestra C_3 , que presentaba hidruros radiales más cortos que la C_1 , también las partículas encontradas en la superficie de fractura fueron más cortas.

Es importante notar que la propagación de la fisura a lo largo de los hidruros radiales sólo puede darse en una primer etapa y cesa cuando la fisura supera el alcance de los mismos. Por esta razón, posiblemente, no se observaron diferencias en la velocidad de propagación respecto de las muestras sin ampolla.

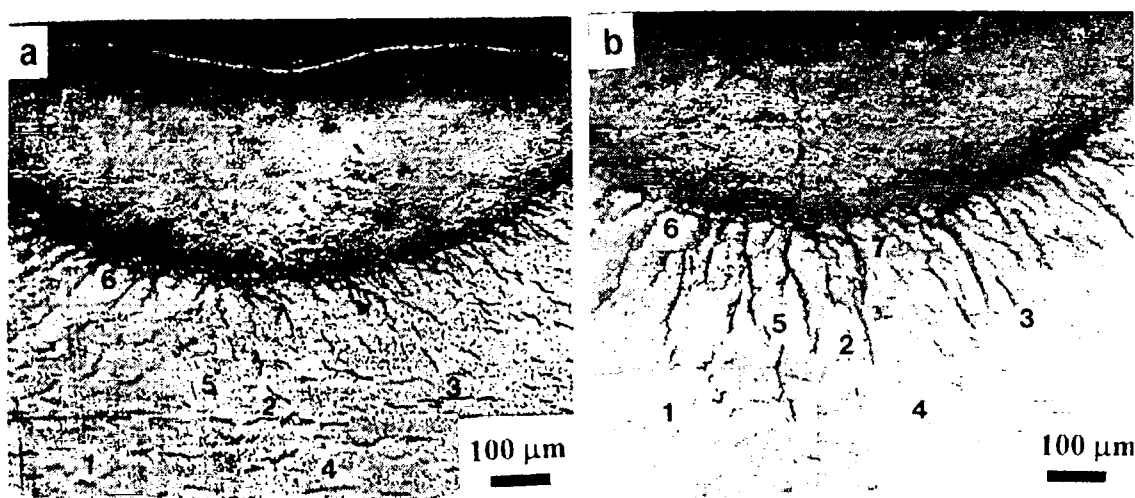


Fig. IV- 39. Muestra C_2 , a) después de flexionar la muestra, b) después de 48 h de ensayo de RDIH.

IV.4.3.3. Muestras con fisuras non through wall

Como se mencionó anteriormente, la probeta F tuvo una ampolla que atravesaba toda la pared, sin embargo la profundidad de la fisura no fue uniforme. En una de las caras (A) la fisura inicial midió $1000\ \mu\text{m}$ y atravesó toda la ampolla penetrando en la matriz de Zr-Nb. En la cara opuesta (B) la fisura midió $140\ \mu\text{m}$ y permaneció dentro de la ampolla. Las dos fisuras se extendían en la dirección axial pero sin alcanzar la cara opuesta (tal como se verificó sobre la superficie de la ampolla y más tarde en sucesivos cortes). Con estas características la fisura debe considerarse como "non through wall" y el valor de K_I no pudo calcularse porque la forma de la fisura inicial es muy irregular. Con la carga aplicada ($150\ \text{MPa}$) se puede decir que K_I varió de $3,5$ a $9,4\ \text{MPa m}^{1/2}$.

Este hecho puede explicar que la muestra se mantuviera 940 h sometida al ensayo de RDIH y no se rompiera.

Al cabo de este tiempo se retiró la carga y se volvieron a observar ambas caras. Sobre la cara A la fisura había avanzado 2185 μm desde la superficie exterior de la ampolla, en la dirección radial del TP (se la identifica como C_A en la Fig. 40-a). Después de atacar con el reactivo para revelar hidruros se corroboró que la fisura está asociada a hidruros (ver detalle en Fig. 40-b). Además de la fisura, se encontró una cadena de hidruros tan larga como la fisura, paralela a la misma y separada unos 500 μm (identificada como H_A en la Fig. 40-a).

La metalografía sobre la cara B mostró que la fisura inicial había propagado dentro de la ampolla pero no alcanzó a internarse en la matriz. Como ocurrió en la cara A, también se observaron hidruros radiales a la ampolla y uno particularmente largo (500 μm) en la posición media de la ampolla y crecido en la dirección radial del tubo (H_B).

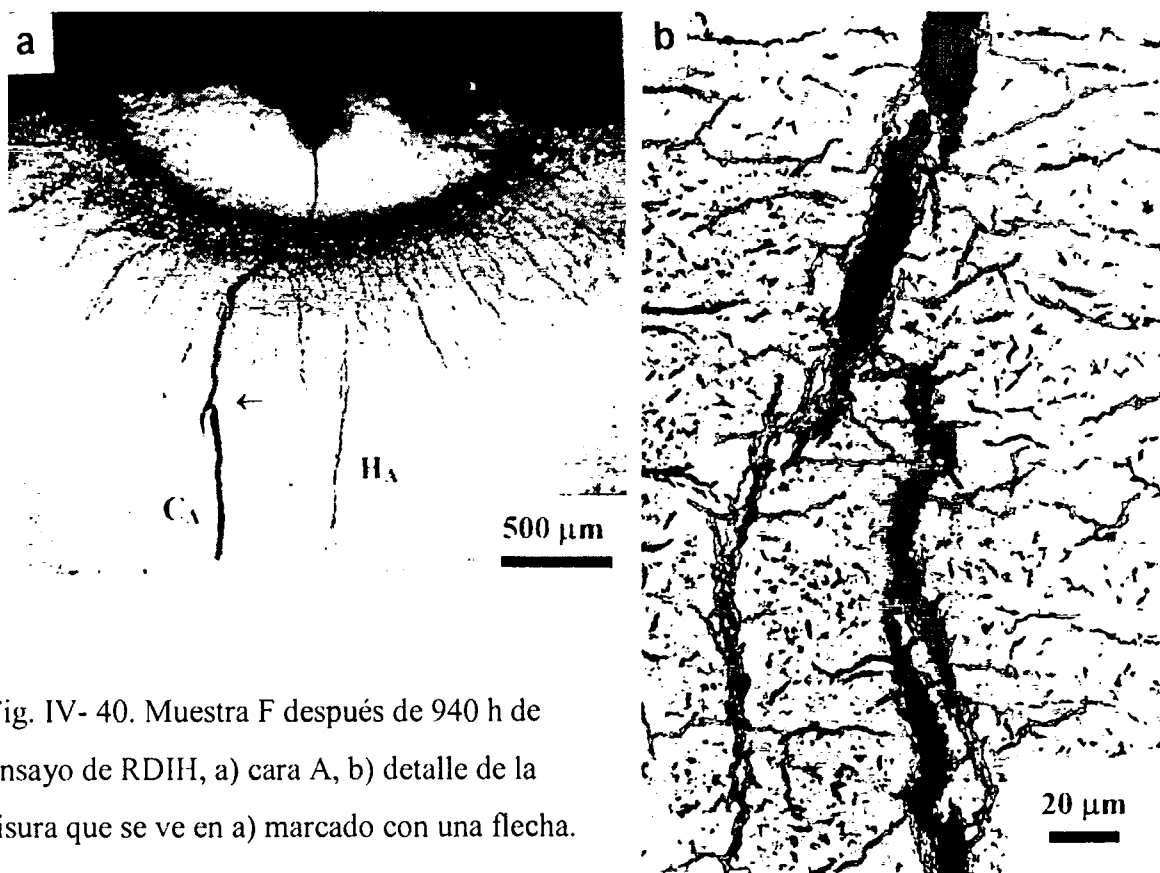


Fig. IV- 40. Muestra F después de 940 h de ensayo de RDIH, a) cara A, b) detalle de la fisura que se ve en a) marcado con una flecha.

Se realizaron sucesivos pulidos sobre la cara B. Recién cuando se redujo el espesor de la muestra a 1 mm se observó que la fisura (C_B) había propagado por un hidruro radial a la ampolla (Fig. IV-41). Esta fisura avanzó en el interior de la muestra, en un plano paralelo al de propagación de la fisura C_A .

También se realizaron sucesivos pulidos sobre el plano axial - circunferencial opuesto a la ampolla. La Fig. IV-42 muestra un corte a 1,8 mm medidos desde la superficie libre de la ampolla, se observa la fisura C_A y las cadenas de hidruros H_A y H_B . Esto demuestra que en realidad los hidruros son apilamientos de placas que se extendieron en ambas direcciones (axial y radial). H_A medía 1000 μm en las dos direcciones y $\sim 9 \mu\text{m}$ de espesor. H_B creció un poco menos en la dirección radial ($\sim 500 \mu\text{m}$) y está formado por hidruros un poco más delgados (8 μm). Ninguna de las cadenas de hidruros presentó fisuras.

Observando la fisura C_A y el apilamiento de hidruros H_A se hace evidente que inicialmente crecen radialmente a la ampolla (dentro de la región donde las tensiones de la ampolla y su efecto concentrador tienen alcance). Más allá de esta zona crecen perpendicularmente a la tensión aplicada.

Las plaquetas que conforman el apilamiento están solapadas en sus extremos, lo mismo se observa en algunos puntos de la fisura (Fig. IV-40-b) y Fig. IV-42). Se mencionó ya (sección IV-2) que, cuando se observan las placas de hidruros con microscopio de transmisión, se comprueba que están constituidas por apilamientos de placas más pequeñas y que esto se debe a un efecto autocatalítico que favorece el crecimiento encadenado de las placas (ver Fig. IV-8). Este mismo efecto, en una escala mayor, podría explicar el crecimiento de los apilamientos observados a nivel microscopía óptica en la muestra F. El efecto autocatalítico de las mismas placas de hidruros sería reforzado por un efecto concentrador de los propios hidruros ante la tensión externa aplicada.

Este mismo tipo de encadenamiento de hidruros fue observado por Puls [8] en muestras con ampollas crecidas en presencia de tensiones externas, cuando la tensión aplicada no fue suficiente para fracturar la ampolla totalmente y no se activó el mecanismo de RDIH. En base a las observaciones realizadas sobre la muestra F, (apilamientos de hidruros paralelos a las fisuras y el aspecto mismo de la fisura), se genera la siguiente duda: ¿el proceso de propagación de las fisuras encontradas obedeció a un mecanismo de rotura diferida como el descripto y comprobado en probetas con

fisura through wall?. Otra alternativa posible sería que primero hubieran crecido los hidruros radiales; luego hubiera fracturado el más próximo a la fisura inicial, una vez alcanzado el largo crítico; por último si se hubiera alcanzado el valor de K_{IH} la fisura habría propagado por el mecanismo de rotura diferida.

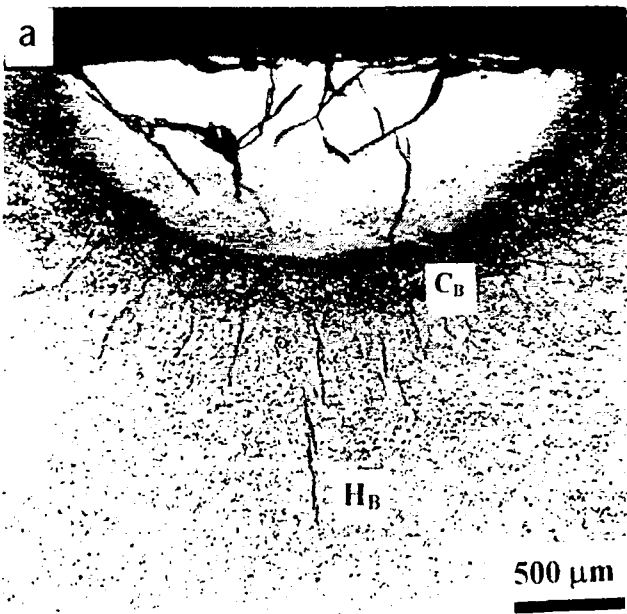


Fig. IV- 41. Muestra F, a) micrografía sobre la cara B a 1 mm de la cara A, b) detalle del hidruro H_B .

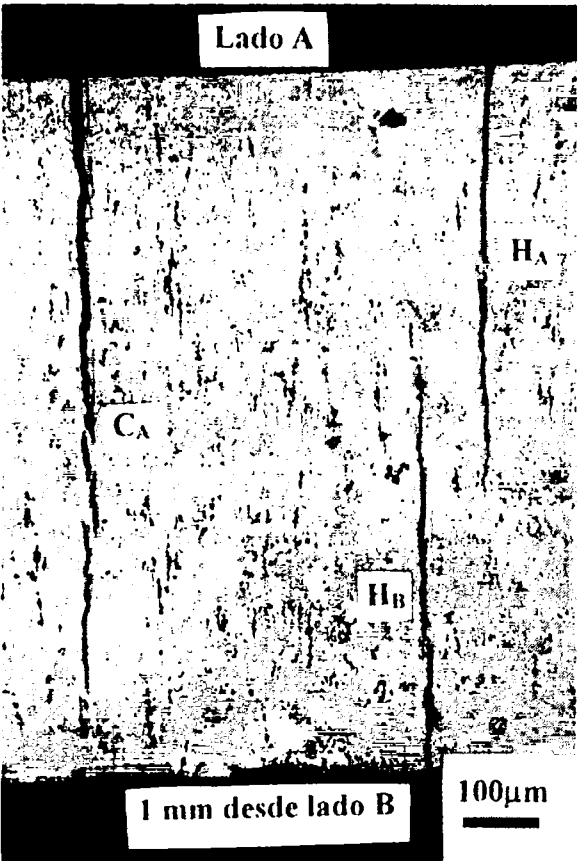


Fig. IV- 42. Corte según el plano circunferencial - axial donde se ve la fisura (C_A) el apilamiento de hidruros (H_A) de la cara A y un segundo apilamiento de hidruros que creció desde la cara B (H_B).

Con el objetivo de aclarar un poco más este punto se realizaron las tres muestras C_i con ampollas en un borde y fisuras "non through wall".

Las condiciones de los ensayos de RDIH de estas probetas se muestran en la Tabla IV-11. Las tres probetas tenían, inicialmente, características diferentes. La muestra C₇ y C₈ tenían ampolla de hidruro e hidruros dispuestos radialmente a la misma, en la muestra C_q, en cambio, se disolvió la ampolla y en consecuencia no presentó hidruros radiales. La fisura en la ampolla de la muestra C₈ atravesó la interfase ampolla / matriz durante el ensayo de flexión (con 580 MPa de tensión), mientras que en la muestra C₇ la fisura quedó retenida en el interior de la ampolla (se flexionó con 300 MPa).

Tabla IV- 11. Condiciones de ensayo de probetas non through wall.

Muestra/ Ensayo		a* (mm)	c (mm)	σ (MPa)	K _I (MPa m ^{1/2})	tiempo (días)
C ₇	1	0,57	1,19	169	7,5	15
	2	0,57	2	170	8,3	17,2
C ₈	1	0,8	2,25	135	7,5	32
	2	1	2,25	170	10,2	1,2
C _q	1	0,8	1,3	153	7,5	4,2

a*, c: longitud de la fisura en la dirección radial y axial respectivamente, σ tensión, K_I factor intensidad calculado según Ec. IV-8.

Los resultados obtenidos en cada muestra, después del primer y segundo ensayo de RDIH, se resumieron en la Tabla IV- 12.

Tabla IV- 12. Resultados obtenidos en las muestras con fisura non through wall después de los distintos ensayos de RDIH

Muestra/ Ensayo	Largo de Fisura (μm)	Dimensiones de los hidruros				Estado
		Largo (μm)	espesor (μm)	e/L		
C ₇	inicial	570	90	5	0,06	sin fisura
	1	570	200	10	0,05	sin fisura
	2	670 y 300	300	12	0,04	fisurado
C ₈	inicial	800	70	< 2	0,06	sin fisura
	1	1000	70	< 2	0,03	fisurado
			120	3,3	0,03	sin fisura
	2	Fractura				
C _q	inicial	800	sin hidruro	-	-	
	1	880	80	5	0,06	fisurado

Después de 32 días de estar bajo carga, la muestra C₈ se descargó y se retiró del horno. En el plano circunferencial - radial, se observó que la fisura inicial (Fig. IV-43-a) había propagado 200 μm (Fig. IV-43-c), a través de una cadena previa de hidruros radiales (donde el más largo medía $\sim 70\mu\text{m}$), deteniéndose en una zona donde los hidruros se desvían hacia la dirección circunferencial (Fig. IV-43-d). Los hidruros por donde propagó la fisura ya habían precipitado durante la formación de la ampolla y las dimensiones de las placas (espesor y largo) no varió apreciablemente durante el ensayo de rotura diferida. A excepción de un hidruro de $\sim 120\mu\text{m}$ de largo (ubicado al final de la cadena) que permaneció sin fisurar y engrosó su espesor hasta $\sim 3,3\mu\text{m}$). En los tramos donde no hay continuidad de las placas en la dirección radial, se formaron fisuras perpendiculares a través de los ligamentos de matriz que los separan ($\sim 5\mu\text{m}$), un ejemplo de esto se ve en la Fig. IV-43-e).

Posteriormente, la muestra se sometió a un segundo ensayo en el cual se incrementó la carga ($K = 10,2\text{ MPa m}^{1/2}$). Al cabo de un día de ensayo la probeta rompió. La velocidad promedio de propagación en la dirección radial del TP se evaluó en $6,7 - 8,1 \times 10^{-9}\text{ ms}^{-1}$ y en la dirección axial $1,3 - 1,6 \times 10^{-8}\text{ ms}^{-1}$. La superficie de fractura se observa en la Fig. 44- a) Se distingue la ampolla (I, azul oscuro), la zona que propagó por hidruros radiales en el primer ensayo (II, azul más claro y Fig.44- b), luego la propagación por rotura diferida (III, detalle en Fig. 44-c) y por último un borde de fractura dúctil por sobrecarga (IV). En la zona de RDIH se distinguen ramas que emergen de la zona dúctil, esas ramas son regiones de desgarro que se produjeron entre encadenamientos de placas de hidruros crecidos en distintos niveles (ver detalle en Fig.44-d).

El ensayo de la muestra C₇ se interrumpió a los 15 días. En el plano circunferencial - radial se encontró que la fisura inicial no había atravesado la interfase ampolla - matriz. Las cadenas de hidruros iniciales habían incrementado apreciablemente su largo y espesor y no se fisuraron (comparar la Fig. 45 a y b). Un detalle observado es que los hidruros iniciales (antes del ensayo de RDIH) de la muestra C₈ eran mas delgados que los de la muestra C₇ y las cadenas más continuas. Se volvió a ensayar la probeta con la misma carga, sin embargo el valor de K_I se incrementó porque, en la dirección axial, se incremento el largo de la fisura. Después de 17 días se retiró la carga y se observó nuevamente la cara circunferencial-radial. Se corroboró un nuevo incremento en el largo de los hidruros y un ligero aumento en el espesor. Además

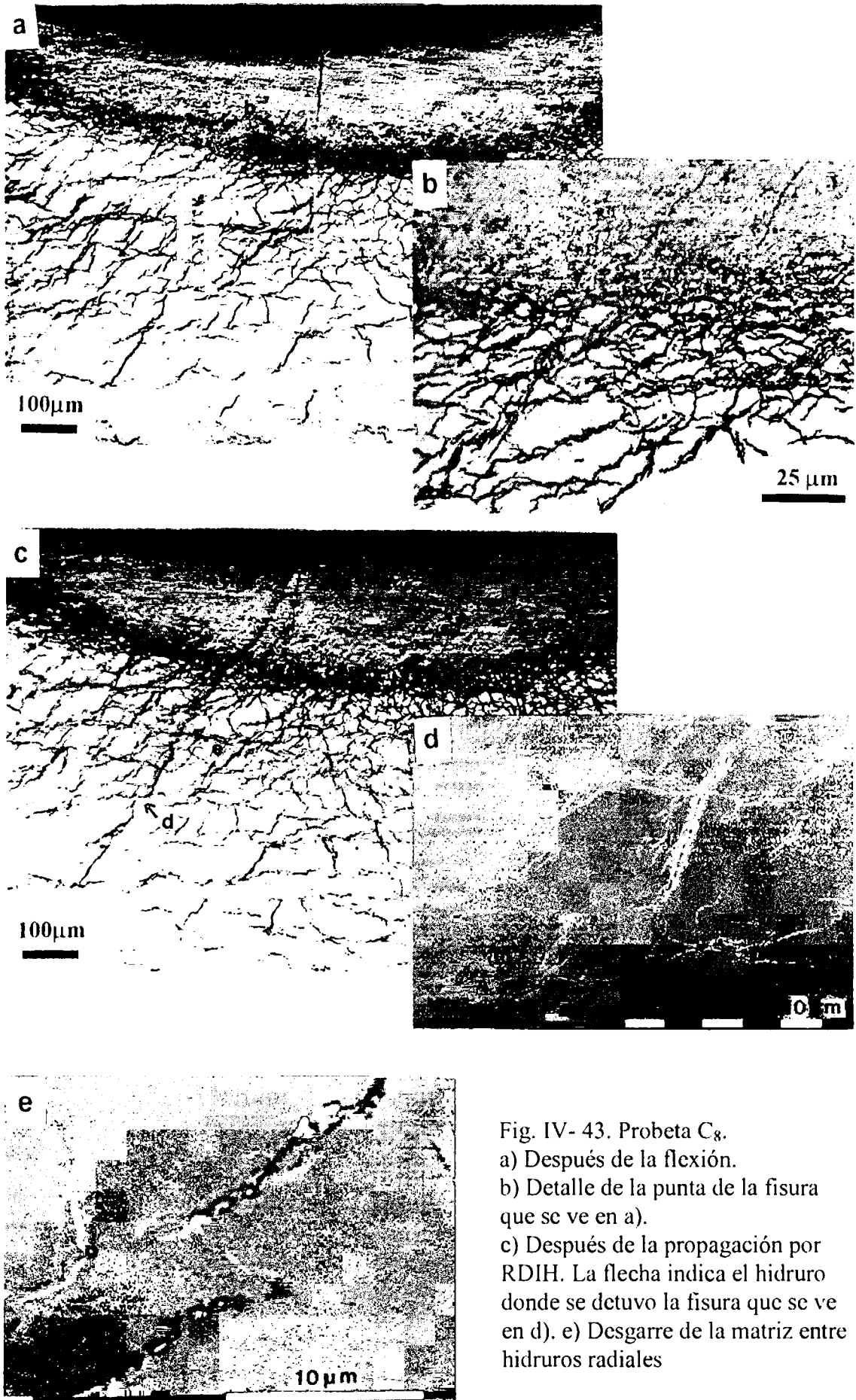


Fig. IV- 43. Probeta C₈.

a) Después de la flexión.

b) Detalle de la punta de la fisura que se ve en a).

c) Después de la propagación por RDIH. La flecha indica el hidruro donde se detuvo la fisura que se ve en d).

e) Desgarre de la matriz entre hidruros radiales

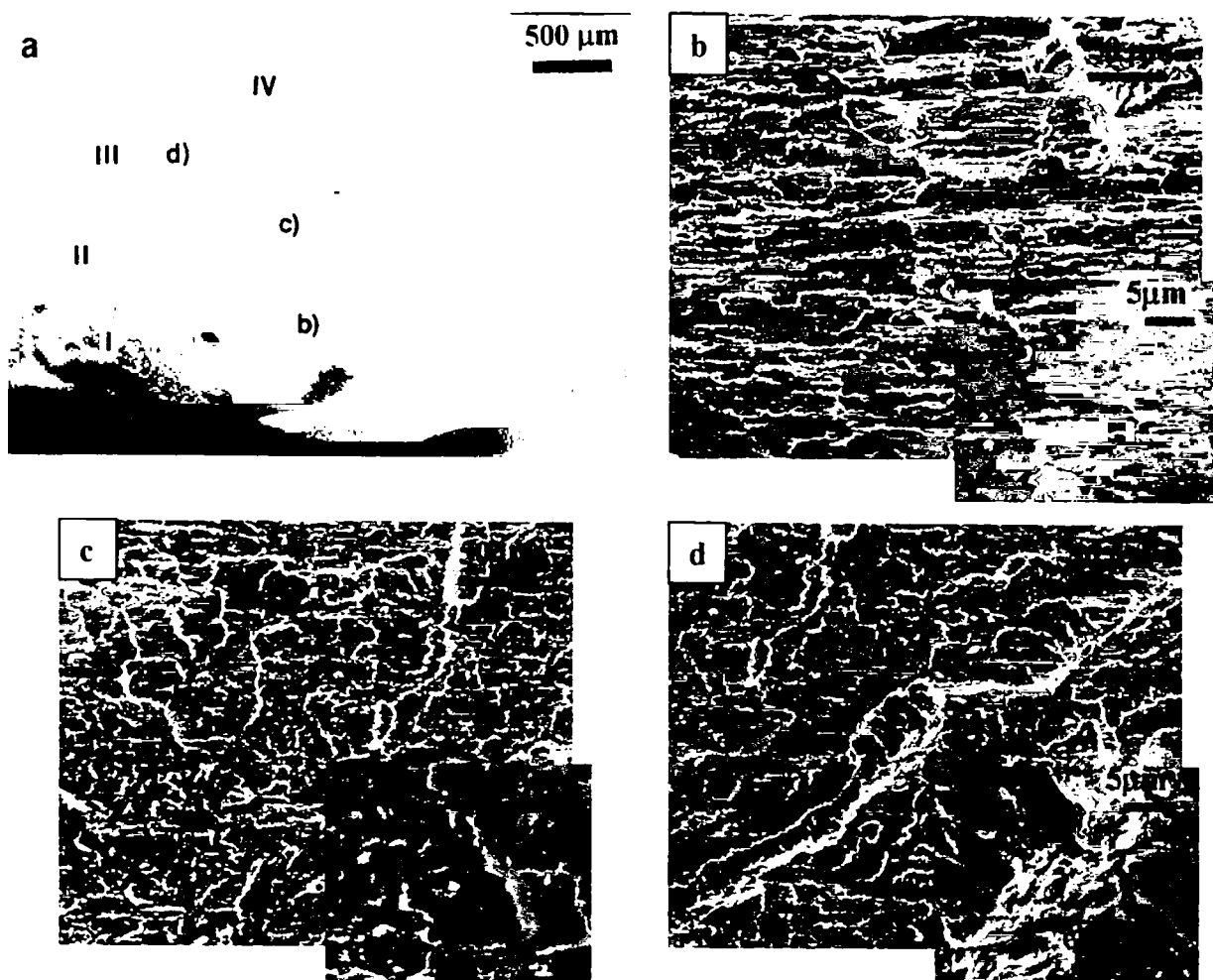


Fig. IV- 44. Probeta C_8 después del segundo ensayo. a) Superficie de fractura. b) zona que propagó por hidruros radiales, c) zona de RDH, d) detalle de un ligamento dúctil. El centro de b), c) y d) está ampliado en las respectivas esquinas.

la fisura inicial había propagado a través de un hidruro radial y otra cadena también se encontró fisurada (ver Fig. 45- c). Entre los extremos de estas fisuras, alejados $80\ \mu\text{m}$, no se observó ninguna fisura transversal como ocurrió en la muestra C_8 , pero si se observó deformación plástica de la matriz, la razón de ello puede ser una mayor separación entre los extremos de las fisuras (en la muestra C_8 la separación era de apenas $5\ \mu\text{m}$). Los últimos hidruros de la cadena fisurada están desconectados entre si y tienen las puntas sin fisurar.

La probeta C_q se ensayó 100 h, al cabo de las cuales se encontró una cadena de hidruros de $80\ \mu\text{m}$ de largo (Fig. 46 a). Estos hidruros estaban fisurados en su interior como se corroboró con MEB. La velocidad de propagación de esta fisura es $2 \times 10^{-10}\text{ ms}^{-1}$, un orden de magnitud menor que la medida en probetas through wall, aún en la C_5 ensayada también con $K_I = 7,5\ \text{MPa m}^{1/2}$.

Los resultados anteriores pueden interpretarse en base al trabajo de Shi y Puls [8]. Para que una placa de hidruros se rompa la tensión efectiva sobre la misma debe superar la tensión de fractura del hidruro. La tensión efectiva dentro del hidruro es la suma de la tensión de compresión (producida por el cambio de volumen) y la tensión externa del hidruro. La tensión compresiva se incrementa hacia los bordes de la placa y disminuye a medida que la relación espesor/largo (e/L) del hidruro disminuye. En consecuencia la fractura de una placa es más fácil cuando más larga y delgada sea.

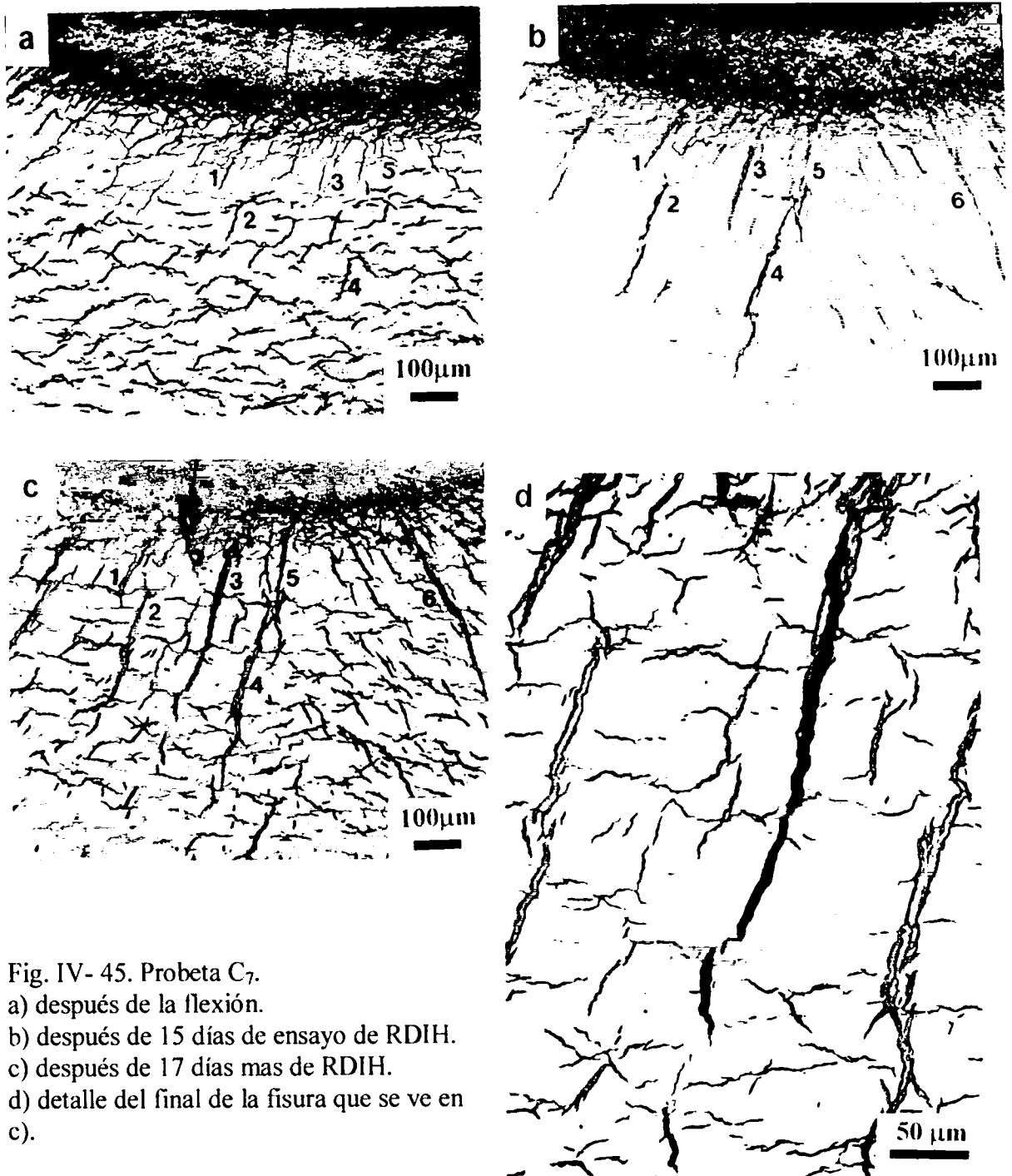


Fig. IV- 45. Probeta C₇.

a) después de la flexión.

b) después de 15 días de ensayo de RDH.

c) después de 17 días mas de RDH.

d) detalle del final de la fisura que se ve en c).

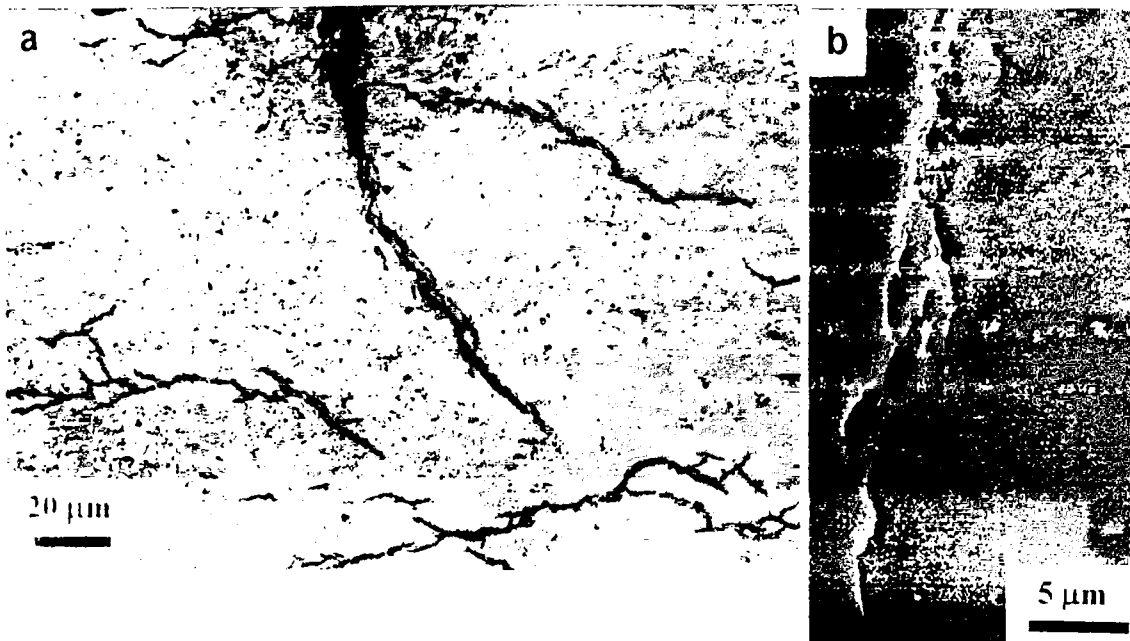


Fig. IV- 46. Probeta C_q . a) hidruro precipitado y fisurado después de 4,2 días de ensayo de RDIH. b) detalle del extremo

En la probeta C_8 dos factores se sumaron para producir la fractura de los hidruros iniciales: la relación c/L fue muy baja, pero sobre todo la tensión externa se incrementó notablemente por el efecto concentrador de la fisura. Bajo esas condiciones es de esperar que los hidruros radiales rompieran al aplicarse la carga y en consecuencia no pudieron crecer en espesor ni volumen. Una vez producida la fisura de los hidruros radiales sería lógico suponer una propagación por el mecanismo tradicional de RDIH, sin embargo esto no sucedió hasta que se incrementó la carga y el factor K pasó de 7,5 a $10 \text{ MPa m}^{1/2}$. Nótese que en la etapa final el valor de la velocidad de propagación, en la dirección radial, está dentro del rango de velocidades medidas en las probetas through wall de este trabajo y también por Puls en las probetas con ampollas [8]. Los valores de K_{IB} obtenidos en el trabajo de Puls son superiores a $10 \text{ MPa m}^{1/2}$, superior a los valores medidos en probetas through wall, en ese trabajo una posible explicación puede ser la necesidad de incrementar la tensión hasta conseguir que la fisura atravesase la ampolla y alcance la interfase (tal como fue puntualizado por el propio autor). En nuestra probeta la fisura ya había propagado $400 \mu\text{m}$ desde la interfase ampolla - matriz, durante el primer ensayo, sin embargo no se produjo rotura diferida sino hasta que se incremento el valor de K_I . Tampoco en la probeta sin ampolla, C_q se obtuvo una velocidad comparable a las de las probetas through wall con K_I de $7,5 \text{ MPa m}^{1/2}$. Esto indica, que si bien nos encontramos por encima de K_{IH} , no se ha alcanzado la etapa II de la curva velocidad vs K_I .

En la muestra C₇ la tensión externa sobre los hidruros es la tensión aplicada multiplicada por el efecto de concentración de la ampolla, inferior al de una fisura. Durante el primer ensayo, esa tensión no fue suficiente para producir la fractura de los hidruros, que además tenían una relación e/L mayor. Sin embargo los hidruros pudieron crecer debido al gradiente de tensiones y al efecto autocatalítico. El crecimiento en largo es superior al crecimiento en espesor con lo cual se reduce la tensión de compresión dentro del hidruro. Durante el segundo ensayo la relación e/L disminuyó lo suficiente como para que los hidruros se rompieran en algún momento dentro de los 17 días. El crecimiento de distintas plaquetas se puede dar simultáneamente y la fractura de una de ellas debería incrementar la tensión de tracción que sienten las cercanas, acelerando el proceso de crecimiento y fractura de las mismas. Rodeando la ampolla de la muestra C₇ se observan hidruros radiales en un alcance de ~2 mm, en todo el espesor de la muestra. Aunque la tensión aplicada nunca sea suficientemente alta como para propagar las fisuras internas de la ampolla hasta la matriz, siempre es factible que los hidruros radiales crezcan y fracturen cuando alcancen un largo crítico.

El crecimiento en la dirección radial llevaría a una perforación de la pared del tubo y pérdida de agua presurizada que sería detectada por los sistemas de seguridad. Este tipo de falla es de las más benignas que podrían ocurrir. El crecimiento axial de las placas se produce simultáneamente con el crecimiento radial, como fue observado en la muestra F. En este caso la situación más desfavorable sería la propagación de una fisura hasta alcanzar el valor de K_{III} , y luego el crecimiento por rotura diferida hasta llegar a K_{IC} en la dirección axial.

IV.4.4. Conclusiones

Los ensayos de rotura diferida se realizaron a 200 °C, llegando a esa temperatura desde arriba. Las conclusiones obtenidas fueron:

- En probetas con ampollas y fisuras through wall, que inicialmente atravesaban la interfase ampolla - matriz, se observó que:

- La velocidad de propagación de la fisura, para valores de K_I entre 7,4 y 11,4 MPa $m^{1/2}$, estuvo en el rango medido por otros autores en probetas prefisuradas por fatiga.
 - Los hidruros radiales a la ampolla pudieron crecer en espesor y largo por un efecto concentrador de tensiones de la ampolla. Su posterior fractura incrementó el valor de K_I pero no alteró la velocidad de propagación por RDIH.
- Se comprobó que la disolución de las ampollas genera la precipitación de hidruros radiales en la región previamente ocupada por la misma. La velocidad de propagación en las probetas con fisuras through wall no se vio afectada por la disolución de la ampolla.
- En las probetas con fisuras non through wall se encontró que:
 - Cuando la fisura quedó retenida en la zona compresiva de la ampolla no se observó el mecanismo usual de RDIH. Se produjo, en cambio, el crecimiento de los hidruros radiales. Primero radialmente a la ampolla, por efecto concentrador de la misma. Luego en la dirección radial del TP por efecto de los propios hidruros. Las cadenas incrementaron su longitud hasta fracturarse.
 - Si antes del inicio del ensayo de RDIH la fisura había atravesado la interfase hidruro - matriz, durante el ensayo propagó a lo largo de los hidruros radiales. La fisura no continuó su propagación por el mecanismo usual de RDIH con factor intensidad de tensiones de 7,5 MPa $m^{1/2}$, si lo hizo con 10,2 MPa $m^{1/2}$.
 - En la probeta con ampolla disuelta y con K_I de 7,5 MPa $m^{1/2}$, la propagación de la fisura por RDIH fue un orden de magnitud más lento que en probetas through wall.
 - Más ensayos son necesarios para determinar el valor de K_{IH} en los distintos casos.
- Las probetas con ampollas y fisuras retenidas dentro de la ampolla son mucho más representativas del problema real de ampollas en un tubo de presión. Permiten el análisis de fenómenos, tales como presencia y crecimiento de hidruros radiales, que no se presentan en probetas con fisuras through wall prefisuradas por fatiga.

Referencias

- 1 A. Sawatzky. Journal of Nuclear Materials 2 N°4 (1960) 321.
- 2 A. Sawatzky. Canadian Met. Quarterly 24 N°3 (1985) 227.
- 3 M. Jovanovic, A. Stern, H. Kneis, G. C. Weatherly, M. Leger. Canadian Met. Quarterly 27 N°4 (1988) 323.
- 4 B. A. Cheadle en The Physical Metallurgy of Zirconium alloys. Editado por W. Evans y J. A.L. Robertson. CRNL 1208. Ontario. (1974) CRNL 1208, pp. 1-17
- 5 M. Leger, G. D. Moan, A. C. Wallace, N. J. Watson en Zirconium in the Nuclear Industry: 8th Int. Symposium. ASTM STP 1023. Philadelphia 1979, pp. 50-65
- 6 G. D. Moan, D. K. Rodgers, AECL Report N° 11106, ed. por E. G. Price. Ontario, Canadá, 1994.
- 7 G. Domizzi, R. A. Enrique, J. Ovejero-García, G. C. Buscaglia. Journal of Nuclear Materials 229 (1996), 36.
- 8 M. P. Puls. Metallurgical Trans. 19 A, (1988), 2247.
- 9 G. F. Field, J. T. Dunn, B. A. Cheadle. Report AECL 8335, (1984)
- 10 E. V. Murphy, V. F. Urbanic. AECL Report N° 11106, ed. por E. G. Price. Ontario, Canadá, 1994.
- 11 C.E. Lundin y R. H. Cox, GEAP-4089, 1,9, U. S. Atomic Energy Commission (1962)
- 12 B. A. Cheadle, C. E. Coleman, H. Licht. Report AECL N° 7564 y Nuclear Technology. 57 (1982) 413.
- 13 M. Griffiths, C.K. Chow, C.E. Coleman, R.A. Holt, S. Sagat y V.F. Urbanic, reporte de AECL - 10844, Cog-92-54, Chalk River, Ontario, (1993).
- 14 S.A. Aldridge y B. A. Cheadle, Journal of Nuclear Materials 42, (1972), 32.
- 15 V. Perovic, G. C. Weatherly y C. J. Simpson. Acta Metall. 31 N° 9, (1983), 1381
- 16 P.A. Ross-Ross et al. Proc. III Inter-American Conference on Materials Technology, 1972.
- 17 G. Domizzi y J. Ovejero García. Estudios de daño por hidrógeno en aleaciones de circonio. Informe N°3. Solicitado por el Comité Técnico del Subprograma "Comportamiento de Canales de Combustible en Reactores de Tubos de Presión" CNEA, 3/9/92. Disponible en la U. A. Materiales.
- 18 V. Perovic, G. R. Purdy y L. M. Brown. Acta Metall. 29 (1981) 889.
- 19 M. Leger y A. Donner, Canadian Met. Quarterly 24 N°3 (1985) 235.
- 20 C. E. Ells. J. Nucl. Mater. 28 (1968) 129.
- 21 G. F. Field, J. T. Dunn, B. A. Cheadle. Canadian Metall. Quarterly, 24, N°3 (1985), 181.
- 22 J. W. Christian, The Theory of Transformation in Metals and Alloys, Pergamon, Oxford (1975) p. 457.
- 23 G.J.C. Carpenter, Journal of Nuclear Materials 48, (1973), 264.

-
- 24 B.W. Leitch, M.P. Puls, Metall. Trans. 23 A, (1992), 797.
 - 25 S.-Q Shi, M.P. Puls, Journal of Nuclear Materials 208, (1994), 232.
 - 26 M.L. Vanderglas, Y.J. Kim, Int. J. Pressure Vessels and Piping 22, (1986), 177.
 - 27 Y.j. Kim, M.L. Vanderglas, Trans. ASME 110, (1988), 276.
 - 28 A.C. Wallace, Ontario Hydro Research Division, Toronto, ON. Canadá, Report N°86-175K (1987).
 - 29 A. C. Wallace, Trans. of the Ninth Int. Conference on Structural Mechanics in Reactor Tech. (1987) pp. 87-92.
 - 30 J.J. Kearns. J. of Nuclear Mater., 43, (1972), 330.
 - 31 J.K. Lee, Y.Y. Earmme, H.I. Aaronson y K. C. Russell, Metall. Trans. 11 A, (1980) 1837.
 - 32 Y. P. Chiu, J. Appl. Mech. 44 (1977), 587.
 - 33 C.E. Coleman y J.F.R. Ambler. Reviews on coatings and corrosion, vol. 3, N°2 y 3, (1979), 105.
 - 34 C.J. Simpson y C.E. Ells. J. Nucl. Mat. 52, (1974), 289.
 - 35 D.G. Westlake. Transactions American Soc. for Metal, 62, (1969), 1000.
 - 36 R. Dutton, K. Nuttall, M.P. Puls y L.A. Simpson. Metall. Tras. 8A, (1977), 1553.
 - 37 L.A. Simpson y C.F. Clarke. AECL Report N°5815. (1977).
 - 38 C.E. Coleman y J.F.R. Ambler. 3rd Int. Conf. Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP 633. Ed. por A.L. Lowe Jr y G. W. Parry. American Society for testing and Materials (1977), 589.
 - 39 J.F.R. Ambler y C.E. Coleman. Segundo congreso internacional sobre hidrógeno en metales. Paris, (1977), 3C10.
 - 40 G.K. Shek, M.T. Jovanovic, H. Seahra, Y. Ma, D. Li y R. L. Eadie. Journal of Nuclear Materials, 231, (1996) 221.
 - 41 C.J. Simpson y K.Nuttall. 3rd Int. Conf. Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP 633. Ed. por A.L. Lowe Jr y G. W. Parry. American Society for testing and Materials (1977), 608.
 - 42 L.A. Simpson y M.P. Puls. Met. Trans. 10A, (1979), 1093.
 - 43 C.D. Cann y E.E. Sexton. Acta Met. 28, (1980), 1215.
 - 44 M.P. Puls. Met. Transactions 21 A, (1990), 2905.
 - 45 S.Q. Shi y M.P. Puls. J. Nucl. Mater. 218, (1994), 30.
 - 46 S.Q. Shi, G.K. Shek y M.P. Puls. J. Nucl. Mater. 218, (1995), 189.
 - 47 J.F.R. Ambler. 6th Int. Conf. Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP 824. Ed. por D.G. Franklin y R.B. Adamson. American Society for testing and Materials (1984), 653.
 - 48 C. E. Coleman. Reporte de AECL N° 5260, (1976).

-
- 49 C.E. Coleman. 5th Int. Conf. Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 754. ed. por D. G. Franklin. (1982), 393.
- 50 S.S. Kim, S.Ch. Kwon y Y.S. Kim. J. Nucl. Mater. 273, (1999), 52.
- 51 R. Brook, Fracture Mechanics, PMM-A/272, Buenos Aires Argentina, 1972.
- 52 H. O. Fucks y R. I. Stephens. Metal Fatigue in Engineering, editado por J. Wiley and sons. N. York. p.46.
- 53 B. A. Cheadle, Comportamiento de los materiales del canal combustible en centrales nucleares tipo CANDU. Seminario 9-19 de diciembre de 1986. CNEA-Dirección de Investigación y desarrollo. Reportado por J. C. Crespi. Inf. Técnico SUCAN N° 30. CNEA. (1990).

V. Conclusiones generales y futuras líneas de trabajo

V.1. Estudios en Zircaloy-4

- Entre los resultados obtenidos podemos señalar:
 - La puesta a punto de un método de hidruración, con hidrógeno gaseoso sobre muestras recubiertas con cobre electrodepositado. Las ventajas de este método son: obtención de sobrecarga hasta concentraciones significativamente altas de hidrógeno en tiempos cortos y sin formación de óxido superficial, medición simultánea del contenido de hidrógeno.
 - Determinación de la concentración crítica de pérdida de ductilidad en lámina de Zry-4 de 0,2 mm de espesor, con dos distribuciones de hidruros diferentes. Se corroboró que una distribución uniforme de hidruros incrementa en más de 1000 ppm la concentración crítica.
- Los temas de trabajo que pueden analizarse en el futuro son:
 - Empleo del método de hidruración gaseosa para determinar el flujo de ingreso de hidrógeno límite sin que se formen capas de hidruro sobre la superficie de la muestra. Efecto del espesor de la muestra, temperatura y presencia de núcleos previos sobre dicho flujo límite.
 - Efecto de la presencia de capa de óxido y espesor de la muestra sobre la concentración crítica, para las dos distribuciones de hidruros analizadas.
 - Desde el punto de vista tecnológico, es interesante analizar las condiciones que eviten la formación de agrupamientos de hidruros en los elementos de Zry-4 de bajo espesor. La obtención de distribuciones bien uniformes de hidruros alargarían la vida útil de los mismos.

APÉNDICE 1

Sobrecarga por ciclado térmico: cálculo de la concentración

Se supone una muestra de Zry que posee una capa de hidruro en su superficie, tal como se esquematiza en la Figura 1. Asumimos que la capa, al crecer, pudo liberar las tensiones (generadas por el incremento de volumen del hidruro) porque cuenta con una superficie libre. Bajo esa consideración, la concentración alcanzada en la matriz, en equilibrio con la capa, está dada por una curva $C_H^S = C_0 \text{Exp}(-\Delta G_v / RT)$. En cambio la precipitación y disolución de partículas precipitadas en la matriz α se rigen por las curvas de solubilidad $SSTP = C_H^{inf}(T)$ y $SSTD = C_H^{cal}(T)$, que se ven afectadas por los términos de energía elástica y plástica que acompañan la formación de un precipitado (tal como se describió en II-4)

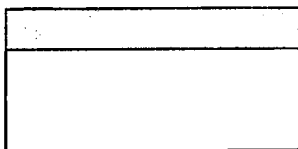


Figura 1 Esquema de la muestra y capa de hidruros

A continuación se calculará la concentración alcanzada después de n ciclos. Se considera que un ciclo está compuesto de las siguientes etapas:

- a) el calentamiento hasta la temperatura $T1$.
- b) la permanencia a esa temperatura durante un tiempo suficiente como para obtener homogeneización de la concentración de hidrógeno en todo el espesor mediante difusión.
- c) el enfriamiento hasta una temperatura $T2$ tal que se produzca precipitación

Se asume que la capa de hidruro actúa como una fuente infinita de hidrógeno. Para que esto sea válido después de n ciclos la capa debe mantener una alta concentración de hidruros. De lo contrario la capa misma comenzará a comportarse como una matriz con hidruros y su disolución comenzará a regirse por la curva de

V.2. Estudios en Zr-2,5% Nb

- Resultados obtenidos
 - Se encontró que la formación de ampollas de hidruros en Zr-2,5% Nb conlleva la precipitación de hidruros radiales a la misma.
 - La precipitación de dichos hidruros se ve favorecida por la temperatura baja de formación de la ampolla, velocidad de enfriamiento lento y presencia de hidruros circunferenciales previos. Las dos primeras condiciones son de particular importancia porque corresponden a las condiciones de operación del tubo de presión.
 - Las ampollas crecidas bajo contacto y presión de otro cuerpo metálico presentan fisuras en su interior, aún en el caso de ampollas pequeñas (0,23 mm de diámetro y 0,07 mm de profundidad). En ausencia de tensiones externas de tracción las fisuras se detienen en el interior de la ampolla.
 - Aún en el caso más favorable de que las fisuras internas de la ampolla no alcancen la matriz de Zr-Nb, los hidruros radiales a la ampolla pueden crecer hasta fisurarse si se aplica tensión en la dirección circunferencial del tubo y temperatura. En primer lugar el crecimiento es radial a la ampolla por efecto concentrador de la misma. Luego el crecimiento puede continuar en la dirección radial del tubo, por efecto autocatalítico y efecto concentrador de tensiones de los mismos hidruros. Estos efectos se observaron con tensiones próximas a la tensión hoop del tubo de presión.
- Quedan por analizar distintos aspectos del fenómeno descrito, tales como:
 - Efecto del tamaño de la ampolla sobre el desarrollo de hidruros radiales.
 - Formación de ampollas con tensión aplicada, para analizar la fisuración de las mismas y la precipitación de hidruros radiales.
 - Variación de la velocidad de propagación de fisuras, por el método descrito, con el factor K_I . Para esto resulta casi indispensable implementar una técnica de detección instantánea de la fisuración (caída de potencial o emisión acústica).
 - Ensayos de RDIH sobre probetas con ampollas pequeñas y/o con bajo contenido de hidrógeno

disuelve, sino que cambia la densidad. Con esta suposición se realizará el balance de masas dentro de la matriz α , cuyo volumen se mantiene constante. La masa total es la suma de la masa total de Zr más la masa total de hidrógeno:

$$m_T = m_{Zr}^T + m_H^T \quad \text{ec. 1}$$

La masa total también puede expresarse como la suma de la masa de fase α más la masa de hidruro δ (ó γ):

$$m_T = m_\alpha + m_\delta \quad \text{ec. 2}$$

Inicialmente en la matriz α : $m_H^T = 0$, $m_\alpha = 0$ y $m_{Zr}^T = m_\alpha$. En una etapa posterior cuando en el interior de la muestra coexistan las fases α y δ a una temperatura T se cumplirá que:

$$m_H^T = m_H^\alpha + m_H^\delta \quad \text{ec. 3}$$

donde m_H^α y m_H^δ son las masas de hidrógeno en las fase α y δ respectivamente. Luego

$$C_H^\alpha = \frac{m_H^\alpha}{m_\alpha} \quad \text{ec. 4}$$

$$C_H^\delta = \frac{m_H^\delta}{m_\delta} \quad \text{ec. 5}$$

Donde C_H^α es la concentración de hidrógeno en la fase α y varía con T, mientras C_H^δ es la concentración de hidrógeno en la fase δ que se puede considerar constante para todo el rango de temperaturas e igual a 0.016.

Uniando las ecs. 3, 4 y 5:

$$m_H^T = C_H^\alpha \cdot m_\alpha + C_H^\delta \cdot m_\delta \quad \text{ec. 6}$$

reemplazando ec. 2:

$$m_H^T = C_H^\alpha \cdot (m_T - m_\delta) + C_H^\delta \cdot m_\delta = C_H^\alpha \cdot m_T + (C_H^\delta - C_H^\alpha) \cdot m_\delta \quad \text{ec. 7}$$

luego aplicando ec. 1

$$m_H^T = C_H^\alpha \cdot (m_H^T + m_{Zr}^T) + (C_H^\delta - C_H^\alpha) \cdot m_\delta \quad \text{ec. 8}$$

y reacomodando:

$$m_\delta = \frac{(1 - C_H^\alpha) \cdot m_H^T - C_H^\alpha \cdot m_{Zr}^T}{(C_H^\delta - C_H^\alpha)} \quad \text{ec. 9}$$

A continuación se aplican estos resultados a cada ciclo. A los términos de las ecuaciones anteriores se agrega un supraíndice que indica el número de ciclo.

Primer ciclo

Cumplidas las etapas a y b se obtiene que la concentración de hidrógeno en solución en todo el volumen de α es la correspondiente a la disolución de la capa de hidruro o concentración de equilibrio a T1. En este punto no hay hidruros precipitados, aplicando la ec. 8 y reemplazando C_H^a por $C_H^s(T1)$ se obtiene:

$$m_H^{T,1}(T1) = C_H^s(T1) \cdot [m_H^{T,1}(T1) + m_{Zr}^T]$$

y reagrupando

$$m_H^{T,1} = \frac{C_H^s(T1) \cdot m_{Zr}^T}{[1 - C_H^s(T1)]} \quad \text{ec. 10}$$

Después de cumplido c es decir a la temperatura T2 se obtiene una cantidad de hidruros precipitados $m_\delta^1(T2)$ y la matriz α mantiene en solución una cantidad de hidrógeno de acuerdo a la curva de enfriamiento entonces $C_H^a = C_H^{cool}(T2)$. La masa total de circonio se mantiene constante a lo largo de todo el ciclado, entonces $m_{Zr}^{T,1} = m_{Zr}^T$. La masa total de hidrógeno al finalizar el ciclo 1 es igual a la masa de hidrógeno a T1: $m_H^{T,1}(T2) = m_H^{T,1}(T1) = m_H^{T,1}$

Reemplazando en la ec.9 se obtiene:

$$m_\delta^1(T2) = \frac{[1 - C_H^{enf}(T2)] \cdot m_H^{T,1} - C_H^{enf}(T2) \cdot m_{Zr}^T}{[C_H^\delta - C_H^{enf}(T2)]} \quad \text{ec. 11}$$

Segundo ciclo

En la etapa a la disolución de los hidruros se lleva a cabo según la curva de calentamiento o disolución, entonces cuando se llega a la temperatura T1 la concentración de hidrógeno de la fase α es $C_H^a = C_H^{cal}(T1)$ y quedan hidruros sin disolver: $m_\delta^2(T1)$. Aplicando la ec. 9 y teniendo en cuenta que la masa de hidrógeno total en este punto es la que ingresó en el ciclo 1 ($m_H^{T,1}(T1)$) se obtiene:

$$m_\delta^2(T1) = \frac{[1 - C_H^{cal}(T1)] \cdot m_H^{T,1} - C_H^{cal}(T1) \cdot m_{Zr}^T}{[C_H^\delta - C_H^{cal}(T1)]} \quad \text{ec. 12}$$

Como la concentración de disolución $C_H^{cal}(T1)$ es inferior a $C_H^s(T1)$, durante la

permanencia a T1 la capa entrega hidrógeno nuevamente, hasta que la fase α , en contacto con ella, vuelve a alcanzar la concentración de equilibrio $C_H^S(T1)$. La masa de hidrógeno total se incrementa hasta alcanzar un nuevo valor ($m_H^{T,2}$) que queda distribuida entre la fase hidruro que no se disolvió $m_\delta^2(T1)$ y la fase α con concentración $C_H^S(T1)$. Reemplazando en la ec.8 se obtiene:

$$m_H^{T,2} = C_H^S(T1) \cdot [m_H^{T,2} + m_{Zr}^T] + [C_H^\delta - C_H^S(T1)] \cdot m_\delta^2(T1)$$

y reordenando se obtiene la masa de hidrógeno al finalizar la etapa b del ciclo 2:

$$m_H^{T,2} = \frac{C_H^S(T1) \cdot m_{Zr}^T + [C_H^\delta - C_H^S(T1)] \cdot m_\delta^2(T1)}{[1 - C_H^S(T1)]} \quad \text{ec. 13}$$

Al finalizar la etapa c se obtiene se tiene una nueva precipitación de hidruro a T2. Teniendo en cuenta que la masa de hidrógeno a T2 es la misma que a T1 y aplicando la ec. 9:

$$m_\delta^2(T2) = \frac{[1 - C_H^{enf}(T2)] \cdot m_H^{T,2} - C_H^{enf}(T2) \cdot m_{Zr}^T}{[C_H^\delta - C_H^{enf}(T2)]} \quad \text{ec. 14}$$

Ciclo n

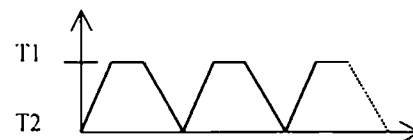
Repitiendo el mismo razonamiento empleado para el segundo ciclo se pueden obtener las ecuaciones correspondientes a un ciclo n con $n \geq 2$

La masa de hidruro que queda sin disolver a la temperatura T1, al finalizarla etapa a, es:



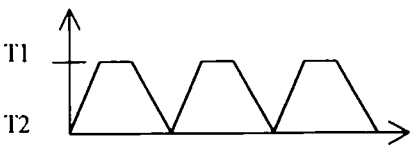
$$m_\delta^n(T1) = \frac{[1 - C_H^{cal}(T1)] \cdot m_H^{T,n-1} - C_H^{cal}(T1) \cdot m_{Zr}^T}{[C_H^\delta - C_H^{cal}(T1)]} \quad \text{ec. 15}$$

La masa de hidrógeno al finalizar la etapa b, después que se ha dejado suficiente tiempo a T1 como para que se uniformice la concentración de equilibrio:



$$m_H^{T,n} = \frac{C_H^S(T1) \cdot m_{Zr}^T + [C_H^\delta - C_H^S(T1)] \cdot m_\delta^n(T1)}{[1 - C_H^S(T1)]} \quad \text{ec. 16}$$

y por último la masa de hidruro precipitado a la temperatura T2 es:



$$m_{\delta}^n(T2) = \frac{m_H^{T,n} [1 - C_H^{enf}(T2)] - m_{Zr}^T \cdot C_H^{enf}(T2)}{[C_H^{\delta} - C_H^{enf}(T2)]} \quad ec. 17$$

La concentración de hidrógeno en el ciclo $\underline{n}$ se puede obtener como

$$C_H^n = \frac{m_H^{T,n}}{(m_H^{T,n} + m_{Zr}^T)}$$

ec.

Nótese que la concentración después de $\underline{n}$ ciclos sólo depende de la concentración de equilibrio C_H^S y de la concentración de disolución C_H^{cal} a la temperatura de calentamiento T1. Sin embargo esto es válido siempre que la cantidad de hidruros precipitados en el ciclo $\underline{n-1}$ al enfriar hasta T2: $m_{\delta}^{n-1}(T2)$ sea superior a los que quedan sin disolver en el ciclo $\underline{n}$: $m_{\delta}^n(T1)$; esto se cumplirá siempre que T2 sea suficientemente baja respecto de T1. Por otro lado la temperatura de calentamiento T1 de cada ciclo podría no ser siempre la misma y el razonamiento hecho seguiría siendo válido, a menos que la concentración de disolución $C_H^{cal}(T1)$ del ciclo n supere la concentración alcanzada en el ciclo anterior C_H^{n-1} (en cuyo caso no quedarían hidruros precipitados a T1 y la masa de hidrógeno total en ese ciclo no será la que predice la ec. 16 sino que estará dada por $C_H^S(T1) \cdot m_{Zr}$

Las ecuaciones precedentes permiten calcular la concentración de hidrógeno después de n ciclos (no necesariamente iguales) mediante un programa de cálculo iterativo. Por otro lado se puede obtener una expresión general de la masa de hidrogeno en función de las concentraciones de equilibrio y de calentamiento y de la temperatura T1 (asumiendo n ciclos iguales). Para ello se reemplaza la ec. 15 en la ec.16 y se obtiene:

$$m_H^{T,n} = C_H^S(T1) \cdot \frac{m_{Zr}}{BS} + K1 \cdot m_H^{T,n-1} - K2 \cdot m_{Zr}$$

donde:

$$AS \equiv C_H^{\delta} - C_H^S(T1), \quad BS \equiv 1 - C_H^S(T1)$$

$$AC' \equiv C_H^{\delta} - C_H^{cal}(T1), \quad BC' \equiv 1 - C_H^{cal}(T1)$$

$$K1 \equiv \frac{AS \cdot BC}{AC \cdot BS}, \quad K2 \equiv \frac{AS \cdot C_H^{cal}(T1)}{BS \cdot AC}$$

luego expresando la $m_H^{T,n-1}$ en función de la $m_H^{T,n-2}$, repitiendo esta operación n veces se obtiene:

$$m_H^n = \sum_0^{n-2} \left[\frac{C_H^S(T1) \cdot m_{Zr}}{BS} - K2 \cdot m_{Zr} \right] + K^{(n-1)} \cdot m_H^1$$

reemplazando la sumatoria, la masa del ciclo 1 por la ec. 10 y reordenando:

$$m_H^n = \frac{m_{Zr}}{1 - C_H^S(T1)} \left\{ \frac{K1^{n-1} - 1}{K1 - 1} \cdot \left[\frac{C_H^S(T1) - C_H^{cal}(T1)}{C_H^S - C_H^{cal}(T1)} \cdot C_H^S \right] + K1^{n-1} \cdot C_H^S(T1) \right\} \quad \text{ec. 19}$$

Teniendo en cuenta que la concentración del hidruro es mucho mayor que la solubilidad (en equilibrio o de disolución) se puede obtener una expresión aproximada de K1:

$$K1 \approx \frac{[1 - C_H^{cal}(T1)]}{[1 - C_H^S(T1)]}$$

y reemplazando en la ec. 19 se obtiene:

$$m_N^n \approx m_{Zr} \left\{ \left[\frac{1 - C_H^{cal}(T1)}{1 - C_H^S(T1)} \right]^{(n-1)} - 1 + \frac{[1 - C_H^{cal}(T1)]^{(n-1)}}{[1 - C_H^S(T1)]^n} \cdot C_H^S(T1) \right\} \quad \text{ec. 20}$$

El último término de la sumatoria es prácticamente igual a la concentración inicial, con lo cual $\left\{ \left[\frac{1 - C_H^{cal}(T1)}{1 - C_H^S(T1)} \right]^{(n-1)} - 1 \right\}$ es la sobrecarga de hidrógeno alcanzada con n ciclos.

APÉNDICE 2

Cálculos empleados en la carga gaseosa

Cálculo de la concentración de hidrógeno en función de la variación de presión:

$$C_H (ppm) = \frac{PM_{H_2} \cdot \Delta P \cdot V}{m_{gr} \cdot R \cdot T} \cdot 10^6$$

donde $PM_{H_2} = 2,016 \text{ g}$ es el peso molecular del hidrógeno, ΔP es la variación de presión, V es el volumen de la cámara, T es la temperatura en K y R es la constante de los gases.

En las cargas donde el hidrógeno se introdujo a temperatura se reemplazó T por un valor de temperatura equivalente, ya que sólo parte de la cámara se introduce en el horno.

La temperatura equivalente se calculó introduciendo una cantidad fija de hidrógeno y midiendo la presión a temperatura ambiente y luego de introducir la cámara en el horno.

$$T_{eq} = \frac{P(T_{eq}) \cdot T_{amb}}{P(T_{amb})}$$

APÉNDICE 3

Análisis cualitativo de las tensiones generadas por la ampolla

Se aproxima la ampolla por una semiesfera o un semicilindro.

El esquema de la fig. 1 representa un corte por el plano medio, se define r como la dirección radial medida desde el punto central O y t la dirección tangencial.

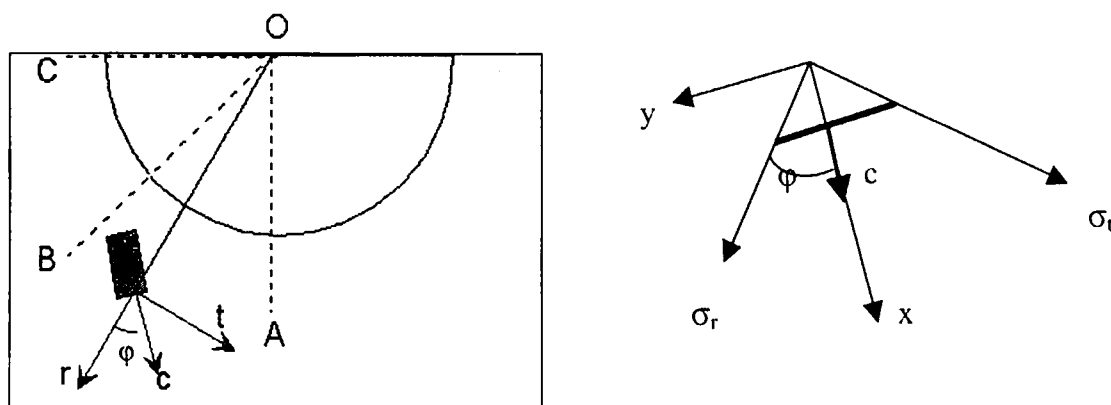


Fig. 1. El semicírculo representa un corte de la ampolla y el rectángulo una celda hexagonal con el polo basal formando un ángulo ϕ respecto de la dirección radial.

Siguiendo el análisis de Lee et al, para un precipitado en un medio elástico o elasto-plástico, fuera de la ampolla las tensiones son de compresión ($\sigma_r = -C$) en la dirección radial y de tracción ($\sigma_t = T$) en la dirección tangencial. Para el caso clásico $\sigma_r = -2\sigma_t = -4\mu\beta\epsilon(a/r)^3$.

Por otro lado, la precipitación de una placa de hidruro se produce sobre un plano muy próximo al plano basal del Zr. La precipitación es favorecida por tensiones de tracción en la dirección (x) perpendicular a la placa (dirección próxima al polo basal c) o por compresión en una dirección paralela (y).

Se considera un grano de Zr cuyo polo basal c forma un ángulo ϕ con la dirección radial r .

Las componentes de la tensión sobre el plano basal en las direcciones x e y se pueden calcular siguiendo el desarrollo de Dieter [1]:

¹ G. E. Dieter. Mechanical Metallurgy. Ed. por Mc Graw-Hill Kogakusha Ltd. 2da. Edición. (1976). p. 21.

$$\sigma_x = \sigma_r \cdot \cos^2 \varphi + \sigma_t \cdot \sin^2 \varphi + 2\sigma_{rt} \sin \varphi \cos \varphi$$

$$\sigma_y = \sigma_r \cdot \sin^2 \varphi + \sigma_t \cdot \cos^2 \varphi - 2\sigma_{rt} \sin \varphi \cos \varphi$$

A continuación se analizan los valores de σ_x y σ_y para $\varphi = 0, 45, 90$ y -45° para granos ubicados en el eje medio de la ampolla (posición A en la fig. 1), a 45° (posición B) y cerca de la superficie (posición C).

$$\varphi=0$$

Los granos con $\varphi=0$ son los esquematizados en la fig. 2

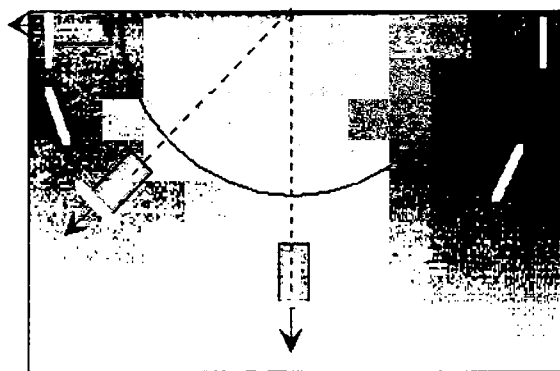


Fig. 2 Las barras blancas representan la orientación de los planos basales tangenciales a la ampolla ($\varphi=0$). Las tensiones generadas por la ampolla impiden la precipitación de hidruros alrededor de la misma, sobre esos planos

Para ellos: $\sigma_x = -C$ y $\sigma_y = T$

En estas condiciones, compresión en la dirección del eje c y tracción en la dirección perpendicular, la precipitación de los hidruros se ve desfavorecida por las tensiones que introduce la ampolla. En consecuencia no se precipitarán placas tangenciales a la ampolla.

Si el plano representado por la figura 1 corresponde al plano circunferencial radial, lo granos ubicados en la posición A quedaron en tracción según el eje c después del proceso de conformado del TP [2] y es ésta la tensión que favorece la precipitación de hidruros circunferenciales. Las tensiones generadas por la ampolla contrarrestan esa tensión y en consecuencia no precipitan nuevos hidruros circunferenciales cerca de ella (a excepción de los previos o los que precipitaron dentro del campo térmico antes que se forme la ampolla).

En las otras posiciones, en cambio, tanto el conformado como la ampolla inhiben la precipitación de los hidruros sobre estos granos.

² V. Perovic, G. C. Weatherly y C. J. Simpson. Acta Metall. 31 N° 9, (1983), 1381

$\varphi = 45^\circ \text{ y } -45^\circ$

$\sigma_x = 0,7^2 (-C+T \pm 2 \sigma_r)$

$\sigma_y = 0,7^2 (-C+T \mp 2 \sigma_r)$

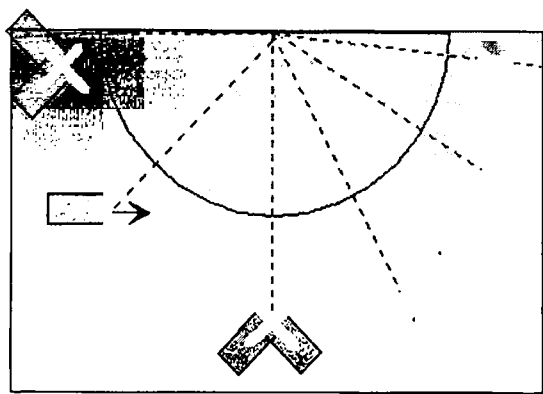


Fig. 3. Las barras blancas representan la orientación de los planos basales con ($\varphi=45$ y -45°) Las tensiones generadas por la ampolla no favorecen la precipitación de hidruros alrededor de la misma, sobre esos planos.

Si se considera que las tensiones de corte son nulas (lo que es cierto cerca del eje medio donde se mantiene la simetría esférica) se tiene que hay tracción o compresión en la dirección del eje c y en la normal con lo cual los efectos se compensarían. Las orientaciones esquematizadas en la fig. 3 tampoco son favorecidas por la ampolla.

$\varphi = 90^\circ$

$\sigma_x = \sigma_t = T$

$\sigma_y = \sigma_r = -C$

Estas tensiones favorecen la precipitación de hidruros sobre los planos basales ubicados radialmente alrededor de la ampolla como se ve en la fig. 4. En el caso de los granos ubicados en la posición A, para un corte circunferencial-radial, las tensiones producidas por la ampolla deben superar las tensiones residuales de compresión que deja el conformado del tubo (tensión límite). En la posición C, cambio las tensiones generadas por la ampolla se suman a la tracción residual.

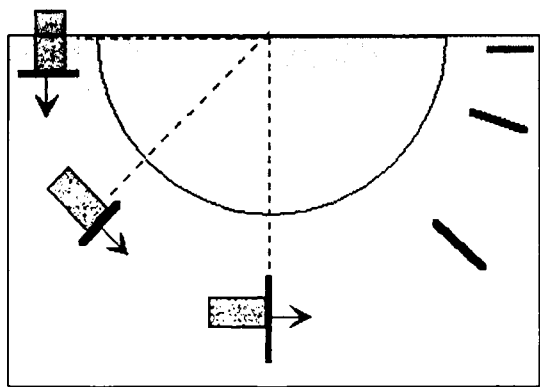


Fig. 4. Hidruros precipitados radialmente a la ampolla, sobre granos con el polo basal a 90° , debido a las tensiones que genera la ampolla

APÉNDICE 4

Ensayos de tracción

Los ensayos se realizaron en una máquina INSTRON con una celda de carga de 10.000 kg.

En la Fig. 1 se muestra una curva de carga vs desplazamiento del cabezal. A partir de esta curva se midió la resistencia a la tracción ($R_m = \text{carga máxima} / \text{área inicial}$) y el alargamiento de la probeta.

El área se calculó a partir del espesor y ancho de las probetas, medidos en una lupa Mitutoyo con un aumento de 30 X.

El alargamiento se midió, además, como $L - L_0$; donde L_0 es el largo inicial de la zona calibrada ($\approx 25,4\text{mm}$) y L se midió después del ensayo uniendo las dos secciones de la probeta fracturada.

El porcentaje de deformación lineal se calcula como $\epsilon = 100 \cdot (L - L_0) / L_0$.

También se midió el porcentaje de reducción en área: $RA = 100 \cdot (A_0 - A) / A_0$, donde A_0 y A son el área inicial y final respectivamente.

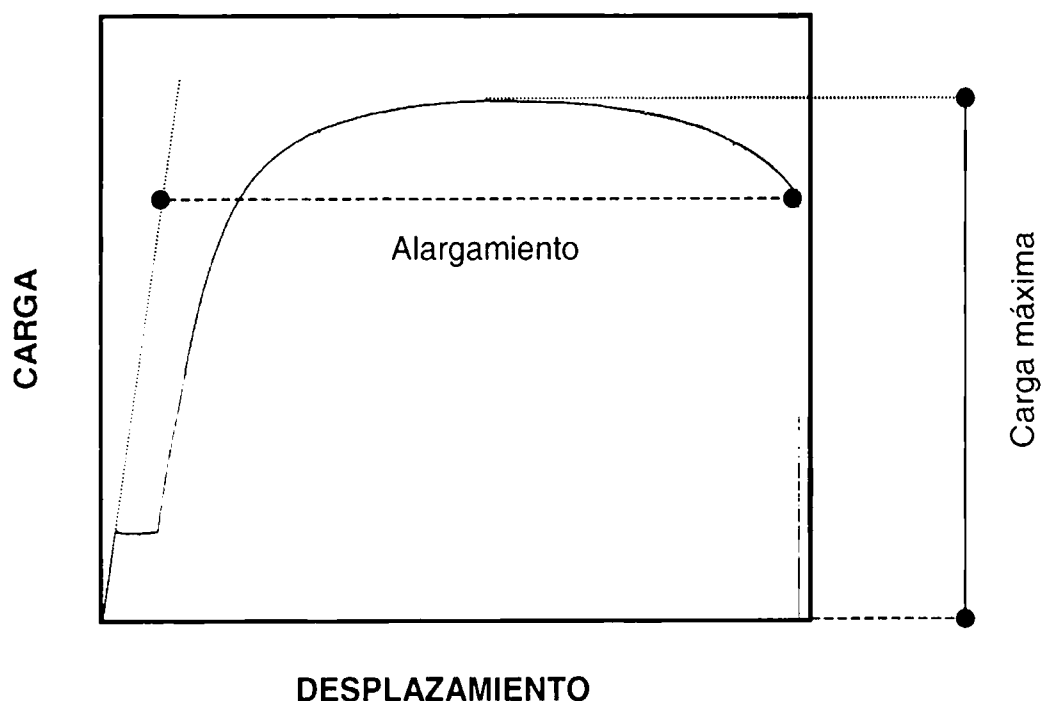


Fig. 1. Curva de carga vs desplazamiento, obtenida durante el ensayo de tracción