

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

**Estudio de Zry-4 corroído en autoclave para su
caracterización no destructiva mediante ensayos de
corrientes inducidas utilizando sondas planas (*)**

por Mag. Lic. Javier Fava

Directoras

**Dra. Marta Ruch
Dra. Liliana Lanzani**

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

República Argentina

2013

Resumen

En este trabajo se plantea la utilización de ensayos no destructivos (END) para la caracterización de materiales. En este contexto, se desarrolla un procedimiento no convencional del método de END por corrientes inducidas (CI), [1], para bobinas planas rectangulares. Se resuelven los problemas teóricos para obtener las ecuaciones necesarias para desarrollar dicho procedimiento. La resolución teórica se hizo bajo la aproximación cuasiestacionaria y aplicando la formulación del potencial vectorial de segundo orden. El procedimiento consiste en realizar un ajuste, por cuadrados mínimos, entre mediciones experimentales de la impedancia de la bobina y valores calculados de la misma magnitud. También se analiza, mediante el modelado numérico de los ensayos, el desempeño de las bobinas en diferentes situaciones y la distribución de las corrientes inducidas en el material a inspeccionar.

Mediante el procedimiento desarrollado se evaluó el estado de la corrosión sufrida por una serie de muestras de Zircaloy-4 (Zry-4) preparadas especialmente en este trabajo para ese fin. Las muestras se prepararon por corrosión acelerada en solución de hidróxido de litio (LiOH) en autoclave. Para realizar las mediciones de las conductividades fue necesario homogeneizar la distribución de hidruros resultante en las muestras luego del autoclaveado. La homogeneización de los hidruros se logró mediante tratamientos térmicos con templado en agua.

Se determinaron las conductividades de los substratos a través del procedimiento. Las conductividades se midieron, también, por el método de van der Pauw, como técnica independiente de la de CI.

Por otro lado, se evaluaron los espesores de óxido formados durante la corrosión; para esto se empleó la técnica convencional de CI, microscopía óptica y además se estimaron mediante el aumento de masa registrado durante los autoclaveados.

Además de las evaluaciones no destructivas, las probetas de Zry-4 se caracterizaron por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. También se determinaron cuantitativamente sus concentraciones de hidrógeno y oxígeno.

Se analizaron los alcances del procedimiento desarrollado en cuanto a los resultados que permite obtener y se lo comparó con el procedimiento convencional del método de CI.

Se discutieron las distribuciones de hidrógeno obtenidas luego de los autoclaveados y las resultantes de los tratamientos térmicos de homogeneización.

Palabras claves: Corrientes-inducidas, no-destructivos, bobinas planas rectangulares, impedancia, Zircaloy-4 autoclaveado, corrosión acuosa acelerada, espesor de óxidos, hidruros.

Abstract

This work presents a research on the use of non destructive testing (NDT) for material characterization. In this context, a non-conventional procedure for eddy current NDT using planar rectangular coils was prepared. The procedure consists of a least-square fit between the experimental measurements of coil impedance and the calculated values of the same magnitude. For the calculations, Maxwell equations were solved for the corresponding sources and boundary conditions, under the quasistationary approximation and the second order vector potential formulation. The programs leading to the procedure were written and impedance values in different test conditions were calculated. The modelling of the experiments also enabled the analysis of coil performance and eddy current distribution within the material under different testing conditions.

In the present case, the above mentioned procedure was used to determine the degree of corrosion of a series of Zircaloy-4 (Zry-4) samples, which, as part of this work, were submitted to accelerated corrosion tests in autoclave in lithium hydroxide (LiOH) solutions. Before measuring the conductivity of the samples, homogenization of the hydride distribution resulting from the autoclave treatments was needed. This was achieved after a series of heat treatments followed by water quenching.

Substrate conductivities were evaluated with the model and measured by van der Pauw method (as an independent procedure, different from eddy currents). The thickness of the oxide layers grown during autoclave corrosion was determined by conventional eddy current techniques, optical microscopy and mass gain between the autoclaving steps.

Besides the non destructive evaluations, the Zry-4 samples were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Quantitative determinations of hydrogen and oxygen contents were also made.

The scope of the present procedure is discussed as to which kind of results can be obtained and it is compared with conventional ET techniques.

A discussion is made of the hydrogen distributions obtained after autoclave treatments and after the homogenization thermal treatments.

Keywords: Eddy current testing, non destructive testing, planar rectangular coils, impedance, Zircaloy-4 autoclaving, accelerated water corrosion, oxide thickness, hydrides.

Esta tesis está dedicada a la memoria de:

Hilda Inés Freire y

Néstor Carlos Kirchner

Índice

Resumen.....	1
Índice de Figuras.....	7
Índice de Tablas	10
Capítulo 1 – Introducción	11
1.1. Muestras de Zry-4 con diferentes grados de corrosión.....	11
1.2. Características de los ensayos no destructivos por corrientes inducidas.....	14
1.3. Bobinas planas y sondas	19
1.4. Método de van der Pauw para la medición de la conductividad eléctrica	23
1.5. Corrosión acuosa de las aleaciones de Zr a alta presión y temperatura	25
1.5.1. Corrosión en solución acuosa de LiOH	29
1.6. Absorción de hidrógeno	30
1.6.1. Asimilación de hidrógeno durante la corrosión	31
1.7. El sistema Zr-H.....	36
1.8. Sobrecarga de hidrógeno durante la corrosión de Zry-4 – Fundamentos teóricos	37
Capítulo 2 – Desarrollos teóricos (bobinas planas rectangulares)	45
2.1. Conductor semi-infinito – Bobinas en aire.....	45
2.1.1. Bobinas rectangulares	49
2.1.1.1. Hilo rectangular de corriente	49
2.1.1.2. Bobina rectangular plana de sección rectangular	50
2.1.1.3. Bobina tipo 1.....	52
2.1.1.4. Bobina tipo 2.....	53
2.1.2. Impedancia de las bobinas	54
2.1.3. Inductancia en aire: L_0	55
2.1.3.1. Bobina tipo 1.....	56
2.1.3.2. Bobina tipo 2	57
2.1.4. ΔZ de la bobina	58
2.1.4.1. Bobina tipo 1.....	59
2.1.4.2. Bobina tipo 2.....	60
2.2. Conductor de espesor finito (placa conductora)	60
2.2.1. Impedancia de las bobinas (Bobinas tipo 1 y 2)	63
2.3. Densidad de corrientes inducidas.....	65

2.4. Mediciones de Z: correcciones por el comportamiento no ideal de las bobinas, parámetros efectivos	66
2.4.1. Corrección de las mediciones de impedancia	67
2.4.2. Determinación de parámetros efectivos	68
Capítulo 3 – Procedimientos experimentales	71
3.1. Preparación de muestras para mediciones con CI	71
3.1.1. Ensayos de corrosión en hidróxido de litio en autoclave	71
3.1.1.1. Material: Zircaloy-4	71
3.1.1.2. Equipamiento: Autoclave	72
3.1.1.3. Puesta a punto de la técnica de autoclaveado de muestras de Zry-4 en LiOH	75
3.1.2. Tratamientos térmicos de homogeneización	77
3.2. Preparación de las muestras autoclaveadas	79
3.2.1. Para caracterización mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB)	79
3.2.2. Para estimación del contenido de H, ensayos de DRX y mediciones no destructivas	80
3.3. Caracterización metalúrgica de las muestras	81
3.3.1. Análisis mediante MO y MEB	81
3.3.2. Ensayos de DRX	82
3.3.3. Determinación del contenido de hidrógeno y oxígeno	83
3.4. Caracterización de las muestras mediante métodos no-destructivos	83
3.4.1. Equipamiento para corrientes inducidas	83
3.4.2. Medición de los espesores de óxido	84
3.4.2.1. Mediante equipo comercial Fischer	84
3.4.2.2. Mediante bobinas planas	85
3.4.3. Medición de la conductividad eléctrica	87
Capítulo 4 – Resultados y discusión	89
4.1. Muestras de Zry-4 con diferentes grados de corrosión	89
4.1.1. Material de partida – Microestructura	89
4.1.2. Ensayos de corrosión en autoclave – Concentraciones de hidrógeno y oxígeno de las muestras	89
4.1.3. Óxidos	93
4.1.4. Estimación y medición de los espesores de óxido	95
4.1.4.1. Estimación de los espesores de óxido	95
4.1.4.2. Determinaciones experimentales de los espesores de óxido	98
4.1.5. Asimilación de hidrógeno	103
4.1.6. Distribución de hidruros en las muestras autoclaveadas	106
4.1.7. Distribución final de hidruros en las muestras, luego de los tratamientos térmicos de homogenización	114
4.1.8. Microestructura final	121

4.2.	<i>Medición de las conductividades por el método de van der Pauw</i>	122
4.3.	<i>Evaluación de las conductividades por el método convencional</i>	124
4.4.	<i>Uso del modelo</i>	128
4.4.1.	Inductancia en aire L_0 y parámetros geométricos	128
4.4.2.	Medición de Z , procesamiento de los datos y determinación de los parámetros efectivos de las muestras ($l_{off, Mj}^*$ y σ_{Mj}^*)	129
4.4.2.1.	Cálculo de ΔZ corregidos y parámetros efectivos - Cara sin óxido	130
4.4.2.2.	Cálculo de ΔZ corregidos y parámetros efectivos - Cara con óxido	133
4.5.	<i>Modelado de las respuestas de las bobinas</i>	139
4.5.1.	Diagramas de impedancia normalizados para un conductor semi-infinito y para una placa conductora.....	139
4.5.2.	Ensayos de determinación de conductividades	140
4.5.3.	Cálculo del alcance efectivo y de la profundidad de penetración efectiva.....	144
Capítulo 5 – Conclusiones		151
5.1.	<i>Preparación y caracterización de las probetas de Zry-4</i>	151
5.2.	<i>Procedimiento de CI desarrollado para las bobinas planas rectangulares (determinación de los parámetros efectivos)</i>	156
5.3.	<i>Modelado del diagrama de impedancia y las corrientes inducidas</i>	157
5.3.1.	Evaluación de la conductividad eléctrica por el método convencional (comparativo)	159
5.4.	<i>Aproximaciones consideradas en el modelo teórico</i>	161
5.5.	<i>Consideraciones generales sobre las correcciones a los datos experimentales</i>	162
5.6.	<i>Método del potencial vectorial de segundo orden en un dominio no acotado</i>	163
Apéndice		166
<i>Parte 1 – Campos escalares de una única espira rectangular</i>		166
<i>Parte 2 – Condiciones de contorno</i>		167
<i>Parte 3 – Resultados de DRX</i>		168
<i>Parte 4 – Mediciones de los espesores de óxido con el medidor comercial Fischer sobre una de las caras de las muestras</i>		169
Agradecimientos		170
Bibliografía		171
Listado de publicaciones		177
Listado proyectos científico-tecnológicos en los que participó este trabajo de tesis		179

Índice de Figuras

Figura 1.1: Problema general de la inspección de un componente conductor plano por el método de CI.	15
Figura 1.2: Efecto de la conductividad sobre el gráfico de impedancia. El punto superior, a, es el punto de balance en aire; el cual es equivalente a un punto de conductividad cero. a-b: curva de conductividad, a-c, a-d y a-e: curvas de lift-off.....	17
Figura 1.3: Ubicación de los puntos de trabajo para la frecuencia óptima para medir conductividades.....	18
Figura 1.4: Esquema de una sonda cilíndrica.....	20
Figura 1.5: Características generales de las bobinas utilizadas. Arriba se muestra de perfil una bobina de dos capas con características comunes a ambas. Abajo se muestran las bobinas de frente: bobina 1 y bobina 2.	21
Figura 1.6: Corte transversal de un camino de cobre de los que forman las bobinas.	22
Figura 1.7: Sondas utilizadas; constituidas por las bobinas, los soportes de acrílico y conectores eléctricos.	23
Figura 1.8: Muestra de caras paralelas y forma arbitraria con los contactos en el desarrollo teórico de [15].....	24
Figura 1.9: Conexiones necesarias para realizar el método de van der Pauw.	24
Figura 1.10: Diagrama de fases Zr-H, [34].....	36
Figura 1.11: "Degree of layering" versus el semiespesor. El punto marcado corresponde a la muestra de [23] con $J_0 = 2.7 \times 10^{-4} \mu\text{gH}/\text{cm}^2 \times \text{seg}$, [42].	39
Figura 1.12: Flujo crítico de hidrógeno para la formación de capas de hidruros superficiales, [43]. [23] (5 mm): 1 (535 ppm) y 2 (550 ppm); [25] (0.2 mm): 3 (630 ppm) y 4 (3000 ppm); [4] (1.1 mm): 5 (174 ppm) y 6 (429 ppm) y [24] (0.5 mm): 7 (530 ppm).	40
Figura 2.1: Distribución de corriente sobre un semi-espacio conductor infinito. $z = 0$ corresponde a la interfase entre medios.	45
Figura 2.2: Espira rectangular de corriente.....	50
Figura 2.3: Espira rectangular de sección rectangular finita.	51
Figura 2.4: Espira de corriente sobre una placa conductora.	61
Figura 2.5: Circuito equivalente de una sonda de CI sobre una muestra.	67
Figura 3.1: Dos de las 8 muestras cortadas para autoclavar.....	71
Figura 3.2: Plano y foto que muestran los aspectos generales de la autoclave. Se muestran también dos cortes del cabezal donde se ven el manómetro y la conexión para la válvula de seguridad.....	73
Figura 3.3: Cabezal y abertura del recipiente de la autoclave 73	73
Figura 3.4: Liners utilizados y ganchos de alambre de Zry-4. (a) liner de Titanio, (b) liner semicilíndrico de acero inoxidable 316L, (c) liner semicilíndrico de acero inoxidable 316L con solapa.	74
Figura 3.5: Esquema de los cortes realizados sobre las muestras.....	81
Figura 3.6: a) Muestra con divisiones marcadas sobre la superficie para medir el espesor del óxido con el equipo Fischer. b) Sonda utilizada y equipo.	85
Figura 3.7: Dispositivo utilizado para medir las capas de óxido con las bobinas planas rectangulares.	86
Figura 3.8: Lugar marcado sobre las muestras para apoyar las sondas al medir con las bobinas planas, se buscó eliminar los efectos de borde en las mediciones.....	86
Figura 4.1: Microestructura del material de partida, luz polarizada, MO.....	89
Figura 4.2: Aspecto de los óxidos de algunas de las muestras. En M4 y M3 se observa spalling.	93
Figura 4.3: MO. Óxidos de todas las muestras. M7 (233), M1 (416), M2 (683), M6 (1018), M5 (1392), M4 (1658) y M3 (2496). Los valores entre paréntesis son los correspondientes Δw_T en mg/dm^2 (Tabla 4.3).	94
Figura 4.4: Se exhiben como se rompe el óxido en algunas zonas.....	95
Figura 4.5: Curvas de calibración del lift-off en función de $ Z $: a) bobinas 1 y b) bobina 2. Los puntos azules son los valores de $ Z $ para los espesores de óxido de cada muestra indicada.....	101
Figura 4.6: Estimaciones y mediciones de los espesores de óxido.....	103
Figura 4.7: Incremento de masa de H en función del incremento de masa de O.	105

Figura 4.8: Flujo crítico de hidrógeno para la formación de capas de hidruros superficiales, [43]. Se representan puntos para las muestras M1 y M7 y se indican los números del ensayo correspondiente, según la tabla 4.10.	107
Figura 4.9: MO: M7 (142 ppm, 2 ciclos), M1 (231 ppm 2 ciclos, más 5 ciclos de corrosión de pre-transición).	110
Figura 4.10: MO: M2 (687 ppm, 3 ciclos), M6 (835 ppm, 3 ciclos), M5 (1204 ppm, 5 ciclos) y M3 (2019 ppm, 7 ciclos). (a) interfase óxido/metal. (b) centro de las muestras.	111
Figura 4.11: "Degree of layering" versus el semiespesor de la muestra, [42].	112
Figura 4.12: MO: M5 (1204 ppm, 5 ciclos) y M4 (1296 ppm, 5 ciclos). (a) Interfases óxido/metal, (b) centro de las muestras.	113
Figura 4.13: M2 ([H] = 687 ppm), sin incluir. Recocidos a 450 °C. (a) 10 TTH, enfriamiento en aire, (b) 20 TTH, templado en agua.	114
Figura 4.14: MO. M6 sin incluir ([H] = 834 ppm). Finalizados los TTH a 520 °C con templado en agua. (a) (i) y (iii) zonas cercanas a los óxidos, (ii) centro de la muestra. (b) centro de la muestra.	116
Figura 4.15: MO. M3 ([H] = 2019 ppm). Muestra sin incluir. Comparación de las distribuciones de hidruros: (a) luego de los autoclaveados y (b) luego de los TTH a 520°C.	117
Figura 4.16: M7 ([H] = 142 ppm). En la interfase con el óxido se aprecian plaquetas de hidruros intergranulares, en el centro se observan hidruros intragranulares.	118
Figura 4.17: M1 ([H] = 231 ppm). Se observa un aumento gradual del tamaño de los hidruros intragranulares desde la interfase óxido/metal hacia el centro de la muestra: (a) MO, (b) MEB.	118
Figura 4.18: M5 ([H] = 1204 ppm), M4 ([H] = 1296 ppm), M3 ([H] = 2019 ppm).	119
Figura 4.19: M2 ([H] = 687 ppm), M6 ([H] = 835 ppm), M5 ([H] = 1204 ppm), M4 ([H] = 1296 ppm).	120
Figura 4.20: Microestructura final, luz polarizada, MO. (a) M3 [2019 ppmH], (b) M7 [142 ppmH].	121
Figura 4.21: Conductividades de las probetas determinadas por el método de van der Pauw en función del contenido de hidrógeno. Datos presentados en la tabla 4.11.	123
Figura 4.22: Evaluaciones con la sonda cilíndrica Zetec sobre la cara sin óxido de M3 y sobre M8.	125
Figura 4.23: Evaluaciones con la bobina 2 sobre la cara sin óxido de M3 y sobre M8.	125
Figura 4.24: Evaluaciones con la bobina 2 sobre la cara con óxido de M3 y sobre M8.	126
Figura 4.25: Evaluaciones con la bobina 1 sobre la cara sin óxido de M3 y sobre M8.	127
Figura 4.26: Evaluaciones con la bobina 1 sobre la cara con óxido de M3 y sobre M8.	127
Figura 4.27: Bobina 1. Cara sin óxido. (a) Parte real y (b) parte imaginaria del cambio normalizado de la impedancia ($\Delta Z / X_0$) en función de la frecuencia (en escala logarítmica). Los puntos son las mediciones experimentales corregidas por el comportamiento no ideal y las líneas son los cálculos teóricos.	132
Figura 4.28: Bobina 2. Cara sin óxido. (a) Parte real y (b) parte imaginaria del cambio normalizado de la impedancia en función de la frecuencia.	133
Figura 4.29: Bobina 1. Cara con óxido. (a) Parte real y (b) parte imaginaria del cambio normalizado de la impedancia ($\Delta Z / X_0$) en función de la frecuencia (en escala logarítmica). Los puntos son las mediciones experimentales corregidas por el comportamiento no ideal y las líneas los cálculos teóricos.	136
Figura 4.30: Bobina 2. Cara con óxido. (a) Parte real y (b) parte imaginaria del cambio normalizado de la impedancia ($\Delta Z / X_0$) en función de la frecuencia.	137
Figura 4.31: Comparación de los acoples de las bobinas 1 y 2 en las mediciones sobre las muestras M3 y M6 de las figuras 4.27 y 4.30.	138
Figura 4.32: Diagramas de impedancia normalizada variando la frecuencia: (a) bobina 1 y (b) bobina 2. Conductor semi-infinito y tres placas conductoras. $f_\infty \cong 900$ kHz para ambas bobinas.	140
Figura 4.33: Curvas de lift-off para la variación de la conductividad en $\pm 5\%$ y $\pm 10\%$ alrededor de la del Zry-4 para la bobina 1 a su frecuencia óptima, 65 kHz. $[\sigma] = \text{S/m}$.	142
Figura 4.34: Curvas de Lift-off para la variación de la conductividad en $\pm 5\%$ y $\pm 10\%$ alrededor de la del Zry-4 para la bobina 2 a su frecuencia óptima, 50 kHz. $[\sigma] = \text{S/m}$.	142

Figura 4.35: Curvas de lift-off para las bobinas 1, (a) y 2, (b), a $f = 800$ kHz. Se compara el comportamiento de una placa conductora ($d = 1$ mm) con un conductor semi-infinito. $[\sigma] = S/m$.	144
Figura 4.36: Densidad de las CI por la bobina 1 en $z = 0$, semi-infinito, 250 kHz. Las líneas azules punteadas indican las posiciones de la máxima intensidad de J .	145
Figura 4.37: Corrientes inducidas por la bobina 2 en $z = 0$, conductor de espesor finito $d = 1$ mm, 1 MHz. Las líneas punteadas azules señalan la existencia de dos máximos relativos de J .	146
Figura 4.38: Componente y de la densidad J de la figura 4.36, para $y = 0$, $x \geq 0$, $f = 250$ kHz. En la posición $x = x_{\max}$, se marca el máximo.	146
Figura 4.39: Componente J_y de la distribución J de la figura 4.36, conductor de 1 mm de espesor, $z = 0$, $y = 0$, $x \geq 0$, $f = 1$ MHz. Se ven dos máximos relativos diferentes de J_y , en las posiciones $x = x_{\max}^1$ y $x = x_{\max}^2$.	147
Figura 4.40: Distancias efectivas y distancias a los bordes de las muestras.	149
Figura 4.41: Cálculos de la penetración efectiva de las CI en el conductor para la bobina 1, 250kHz, se muestran los puntos calculados.	150
Figura 5.1: Diagrama de impedancia de un solenoide largo, para mostrar el efecto del cambio en la frecuencia operativa (figura 5.7 de [10]).	160

Índice de Tablas

Tabla 1.1: Valores medidos o aportados por el fabricante de los parámetros constructivos de las bobinas y mediciones del lift-off de cada sonda.	22
Tabla 1.2: Aleantes para el Zry-4 en la industria nuclear.	26
Tabla 1.3: Impurezas para el Zry-4 en la industria nuclear.	26
Tabla 1.4: Referencias de los puntos marcados en la figura 1.12.	41
Tabla 4.1: Resultados de los primeros ensayos de autoclave en los que no se logró corrosión acelerada.	90
Tabla 4.2: Resultados de los ensayos de autoclave en los que se logró corrosión acelerada.	91
Tabla 4.3: Resumen de los resultados de autoclaveado en LiOH 1M. También se muestran los contenidos iniciales de oxígeno e hidrógeno.	92
Tabla 4.4: Concentraciones de hidrógeno en cada una de las zonas indicadas en la figura 3.5, sub-sección 3.2.2. Los valores de cada zona corresponden al promedio de las 3 porciones cortadas.	92
Tabla 4.5: Espesores de óxido calculados y medidos por distintos métodos. Los errores que figuran para las bobinas planas son los mínimos.	99
Tabla 4.6: Espesores de óxidos luego de finalizados los TTH.	99
Tabla 4.7: Valores de los parámetros a , b , c y R^2 para las curvas de calibración de las bobinas 1 y 2.	101
Tabla 4.8: Pickup de hidrógeno de las muestras estudiadas.	105
Tabla 4.9: Parámetros de la regresión lineal de la figura 4.7 y valor calculado del pickup a partir de la pendiente B.	106
Tabla 4.10: Flujos de ingreso de H parciales estimados. $C_S(343\text{ °C}) = 117\text{ ppm}$	108
Tabla 4.11: Resultados de las mediciones de las conductividades de las probetas por el método de van der Pauw.	123
Tabla 4.12: Valores de c , $X_{c,1}$ y $Y_{c,1}$ aportados por el fabricante.	128
Tabla 4.13: Valores calculados y valores medidos de las inductancias en aire de las bobinas estudiadas. También se muestra la diferencia porcentual respecto del valor medido.	129
Tabla 4.14: Valores del lift-off medidos para cada bobina utilizada y valores efectivos determinados para cada muestra con cada bobina sobre las caras sin óxido.	131
Tabla 4.15: Valores medidos de la conductividad para cada muestra (método de van der Pauw) y valores efectivos determinados para cada muestra con ambas bobinas sobre la cara sin óxido.	131
Tabla 4.16: "Nuevos" lift-offs medidos con las sondas apoyadas sobre las caras con óxido.	134
Tabla 4.17: Lift-offs efectivos calculados al ajustar las mediciones hechas sobre las caras con óxido.	134
Tabla 4.18: Conductividades efectivas obtenidas a partir de las mediciones sobre las caras con óxido. Se comparan con los valores efectivos obtenidos de las mediciones sobre las caras sin óxido y con los medidos por el método de van der Pauw.	135
Tabla 4.19: Frecuencias óptimas para un ensayo de determinación de conductividad sobre Zry-4. Profundidades de penetración estándares correspondientes.	141
Tabla 4.20: Valores de conductividad eléctrica usados para las simulaciones.	141
Tabla 4.21: Análisis del comportamiento de la densidad de corriente inducida sobre el eje x del el plano $z=0$	148
Tabla 5.1: Comparación de las bobinas utilizadas en [57], las estudiadas aquí y una bobina cilíndrica de uso habitual en nuestro laboratorio.	163

Capítulo 1 – Introducción

1.1. Muestras de Zry-4 con diferentes grados de corrosión

Las aleaciones de base circonio (Zr) son ampliamente usadas para los componentes de reactores nucleares, por ejemplo, las vainas de elementos combustibles o los tubos de presión están contruidos con aleaciones de circonio debido a la baja sección de captura neutrónica de este elemento, su alto punto de fusión y la buena resistencia a la corrosión de sus aleaciones. No obstante, durante la operación en el reactor a temperaturas de alrededor de 300 °C la corrosión de estas aleaciones en agua adquiere importancia. En particular, una capa de óxido de circonio crece sobre la superficie de estos componentes, afectando sus propiedades de transmisión de calor, mientras que una parte del hidrógeno producido por la reacción de corrosión difunde dentro del volumen del metal y precipita como plaquetas de hidruro de circonio, [2] y [3]. A la temperatura de operación del reactor el hidrógeno se encuentra normalmente en solución sólida; pero puede precipitar como hidruros cuando el reactor se enfría, debido a la baja solubilidad del hidrógeno en circonio a temperatura ambiente. La presencia de partículas de hidruros en las aleaciones base circonio afecta sus propiedades mecánicas y fragiliza el material. En reactores de agua pesada las especies son el deuterio y los deuteruros de circonio; pero sus efectos sobre las propiedades mecánicas son los mismos que los del hidrógeno y los hidruros de circonio. El deterioro en servicio se agrava por el daño por radiación. Por lo tanto, tener una estimación del avance de la corrosión puede ser una herramienta importante para el monitoreo de salud estructural (*Structural Health Monitoring - SHM*). Para encarar este problema, nuestro grupo se ha dedicado a encontrar métodos y procedimientos para la evaluación no destructiva de capas de recubrimientos no conductores y de contenidos de hidrógeno en componentes de reactores fabricados con aleaciones de base circonio [4, 5], aunque este tipo de evaluación hasta ahora no es obligatoria durante un programa normal de inspección en servicio.

El estudio del avance de la corrosión se realiza mediante la evaluación del espesor de óxido formado y del contenido de hidrógeno en la aleación. Como el contenido de

hidrógeno también afecta la conductividad eléctrica del material, la medición de ésta puede brindar información sobre la concentración de hidrógeno en el componente.

En principio si la conductividad eléctrica de un recubrimiento difiere significativamente de la del sustrato y si el cambio en la conductividad eléctrica causado por alguna variable de interés, tal como un incremento en el contenido de hidrógeno, es lo suficientemente grande para ser detectado, ambas variables (espesor de óxido formado y conductividad del sustrato) pueden ser estimadas por el método de CI. Se requiere en ambos casos una serie de patrones de calibración o probetas con una variación gradual de las propiedades a ser evaluadas. Las influencias de otras variables, tales como la precisión y la homogeneidad de los patrones, el acople entre la sonda y el metal, el espesor del objeto a evaluar en términos de la penetración de las corrientes inducidas en el material y las dimensiones del sensor, deben ser consideradas, [6, 7].

En [6] se establece que para la evaluación por CI de espesores de recubrimientos no conductores se pueden usar como patrones de calibración láminas plásticas o probetas de algún sustrato con un recubrimiento no conductor, en ambos casos tanto las láminas como los recubrimientos deben ser de espesores conocidos. Por tratarse de un método comparativo, se recomienda que los espesores de los patrones de calibración encierren a los espesores que se van a evaluar siendo sus valores los más cercanos posibles y los sustratos de los patrones deben tener las mismas propiedades eléctricas y magnéticas que los sustratos de los especímenes que se medirán. Las láminas de plástico parecen no ser los patrones de calibración más adecuados para las inspecciones in-situ sobre las superficies internas de componentes estructurales tubulares, porque las calibraciones periódicas de rutina durante las inspecciones se tornarían muy dificultosas con ellas. Habría que buscar, entonces, otro tipo de calibración como ser probetas de espesores de óxido conocidos.

En el caso particular del Zry-4 la medición por CI de los espesores de las capas de óxido es posible, porque el óxido es no conductor ($\sigma_{\text{Óxido}} \approx 1 \times 10^{-8} \text{ S/m}$) mientras que el sustrato es metálico ($\sigma_{\text{Zry-4}} = 1.35 \times 10^6 \text{ S/m}$, [8]), σ simboliza conductividad eléctrica.

Para contar con los patrones de calibración adecuados, por corrosión en autoclave en solución concentrada de LiOH se preparó una serie de muestras sin irradiar con capas de óxido de diferente espesor y sus respectivos contenidos de hidrógeno. La mayoría de los estudios de corrosión de aleaciones de circonio en soluciones acuosas se realiza en autoclaves estáticas. Los ensayos en autoclave en agua o vapor de agua, permiten reproducir aproximadamente las condiciones de temperatura, presión y química del medio refrigerante existentes en un reactor de potencia, mientras que ensayos en

soluciones concentradas de LiOH a alta temperatura producen corrosión acelerada en las aleaciones de circonio.

Al realizar este trabajo se supuso que el daño por radiación produciría un desplazamiento en los valores absolutos de los parámetros medidos por END y correlacionados con el estado de corrosión de las muestras; pero de todas maneras la tendencia observada y la influencia del contenido de hidrógeno sobre esos parámetros en las muestras sin irradiar serían válidas también para el material irradiado, [9].

Se prepararon 7 probetas con espesores de óxido entre 15 μm y 180 μm y contenidos de hidrógeno entre 142 y 2019 ppm en peso de hidrógeno, aproximadamente, más una muestra sin autoclavear, la cual se dejó para ser utilizada como blanco.

Las dimensiones de las probetas están relacionadas con el tamaño de las bobinas utilizadas según las normas de aplicación para los END por CI, [6] y [7], como se verá más adelante.

Las probetas se caracterizaron por técnicas metalográficas y de difracción de rayos X (DRX).

Las mediciones de los espesores de óxido se hicieron por diferentes métodos: (i) aplicando la técnica de CI con sondas planas rectangulares (las cuales se estudian en este trabajo); (ii) utilizando un medidor de espesores comercial (que también utiliza el método de CI) y (iii) con un microscopio óptico con ocular graduado. También los espesores de óxido se estimaron a partir de los datos de los aumentos de masa recolectados durante los ensayos de autoclave.

Las determinaciones de las conductividades se llevaron a cabo por tres métodos (i) por el método comparativo convencional de CI; (ii) empleando el procedimiento del método de CI desarrollado aquí para las bobinas planas en estudio y (iii) midiendo las conductividades por el método de van der Pauw, como método independiente del de CI.

El desempeño de las bobinas planas en la determinación de las conductividades se estudió en dos situaciones diferentes: **a)** apoyando las sondas directamente sobre la matriz de Zry-4 de cada muestra; luego de desbastar la capa de óxido de corrosión de una de las dos caras mayores de cada muestra y **b)** sobre la cara mayor de cada muestra que quedó con el óxido. Esta última manera de evaluar se aproxima más a una aplicación en servicio del END por CI, ya que al realizar la inspección de un componente por un método no destructivo no se elimina el óxido que lo pueda cubrir.

Las mediciones por el método de van der Pauw se hicieron sobre la cara sin óxido, ya que para ese método se requiere hacer cuatro contactos eléctricos sobre la muestra a medir.

Al finalizar los tratamientos de autoclave las probetas presentaron una alta concentración de hidruros en la interfase óxido/metal. Por lo tanto, fue necesario homogeneizar las distribuciones de hidruros antes de desbastar las capas de óxido de una de las caras de cada muestra. La homogeneización se logró a través de sucesivos tratamientos térmicos con templado en agua.

1.2. Características de los ensayos no destructivos por corrientes inducidas

La evaluación no destructiva de componentes metálicos por el método de CI es ampliamente usada en muchas industrias, entre las que se destacan la nuclear, la termoeléctrica, la química y la aeronáutica.

El método de CI se basa en el principio de inducción magnética de Faraday y, tal como se lo aplica habitualmente, consiste en utilizar bobinas para inducir una distribución de corriente eléctrica alterna de frecuencia f , figura 1.1, en las piezas a ensayar, y monitorear la variación de esta corriente al recorrer dichos objetos con el sensor. Estas variaciones se deben a discontinuidades en la pieza y producen señales (indicaciones) que el operador debe interpretar. Estas indicaciones contienen información sobre la forma, tamaño y otras características de las discontinuidades (fisuras, agujeros, presencia de recubrimientos, cambios de espesor, de conductividad, de permeabilidad, etc).

La pieza bajo ensayo se comporta como el circuito secundario de un transformador. La bobina junto con su soporte y los cables de conexión constituyen la *sonda* de inspección, sección 1.3. La bobina, en su interacción con el componente, presenta una impedancia $Z(f, \mu, \sigma, l_{\text{off}})$, la cual depende de la frecuencia f , las características del componente (a través de su permeabilidad magnética μ , de su conductividad eléctrica σ y su geometría), la separación entre la bobina y el conductor, el estado de la superficie a inspeccionar y de la propia geometría de la bobina. La separación entre la bobina y el conductor se denomina *lift-off*, l_{off} en la figura 1.1, y es un parámetro muy importante en los ensayos de CI.

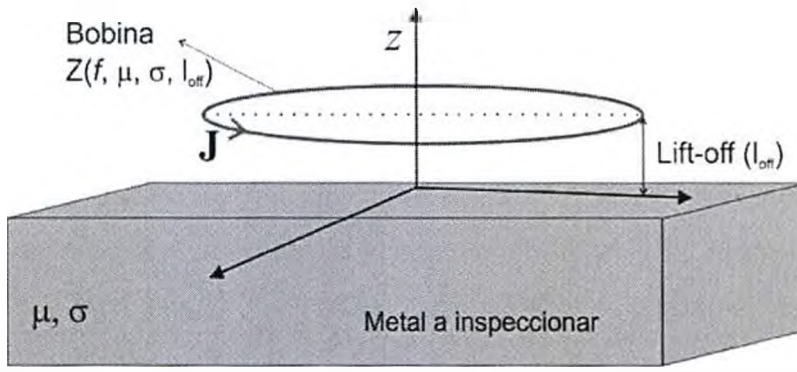


Figura 1.1: Problema general de la inspección de un componente conductor plano por el método de CI.

Cuando se dice que la impedancia también depende del estado de la superficie del componente a inspeccionar, se está señalando que fisuras, rayas, agujeros o cualquier otra discontinuidad de la superficie producen un cambio en la impedancia de la sonda, que será registrado por el equipo al que se conecte la sonda.

Otro parámetro fundamental de los ensayos por CI es la *profundidad de penetración estándar* de la onda electromagnética en el conductor, δ (*skin depth*,) [1], y es la profundidad a la cual la amplitud de la corriente inducida es $1/e$ (o 36.8 %) de su valor en la superficie. Esta magnitud está definida para ondas planas armónicas en el tiempo, en un material conductor plano semi-infinito, isótropo y lineal. En estas condiciones la solución de la ecuación de onda para la densidad de corriente $\mathbf{J}$ muestra un decaimiento exponencial de la misma hacia el interior del conductor: $\mathbf{J} = \mathbf{J}_0 \cdot e^{-x/\delta}$, [1] y [10], donde x es la profundidad de penetración en el conductor y

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu_0 \sigma}} \quad (1.1).$$

En muestras que no cumplen estas características, la expresión (1.1) no es estrictamente válida. Sin embargo se considera un parámetro del ensayo (*material/test parameter*) indicativo de la distribución de $\mathbf{J}$ en el material.

Si bien hay corrientes inducidas a profundidades mayores que δ , su densidad decrece rápidamente con la profundidad. En las mismas condiciones en las que se derivó (1.1): a 2δ la densidad de las corrientes ha decrecido a $1/e^2$ (o a 13.5 %) de su valor en la superficie y a 3δ , al 5 % de aquel valor. Estos valores se aplican a muestras semi-infinitas (en la práctica espesor mayor a 5δ , según [1]) y campos magnéticos de excitación planos (condición que se cumple para bobinas grandes: diámetro (o lado) mayor a 5 espesores de muestra). Por lo tanto, se define la *profundidad de penetración efectiva* arbitrariamente como la profundidad a la cual la densidad de corriente decrece

al 5 % de la densidad en la superficie, [1], que en la mayoría de los casos no coincidirá con 3δ .

Otro parámetro importante en estos ensayos es el *radio efectivo de la sonda*: El flujo de corrientes inducidas está limitado al área de influencia del campo magnético inducido, el cual es una función de la geometría de la bobina. El área de inducción de una sonda es la que está debajo de la bobina más un área extendida debido a la difusión del campo magnético. Según [1] el radio efectivo, r_{eff} , para una bobina cilíndrica es aproximadamente igual al radio de la bobina más dos δ :

$$r_{\text{eff}} = r_{\text{Bob}} + 2\delta \quad (1.2).$$

A frecuencias altas el término 2δ es pequeño y el diámetro de inspección puede suponerse aproximadamente igual al diámetro externo de la bobina; pero a frecuencias de ensayo bajas la difusión del campo puede ser considerable.

Si se conocen en forma teórica las expresiones de los campos electromagnéticos que afectan a las bobinas, se podrá calcular tanto la profundidad de penetración efectiva como el alcance efectivo real de las mismas.

La impedancia compleja (Z) de la sonda normalmente se registra en la pantalla de algún equipo (por ejemplo un osciloscopio con memoria, la pantalla de una PC o la pantalla misma de un equipo de CI) que proporcione un gráfico en cuadraturas del plano de impedancia, en el cual las variaciones de la impedancia de la sonda se registran como movimientos del punto en el plano que representa a Z . La posición de ese punto, cuando la sonda se encuentra sobre una “zona libre de defectos” en la muestra recibe el nombre de “*punto de trabajo*”.

Se denomina “*curva de lift-off*” a la traza que se dibuja en la pantalla cuando se acerca el sensor al material, desde el punto de balance del equipo en aire hasta el punto de trabajo.

En sus aplicaciones más utilizadas el método de CI es comparativo, por lo que necesita patrones o referencias. La comparación se realiza entre las indicaciones de los patrones y las indicaciones que se obtienen en la inspección de los componentes. Un ensayo comparativo muy simple permite estimar la conductividad eléctrica de muestras y clasificar materiales. La figura 1.2, extraída de [1], muestra el efecto del cambio de la conductividad sobre un diagrama de impedancia. Al comenzar la inspección, el equipo se balancea con la sonda en aire, punto **a** de la figura 1.2, este punto equivale a un material de conductividad cero o a la ausencia de circuito secundario en la analogía del transformador. Luego se apoya la sonda sobre los patrones y el material a caracterizar. Cada uno de estos acercamientos determina un punto sobre el diagrama de impedancia,

formando la curva **a-b** llamada “*curva de conductividad*” (o curva de resistividad). Al aumentar la conductividad los puntos sobre esta curva se mueven de **a** hacia **b**.

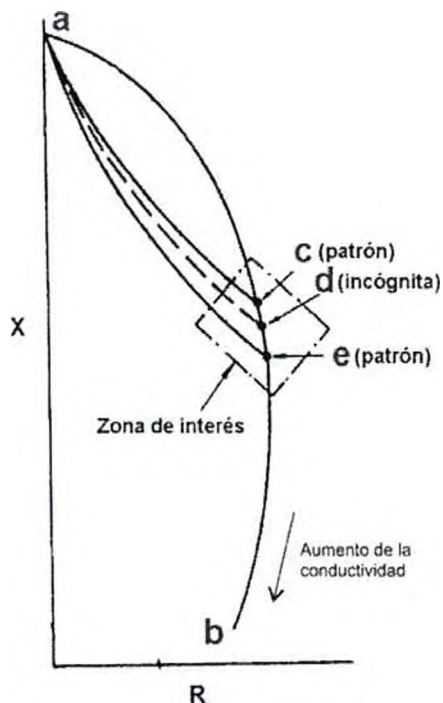


Figura 1.2: Efecto de la conductividad sobre el gráfico de impedancia. El punto superior, **a**, es el punto de balance en aire; el cual es equivalente a un punto de conductividad cero. **a-b**: curva de conductividad, **a-c**, **a-d** y **a-e**: curvas de lift-off.

Las trazas que se registran en la pantalla del equipo (en la figura 1.2 son las que comienzan en el punto **a** y terminan en los puntos **c**, **d** y **e**) son las *curvas de lift-off*. En la parte superior del gráfico de impedancia el ángulo entre las curvas de lift-off y la curva de conductividad es pequeño. Moviéndose hacia “**b**” en la curva de conductividad va aumentando la separación entre ambas variables, este incremento llega hasta la parte central de la curva de conductividad (llamada “*rodilla de la curva*”), luego de la cual no se registra aumento apreciable. Por otro lado, en la parte inferior de la curva de conductividad, una pequeña variación del lift-off produce un cambio grande en la impedancia. Por lo tanto, el mejor punto de operación es alguno que esté cerca de la rodilla de la curva de conductividad.

Cuando se representan datos experimentales o cálculos teóricos de la impedancia de una sonda de CI en ocasiones es conveniente representar las componentes complejas de la impedancia Z normalizadas con la reactancia inductiva de la bobina, $X_0 = 2\pi f L_0$ (siendo L_0 la inductancia en aire de la bobina): en el eje horizontal se representa $\text{Re}(Z)/X_0$ y en el vertical $\text{Im}(Z)/X_0$.

Si se considera un único material y se grafica en el plano de impedancia normalizado los extremos de las curvas de lift-off, correspondientes a los “*puntos de trabajo*” para un

amplio intervalo de frecuencia, se obtiene una figura como la representada en la figura 1.3. Sobre estos tipos de gráficos se define la *frecuencia óptima* para la determinación de conductividades con la bobina que se está utilizando. Esta frecuencia se toma, según [1], como la frecuencia en las que se alcanza el máximo valor de la abscisa en un diagrama de impedancia como los de la figura 1.3, gráficamente corresponde al extremo derecho del diagrama –es decir a la “rodilla”-. Estas frecuencias óptimas dependen de la bobina y del material. Por las razones comentadas más arriba, al trabajar a frecuencias cercanas a la óptima se asegura una mejor separación entre dos curvas de lift-off correspondientes a dos substratos con poca diferencia en sus conductividades.

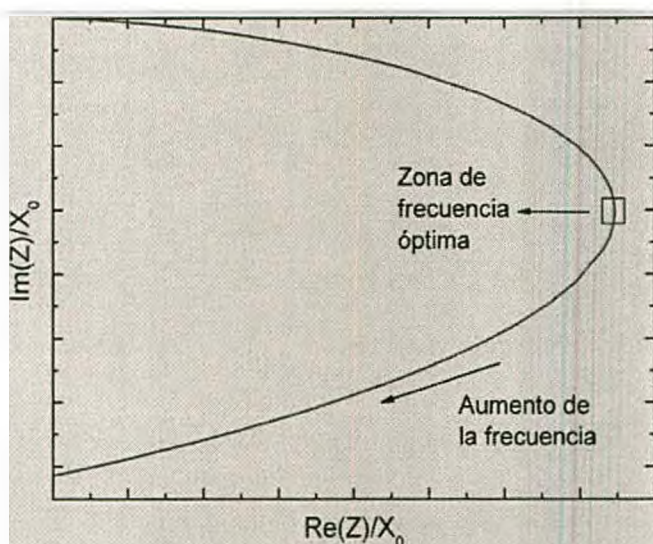


Figura 1.3: Ubicación de los puntos de trabajo para la frecuencia óptima para medir conductividades.

Desde el punto de vista de la aplicación práctica de un ensayo por CI, los parámetros que normalmente un operador puede elegir son la frecuencia del ensayo, la forma y el tipo de bobina a emplear.

Las bobinas de corrientes inducidas juegan dos roles importantes [1]: inducen las corrientes en el material y detectan la distorsión de su flujo causado por las discontinuidades o alteraciones en dicho material. La sensibilidad a los defectos y a otras variables en la pieza ensayada depende del diseño de la sonda. Hay que seleccionar correctamente el tamaño y la forma de la bobina para controlar los campos electromagnéticos que ellas generan y, por lo tanto, la dirección de flujo de las corrientes inducidas. La influencia de variaciones en las propiedades de la pieza y en el acoplamiento entre la bobina y el objeto (lift-off) también pueden ser modificados con el diseño de las bobinas y la elección de la frecuencia de ensayo. El tipo de sondas que se utilizaron en este trabajo entran dentro de la denominación general de sondas de

superficie (*surface probes*, [1]). Una sonda de superficie, como su nombre indica, se usa para inspeccionar superficies, planas o curvas, para defectos o propiedades de los materiales.

Para la mayoría de las aplicaciones de CI se utilizan sondas constituidas por dos bobinas similares que se conectan en ramas adyacentes de un puente de corriente alterna (puente de Wheatstone), de tal manera que la tensión medida por el equipo es la diferencia entre ambas ramas. Los resultados de la sección 4.3 se obtuvieron con este tipo de montaje. Para más información sobre los diferentes tipos de bobinas, referirse a [1].

También se puede medir directamente los valores de Z con un analizador de impedancias, procedimiento que se eligió en este trabajo para la aplicación de los procedimientos desarrollados. Para estos experimentos, se utilizaron sondas que constan de una sola bobina, de manera tal que la impedancia medida por el equipo es la del circuito inductor acoplado al metal.

Para medir el espesor de las capas de óxido crecidas sobre las probetas se realizaron calibraciones del lift-off de las sondas en función del módulo de Z , utilizando frecuencias altas, sub-secciones 3.4.2.2 y 4.1.4.2. Para la determinación de las conductividades se desarrolló un procedimiento para las bobinas planas estudiadas, que consiste en medir $Z(f)$ sobre cada muestra (realizando un barrido en frecuencia) y ajustar las mediciones con un modelo teórico para despejar la conductividad σ_{Mj} de cada muestra, sección 2.4 y sub-sección 4.4.2.

El procedimiento que se desarrolla aquí para las bobinas en estudio, permite la estimación de la conductividad (y de algún otro parámetro como el lift-off, si fuera necesario) mediante el ajuste con un modelo teórico de las mediciones de los valores de $Z(f, \mu, \sigma, l_{\text{off}})$ de las sondas. El modelo teórico resuelve las ecuaciones que determinan los campos electromagnéticos producidos por bobinas planas rectangulares en las situaciones de ensayo que se plantean en este trabajo, capítulo 2. En la sección siguiente se describen esas bobinas planas.

1.3. Bobinas planas y sondas

Las bobinas de superficie más utilizadas en los ensayos de CI son las cilíndricas (*pancake coil*). En la figura 1.4 se muestra el esquema del corte transversal de una bobina cilíndrica de sección rectangular. Este tipo de bobinas consta de N vueltas de

alambre enrolladas formando un cilindro hueco de cierta altura o espesor, con un radio interno (r_i) y un radio externo (r_e).

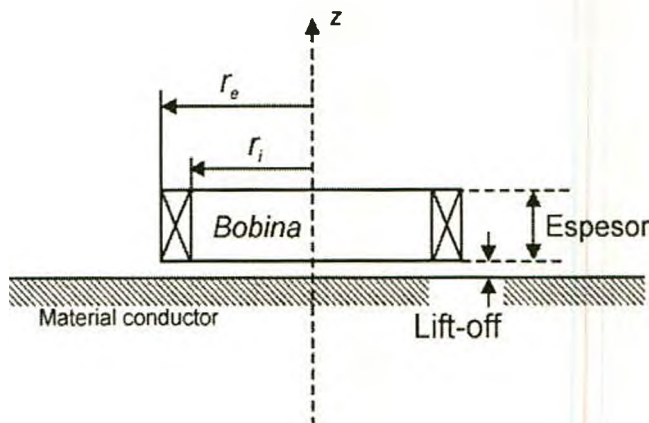


Figura 1.4: Esquema de una sonda cilíndrica.

En este trabajo se plantea estudiar el desempeño de bobinas planas rectangulares en la evaluación por CI de la conductividad de un material conductor y del espesor de la capa de óxido formada durante su corrosión. Las bobinas estudiadas son las esquematizadas en la figura 1.5. Estas bobinas han sido utilizadas en [11], [12], [13] y [14]. Las mismas fueron construidas con la técnica de fabricación de circuitos impresos y están formadas por caminos de cobre electrolítico de sección aproximadamente rectangular. Estos caminos están depositados sobre un sustrato de fibra de vidrio, pudiendo haber caminos superpuestos en ambas caras de diferentes sustratos, dando origen a las diferentes capas de una misma bobina. En los trabajos mencionados y aquí se trabajó con configuraciones de 1 y 2 capas sobre un único sustrato. En este trabajo se consideraron: una bobina formada por dos caminos de cobre de 10 vueltas cada uno depositados sobre las caras opuestas del mismo sustrato aislante (bobina de dos capas) y una bobina constituida por dos caminos de cobre de 7 vueltas cada uno, pero depositados en la misma cara del sustrato, uno paralelo al otro (bobina de una capa). Estas dos bobinas se identificaron como **bobina 1** y **bobina 2**, respectivamente, figura 1.5.

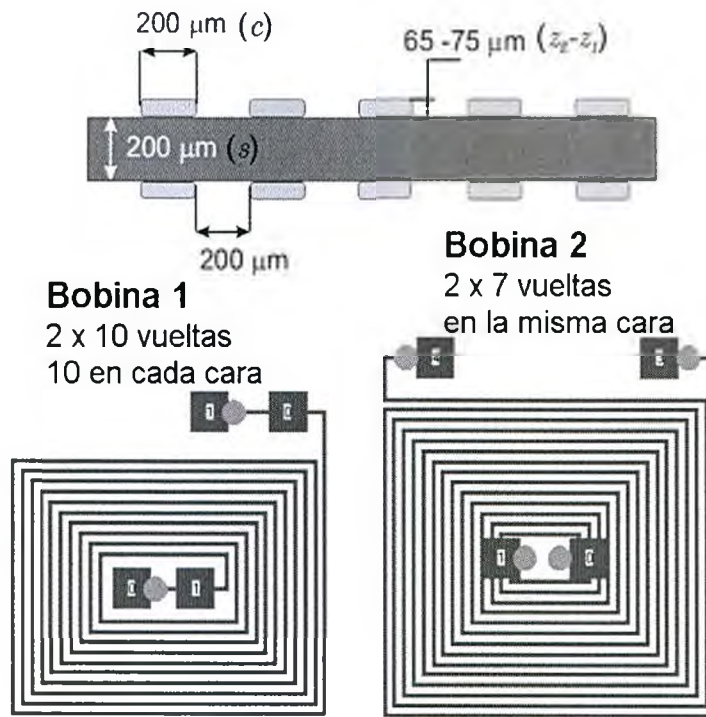


Figura 1.5: Características generales de las bobinas utilizadas. Arriba se muestra de perfil una bobina de dos capas con características comunes a ambas. Abajo se muestran las bobinas de frente: bobina 1 y bobina 2.

Según la información aportada por el fabricante de las bobinas, el ancho de los caminos de cobre (denotado con c) y la separación entre los mismos miden alrededor de $0.2\ \text{mm}$ ($200\ \mu\text{m}$ en la figura 1.5), el espesor de estos caminos ($z_2 - z_1$), es aproximadamente de $0.070\ \text{mm}$ ($65-75\ \mu\text{m}$ en la figura 1.5) y el espesor del sustrato de fibra de vidrio (identificado como s) es de $200\ \mu\text{m}$, figura 1.5. En todos los casos las bobinas están recubiertas por una película antisoldante protectora de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$. El área de la bobina 1 es de $131\ \text{mm}^2$ (siendo un rectángulo de $12.8\ \text{mm}$ por $10.2\ \text{mm}$, aproximadamente) mientras que la bobina 2 cubre un área de $171\ \text{mm}^2$ (rectángulo de $12.6\ \text{mm}$ por $13.6\ \text{mm}$).

En la figura 1.6 se muestra una micrografía del corte transversal de uno de los caminos de cobre que forman las bobinas. Como puede observarse, esta sección no es exactamente rectangular. Esto se debe al proceso de fabricación por técnicas electrolíticas, que consta de varios pasos. La primera formación de los caminos de cobre se hace con un ataque ácido sobre la hoja de cobre adherida al sustrato de fibra de vidrio y sobre estos caminos se hace una deposición electrolítica de cobre para engrosar los caminos iniciales. La foto también deja ver la máscara antisoldante y el sustrato de fibra de vidrio.



Figura 1.6: Corte transversal de un camino de cobre de los que forman las bobinas.

Para conocer sus valores reales, los parámetros constructivos de las bobinas, s y $z_2 - z_1$, se midieron sobre la sección transversal de los caminos de cobre, en un microscopio óptico con un ocular graduado. Los valores obtenidos están en la tabla 1.1. Para c y la separación entre los caminos de cobre se tomaron los valores aportados por el fabricante, que también se presentan en la tabla 1.1.

	Bobina 1	Bobina 2
c (ancho de los caminos) (μm) Dato del fabricante	203.2 (8 milésimas de pulgada)	203.2
Separación entre caminos (μm) Dato del fabricante	203.2 (8 milésimas de pulgada)	203.2
$Z_2 - Z_1$ (espesor de los caminos) (μm) Medido	65 ± 5	65 ± 5
s (espesor del sustrato) (μm) Medido	195 ± 10	195 ± 10
<i>Lift-off intrínseco</i> (μm) Medido	280 ± 20	310 ± 20

Tabla 1.1: Valores medidos o aportados por el fabricante de los parámetros constructivos de las bobinas y mediciones del lift-off de cada sonda.

Para poder utilizar las bobinas se las montó sobre soportes. Estos son bloques de acrílico de $40\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ sobre una de cuyas caras mayores se maquinó un surco, paralelo a la misma, donde se adhirieron las bobinas, figura 1.7. La profundidad de estos surcos y el espesor de las bobinas determinan el *lift-off intrínseco*. A través de agujeros y conectores convenientes se completan los contactos eléctricos que permiten conectar las bobinas a los equipos de medición. Estos arreglos más los cables de conexión constituyen las *sondas*: es decir el conjunto bobina más soporte más cables; este conjunto es el que se debe tener en cuenta cuando se realizan las mediciones y se implementan los ensayos.

Las mediciones del *lift-off intrínseco* se hicieron con un calibre digital marca Schwyz[®] cuya menor división es 0.005 mm . Estas medidas se llevaron a cabo una vez

armadas las sondas y los valores presentados en la tabla 1.1 son el resultado del promedio y análisis de 10 mediciones para cada sonda.

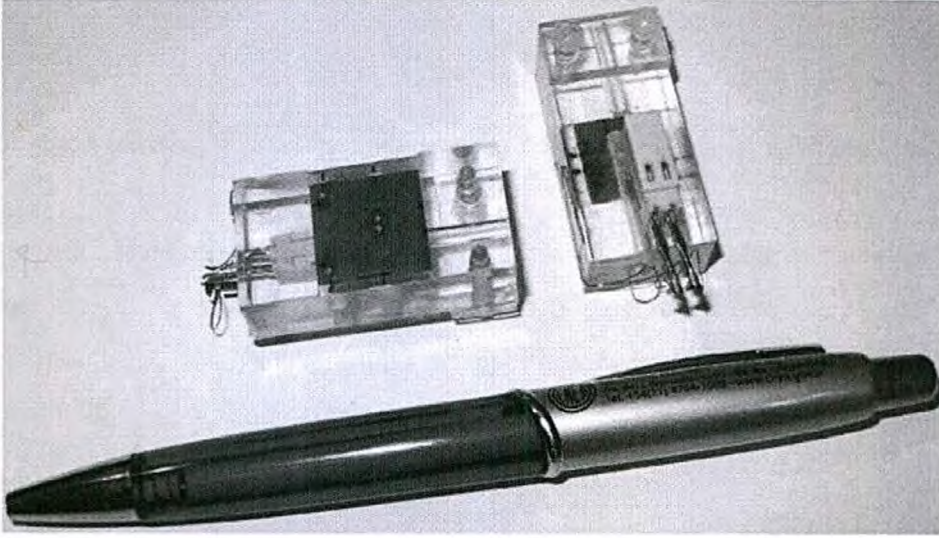


Figura 1.7: Sondas utilizadas; constituidas por las bobinas, los soportes de acrílico y conectores eléctricos.

1.4. Método de van der Pauw para la medición de la conductividad eléctrica

El método de van der Pauw constituye un método directo, por inyección de corriente, para medir la conductividad eléctrica de probetas de forma arbitraria. En [15], este autor demuestra el teorema que permite calcular esa magnitud. Considera una probeta de forma arbitraria y caras paralelas, con los contactos A, B, C y D situados en su periferia, figura 1.8. Define la resistencia $R_{AB,CD}$ como la diferencia de potencial $V_D - V_C$, entre los contactos D y C dividida por la corriente entre los contactos A y B. La corriente entra a la muestra por el contacto A y la deja por el contacto B. Similarmente define la resistencia $R_{BC,DA}$. Demuestra que se cumple la siguiente relación:

$$e^{\left(-\frac{\pi \cdot R_{AB,CD} \cdot d}{\rho}\right)} + e^{\left(-\frac{\pi \cdot R_{BC,DA} \cdot d}{\rho}\right)} = 1 \quad (1.3),$$

donde ρ es la resistividad del material ($\sigma = 1/\rho$) y d es el espesor de la muestra.

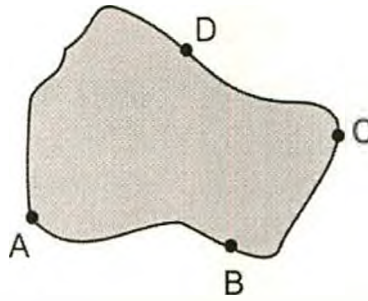


Figura 1.8: Muestra de caras paralelas y forma arbitraria con los contactos en el desarrollo teórico de [15].

Para la aplicación práctica de la técnica se hacen ocho mediciones alrededor de la muestra, en las cuales se va invirtiendo el sentido de la corriente y además cambiando los puntos en los que se la inyecta, y se miden las diferencias de potencial, como muestra la figura 1.9, a fin de restar las resistencias de los contactos eléctricos.

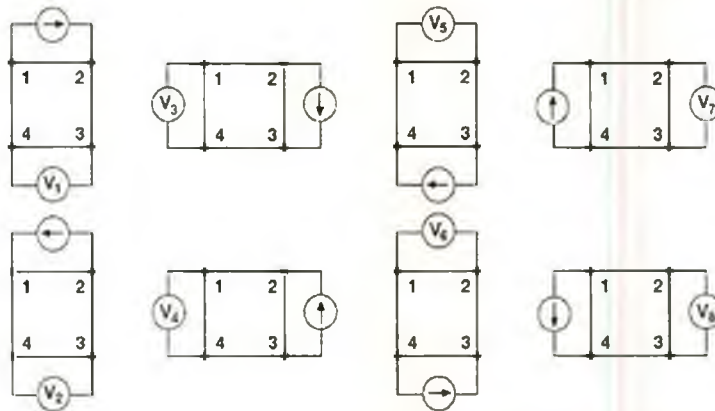


Figura 1.9: Conexiones necesarias para realizar el método de van der Pauw.

La corriente, I , se mantiene constante en cada medición y se registran las tensiones V_1 a V_8 , figura 1.9. Dividiendo la suma de los valores absolutos de V_1 , V_2 , V_3 y V_4 por $4I$ se obtiene el valor de $R_{AB,CD}$, valor al que llamaremos R_A , para abreviar. Análogamente se obtiene $R_{BC,DA}$, con las cuatro mediciones V_5 , V_6 , V_7 y V_8 , a la que llamaremos R_B . Es decir se tiene:

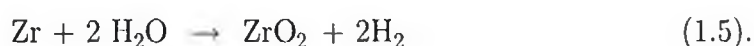
$$R_A = \frac{|V_1| + |V_2| + |V_3| + |V_4|}{4I} \quad \text{y} \quad R_B = \frac{|V_5| + |V_6| + |V_7| + |V_8|}{4I} \quad (1.4).$$

Con los valores calculados de R_A y R_B , para cada muestra, se resuelve la ecuación (1.3) y se obtienen las resistividades correspondientes, que luego se convierten en conductividades en S/m.

1.5. Corrosión acuosa de las aleaciones de Zr a alta presión y temperatura

Se desarrollarán primero los principales aspectos de la corrosión de aleaciones de circonio en agua a alta presión y temperatura, para luego desarrollar la corrosión del Zry-4 en solución de LiOH.

El circonio, puro o en sus aleaciones, reacciona con agua de acuerdo a la siguiente ecuación:



A temperaturas cercanas a los 300 °C, la descomposición del agua genera la formación de una capa de óxido sobre la superficie y se libera hidrógeno, parte del cual es absorbido por el metal. En este proceso el óxido queda adherido al metal y no hay disolución del mismo en el medio. Estas capas de óxido así formadas ofrecen diferentes grados de protección dependiendo de las condiciones de formación, porque a medida que los óxidos aumentan de espesor, éstos son propensos a varios tipos de rupturas (*“breakdowns”*, esas “rupturas” se refieren a cambios en la cinética de oxidación).

El comportamiento de las aleaciones de circonio ante la corrosión acuosa depende de los aleantes e impurezas, de la química del medio, de la microestructura del material y de la radiación.

La presencia de las impurezas N, C, Al y Ti en la aleación disminuyen la resistencia a la corrosión en cambio la presencia de los aleantes Fe, Ni y Cr aumentan dicha resistencia. El oxígeno se considera un aleante en lugar de una impureza en algunas aleaciones y disminuye la resistencia a la corrosión. El oxígeno es un estabilizador de la fase αZr y la finalidad de la adición de oxígeno a las aleaciones de circonio es aumentar la resistencia a la fluencia. El Sn es también un estabilizador α y fue originalmente adicionado a las aleaciones de circonio para incrementar la resistencia a la corrosión, especialmente para mitigar el efecto nocivo del N, sección 2.2.2. de [2]. Además el Sn mejora la resistencia mecánica de las aleaciones de circonio.

El Fe, Cr y Ni fueron agregados a las primeras aleaciones binarias con Sn, [2], mostrando estas aleaciones, llamadas Zircaloy-2 (Zry-2), una mejora en la resistencia a la corrosión. Finalmente con el propósito de disminuir la absorción de hidrógeno durante el proceso de corrosión se eliminó el Ni y se aumentó el contenido de Fe originando el Zry-4.

En términos generales el Zry-4 es una solución sólida de Sn en una matriz hcp de α Zr con una fina dispersión de precipitados de $Zr(Fe/Cr)_2$. La composición del Zry-4, según las especificaciones de la norma ASTM-B-353 [16] se muestra en las tablas 1.2 y 1.3.

Aleantes	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	O
% peso	1.20-1.70	0.18-0.24	0.07-0.13	-	-	TBS*

*Sigla en inglés para To Be Specified on Ordering. Para los Zircalloys usualmente está entre 1000-1400 ppm.

Tabla 1.2: Aleantes para el Zry-4 en la industria nuclear.

Impurezas	Al	B	Cd	C	Co	Cu	Hf	H	Mg	Mn	Mo	Ni	N	Si	W	Ti	U (total)
Max. ppm en peso	75	0.5	0.5	270	20	50	100	25	20	50	50	70	80	120	100	50	3.5

Tabla 1.3: Impurezas para el Zry-4 en la industria nuclear.

Para las temperaturas de operación del reactor, la corrosión en agua del circonio y sus aleaciones resulta en el crecimiento de una capa delgada uniforme de óxido en toda la superficie de la muestra o componente en contacto con el medio, [2]. Este tipo de corrosión se denomina **corrosión uniforme** y es típica en las vainas de los elementos combustibles y en los canales combustibles de los reactores de agua presurizada (PWR) y de los reactores de agua pesada presurizada (PHWR). Inicialmente, para espesores de óxidos menores que 2 μ m la cinética de oxidación es parabólica, cúbica o cuártica y luego de largos tiempos de exposición en el reactor, ésta evoluciona a lineal. En operación, la cinética lineal muestra sólo una pequeña aceleración con respecto a los ensayos fuera del reactor. Además, para los Zircalloys, una vez que la capa de óxido alcanza cierto espesor (15 – 20 μ m) se puede encontrar un fuerte aumento de la velocidad de oxidación y de la asimilación de hidrógeno. Este fenómeno, conocido como el efecto de “óxido grueso” (*“thick film effect”*) [17] y [18], ha sido observado especialmente en componentes estructurales tales como los tubos de presión de Zry-2 del reactor Hanford N y de los reactores CANDU Pickering y Bruce [17] y [18]. Este fenómeno fue también encontrado después de varios años de operación en los canales de enfriamiento de la central Atucha I, los cuales están fabricados de Zry-4 [19].

Existe otro tipo de corrosión denominada **corrosión nodular** [2] que obedece reglas diferentes de las de la corrosión uniforme. La corrosión nodular se da bajo las condiciones de operación de los reactores de agua en ebullición (BWR) si la microestructura de las aleaciones del tipo Zircaloy no es la adecuada. Puede ocurrir en

las vainas de elementos combustibles o en los canales de combustibles de este tipo de reactores y es debido especialmente al contenido de oxígeno en el refrigerante. También se presenta en condiciones de alta temperatura (mayor que 450 °C) y presión (mayor que 5 MPa), [2]. Esta corrosión es localizada espacialmente, se presenta como nódulos circulares de color marrón claro o blancos de sección transversal con geometría lenticular.

La medición de espesores de óxido mediante sondas planas sugirió la preparación de muestras con corrosión uniforme, por lo tanto se desarrollarán sólo las características más importantes de ese tipo de corrosión.

El proceso de asimilación de hidrógeno durante la corrosión se conoce como *pickup o uptake de hidrógeno*. La ecuación (1.5) nos indica que la reacción del circonio con el agua produce óxido y libera hidrógeno, parte del cual se incorpora en el metal. El hidrógeno que ingresa al metal es el producto de la reacción de corrosión y no el que puede estar disuelto en el agua, [2] y [3].

La cinética de corrosión de las aleaciones de circonio a alta temperatura se evalúa considerando el incremento de masa por unidad de área de la probeta para cada ensayo (Δw_i) y el tiempo de duración de ese ensayo particular (t_i). Se define:

$$\Delta w_i = \frac{\Delta m_i}{A_p} \quad (1.6)$$

donde

$$\Delta m_i = m_{f,i} - m_{in,i} \quad (1.7)$$

y A_p es el área de la probeta estudiada. Δw_i contempla el aumento de masa del material debido a la incorporación de oxígeno e hidrógeno; siendo $m_{in,i}$ la masa inicial de la muestra y $m_{f,i}$ la masa final (antes y después del autoclaveado i , respectivamente). A Δw_i comúnmente se lo expresa en mg/dm^2 , cuando a A_p se la expresa en dm^2 . Con estos datos se obtienen las velocidades de corrosión, así como las de oxidación y de incorporación de hidrógeno.

La cinética del aumento de masa para los Zircalloys en agua a alta temperatura o en vapor usualmente puede ser dividida en dos períodos principales. A esos dos períodos principales se los conoce como *pre-* y *post-transición*, [20], [2] y [3].

En el período de pre-transición inicial se forma una capa de óxido negro coherente (después de la aparición inicial de colores de interferencia) y este período se caracteriza por una velocidad del incremento de masa por unidad de área decreciente con el tiempo. El incremento de masa por unidad de área, Δw , usualmente sigue una cinética que se

puede escribir de manera simplificada como $\Delta w = k \cdot t^n$, siendo: n un exponente variable entre 0.22-0.43, k una constante que depende del material, de la energía de activación del proceso y de la temperatura absoluta y t el tiempo en horas del ensayo, [2] y [3]. En realidad la cinética de pre-transición es más compleja que lo que sugiere la ley de cinética recién presentada. Existe al menos una inflexión bien definida en la región de capas de óxido delgadas ($0.5 - 0.7 \mu\text{m}$) que separa al período de pre-transición en dos períodos diferentes, [2]. La aparición de este tipo de curvas indica que está operando más de un proceso de limitación de la velocidad de corrosión [3]. Para un análisis más profundo del período de pre-transición referirse a las citas mencionadas.

Cuando el óxido alcanza un espesor de 2 a 6 μm ocurre la transición. En este período, llamado post-transición la velocidad de corrosión comienza a aumentar con el tiempo hasta que se hace aproximadamente lineal ($n \cong 1$, en la ecuación para Δw escrita en el párrafo anterior). Para los Zircalloys ensayados en autoclave en agua a temperaturas del orden de 340 °C y altas presiones, el período de post-transición se inicia con un repentino incremento de la velocidad de corrosión que es seguido por una serie de ciclos de oxidación. Estos ciclos eventualmente desaparecen y se hace evidente una velocidad de corrosión lineal (para más detalles remitirse a la sección 4.2 de [2]). Desde el punto de vista práctico, se suelen aproximar los sucesivos ciclos y la parte lineal a una recta que es la que identifica el período de post-transición; y se considera que se está en este período cuando los Δw_i son mayores que 30 mg/dm². Este fenómeno se hace importante para altos quemados o para períodos muy largos de permanencia dentro del reactor.

El proceso de transición es indicativo de la generación de porosidad en la capa densa y compacta de óxido protector, formada previamente en la etapa de pre-transición [3]. La transición hacia una cinética lineal se conoce como *breakdown*. Si bien no se ha trabajado en esta tesis con otra aleación de circonio que no sea Zry-4 se debe mencionar que las otras aleaciones comúnmente usadas en la industria nuclear son las de Zr-Nb. La composición de estas aleaciones fue seleccionada para obtener una buena resistencia mecánica sin perder demasiada resistencia a la corrosión, ya que la resistencia mecánica se incrementa y la resistencia a la corrosión disminuye con el aumento del contenido de niobio, [2]. La cinética de oxidación de estas aleaciones presenta algunas diferencias con respecto a la de los Zircalloys [3].

Las curvas de las cinéticas de corrosión para el Zry-4 y el Zry-2, tanto en agua a 360 °C como en vapor de agua presurizado a 400 °C (los medios acuosos utilizados en la norma ASTM-G2M [21]), indican que se deben realizar tratamientos largos (4 meses a 3 años) para obtener capas de óxidos de post-transición entre 5 y 30 μm de espesor [2].

Un *pickup* máximo del 20 % ha sido reportado [21] para la corrosión del Zry-4 en agua o vapor. Como se requieren tratamientos de larga duración, la corrosión en agua a alta temperatura o en vapor parece no ser un método adecuado para la preparación de muestras con espesores gruesos de óxido y altos contenidos de hidrógeno en la matriz en un corto período de tiempo. Los ensayos deben ser realizados en algún otro medio en el cual las velocidades de corrosión sean mayores.

1.5.1. Corrosión en solución acuosa de LiOH

Normalmente, el pH del agua del refrigerante del circuito primario de los reactores PWR y PHWR se ajusta a un valor neutro o débilmente alcalino, por adición de alcalinizantes como LiOH o KOH, para mantener una baja velocidad de corrosión de los componentes estructurales y minimizar el crecimiento de los campos de radiación fuera del núcleo debido a la activación de los productos de corrosión. Sin embargo para concentraciones mayores que 0.1 M, el LiOH aumenta considerablemente la velocidad de corrosión de las aleaciones de circonio.

La degradación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones de circonio en soluciones concentradas de LiOH favorece el desarrollo de porosidad en el óxido. De acuerdo a Cox [22] operaría un mecanismo de disolución preferencial del óxido protector (cúbico o tetragonal) y posterior reprecipitación del ZrO_2 monoclinico que presenta características no protectoras. A diferencia de la corrosión en agua, la corrosión en soluciones concentradas de LiOH produce capas de óxido gruesas y porosas desde el inicio de la corrosión. A concentraciones muy altas de LiOH, por ejemplo 0.5 M o mayores, el período de pre-transición desaparece y una cinética de corrosión lineal con la formación de óxidos porosos tiene lugar desde el comienzo del experimento. En general, a concentraciones relativamente bajas de LiOH (0.012 M), en agua a presión a 350 °C, se observan cinéticas aproximadamente cúbicas con poca evidencia de un aumento de la velocidad de corrosión; pero se reducen los tiempos del comienzo de la transición, [2]. Aproximadamente por debajo de los 0.06 M de LiOH, para el Zry-4 y por debajo los 0.01 M para el Zr-2.5%Nb no se ha observado ningún efecto sobre la cinética en la región de la pre-transición, [2]. Murgatroyd y Winton [23] reportan que la velocidad de corrosión del Zry-2 a 300 °C aumenta con la concentración de LiOH y permanece aproximadamente constante cuando la concentración excede los 32 g/l (que equivaldría

a 0.8 M si se hubiera usado $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ o a 1.3 M si fuera LiOH anhidro[•]). En esos medios, se ha reportado una velocidad de corrosión 100 veces superior a la velocidad en agua neutra y un pickup de hidrógeno cercano al 65 %. Kass [24] indica que tanto la oxidación como la absorción de hidrógeno siguen cinéticas lineales para el Zry-4 en soluciones 0.7 M y 1 M de LiOH a 316 °C y 360 °C. Probetas de Zry-4 autoclaveadas en solución 1 M de LiOH a 343 °C mostraron velocidades de corrosión entre 2 y 3 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{h}$ [25]. Hay que tener presente que los resultados de los trabajos mencionados dependen tanto de la temperatura del ensayo como de la concentración de LiOH , ya que según [26], existe un efecto sinérgico entre la temperatura de corrosión y la concentración de LiOH , de manera que el efecto cooperativo de estos dos parámetros en la velocidad de corrosión de la post-transición es mayor que su suma independiente. Estudios con microscopía electrónica de transmisión de la morfología de capas gruesas de óxidos porosos formados en soluciones de LiOH han reportado que esos óxidos son mucho más porosos que los óxidos normales de post-transición. Para una discusión de los posibles mecanismos por los cuales las soluciones de LiOH , en determinadas condiciones, aceleran el proceso de corrosión de las aleaciones de circonio el lector puede consultar [3], [26], [22], [27], [28] y la sección 4.2.3.2 de [2].

1.6. Absorción de hidrógeno

Las aleaciones de circonio absorben hidrógeno como una consecuencia de la reacción de corrosión con el agua y también a través de otros mecanismos, [2], los cuales no serán desarrollados en este trabajo. El hidrógeno tiene una solubilidad muy limitada en las aleaciones de circonio, siendo ésta menor que 1 ppm (en peso) a temperatura ambiente, cerca de 80 ppm a 300 °C y alrededor de 200 ppm a 400 °C. Cada vez que la solubilidad es excedida precipita una fase de hidruro de circonio, y como esta fase es frágil puede traer alguna consecuencia sobre las propiedades mecánicas de la aleación. El grado de fragilización de la aleación depende de la fracción en volumen de hidruro presente, del grado de interconexión de las plaquetas de hidruro y de su orientación con respecto a la distribución de tensiones. El hidrógeno se redistribuye a temperaturas elevadas migrando bajo la influencia de gradientes térmicos, de concentraciones o de tensiones. El interés en el estudio de la asimilación de hidrógeno está relacionado con el riesgo de la potencial fragilización de los componentes de aleaciones de circonio y con la capacidad

[•] En [23] los autores no aclaran que tipo de hidróxido de litio utilizaron.

de predecirla. La peor fragilización ocurre a bajas temperaturas si los hidruros están orientados en dirección normal a la tensión principal (efecto denominado *hoop stress in tubing*, en inglés). La segunda situación en cuanto a su riesgo se presenta cuando la solubilidad sólida terminal es excedida en un componente, como un tubo de presión, que está sometido a altas presiones por largos períodos de tiempo, una situación que potencialmente puede llevar a rotura diferida por hidrógeno. Las vainas de combustibles, dado que operan bajo flujo térmico, pueden tolerar grandes cantidades promedios de hidrógeno (600 - 1000 ppm o más) sin una fragilización significativa a la temperatura de operación porque el gradiente de temperatura al que son sometidas concentra los hidruros en las capas más externas de las vainas, dejando la mayor parte del espesor de la pared libre de hidruros precipitados a la temperatura de operación.

Hay cuatro mecanismos esencialmente diferentes a través de los cuales se puede incrementar el contenido de hidrógeno en una aleación de circonio, capítulo 5 de [2]: (i) Absorción durante el proceso de corrosión normal que ocurre en soluciones acuosas a alta temperatura, que es el que nos ocupa en este trabajo y para el cual se definen diferentes formas de expresar el *pickup* de hidrógeno, sub-sección 4.1.5. (ii) Por reacción de una superficie limpia (aleación de circonio sin oxidar) con hidrógeno gaseoso. (iii) Por difusión del hidrógeno a través de una junta metálica con un metal diferente en el cual el hidrógeno tiene una actividad mayor. (iv) Por polarización catódica del circonio en un electrolito. Las características del primero de estos mecanismos serán mencionadas a continuación.

1.6.1. Asimilación de hidrógeno durante la corrosión

La reacción de oxidación de las aleaciones de circonio en H_2O (ecuación (1.5)) produce liberación de hidrógeno. Durante el crecimiento de la capa de óxido, cuando una vacancia de un ión de oxígeno difunde hacia afuera, es decir hacia la interfase óxido/medio acuoso, una molécula de agua reacciona con la vacancia para formar un ión de O^{2-} con un sitio de la red cristalina, y libera dos protones de acuerdo a la reacción (1.8),



Estos protones luego serán descargados por electrones provenientes de la reacción de oxidación que se produce en la interfase óxido/metal, de acuerdo a (1.9),



Los electrones son luego conducidos hacia la interfase óxido/medio acuoso donde participan en la descarga de los protones:



El sitio en el cual tiene lugar esta reacción depende de la morfología de la capa de óxido. Algunos de estos átomos de hidrógeno se recombinarán para dar moléculas de H_2 las cuales pueden difundir hacia el medio acuoso. Otros átomos de hidrógeno, pueden migrar hacia adentro de la matriz de circonio si esta migración es más rápida que la reacción de recombinación. Son estos átomos de hidrógeno los que contribuyen a la asimilación o *pickup* de hidrógeno por el material. El *pickup* de hidrógeno, no es una propiedad física de una aleación en particular porque resulta de la competencia entre dos procesos cinéticos, [3]: la recombinación de los átomos de hidrógeno y su difusión hacia el medio acuoso como H_2 , y la migración de los átomos de hidrógeno hacia el interior de la matriz. El resultado de esta competencia varía con factores tales como la temperatura y la presión del medio, el espesor y la morfología del óxido, el potencial redox del medio, la distribución de hidrógeno pre-existente en la muestra, etc.

Cox, [3], menciona que resulta muy difícil establecer el mecanismo de asimilación de hidrógeno operante a alta temperatura examinando probetas enfriadas a temperatura ambiente, ya que debido a la alta difusividad del hidrógeno, luego del enfriamiento éste no estará en el mismo lugar en que se encontraba durante el proceso de corrosión. Por lo tanto para conocer la distribución real de hidrógeno a alta temperatura, las probetas deberían templarse muy rápidamente de manera de congelar ese estado. De acuerdo a Cox, se debe tener mucho cuidado con las conclusiones acerca del mecanismo de asimilación de hidrógeno, obtenidas a partir del análisis de la distribución de hidrógeno a temperatura ambiente.

El primer mecanismo propuesto para explicar la asimilación de hidrógeno en aleaciones del tipo de los Zircalloys, que contienen Fe, Cr y Ni formando intermetálicos de segundas fases del tipo $\text{Zr}(\text{Fe}/\text{Cr})_2$ y $\text{Zr}_2(\text{Fe}/\text{Ni})$ considera que estas partículas, que cortocircuitan total o parcialmente el óxido, actúan como cátodos facilitando el flujo de electrones que reducen el protón. La difusión de los átomos de hidrógeno, liberados por la neutralización de los protones, puede ocurrir a través de defectos del ZrO_2 o a través de las partículas intermetálicas (o sus productos de oxidación) en el caso de que éstos sean caminos de difusión rápidos para el hidrógeno. La correlación del porcentaje de

asimilación de hidrógeno (*pickup*) con la naturaleza de los elementos en los intermetálicos precipitados, junto con la observación de la conducción de electrones localizada en estos sitios llevó, en un principio, a Cox a inferir que el hidrógeno entraría al metal a través de alguna propiedad del óxido formado sobre estos intermetálicos. Se sugirió que elementos como el Fe y el Ni pueden permanecer con estado de oxidación cero dentro del óxido de un intermetálico e incluso dentro del volumen de ZrO_2 , formando filamentos o encordados ("*stringers*") de metales. Tales encordados podrían dar cuenta, a la vez, de la elevada conductividad eléctrica y la facilidad de ingreso de hidrógeno a través de esos sitios, [2]. Este modelo de mecanismo fue mantenido por Cox hasta 1998, aproximadamente.

En sus revisiones más recientes del mecanismo de asimilación de hidrógeno, [29], [30] y [3], Cox duda de la vía de los intermetálicos y propone como rutas de ingreso del hidrógeno a cracks* o microporos presentes en el óxido. Existen trabajos, [3], que sugieren la presencia de microporosidad en el ZrO_2 desde los primeros estadios de la corrosión.

Puesto que el proceso de descarga de los protones (1.10) se produce en un sitio sobre la interfase óxido/medio oxidante y que los electrones deben ser conducidos a través de un óxido aislante, los lugares más probables para que los electrones emerjan serán aquéllos donde el camino de conducción sea mínimo. Por ejemplo, unos ensayos de deposición de cobre ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) a temperatura ambiente sobre óxidos de Zr de pre y post- transición, mostraron que ésta ocurre mayoritariamente sobre los poros y cracks del óxido y en menor proporción en zonas donde se encuentran las partículas intermetálicas, [30] y [3]. Según Cox, los sitios de emergencia de electrones serán aquéllos donde los poros y cracks del óxido logran la mayor aproximación a la interfase óxido/metal. Estos parecen ser también los lugares más probables para el proceso de asimilación de hidrógeno.

Si bien se han observado cracks en la mayoría de las capas de óxidos de pre-transición, es poco segura la evidencia de que estos poros o cracks penetren hasta la matriz. Los cracks o poros que no penetran hasta la interfase óxido/metal sino hasta muy cerca de ésta podrían ser una ruta aún más corta para la conducción de los electrones, existiendo no obstante una barrera a través de la cual el hidrógeno podría no difundir.

Para una gran cantidad de muestras, Cox [3] analizó las cinéticas de asimilación de hidrógeno y de crecimiento de óxido y observó similitudes entre ambas. Estas evidencias

* Se utilizará aquí la palabra "cracks", porque es la palabras (en inglés) que emplea Cox en sus trabajos para referirse a microfisuras en los óxidos.

experimentales apoyan la hipótesis de un mecanismo localizado que tiene lugar en el fondo de los poros o cracks. Cox explica que la frecuencia (de aparición) de los intermetálicos en la interfase óxido/metal debería ser independiente del espesor de óxido y de la velocidad de oxidación, mientras que la frecuencia (de aparición) de la porosidad y el agrietamiento en el óxido es muy dependiente del espesor y de la velocidad de oxidación. Luego, para este último mecanismo, la cinética de la asimilación de hidrógeno debería seguir la cinética del crecimiento del óxido.

Los datos más abundantes sobre la cinética de asimilación de hidrógeno se hallan para los Zircalloys. Para estas aleaciones se observa que el *pickup* se acerca al 100 % para películas muy delgadas de óxido, y decrece a medida que el óxido de pre-transición aumenta su espesor. Esto sería consistente con la observación de que las películas delgadas de óxido tienen muchos defectos resultantes de la preparación inicial de la superficie de la aleación (si ésta fue hecha por un ataque ácido o un pulido) y que esos defectos disminuyen en cantidad (“son reparados”) a medida que el óxido de pre-transición crece. El inicio de la post-transición o “*breakdown*” está marcado por el incremento de la porosidad en el óxido y por un correspondiente incremento en el *pickup* de hidrógeno; llegando al 100 % en muchos casos, [3].

En cuanto a la competencia entre la incorporación de hidrógeno y su recombinación y evolución a H_2 , Cox postula que una vez que la capa de óxido se vuelve gruesa y porosa, el H^+ que se descarga y recombina a H_2 en el interior del poro aparentemente encuentra más dificultoso evolucionar hacia la superficie del óxido. El exceso de H_2 en esta zona favorece el aumento de la concentración de átomos de H, los cuales penetran en el interior del material aumentando el *pickup*, [29] y [3]. Este efecto podría ser una combinación de la reducida distancia de difusión a través de la delgada barrera de ZrO_2 en el fondo de los poros, junto con la creciente dificultad que implica la difusión del H_2 hacia afuera de los poros cuando la recombinación no ocurre en la superficie del óxido.

Más respaldo para la hipótesis de asimilación a través de los poros se encuentra en experimentos que muestran que durante la oxidación de post-transición la velocidad de asimilación de hidrógeno decrece cuando se excede la solubilidad sólida terminal en el metal, [31]. Esta disminución en la velocidad de asimilación de hidrógeno después de superar la solubilidad sólida terminal ha sido explicada por Cox, como el resultado de la precipitación de hidruros en la interfase óxido/metal en el fondo de poros o cracks que penetran hasta ese punto. En un trabajo de 1999, [29], a través del análisis de los datos de absorción de hidrógeno de un conjunto de muestras muy delgadas de Zry-2, en las cuales la solubilidad sólida terminal del hidrógeno en la matriz se alcanzó durante el período de pre-transición en vapor de agua, Cox encuentra que la cinética de asimilación

de hidrógeno cambia (el *pickup* decrece) una vez superada la solubilidad sólida terminal, y que tal disminución en el *pickup* es independiente de la velocidad de oxidación decreciente durante la oxidación de pre-transición. De acuerdo a Cox, estos resultados indican que la absorción de hidrógeno en el interior de los poros fue lo suficientemente alta como para saturar con hidruros el fondo de éstos e impedir la posterior absorción de hidrógeno en estos sitios. Por otra parte, esto no puede ser correlacionado con las propiedades de partículas intermetálicas de Fe y Ni, ya que, para ese trabajo, las muestras fueron atacadas químicamente, antes de ser oxidadas, de manera de remover todas las partículas de $Zr_2(Fe/Ni)$ de la superficie inicial. Se observó además que los sitios para el ingreso del hidrógeno eran pequeños cracks o poros que se desarrollaron en la capa de óxido incluso durante la oxidación de pre-transición y no estaban aparentemente asociados con partículas de segundas fases.

Las conclusiones del trabajo de deposición catódica de cobre [30] sobre diferentes aleaciones de circonio refuerzan la hipótesis de que la asimilación de hidrógeno durante la corrosión de éstas es un mecanismo muy localizado en el cual los sitios donde ocurre el proceso catódico están invariablemente localizados en cracks o poros en el óxido. Estos sitios no están asociados con intermetálicos en las superficies iniciales de las muestras, pero los huecos o pozos resultantes del desprendimiento de los intermetálicos durante el decapado ácido pueden formar pequeños cracks en sus bordes que constituyan sitios catódicos. La mayoría de las muestras de Zr-2.5%Nb estudiadas en ese trabajo mostraron muy pocos sitios catódicos; quizás sea esta la causa de su menor *pickup* de hidrógeno.

En resumen, según los trabajos más recientes de Cox y col., los mecanismos de ingreso de hidrógeno basados en difusión de estado sólido en la capa de óxido, ya sea a través de las partículas de segundas fases presentes en la superficie del óxido o de la migración más uniforme a través del óxido (aplicable a aleaciones que contienen muy pocos de estos intermetálicos, por ejemplo el Zr-2.5%Nb) quedan descartados para este autor, si bien la discusión aun continúa. En el nuevo mecanismo propuesto por Cox, la geometría y la frecuencia de aparición de cracks y poros en el óxido serían factores críticos para la asimilación del hidrógeno. La geometría y la frecuencia mencionadas, a su vez, son influenciadas por factores tales como el tamaño y la distribución de los precipitados (o los huecos que dejan tras su desprendimiento o disolución) y la composición de la aleación, los cuales han sido correlacionados con las velocidades de asimilación de hidrógeno.

1.7. El sistema Zr-H

El diagrama de fases del sistema Zr-H propuesto por [32] en 1962 presenta dos formas alotrópicas de Zr, α Zr (hcp) y β Zr (bcc); dos fases de hidruro estables, δ (fcc) y ε (fct) y una fase metaestable γ (fct) que puede aparecer a temperaturas bajas en la región de las fases $\alpha + \delta$. Hay una reacción eutectoide $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ a $T = 550^\circ\text{C}$ y 41% at. H. La revisión de Zukek y col de 1990 [33] mantiene la metaestabilidad del hidruro γ mientras que la de 2000 [34] propone una reacción peritectoide $\alpha + \delta \leftrightarrow \gamma$ a 286°C , siendo la composición de la fase γ 50% at. H, figura 1.6. Otros autores [35] informan haber observado una transformación reversible $\alpha + \delta \leftrightarrow \gamma$ a aproximadamente 180°C en Zr2.5%Nb de tubos de presión CANDU. De todas maneras, las condiciones en las que se forma la fase γ aún están en discusión [36], [37] y [38], para citar sólo algunas referencias. Como concluyen en [37], la literatura indica que la fase γ es una fase de equilibrio en Zr de alta pureza y en algunas aleaciones de Zr-Nb; mientras que en Zr de menor pureza y en aleaciones con estabilizantes de la fase α Zr (como el Zry-4) se favorece la existencia de la fase δ -hidruro. Por lo tanto, actualmente se acepta que en las condiciones de operación de los reactores, para Zry-4, el hidruro que está principalmente presente es el δ , [36], [39].

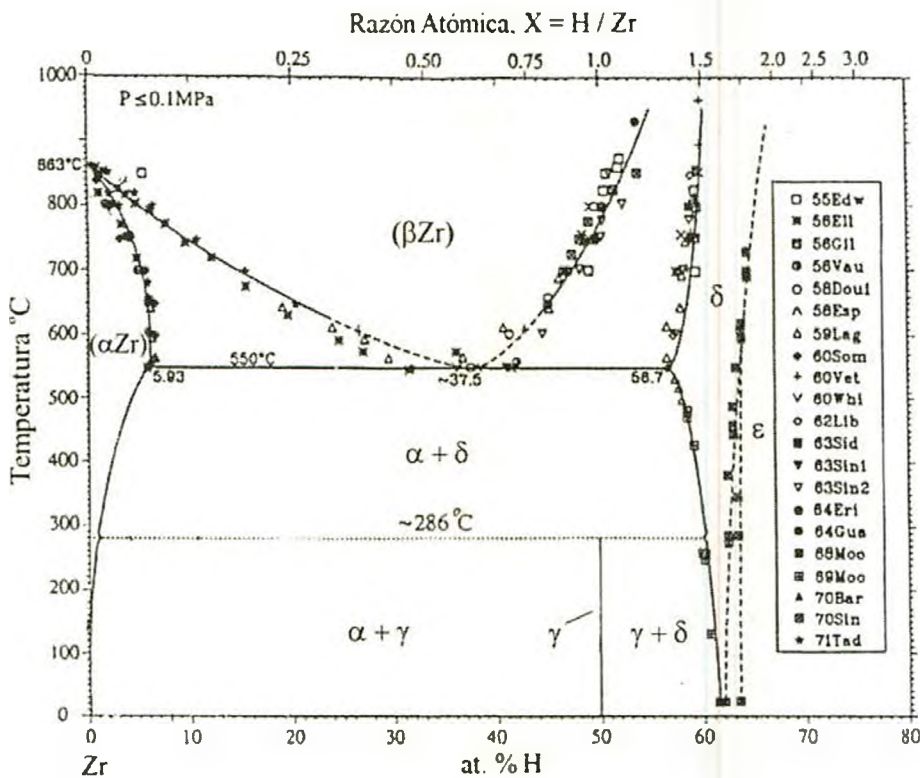


Figura 1.10: Diagrama de fases Zr-H, [34].

La solubilidad sólida terminal de H en Zr puro para el solvus $\alpha / \alpha + \delta$ es $C_H(ppm) = 1.61 \times 10^5 \exp(-37400 / RT)$, con R en unidades de J/mol·K, para $286^\circ\text{C} < T < 550^\circ\text{C}$, según [40]. Para el solvus $\alpha / \alpha + \gamma$ a $T < 250^\circ\text{C}$ la curva de solubilidad terminal de H en Zr de alta pureza se ajusta con la siguiente expresión: $C_H(ppm) = 3.43 \times 10^4 \exp(-32200 / RT)$, [41]. Las concentraciones de hidrógeno de las muestras estudiadas en esta tesis están entre 1.3 y 16 % at. H, aproximadamente.

1.8. Sobrecarga de hidrógeno durante la corrosión de Zry-4 – Fundamentos teóricos

Se ha demostrado que durante la corrosión en agua, vapor de agua o en solución de LiOH, los Zircalloys pueden absorber una cantidad de hidrógeno mayor que la que se esperaría de un análisis de difusión basado en la solubilidad sólida terminal del hidrógeno en la fase αZr [2], [23] y [24]. Este fenómeno se conoce como sobrecarga de hidrógeno y estaría relacionado con una sobresaturación de hidrógeno en la fase αZr , [42]. Lo que debería ocurrir según la teoría de la difusión, es que la concentración del hidrógeno aumente con el tiempo hasta alcanzar el límite de la solubilidad terminal justo debajo de la película de óxido, donde una capa de hidruro sólido (“*hydride surface film*”) se formaría en la interfase óxido/metal. El avance de la hidruración sólo podría resultar en el crecimiento de esta capa de hidruro dentro de la matriz αZr . Este fenómeno no ocurre durante la corrosión de los Zircalloys a alta temperatura y en cambio se obtienen diferentes distribuciones de hidruros en la matriz. A temperatura ambiente, se han observado desde hidruros uniformemente distribuidos en todo el espesor de la muestra hasta altas aglomeraciones de hidruros cuya densidad disminuye desde la interfase óxido/metal hacia el centro de la muestra. El tipo de distribución que se obtiene depende del espesor de la muestra, del flujo de ingreso de hidrógeno y de los ciclos térmicos que pueda recibir el material, [2], [23], [42] y [43].

Marino en [42] explica el fenómeno de sobrecarga de hidrógeno mediante un modelo cuantitativo de difusión. Considera un sistema bifásico formado por la fase αZr saturada con hidrógeno más hidruros precipitados en el interior de la matriz sometido a un flujo constante de ingreso de hidrógeno (J_0) a una dada temperatura T . Asumiendo: que la fase αZr puede sobresaturarse con hidrógeno en presencia de hidruros, que la fase

hidruro no interfiere con el flujo y que su crecimiento no está controlado por difusión, Marino calcula el perfil de concentración de hidrógeno en la fase αZr durante la corrosión. Aplica sus cálculos teóricos a los datos de corrosión de secciones de tubos de presión de Zry-2 de 5 mm de espesor autoclaveados en una solución de 32g/l^{*} de LiOH a 300°C durante 906 horas, [23]. Para estas condiciones experimentales, Marino calcula el flujo de ingreso de hidrógeno en estado estacionario y obtiene un valor de $J_0 = 2.7 \times 10^{-10} \text{ gH/cm}^2 \cdot \text{seg} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{gH/cm}^2 \cdot \text{seg}$. Con este modelo, el autor demuestra que para obtener una capa de hidruro sólido en la superficie de las muestras, se necesitan flujos de entrada de hidrógeno 70 veces más elevados que el calculado para esos ensayos de autoclaveado en LiOH a 300 °C.

Marino encuentra además que, para la hidruración en autoclave, si bien es improbable la formación de una capa de hidruro sólido debido a los bajos J_0 , es factible la presencia de aglomerados de hidruros cerca de la interfase óxido/metal. La relación entre la cantidad de hidruro presente en la zona cercana a la superficie de la muestra y la cantidad de hidruro en el centro del espécimen llamada “degree of layering” (R) (densidad de aglomerados de hidruros[♥]) es idéntica al cociente entre la sobresaturación de hidrógeno en la superficie ($C_s - C_{eq}$) y en el centro de la muestra ($C_{x=0} - C_{eq}$), ambas medidas en el estado estacionario. La ecuación (1.11) indica que R depende del semiespesor de las muestras (l), de un parámetro (α) relacionado con el crecimiento de la fase hidruro (el cual en [42] se analiza entre 0.01 y 0.05, ver figura 1.11) y del coeficiente de difusión del hidrógeno (D). De acuerdo a los cálculos de Marino (ecuación (1.11)), el “degree of layering” resulta independiente del flujo de hidrógeno (J_0).

$$R = \frac{(C_s - C_{eq})}{(C_{x=0} - C_{eq})} = \cosh\left(\frac{\alpha \cdot l}{D^{1/2}}\right) \quad (1.11).$$

Para un valor constante de α se observa que la presencia de aglomeraciones de hidruros cerca de la superficie (R), aumenta exponencialmente con el semiespesor de las muestras. Para las probetas de [23] (extraídas de tubos de presión de Zry-2, semiespesor $l = 0.25 \text{ cm}$, hidruradas en LiOH a 300 °C), Marino analiza micrografías ópticas de la distribución de hidruros en la interfase óxido/metal y en el centro de las muestras y estima un valor de $R \cong 10$ que determina un valor de $\alpha \cong 0.014$ aplicando (1.11), figura 1.11. Para este α , la figura 1.11 indica que el “degree of layering” será

* El autor no aclara el tipo de hidróxido de litio utilizado, luego 32 g/l equivale a 0.8 M para LiOH·H₂O (monohidrato) y a 1.3 M para LiOH (anhidro).

♥ En esta tesis para referirse a la presencia de aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal se utilizarán también las denominaciones en inglés: “degree of layering” o “layering”.

despreciable en muestras delgadas (menores que 0.1 cm) y más importante en muestras de elevado semiespesor. Estas inferencias coinciden con las observaciones de [23]. Existe bastante evidencia experimental [23], [24], que demuestra que durante la hidruración de aleaciones de circonio en soluciones de LiOH, la sobrecarga de hidrógeno ocurre simultáneamente con un elevado “layering”.

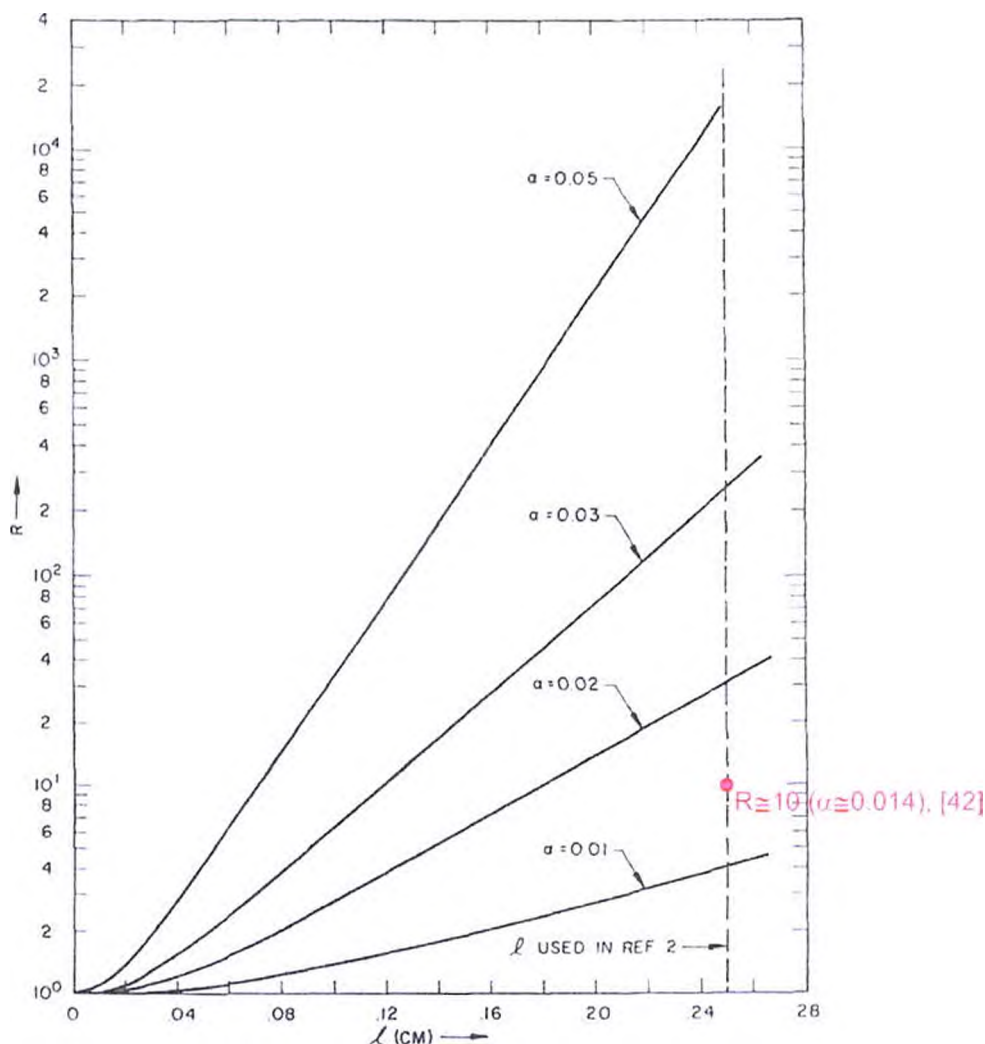


Figura 1.11: “Degree of layering” versus el semiespesor. El punto marcado corresponde a la muestra de [23] con $J_0 = 2.7 \times 10^{-4} \mu\text{gH}/\text{cm}^2 \times \text{seg}$, [42].

Murgatroyd y Winton [23] relacionan la presencia de aglomerados de hidruros con elevados valores de (ΔC) , siendo ΔC la diferencia de concentración de hidrógeno entre la superficie y el centro del espécimen. Suponiendo que existe un gradiente de concentración lineal durante la sobrecarga, en [23] encuentran que $\Delta C = J_0 \cdot l / D$. Nuevamente se observa que para J_0 constante, la aglomeración de hidruros aumenta con el semiespesor de los especímenes. Se demuestra que el análisis de [23] es un caso especial de la solución más general presentada por Marino.

[23] y [24] demostraron experimentalmente que un aumento en el número de ciclos de autoclaveado disminuye la presencia de aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal.

A partir de observaciones metalográficas de la distribución de hidruros, otros autores [43] han relacionado la presencia de aglomerados de hidruros o distribución homogénea de hidruros directamente con el flujo de entrada de hidrógeno, figura 1.12.

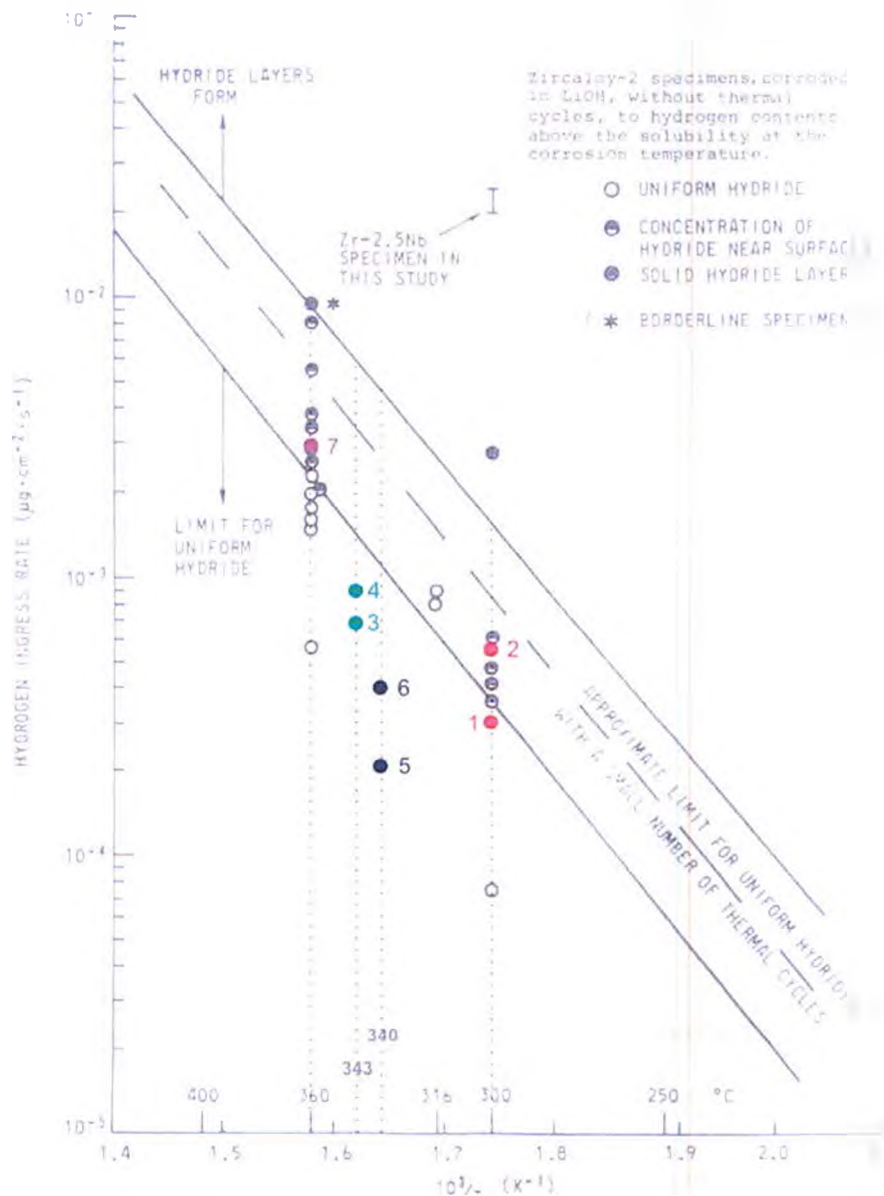


Figura 1.12: Flujo crítico de hidrógeno para la formación de capas de hidruros superficiales, [43]. [23] (5 mm): **1** (535 ppm) y **2** (550 ppm); [25] (0.2 mm): **3** (630 ppm) y **4** (3000 ppm); [4] (1.1 mm): **5** (174 ppm) y **6** (429 ppm) y [24] (0.5 mm): **7** (530 ppm).

En la figura 1.12 se presentan los valores de J_0 en función de la temperatura para muestras de Zry-2 hidruradas en soluciones de LiOH, sin ciclado térmico, hasta contenidos de hidrógeno superiores a la solubilidad terminal a la temperatura del

ensayo. En esta figura se observan cotas mínimas y máximas para los J_0 . Según [43], valores de J_0 menores que la cota mínima producen sobrecarga de hidrógeno con precipitación uniforme de hidruros y para J_0 superiores a la cota máxima se observa una capa de hidruro sólida en la interfase óxido/metal. Para flujos intermedios, aparecen aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal.

A fin de validar la información presentada en la figura 1.12, se decidió analizar otros resultados sobre hidruración de Zircalloys en LiOH obtenidos por diferentes autores en las mismas condiciones de la figura 1.12, en cuanto a que fueron corroídos sin ciclado térmico (es decir en un solo paso). Para ello, se utilizó la siguiente ecuación para calcular el flujo de ingreso de hidrógeno:

$$J_0 = \frac{[H] \cdot \delta_{Zry-4} \cdot e}{2 \cdot (1 \times 10^6 \cdot t)} \tag{1.12},$$

siendo $[H]$ la concentración de hidrógeno en la muestra expresada en ppm, δ_{Zry-4} la densidad del Zry-4 en g/cm^3 , e el espesor de la muestra en cm y t el tiempo de autoclaveado en segundos; utilizando estas unidades J_0 queda expresado en $\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$. En la figura 1.12 se indican los J_0 calculados para esos ensayos de la literatura con puntos de colores y sus referencias se resumen en la tabla 1.4. En esta tabla también se indican: el material, el espesor de la muestra, la concentración final de hidrógeno, la temperatura del ensayo y la concentración de LiOH.

Referencia, punto en figura.1.12	Material	Espesor de muestra (mm)	[H] (ppm)	Temperatura (°C)	<i>t</i> (h)	[LiOH]	<i>J</i> ₀ (μgH/cm ² · s)
[23], punto 1	Zry-2	5	535	300	906	32 g/l • (0.8 M ó 1.3 M)	2.7 × 10 ⁻⁴
[23], punto 2	Zry-2	5	550	300	455	50 g/l • (1.2 M ó 2.1 M)	5.5 × 10 ⁻⁴
[25], punto 3	Zry-4	0.2	630	343	17	1 M	6.8 × 10 ⁻⁴
[25], punto 4	Zry-4	0.2	3000	343	62	1 M	8.8 × 10 ⁻⁴
[4], punto 5	Zry-4	1.1	174	340	87	1 M	2.0 × 10 ⁻⁴
[4], punto 6	Zry-4	1.1	429	340	109	1 M	3.9 × 10 ⁻⁴
[24], punto 7	Zry-4	0.5	530	360	19	0.3 M	1.3 × 10 ⁻³

Tabla 1.4: Referencias de los puntos marcados en la figura 1.12.

De acuerdo a la ubicación en el gráfico (figura 1.12), se observa que los valores de J_0 correspondientes a los puntos 2 y 7 se encuentran en la zona en la cual el “layering”

resulta importante. Éstos análisis acuerdan con las observaciones experimentales de [23] y [24]. Por otra parte, del gráfico se deduce que la hidruración en LiOH 50 g/l^{*} (punto 2) produce más “layering” que la realizada en una solución más diluida de LiOH (32 g/l)^{*} (punto 1). Las micrografías obtenidas en [23] confirman que la densidad de aglomerados de hidruros es menor en la muestra correspondiente al punto 1 con respecto a la correspondiente al punto 2. Además, los cálculos de Marino [42] demuestran que aún para el punto 1, es esperable la presencia de “layering”, debido al elevado espesor de las muestras hidruradas ($R \cong 10$ para $J_0 = 2.7 \times 10^{-4} \mu\text{gH}/\text{cm}^2 \cdot \text{seg}$ en figura 1.11).

Si bien para Zry-4 de 0.2 mm y de 1.1 mm de espesor se obtienen valores de J_0 que indican la ausencia de aglomerados de hidruros (puntos 3-4 y 5-6 respectivamente), la observación metalográfica mostró que la distribución de hidruros fue más homogénea en el material con menor flujo de hidrógeno, o sea en la chapa de Zry-4 de 1.1 mm; siendo el “layering” bastante importante en los foils de Zry-4 de 0.2 mm de espesor. De acuerdo a los cálculos teóricos de Marino, no debería esperarse la presencia de aglomerados de hidruros en muestras de tan delgado semiespesor hidruradas a bajos J_0 (ver figura 1.11 para $l = 0.01 \text{ cm}$).

En los trabajos citados anteriormente [4], [23], [24], [25], se analiza también la influencia del ciclado térmico (hidrurar la muestra en varios pasos de autoclaveado) sobre la distribución de hidruros. En [23] encuentran un decrecimiento en la cantidad de hidruros precipitados en la interfase óxido/metál al aumentar el número de ciclos de autoclaveado. Para tres muestras con 550 ppm de H aproximadamente, obtienen una distribución uniforme de hidruros luego de nueve ciclos, en cada uno de los cuales no se hubo incorporado más de 60 ppm de H en la muestra. Estos autores mencionan que, si en cada paso de autoclaveado se absorbe una cantidad de hidrógeno menor que la solubilidad sólida terminal a la temperatura de trabajo, es posible evitar la formación de aglomerados de hidruros.

La solubilidad sólida terminal del hidrógeno, C_S , en Zry-2 y Zry-4 a $T < 550^\circ\text{C}$, puede calcularse mediante la ecuación de Kearns, [40]:

$$C_S = 9.9 \times 10^4 e^{\left(-\frac{8250}{RT}\right)} \text{ (ppm en peso)} \quad (1.13),$$

R es la constante universal de los gases y aquí está expresada en $\text{cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$.

^{*} 32 g/l equivalen a 0.8 M LiOH·H₂O y 1.3 M LiOH. 50 g/l equivalen a 1.2 M LiOH·H₂O y 2.1 M LiOH.

Para los ensayos de [23] realizados a 300 °C, en los cuales se obtiene una distribución uniforme de hidruros, se observa que las 60 ppm de H incorporado en cada ciclo resultan menores que la $C_S = 71$ ppm.

Kass en [24] compara dos muestras autoclaveadas en LiOH 0.3 M a 360 °C, ambas con 530 ppm de H aproximadamente: una de ellas fue hidrurada en un solo paso de 19 horas y la otra en tres pasos de 6 horas cada uno. En la muestra sin ciclado (punto 7, figura 1.12) se observaron mediante MO aglomerados de hidruros cerca de la interfase óxido/metál, mientras que en la muestra con tres ciclos la distribución de hidruros (observada por MO) resultó uniforme. En este caso la incorporación de hidrógeno en cada uno de los tres ciclos, del orden de 177 ppm de H, resulta levemente superior al valor de $C_S = 140$ ppm para 360 °C.

En [4] y [25] se autoclavearon muestras de Zry-4 en LiOH 1 M a 340 °C y 343 °C respectivamente. Comparando muestras de 870 ppm de H (hidruradas en 2 ciclos) y de 830 ppm de H (hidruradas en 3 ciclos), Perotti y col, [4], observaron una disminución en el “layering” en la muestra hidrurada en tres pasos, aunque no pudieron eliminar totalmente la presencia de aglomerados de hidruros. Foils de Zry-4 hidrurados en dos pasos de autoclaveado hasta 1400 y 1600 ppm de H también presentaron clusters de hidruros en la interfase óxido/metál, [25]. Evaluando la cantidad de hidrógeno incorporada en cada ciclo de autoclave a los cuales se sometieron las muestras presentadas en [4] y en [25], se observa que en cada uno de éstos, la cantidad de hidrógeno incorporada resultó bastante superior a 113 ppm de H y 117 ppm de H, valores correspondientes a la C_S evaluada a 340 °C y 343 °C respectivamente.

2

Capítulo 2 – Desarrollos teóricos (bobinas planas rectangulares)

2.1. Conductor semi-infinito – Bobinas en aire

Uno de los problemas, de interés para la inspección por CI de piezas planas que se resolvió como parte de este trabajo, es el esquematizado en la figura 2.1: Se tiene una fuente de corriente alterna, $\mathbf{J}$, sobre un espacio semi-infinito conductor isótropo, homogéneo y no ferromagnético de conductividad eléctrica σ y permeabilidad magnética $\mu = \mu_0\mu_r$, siendo μ_0 la permeabilidad del vacío y μ_r la permeabilidad relativa.

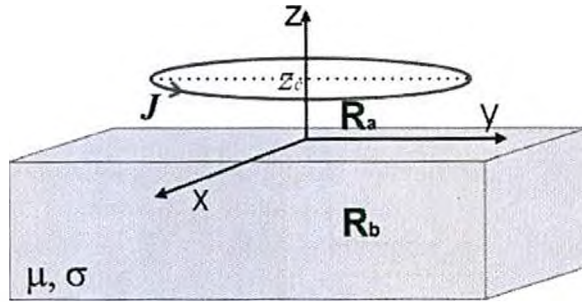


Figura 2.1: Distribución de corriente sobre un semi-espacio conductor infinito. $z = 0$ corresponde a la interfase entre medios.

Se quieren calcular los campos electromagnéticos producidos por la fuente en todo el espacio. Para esto se trabajó con la formulación del potencial vector de segundo orden [44].

La fuente esta constituida por una densidad de corriente de forma sinusoidal y frecuencia f : $\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{J}_0 e^{j\omega t}$ con $\omega = 2\pi f$.

Trabajando en el gauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$), [45], se puede plantear la existencia de un potencial vector de segundo orden $\mathbf{W}$, tal que:

$$\mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{W} \tag{2.1}.$$

Siguiendo [44] $\mathbf{W}$ se escribe como:

$$\mathbf{W}_{a,b} = \hat{\mathbf{z}} W_{1,a,b} + \hat{\mathbf{z}} \times \nabla \cdot W_{2,a,b} \quad (2.2),$$

donde $\hat{\mathbf{z}}$ es el versor en la dirección del eje z positivo y W_1 y W_2 son los dos potenciales escalares independientes de los que depende $\mathbf{W}$. Por trabajar en el gauge de Coulomb y por estar en una región libre de fuentes de cargas eléctricas ($\rho(\mathbf{x}, t) = 0$), el potencial eléctrico ($\phi(\mathbf{x}, t)$) es cero y el potencial vector $\mathbf{A}$ satisface la siguiente ecuación, para cada una de las regiones del espacio que son de interés para el problema

$$\nabla^2 \mathbf{A}_{a,b} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{A}_{a,b}}{\partial t^2} = -\mu \mathbf{J}_{a,b} \quad (2.3)$$

y los campos vienen dados por

$$\mathbf{E}_{a,b} = -\frac{\partial \mathbf{A}_{a,b}}{\partial t} \quad (2.4),$$

$$\mathbf{B}_{a,b} = \nabla \times \mathbf{A}_{a,b} \quad (2.5).$$

La ecuación (2.3) junto con $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ constituyen un sistema equivalente al de las ecuaciones de Maxwell no homogéneas para los campos: $\nabla \times \mathbf{E}_{a,b} = -\mu_{a,b} \partial \mathbf{H}_{a,b} / \partial t$ y $\nabla \times \mathbf{H}_{a,b} = \mathbf{J}_{a,b} + \partial \mathbf{D}_{a,b} / \partial t$, [45], pero en función del potencial $\mathbf{A}$. Los subíndices a y b denotan las regiones $\mathbf{R}_a$ y $\mathbf{R}_b$ en las que se dividió el problema para su estudio (figura 2.1), en las cuales tenemos: $\mathbf{D}_{a,b} = \epsilon_0 \mathbf{E}_{a,b}$ ya que $\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon_0$, $\mathbf{B}_a = \mu_0 \mathbf{H}_a$, $\mathbf{B}_b = \mu \mathbf{H}_b$, $\mathbf{J}_a = 0$ y $\mathbf{J}_b = \sigma \mathbf{E}_b$.

Con la corriente de excitación sinusoidal considerada se tiene también un potencial vector variable de la misma forma en el tiempo, con lo que la ecuación (2.3) para cada una de las zonas de interés, queda

$$\nabla^2 \mathbf{A}_{a,b} + \mu_{a,b} \epsilon_{a,b} \omega^2 \mathbf{A}_{a,b} = -\mu_{a,b} \mathbf{J}_{a,b} \quad (2.6)$$

y haciendo uso de (2.4), la expresión de (2.3) en función sólo del potencial vectorial queda

$$\nabla^2 \mathbf{A}_{a,b} - j\mu_{a,b} \sigma_{a,b} \omega \mathbf{A}_{a,b} + \mu_{a,b} \epsilon_{a,b} \omega^2 \mathbf{A}_{a,b} = 0 \quad (2.7).$$

En el rango de frecuencias utilizadas en los END por CI (debajo de los 10 MHz) se puede aplicar la aproximación cuasi-estacionaria. En esta aproximación se cumple que $\mu\epsilon\omega^2 \ll \mu\sigma\omega$ y el tercer término de (2.7) se puede considerar despreciable frente al resto, con lo cual las ecuaciones para $\mathbf{A}$ quedan:

$$\nabla^2 \mathbf{A}_a = 0 \quad (2.8) \text{ y}$$

$$\nabla^2 \mathbf{A}_b = -\mu \mathbf{J}_b \quad (2.9)$$

y teniendo en cuenta (2.7) y que $\mathbf{J}_b = \sigma \mathbf{E}_b$, la expresión (2.9) se transforma en

$$\nabla^2 \mathbf{A}_b - \gamma^2 \mathbf{A}_b = 0 \quad (2.10)$$

donde $\gamma^2 = j\omega\mu\sigma$.

En la región $\mathbf{R}_a$ la ecuación de Laplace se cumple también para W_a :

$$\nabla^2 W_a = 0 \quad (2.11)$$

lo que implica que $\nabla^2 W_{1a} = 0$ y $\nabla^2 W_{2a} = 0$, con lo cual $\mathbf{A}_a$ toma la forma

$$\mathbf{A}_a = \nabla \times \hat{\mathbf{z}} W_{1a} - (\hat{\mathbf{z}} \cdot \nabla) \nabla W_{2a} \quad (2.12).$$

Como la parte de $\mathbf{A}_a$ derivada de W_{2a} es el gradiente de una función escalar, no contribuye a $\mathbf{B}_a$, por lo tanto la densidad de flujo magnético toma la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_a &= \nabla \times \mathbf{A}_a = \nabla \times (\nabla \times \hat{\mathbf{z}} W_{1a} - (\hat{\mathbf{z}} \cdot \nabla) \nabla W_{2a}) = \nabla (\hat{\mathbf{z}} \nabla W_{1a}) \\ &= \nabla \left(\frac{\partial W_{1a}}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.13).$$

En esta región el potencial vector está formado por la suma del potencial primario $\mathbf{A}_{ap}$ producido por la corriente de excitación en la bobina y el potencial secundario $\mathbf{A}_{as}$ originado en las corrientes inducidas en el interior del semi-espacio conductor: $\mathbf{A}_a = \mathbf{A}_{ap} + \mathbf{A}_{as}$. Entonces W_{1a} estará formado por las mismas contribuciones: $W_{1a} = W_{1ap} + W_{1as}$ y cada uno de estos potenciales cumple con la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 W_{1ap} = 0 \quad (2.14) \text{ y}$$

$$\nabla^2 W_{1as} = 0 \quad (2.15).$$

En la región $\mathbf{R}_b$, para el cálculo del potencial vector tenemos, en principio, la expresión que se deriva de (2.2) a través de $\mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{W}$. Como es sabido, [46] y [47], al aplicar las condiciones de contorno, en la interfase de separación de los medios ($z = 0$), de la continuidad de la componente tangencial de la intensidad de campo magnético: $(\hat{\mathbf{z}} \times (\mathbf{H}_a - \mathbf{H}_b) = 0)$ y de la continuidad de la componente normal de la densidad de

flujo magnético: ($\vec{z} \cdot (\mathbf{B}_a - \mathbf{B}_b) = 0$), se encuentra que los potenciales escalares deben cumplir las siguientes condiciones en dicha interfase:

$$W_{1a} = W_{1b} \quad (2.16),$$

$$\frac{\partial W_{1a}}{\partial z} = \frac{\partial W_{1b}}{\partial z} \quad (2.17),$$

$$\frac{\partial W_{2a}}{\partial z} = \frac{\partial W_{2b}}{\partial z} = 0 \quad (2.18) \text{ y}$$

$$W_{2b} = 0 \quad (2.19).$$

Por (2.18) y (2.19) y como no hay fuentes dentro del conductor, entonces W_{2b} debe ser cero en todo el conductor. Por lo tanto la expresión para el potencial vector en esta región queda

$$\mathbf{A}_b = \nabla \times \vec{z} W_{1b} \quad (2.20),$$

y aplicando esta expresión en (2.10) resulta una ecuación análoga para W_{1b} :

$$\nabla^2 W_{1b} - \gamma^2 W_{1b} = 0 \quad (2.21).$$

La solución del problema se determina al resolver las ecuaciones (2.14), (2.15) y (2.21); por lo que sólo es necesario conocer un único potencial escalar, W_1 , en todo el espacio. Estas ecuaciones tienen soluciones generales, las cuales pueden ser expresadas en forma de transformadas dobles de Fourier. W_{1ap} se calcula a partir del cálculo de $\mathbf{A}_{1ap}$ para una distribución de corriente conocida, ver sección 2.1.1.

Considerando las transformadas dobles de Fourier de W_{1as} y de W_{1b} , [48], a las cuales llamamos $X_{1as}(\alpha, \beta, z)$ y $X_{1b}(\alpha, \beta, z)$ respectivamente, las ecuaciones (2.15) y (2.21) quedan

$$\frac{\partial^2 X_{1as}}{\partial z^2} - k^2 X_{1as} = 0 \quad (2.22) \text{ y}$$

$$\frac{\partial^2 X_{1b}}{\partial z^2} - \lambda^2 X_{1b} = 0 \quad (2.23),$$

donde $k^2 = \alpha^2 + \beta^2$ y $\lambda^2 = k^2 + \gamma^2$. Estas ecuaciones tienen, respectivamente, soluciones de la forma

$$X_{1as}(\alpha, \beta, z) = K_{1as}(\alpha, \beta) e^{-kz} \quad (2.24) \text{ y}$$

$$X_{1b}(\alpha, \beta, z) = K_{1b}(\alpha, \beta) e^{\lambda z} \quad (2.25).$$

Suponiendo que conocemos la solución para W_{1ap} :

$$W_{1ap} = \mathfrak{F}^{-1}[X_{1ap}] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} K_{1ap}(\alpha, \beta) e^{kz} e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.26)$$

donde $\mathfrak{F}^{-1}[X_{1ap}]$ es la transformada inversa de Fourier de X_{1ap} . Aplicando las condiciones de contorno para $\mathbf{B}$ y $\mathbf{H}$ en $z = 0$ en función de los potenciales escalares y la transformada de Fourier, obtenemos las correspondientes expresiones para los coeficientes K_{1as} y K_{1b} , quedando las siguientes expresiones para los potenciales escalares:

$$W_{1as} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} K_{1ap}(\alpha, \beta) \frac{\mu_r k - \lambda}{\mu_r k + \lambda} e^{-kz} e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.27) \text{ y}$$

$$W_{1b} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} K_{1ap}(\alpha, \beta) \frac{2\mu_r k}{\mu_r k + \lambda} e^{\lambda z} e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.28).$$

2.1.1. Bobinas rectangulares

2.1.1.1. Hilo rectangular de corriente

Según se indicó anteriormente se debe conocer W_{1ap} para la distribución de corriente de interés para luego tener las demás expresiones de los potenciales escalares mediante (2.27) y (2.28). Para esto se parte de la expresión de la densidad de flujo magnético para un circuito de corriente calculada a partir de la expresión del potencial vector correspondiente [49]:

$$\mathbf{B}_a = \nabla \times \mathbf{A}_a = \nabla \times \left[\frac{\mu_0}{4\pi} \int_{V_s} \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}_s)}{r} dV_s \right] = \nabla \times \left[\frac{\mu_0 \mathbf{I}}{4\pi} \oint_C \frac{d\mathbf{l}}{r} \right] \quad (2.29)$$

con $r = \sqrt{(x-x_s)^2 + (y-y_s)^2 + (z-z_s)^2}$, donde $\mathbf{r}_s = (x_s, y_s, z_s)$ es un punto fuente de corriente y $\mathbf{x} = (x, y, z)$ es un punto campo. Si se aplica el teorema de Stokes a (2.29), se

reordena la expresión, y se compara la expresión que queda con (2.13) y se despeja W_{1ap} , se obtiene la expresión necesaria para calcular este potencial:

$$W_{1ap} = -\frac{\mu_0 I}{4\pi} \int_S \hat{z} \nabla_s \left(\int \frac{dz}{r} \right) da \quad (2.30).$$

Para el cálculo de W_{1ap} se toma un hilo conductor con forma de espira rectangular (ubicado en el espacio libre) por el que circula la corriente excitadora, figura 2.2. Por el diseño de las bobinas que son motivo de estudio en este trabajo, es necesario considerar para el cálculo una espira centrada en $(0,0,z_c)$ (bobina 1) y otra centrada en (x',y',z_c) (bobina 2).

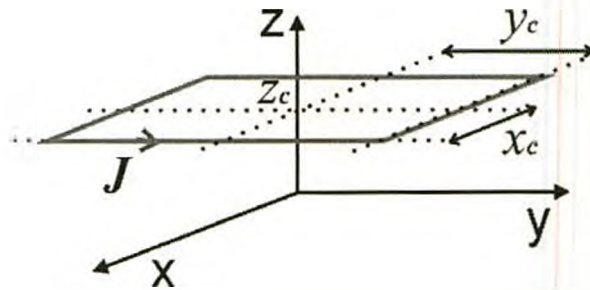


Figura 2.2: Espira rectangular de corriente.

Al aplicar la expresión (2.30) a estas distribuciones se obtienen los resultados para W_{1ap} buscados. Para la distribución de la figura 2.2 se toma el resultado presentado en [50], el cual corresponde a un rectángulo de corriente centrado en $(0,0,z_c)$:

$$W_{1ap} = \frac{\mu_0 I}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\mp k(z-z_c)}}{k} \frac{\sin(\alpha x_c)}{\alpha} \frac{\cos(\beta y_c)}{\beta} e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.31).$$

Para la espira centrada en (x',y',z_c) , haciendo un cálculo análogo, vemos que lo único que se introduce es el factor $e^{-j(\alpha x' + \beta y')}$ en el integrando de (2.31), [13].

2.1.1.2. Bobina rectangular plana de sección rectangular

El objetivo que se busca es poder calcular los campos electromagnéticos para bobinas espiraladas planas de sección rectangular y de un número arbitrario de vueltas y de capas, como las que se muestran en la figura 1.5.

Para llegar a una expresión para los campos de estas bobinas se calcula primero el potencial de una única espira rectangular de sección también rectangular ubicada en un

espacio sin conductor, como la mostrada en la figura 2.3. En este cálculo se sigue el método empleado en [51] para el cálculo del potencial vector de una bobina cilíndrica de sección transversal rectangular finita; pero aplicado aquí a la obtención del potencial escalar W_{1ap} . Lo que se hace es aplicar el principio de superposición con la ecuación (2.31), considerando a la densidad de corriente de excitación constante en fase y en amplitud en toda la sección transversal de la espira. En el caso de nuestras bobinas, como cada vuelta de la espiral está formada por un único camino de cobre, la superposición debe hacerse calculando la integral de W_{1ap} , dado por (2.31), sobre toda la sección transversal; pero teniendo en cuenta que ese único camino de cobre se debe considerar como formado por una única “vuelta de alambre” (devanado de una vuelta). Las expresiones obtenidas de esta manera para el potencial escalar W_{1ap} de la espira de la figura 2.3 en las diferentes regiones del espacio se presenta en la Parte 1 del Apéndice, y corresponden a las expresiones obtenidas en [50]; pero con el número de vueltas de devanado $N = 1$.

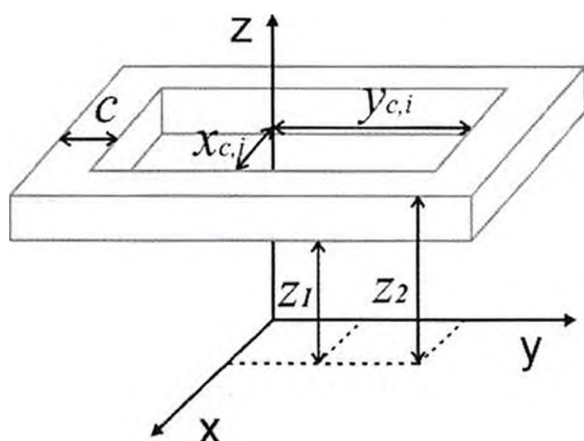


Figura 2.3: Espira rectangular de sección rectangular finita.

Como se muestra en la figura 2.3: en las fórmulas presentadas en el apéndice y en las fórmulas que siguen a continuación, z_1 y z_2 son las posiciones en el eje z que dan la separación respecto del plano xy de las caras inferior y superior de una espira de sección finita, los pares $(x_{c,i}, y_{c,i})$ son los semiejes del rectángulo interior que forma la espira y c es el espesor de la misma. Con estas definiciones de z_1 y z_2 , ahora queda claro la identificación del espesor de los caminos de cobre como $z_1 - z_2$ hecha en la figura 1.5.

Una vez obtenidas las expresiones de los potenciales escalares para una espira rectangular plana de sección rectangular finita, el cálculo de los mismos para las bobinas consideradas en este trabajo se logra superponiendo espiras rectangulares concéntricas de las dimensiones correspondientes a cada una de las vueltas de la espiral que forma cada una de las bobinas. Se despreciaron en todos estos cálculos los efectos de borde, las

corrientes inducidas dentro de la bobina y el efecto pelicular (*skin effect*, [52], este efecto corresponde a la disminución del área efectiva con el aumento de la frecuencia para la circulación de una corriente alterna por un conductor). También se considera a la sección de cada espira de la bobina como rectangular cuando en realidad es “aproximadamente” rectangular, como se muestra en la figura 1.6. Otra aproximación es que los caminos espiralados que forman las bobinas reales son reemplazados por espiras rectangulares concéntricas.

En la región $\mathbf{R}_a$ (ubicada entre la bobina y el conductor), la densidad de flujo magnético debido a la corriente que circula en las bobinas en estudio se debe a la superposición de los campos producidos por las $2n$ espiras que las forman, esto se tuvo en cuenta en los desarrollos de la siguiente sub-sección.

2.1.1.3. Bobina tipo 1

Para la bobinas tipo 1, la mitad de las $2n = 10$ espiras está en una cara del substrato aislante y la otra mitad en la cara opuesta. A modo de nomenclatura a una de estas caras se la llamó *up* y a los campos producidos por las espiras contenidas en la misma se los denotó con el subíndice u ; análogamente a la otra cara se la llamó *down* y los campos correspondientes se denotaron con el subíndice d (la cara *down* es la que está más cerca del plano xy , ver figura 2.3). Por lo tanto la densidad de flujo magnético buscada es

$$\mathbf{B}_{\text{Bobina 1}}^{\text{lap}} = \sum_{i=1}^n (\mathbf{B}_{i,u}^{\text{lap}} + \mathbf{B}_{i,d}^{\text{lap}}) = \nabla \frac{\partial}{\partial z} \sum_{i=1}^n (W_{\text{lap},i,u} + W_{\text{lap},i,d}) \quad (2.32).$$

Para cada $W_{\text{lap},i,u}$ y $W_{\text{lap},i,d}$ se utiliza la expresión (A.2) del apéndice, con lo cual el potencial escalar total para las bobinas en el espacio libre toma la forma:

$$W_{\text{lap, Bobina 1}}^{\text{TOT}} = -\frac{\mu_0 I}{2\pi^2(z_2 - z_1)c} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{kz} \sum_{i=1}^n \Gamma(x_{c,i}, y_{c,i})}{k^2 \alpha \beta} \cdot \left| e^{-kz_{2,u}} - e^{-kz_{1,u}} + e^{-kz_{2,d}} - e^{-kz_{1,d}} \right| e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.33).$$

Comparando (2.33) con (2.26) deducimos que el coeficiente $K_{\text{lap}}^{\text{TOT}}$, que corresponde a toda una bobina de n vueltas de este tipo, está dado por

$$K_{\text{lap. Bobina 1}}^{\text{TOT}} = \frac{\mu_0 I}{2\pi^2(z_2 - z_1)c} \frac{\sum_{i=1}^n \Gamma(x_{c,i}, y_{c,i})}{\alpha\beta} \cdot \frac{\left| e^{-kz_{1,u}} - e^{-kz_{2,u}} + e^{-kz_{1,d}} - e^{-kz_{2,d}} \right|}{k^2}. \quad (2.34).$$

Comparando con las definiciones de z_1 y z_2 introducidas en la figura 2.3: En (2.33) y (2.34) $z_{2,u}$, $z_{1,u}$, $z_{2,d}$ y $z_{1,d}$ son las posiciones en el eje z de la parte superior e inferior de los caminos de cobre que se encuentran en las caras *up* y *down* de la bobina 1. Además $z_2 - z_1 = z_{2,u} - z_{1,u} = z_{2,d} - z_{1,d}$ y todas estas diferencias son iguales al espesor de los caminos de cobre. Además, para las bobinas del tipo 1 $z_{1,d}$ indica la separación de la bobina respecto del plano xy y, por lo tanto, cuando se emplean las bobina para inspeccionar un material conductor (como en el capítulo 4) $z_{1,d}$ será el lift-off de la sonda. Además se verifica que:

$$z_{1,u} = z_{2,d} + s \quad (2.35),$$

s es el espesor del substrato aislante, ver figura 1.5.

2.1.1.4. Bobina tipo 2

Para la bobina tipo 2, las $2n = 14$ espiras están en la misma cara, dispuestas en dos caminos paralelos de 7 vueltas cada uno. A uno de estos caminos se lo llamó *left* y a los campos producidos por las espiras contenidas en el mismo se los denotó con el subíndice l , análogamente al otro camino se lo llamó *right* y los campos correspondientes fueron denotados con el subíndice r . La densidad de flujo magnético en la región $\mathbf{R}_a$ producida por esta bobina es

$$\mathbf{B}_{\text{Bobina 2}}^{\text{lap}} = \sum_{i=1}^n (\mathbf{B}_{i,l}^{\text{lap}} + \mathbf{B}_{i,r}^{\text{lap}}) = \nabla \frac{\partial}{\partial z} \sum_{i=1}^n (W_{\text{lap},i,l} + W_{\text{lap},i,r}) \quad (2.36).$$

Las espiras que forman la espiral que llamamos *left* se centran en el punto $(x', y') = (-0.2032 \text{ mm}, -0.2032 \text{ mm})$ del plano de la bobina, por lo que en la expresión para $W_{\text{lap},i,l}$ de (2.36) se utilizó (A.2) con el factor $e^{-j(\alpha x' + \beta y')}$, introducido en 2.1.1.1, evaluado en dicho punto. De la misma forma, la espiral que se llamó *right* se centra en el punto $(x', y') = (0.2032 \text{ mm}, 0.2032 \text{ mm})$, teniéndose que utilizar la corrección

correspondiente para $W_{lap,i,r}$ en este punto. Con esto el potencial escalar para esta bobina es:

$$W_{lap, Bobina 2}^{TOT} = -\frac{\mu_0 I}{\pi^2(z_2 - z_1)c} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{kz} \sum_{i=1}^n \frac{\Gamma(x_{c,i}, y_{c,i})}{\alpha\beta}}{k^2} [e^{-kz_2} - e^{-kz_1}] \cos[(\alpha + \beta)2.032 \times 10^{-4}] e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.37).$$

Comparando ahora, (2.37) con (2.26) se llega a que el correspondiente coeficiente K_{lap}^{TOT} para esta bobina es:

$$K_{lap, Bobina 2}^{TOT} = \frac{\mu_0 I}{\pi^2(z_2 - z_1)c} \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\Gamma(x_{c,i}, y_{c,i})}{\alpha\beta}}{k^2} [e^{-kz_1} - e^{-kz_2}] \cos[(\alpha + \beta)2.032 \times 10^{-4}] \quad (2.38).$$

En (2.37) y (2.38) z_2 y z_1 son las posiciones en el eje z de la parte superior e inferior de los caminos de cobre en la bobina tipo 2 y, como se dijo anteriormente, la diferencia $z_2 - z_1$ es el espesor de los caminos de cobre. También, de las figuras 2.3 y 1.5, vemos que para este tipo de bobinas z_1 es el que nos da la separación de la bobina respecto del plano xy y constituirá el lift-off de la sonda cuando se la utilice en un ensayo de CI.

Con las expresiones deducidas en esta sección junto a (2.26), (2.27) y (2.28) podemos calcular los potenciales escalares de las bobinas en estudio en las regiones de interés, para luego obtener los campos electromagnéticos.

2.1.2. Impedancia de las bobinas

La impedancia se calcula a partir de las diferencias de potencial inducidas en cada una de las espiras que forman las bobinas, las cuales a su vez, se calculan por superposición de las densidades de flujo magnético producidas por cada espira sobre sí misma y por todas las demás.

Considerando una única espira i , de las que forman las bobinas, si B_i^{TOT} es la suma de las densidades de flujo magnético en el área encerrada por la espira i producidas por dicha espira, por todas las demás espiras que forman la bobina y por las corrientes

inducidas en el material, entonces la tensión inducida (sin considerar el signo de la ley de Lenz) en esta espira viene dada por

$$V_i^{\text{TOT}} = j\omega \int_{S_i} \mathbf{B}_i^{\text{TOT}} d\mathbf{a}_i = \frac{j\omega N}{(z_2 - z_1)c} \int_{\substack{\text{Sección} \\ \text{transversal}}} \left(\int_{S_i} \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{B}_i^{\text{TOT}} da_i \right) d\text{Area}_i \quad (2.39),$$

con $d\mathbf{a}_i = \hat{\mathbf{z}} da_i$ y $N = 1$ (como se menciona en 2.1.1.2 y en la Parte 1 del Apéndice).

Se tiene, por otro, lado que:

$$V = I \cdot Z = I \cdot (Z_0 + \Delta Z) \quad (2.40),$$

donde

$$Z_0 = R_0 + jX_0 = R_0 + j\omega L_0 \quad (2.41),$$

$$\Delta Z = \Delta R + j\Delta X \quad (2.42)$$

y por lo tanto

$$Z = Z_0 + \Delta Z = R + jX = (R_0 + \Delta R) + j(X_0 + \Delta X) \quad (2.43).$$

Z_0 es la impedancia de la bobina en aire y ΔZ es el cambio de impedancia producido por la corriente inducida en el material conductor. Las siguientes dos sub-secciones (2.1.3 y 2.1.4) están dedicadas al cálculo de los dos términos que forman Z .

2.1.3. Inductancia en aire: L_0

En este caso se debe calcular el campo producido por la bobina en el espacio libre (sin material conductor) y que atraviesa la espira i de la misma: $\mathbf{B}_{\text{lap},i}^{\text{TOT}}$. Como se acaba de aclarar, sobre cada espira i de la bobina actúa el propio campo y el producido por las demás espiras de toda la bobina.

2.1.3.1. Bobina tipo 1

Si se supone que la espira i se encuentra en la capa up y se llama $\mathbf{B}_{lap,iu}^{TOT}$ a la densidad de flujo total que atraviesa dicha espira iu , se tiene para la componente z que aparece en (2.39) ($\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{B}_{lap,iu}^{TOT}$, para este caso), la siguiente expresión

$$B_{z,lap,iu}^{TOT} = \sum_{nu=1}^n B_{z,iu,nu}^{lap} + \sum_{nd=1}^n B_{z,iu,nd}^{lap} \quad (2.44).$$

Cada uno de los $B_{z,iu,nu}^{lap}$ está dado por (A3), a través de (2.13) y cada uno de los $B_{z,iu,nd}^{lap}$ está dado por (A1), también mediante (2.13), ver Apéndice para ambos casos. Considerando (2.39) y (2.44), la tensión total inducida en la espira iu es

$$\begin{aligned} V_{lap,iu}^{TOT} = & \frac{2j\omega I\mu_0}{\pi^2(z_2 - z_1)^2 c^2} \\ & \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} 2 \left[(z_{2,u} - z_{1,u}) + \frac{(e^{-k(z_{2,u} - z_{1,u})} - 1)}{k} \right] \frac{\sum_{nu=1}^n \Gamma(x_{c,nu}, y_{c,nu})}{(\alpha\beta)^2} \Gamma(x_{c,iu}, y_{c,iu}) d\alpha d\beta + \right. \\ & \left. + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{(e^{-kz_{1,u}} - e^{-kz_{2,u}})(e^{kz_{2,d}} - e^{kz_{1,d}})}{k} \right] \frac{\sum_{nd=1}^n \Gamma(x_{c,nd}, y_{c,nd})}{(\alpha\beta)^2} \Gamma(x_{c,iu}, y_{c,iu}) d\alpha d\beta \right\} \end{aligned} \quad (2.45).$$

La tensión total inducida sobre toda la bobina depositada sobre la cara u está dada por la suma de los voltajes $V_{lap,iu}^{TOT}$ de cada espira iu de esa cara. Llamando $V_{lap,u}^{TOT}$ a esa tensión se obtiene:

$$\begin{aligned}
V_{\text{lap},u}^{\text{TOT}} = & \frac{16j\omega I\mu_0}{\pi^2(z_2 - z_1)^2 c^2} \\
& \left\{ \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \left[(z_{2,u} - z_{1,u}) + \frac{(e^{-k(z_{2,u} - z_{1,u})} - 1)}{k} \right] \left| \frac{\sum_{n=1}^n \Gamma(x_{c,n}, y_{c,n})}{(\alpha\beta)^2} \right|^2 d\alpha d\beta + \right. \\
& \left. + \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \left[\frac{(e^{-kz_{1,u}} - e^{-kz_{2,u}})(e^{kz_{2,d}} - e^{kz_{1,d}})}{2k} \right] \left| \frac{\sum_{n=1}^n \Gamma(x_{c,n}, y_{c,n})}{(\alpha\beta)^2} \right|^2 d\alpha d\beta \right\}
\end{aligned} \tag{2.46}.$$

Por otro lado, de (2.40) sin presencia de material conductor ($\Delta Z = 0$), se tiene

$$V_{\text{lap},u}^{\text{TOT}} = j\omega I \cdot L_{0,u} \tag{2.47}.$$

Aquí se consideró el caso ideal de resistencia intrínseca de la bobina nula ($R_0 = 0$, en (2.41)).

Por lo tanto (2.46) nos permite calcular $L_{0,u}$. Finalmente por la simetría que presenta esta bobina su inductancia en aire es

$$L_{0,\text{Bobina 1}} = 2 \cdot L_{0,u} \tag{2.48}.$$

2.1.3.2. Bobina tipo 2

Para el caso de estas bobinas la espira i se encuentra en la misma cara del sustrato aislante que todas las demás que forman la bobina. Si se supone que dicha espira pertenece a la espiral *left* y se identifica como $B_{\text{lap},il}^{\text{TOT}}$ a la densidad de flujo total que atraviesa dicha espira, la expresión para la componente z de (2.39) es:

$$B_{z,\text{lap},il}^{\text{TOT}} = \sum_{nl=1}^n B_{z,il,nl}^{\text{lap}} + \sum_{nr=1}^n B_{z,il,nr}^{\text{lap}} \tag{2.49}.$$

Aquí tanto los $B_{z,il,nl}^{\text{lap}}$ como los $B_{z,il,nr}^{\text{lap}}$ se calculan aplicando (2.13) a (A3) para nuestra bobina; pero teniendo en cuenta las correcciones debidas a las posiciones en las que están centradas las espirales l y r , esto es el factor $e^{-j(\alpha z' + \beta y')}$ evaluado como se

indicó en 2.1.1.1. Considerando nuevamente (2.39), pero en este caso con (2.49), la tensión total inducida en la espira il es

$$V_{\text{lap},il}^{\text{TOT}} = \frac{8j\omega I\mu_0}{\pi^2(z_2 - z_1)^2 c^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| (z_2 - z_1) + \frac{(e^{-k(z_2 - z_1)} - 1)}{k} \right| \frac{\sum_{m=1}^n \Gamma(x_{c,m}, y_{c,m})}{(\alpha\beta)^2} \Gamma(x_{c,il}, y_{c,il}) \cos[2.032 \times 10^{-4}(\alpha + \beta)] d\alpha d\beta \quad (2.50).$$

La tensión total inducida sobre toda la bobina l está dada por la suma de las tensiones $V_{\text{lap},il}^{\text{TOT}}$ de cada espira il . Llamando $V_{\text{lap},l}^{\text{TOT}}$ a esa tensión se tiene:

$$V_{\text{lap},l}^{\text{TOT}} = \frac{8j\omega I\mu_0}{\pi^2(z_2 - z_1)^2 c^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| (z_2 - z_1) + \frac{(e^{-k(z_2 - z_1)} - 1)}{k} \right| \frac{\left| \sum_{m=1}^n \Gamma(x_{c,m}, y_{c,m}) \right|^2}{(\alpha\beta)^2} \cos[2.032 \times 10^{-4}(\alpha + \beta)] d\alpha d\beta \quad (2.51).$$

En (2.49), (2.50) y (2.51) se cumple para los subíndices que $m = nl = nr$.

Por otra parte, como para $\Delta Z = 0$ y $R_0 = 0$ se tiene

$$V_{\text{lap},l}^{\text{TOT}} = j\omega I \cdot L_{0,l} \quad (2.52),$$

entonces:

$$L_{0,\text{Bobina 2}} = 2 \cdot L_{0,l} \quad (2.53).$$

2.1.4. ΔZ de la bobina

Para el cálculo del cambio de la impedancia debido a las corrientes inducidas en el material conductor se consideró la expresión derivada por Auld y col. en [53]:

$$\Delta Z = \frac{1}{I^2} \oint_{S_c} \hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{E}^0 \times \mathbf{H}^c - \mathbf{E}^c \times \mathbf{H}^0) dS_c \quad (2.54).$$

Aquí S_c es una superficie cerrada arbitraria que encierra el material conductor; pero no la bobina. $\mathbf{E}^0$ y $\mathbf{H}^0$ son los campos en ausencia del conductor mientras $\mathbf{E}^c$ y $\mathbf{H}^c$ son los campos en presencia de dicho conductor. Como superficie S_c se toma la superficie del conductor (en $z = 0$) cerrada en el infinito por una superficie S_∞ que se extiende del lado de las z negativas dentro del conductor. La integral sobre S_∞ es nula ya que el integrando tiende a cero más rápido que $1/r^2$ cuando $r \rightarrow +\infty$ por lo que (2.54) queda

$$\Delta Z = \frac{1}{\mu_0 I^2} \int_{z=0} \hat{\mathbf{z}} \cdot (\mathbf{E}^0 \times \mathbf{B}^c - \mathbf{E}^c \times \mathbf{B}^0) dx dy \quad (2.55).$$

Aplicando (2.13) e identidades vectoriales al integrando de (2.55) y considerando el teorema de la divergencia y la ley de Faraday, obtenemos

$$\Delta Z = -\frac{j\omega}{\mu_0 I^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{-\infty} \left(\frac{\partial^2 W_0}{\partial z^2} \frac{\partial W_c}{\partial z} - \frac{\partial^2 W_c}{\partial z^2} \frac{\partial W_0}{\partial z} \right)_{(z=0)} dx dy \quad (2.56).$$

Para nuestro problema se verifica que $W_0 = W_{1ap}$ y que $W_c = W_{1ap} + W_{1as}$. Calculando cada uno de los factores del integrando de (2.56) con (2.26) y (2.27) se llega a la siguiente expresión para ΔZ :

$$\Delta Z = \frac{j8\pi^2\omega}{\mu_0 I^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{-\infty} k^3 K_{1ap}(\alpha, \beta) K_{1ap}(-\alpha, -\beta) \frac{\mu_r k - \lambda}{\mu_r k + \lambda} d\alpha d\beta \quad (2.57),$$

esta expresión es general y aplicable a cualquier distribución determinada por K_{1ap} .

2.1.4.1. Bobina tipo 1

Para la bobina tipo 1 el factor K_{1ap} del integrando de (2.57) está dado por (2.34). Teniendo en cuenta que $K_{1ap, Bobina 1}^{TOT}(\alpha, \beta) = K_{1ap, Bobina 1}^{TOT}(-\alpha, -\beta)$ y reemplazando (2.34) en (2.57) se llega a la expresión final que nos permite calcular la variación de la impedancia debida a la presencia del material conductor:

$$\Delta Z_{\text{Bobina 1}}^{\text{Semi-infinito}} = \frac{j8\omega\mu_0}{\pi^2(z_2 - z_1)^2 c^2} \int_0^{+\infty} \int_0^{-\infty} \frac{\left| \sum_{i=1}^n \Gamma(x_{c,i}, y_{c,i}) \right|^2}{(\alpha\beta)^2} \frac{\left| e^{-kz_{1,u}} - e^{-kz_{2,u}} + e^{-kz_{1,d}} - e^{-kz_{2,d}} \right|^2}{k} \frac{\mu_r k - \lambda}{\mu_r k + \lambda} d\alpha d\beta \quad (2.58).$$

2.1.4.2. Bobina tipo 2

En la bobina tipo 2 el factor K_{lap} está dado por (2.38). En este caso se tiene también que $K_{\text{lap, Bobina 2}}^{\text{TOT}}(\alpha, \beta) = K_{\text{lap, Bobina 2}}^{\text{TOT}}(-\alpha, -\beta)$, procediendo de la misma forma que para la bobina 1 se llega a la variación de la impedancia debida a la presencia del material conductor:

$$\Delta Z_{\text{Bobina 2}}^{\text{Semi-infinito}} = \frac{j32\omega\mu_0}{\pi^2(z_2 - z_1)^2 c^2} \int_0^{+\infty} \int_0^{-\infty} \frac{\left| \sum_{i=1}^n \Gamma(x_{c,i}, y_{c,i}) \right|^2}{(\alpha\beta)^2} \frac{\left[e^{-kz_1} - e^{-kz_2} \right]^2}{k} \frac{\mu_r k - \lambda}{\mu_r k + \lambda} \cos^2 \left[2.032 \times 10^{-4} (\alpha + \beta) \right] d\alpha d\beta \quad (2.59).$$

2.2. Conductor de espesor finito (placa conductora)

El otro problema de interés, para los END por CI, que se resolvió es el de conocer los campos electromagnéticos producidos por una distribución de corriente colocada sobre una placa conductora de espesor d , la cual se extiende en todo el plano xy , figura 2.4. Se suponen las mismas características para el material conductor y la corriente de excitación $\mathbf{J}$ que las mencionadas en 2.1 para el caso del conductor semi-infinito.

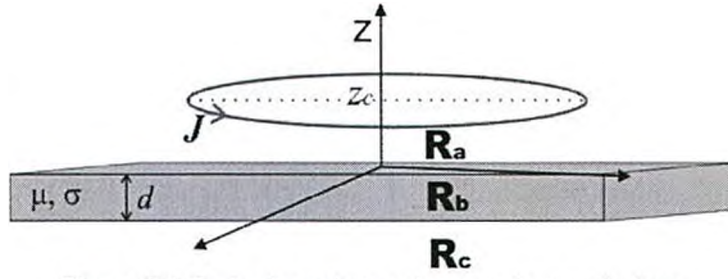


Figura 2.4: Espira de corriente sobre una placa conductora.

Se consideran los mismos desarrollos y aproximaciones presentados en 2.1, con el agregado que aquí tenemos el problema dividido en tres regiones: $\mathbf{R}_a$, $\mathbf{R}_b$ y $\mathbf{R}_c$, figura 2.4. Por lo tanto el potencial vectorial de segundo orden, $\mathbf{W}$, tendrá que ser considerado en esas tres regiones:

$$\mathbf{W}_{a,b,c} = \hat{\mathbf{z}} W_{1,a,b,c} + \hat{\mathbf{z}} \times \nabla \cdot W_{2,a,b,c} \quad (2.60).$$

Como antes los subíndices a, b y c indican las regiones del espacio que son de interés para resolver este problema.

Al igual que para el caso del conductor semi-infinito se supone una zona libre de cargas eléctricas y que el potencial eléctrico también es cero, por lo tanto la ecuación que satisface $\mathbf{A}$ para cada una de las regiones de interés es la misma que (2.3); pero explicitada en cada una de las regiones $\mathbf{R}_a$, $\mathbf{R}_b$ y $\mathbf{R}_c$. Al aplicar sobre esta ecuación de $\mathbf{A}$ las expresiones de los campos eléctricos para cada una de las regiones, teniendo en cuenta que la corriente de excitación es sinusoidal y considerando la aproximación cuasi-estacionaria (ver sección 2.1), las ecuaciones para el potencial vectorial pasan a ser las siguientes:

$$\nabla^2 \mathbf{A}_a = 0 \quad (2.61),$$

$$\nabla^2 \mathbf{A}_b - \gamma^2 \mathbf{A}_b = 0 \quad (2.62) \text{ y}$$

$$\nabla^2 \mathbf{A}_c = 0 \quad (2.63).$$

Como se puede apreciar estas son las ecuaciones análogas a (2.8) y (2.10), donde también aparece la correspondiente a la región $\mathbf{R}_c$.

Para las regiones sin conductor a y c sigue valiendo (2.13) y la densidad de flujo magnético sólo dependerá del potencial escalar $W_{1a,c}$, respectivamente.

Así en la región $\mathbf{R}_a$ las ecuaciones que cumplen las contribuciones W_{1ap} y W_{1as} que forman el potencial W_{1a} , a través de $W_{1a} = W_{1ap} + W_{1as}$ son las siguientes:

$$\nabla^2 W_{1ap} = 0 \quad (2.64) \text{ y}$$

$$\nabla^2 W_{1as} = 0 \quad (2.65).$$

Para la otra región sin conductor, $\mathbf{R}_c$ el potencial es producido exclusivamente por las corrientes inducidas en el material conductor y la ecuación para el potencial escalar W_{1c} que se debe resolver es

$$\nabla^2 W_{1c} = 0 \quad (2.66).$$

Por último en la región $\mathbf{R}_b$, al igual que para el caso de conductor semi-infinito, aplicando las condiciones de contorno de la continuidad de la componente tangencial de $\mathbf{H}$ y de la componente normal de $\mathbf{B}$, pero en este caso en $z = 0$ y en $z = d$, se llega a la conclusión de que $W_{2b} = 0$ en todo el conductor y, por lo tanto, la ecuación que se necesita resolver en esta región es también sólo la correspondiente a W_{1b} :

$$\nabla^2 W_{1b} - \gamma^2 W_{1b} = 0 \quad (2.67).$$

Esta ecuación es la análoga a (2.21). Las ecuaciones (2.64), (2.65), (2.66) y (2.67) determinan la solución de este problema. Estas ecuaciones tienen soluciones generales que, como se mencionó en 2.1, se pueden expresar mediante transformadas dobles de Fourier conociendo primero W_{1ap} , dado por la expresión (2.26).

Llamando $X_{1ap}(\alpha, \beta, z)$, $X_{1as}(\alpha, \beta, z)$, $X_{1b}(\alpha, \beta, z)$ y $X_{1c}(\alpha, \beta, z)$ a las transformadas bidimensionales de Fourier de $W_{1ap}(x, y, z)$, $W_{1as}(x, y, z)$, $W_{1b}(x, y, z)$ y $W_{1c}(x, y, z)$ respectivamente, se puede escribir:

$$X_{1ap}(\alpha, \beta, z) = K_{1ap}(\alpha, \beta) e^{kz} \quad (2.68),$$

$$X_{1as}(\alpha, \beta, z) = K_{1as}(\alpha, \beta) e^{-kz} \quad (2.69),$$

$$X_{1c}(\alpha, \beta, z) = K_{1c}(\alpha, \beta) e^{kz} \quad (2.70) \text{ y}$$

$$X_{1b}(\alpha, \beta, z) = A(\alpha, \beta) e^{\lambda z} + B(\alpha, \beta) e^{-\lambda z} \quad (2.71).$$

Como se mencionó en 2.1, las fórmulas para K_{1ap} se conocen ya que se tienen las soluciones de W_{1ap} para las bobinas estudiadas en el espacio libre.

Aplicando las condiciones de contorno apropiadas, en $z = 0$ y en $z = d$, mediante (2.68), (2.69), (2.70) y (2.71), se obtienen las expresiones buscadas para K_{1as} , A , B y K_{1c} , ver Parte 2 del Apéndice:

$$K_{\text{las}} = K_{\text{lap}} \frac{(1 - e^{2\lambda d})gh}{g^2 e^{2\lambda d} - h^2} \quad (2.72),$$

$$K_{\text{lc}} = K_{\text{lap}} e^{(\lambda - k)d} \frac{g^2 - h^2}{g^2 e^{2\lambda d} - h^2} \quad (2.73),$$

$$A = K_{\text{lap}} \frac{h}{2} \frac{g^2 - h^2}{g^2 e^{2\lambda d} - h^2} \quad (2.74) \text{ y}$$

$$B = K_{\text{lap}} \frac{g}{2} e^{2\lambda d} \frac{g^2 - h^2}{g^2 e^{2\lambda d} - h^2} \quad (2.75),$$

con $g = 1 - \mu_r k / \lambda$ y $h = 1 + \mu_r k / \lambda$. Con el conocimiento de estos coeficientes el problema ya está resuelto. Así es posible calcular los potenciales escalares W_{las} , W_{lb} y W_{lc} mediante las transformadas de Fourier inversas correspondientes (expresiones análogas a (2.27) y (2.28)), de modo de conocer los campos electromagnéticos a partir de los cuales se calculan la impedancia de las bobinas o las corrientes inducidas en el material en las situaciones de ensayo.

2.2.1. Impedancia de las bobinas (Bobinas tipo 1 y 2)

Para el cálculo de la impedancia de las bobinas se comienza con la expresión (2.40) de 2.1.2: $V = I \cdot Z = I \cdot (Z_0 + \Delta Z)$. Las expresiones para L_0 ($Z_0 = jX_0 = j\omega L_0$) son las obtenidas en 2.1.3. Para el cálculo de ΔZ se emplea (2.56) de la sección 2.1.4, con las mismas definiciones: $W_0 = W_{\text{lap}}$ y $W_c = W_{\text{lap}} + W_{\text{las}}$, sólo que ahora W_c es el potencial en presencia de la placa conductora. Considerando (2.26) para W_{lap} y la análoga a esta expresión para W_{las} , pero con K_{las} dado (2.72), se llega a la siguiente expresión para ΔZ :

$$\Delta Z = \frac{j8\pi^2 \omega}{\mu_0 I^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} k^3 K_{\text{lap}}(\alpha, \beta) K_{\text{lap}}(-\alpha, -\beta) \frac{(1 - e^{2\lambda d})gh}{g^2 e^{2\lambda d} - h^2} d\alpha d\beta \quad (2.76).$$

Al reemplazar en (2.76) (2.34) para el caso de la bobina tipo 1 o bien (2.38) para el caso de la bobina tipo 2 se obtienen las fórmulas necesarias para calcular ΔZ :

$$\Delta Z_{\text{Bobina 1}} = \frac{j8\omega\mu_0}{\pi^2(z_2 - z_1)^2 c^2} \int_0^{+\infty} \int_0^{-\infty} \frac{\left| \sum_{i=1}^n \Gamma(x_{c,i}, y_{c,i}) \right|^2}{(\alpha\beta)^2} \frac{\left[e^{-kz_{1,u}} - e^{-kz_{2,u}} + e^{-kz_{1,d}} - e^{-kz_{2,d}} \right]^2}{k} \frac{(1 - e^{2\lambda d})gh}{g^2 e^{2\lambda d} - h^2} d\alpha d\beta \quad (2.77)$$

$$\Delta Z_{\text{Bobina 2}} = \frac{j32\omega\mu_0}{\pi^2(z_2 - z_1)^2 c^2} \int_0^{+\infty} \int_0^{-\infty} \frac{\left| \sum_{i=1}^n \Gamma(x_{c,i}, y_{c,i}) \right|^2}{(\alpha\beta)^2} \frac{\left[e^{-kz_1} - e^{-kz_2} \right]^2}{k} \frac{(1 - e^{2\lambda d})gh}{g^2 e^{2\lambda d} - h^2} \cos^2[2.032 \times 10^{-4}(\alpha + \beta)] d\alpha d\beta \quad (2.78).$$

En las ecuaciones (2.58) (de 2.1.4.1), (2.59) (de 2.1.4.2) y (2.77) y (2.78) de esta subsección están contenidos todos los parámetros relevantes del ensayo. Las funciones $\Gamma(x_{c,i}, y_{c,i})$ dan cuenta de las características y la geometría de las bobinas (ver Parte 1 del Apéndice): dimensiones de las bobinas, número de vueltas, ancho, separación y espesor de los caminos de cobre, cantidad de capas que forman cada bobina; así como también incluye la separación entre la bobina y la muestra (lift-off). El número de vueltas es n , el límite de las sumatorias. El ancho y el espesor de los caminos de cobre aparecen también en el denominador del factor que está afuera de las integrales, en c y $z_2 - z_1$ respectivamente. La frecuencia de excitación es tenida en cuenta a través de la frecuencia angular ω , la cual está contenida también en λ . En la definición de λ están la conductividad y la permeabilidad del medio conductor inspeccionado. λ y μ_r forman parte de la definición de g y h . Por último, el espesor de la placa conductora se tiene en cuenta directamente a través del parámetro d . Como ya se mencionó, en (2.58) y (2.77) los subíndices “u” y “d” se refieren a las dos capas que forman las bobinas tipo 1, y $z_{2,u}$, $z_{1,u}$, $z_{2,d}$ y $z_{1,d}$ indican las posiciones en el eje z de las superficies superior en inferior de esas capas; de manera análoga, en (2.59) y (2.78), z_1 y z_2 indican esas mismas posiciones, pero para la única capa que forma las bobinas tipo 2.

2.3. Densidad de corrientes inducidas

Conocida la expresión del potencial vector $\mathbf{A}$ dentro de un conductor, es posible calcular las corrientes inducidas mediante la expresión:

$$\mathbf{J} = -j\omega\sigma\mathbf{A} \quad (2.79).$$

Las dos configuraciones para las cuales nos interesa conocer las densidades de corriente dentro del conductor a inspeccionar son las tratadas en 2.1 y en 2.2: un conductor semi-infinito, figura 2.1 y un conductor de espesor finito, figura 2.4. En dichas secciones se obtuvieron expresiones integrales para los potenciales escalares W_1 y W_2 con los cuales se calcula $\mathbf{A}$ a través de $\mathbf{W}$, para cada una de las configuraciones.

En la región $\mathbf{R}_b$ es el potencial vectorial $\mathbf{W}_b$ el que se utiliza para obtener el potencial vector $\mathbf{A}_b$ con el cual calcular las densidades de corrientes inducidas con (2.79). Como se mencionó tanto en 2.1 como en 2.2: $W_{2b} = 0$ dentro del conductor para ambos casos. Por lo tanto el potencial escalar que interviene en el cálculo de las corrientes inducidas es W_{1b} . Considerando la transformada de Fourier de (2.25) y (2.71), respectivamente para cada configuración, se tienen entonces las siguientes expresiones para W_{1b} :

$$W_{1b}^{\text{Bobinas 1 o 2}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} K_{\text{lap}}(\alpha, \beta) \frac{2\mu_r k}{\mu_r k + \lambda} e^{\lambda z} e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.80)$$

Semi-infinito

$$W_{1b}^{\text{Bobinas 1 o 2}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [A(\alpha, \beta) e^{\lambda z} + B(\alpha, \beta) e^{-\lambda z}] e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.81).$$

Placa

Como puede verse, (2.80) es la misma que (2.28), se vuelve a escribir aquí por la importancia de la misma para la deducción de la fórmula que determina la densidad de corriente $\mathbf{J}$.

Las densidades de corriente se obtienen combinando (2.80) y (2.81) con (2.79) y (2.1), con lo que se llega a:

$$\mathbf{J}_{\text{Semi-infinito}}^{\text{Bobinas 1 o 2}} = \omega\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} K_{\text{lap}} \frac{2\mu_r k}{\mu_r k + \lambda} e^{\lambda z} (\beta \hat{\mathbf{x}} + \alpha \hat{\mathbf{y}}) e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.82) \text{ y}$$

$$\mathbf{J}_{\text{Placa}}^{\text{Bobinas 1 o 2}} = \omega\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [A e^{\lambda z} + B e^{-\lambda z}] (\beta \hat{\mathbf{x}} + \alpha \hat{\mathbf{y}}) e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (2.83).$$

Resolviendo la antitransformada de Fourier por algún método conveniente se tienen las distribuciones de corriente buscadas. Para cada bobina lo que se hace es tomar la correspondiente expresión de K_{lap} : (2.34) para la bobina 1 y (2.38) para la bobina 2.

2.4. Mediciones de Z : correcciones por el comportamiento no ideal de las bobinas, parámetros efectivos

Los modelos teóricos, tal como el desarrollado hasta aquí, suponen que la bobina es un conductor ideal por el que circula una corriente uniformemente distribuida. En una bobina real, la distribución de corriente no es uniforme debido a las irregularidades en los devanados (en las bobinas tradicionales) o en los caminos de cobre (en las bobinas planas). Más aún, el efecto pelicular y los efectos de borde originan distribuciones de corriente no uniformes dentro de los mismos conductores que forman las bobinas. Además, cada bobina real presenta capacidad propia (auto-capacidad) y resistencia. Estas desviaciones del comportamiento ideal deben ser tenidas en cuenta si se desea obtener un buen acuerdo entre la teoría y las medidas experimentales en un rango amplio de frecuencias; si se quiere modelar alguna situación de ensayo o si se necesita estimar algún parámetro combinando un modelo teórico con mediciones experimentales.

Con el fin de eliminar los efectos del comportamiento no ideal, para corregir las mediciones de impedancia y de los parámetros geométricos que definen las bobinas se siguió [54]. Según esta referencia existen dos aspectos a tener en cuenta en la corrección:

Primero: las desviaciones respecto de la geometría ideal pueden ser corregidas utilizando valores efectivos de algunos parámetros en lugar de los valores geométricos medidos. Los parámetros geométricos de estas bobinas son c , s , $z_2 - z_1$, $x_{c,1}$ y $y_{c,1}$, definidos en los capítulos 1 y 2.

Segundo: los datos experimentales de la impedancia deben ser corregidos para eliminar el efecto de las capacidades propias de la bobina y de los cables, y el efecto de la variación de las resistencias de los conductores, que forman el sistema, con la frecuencia

Una vez efectuadas estas correcciones y si se conoce la permeabilidad relativa de la muestra (μ_r); el lift-off de la sonda (l_{off}) y la conductividad del material a inspeccionar (σ) pueden ser determinados como parámetros efectivos a través de la minimización de una función de cuadrados mínimos [54].

2.4.1. Corrección de las mediciones de impedancia

Una sonda de CI en la práctica presenta capacidad propia y resistencia eléctrica además de la inductancia pura. En una situación de ensayo puede ser representada por el circuito equivalente de la figura 2.5 [54]. Allí Z_0 es la impedancia propia de la bobina. La parte real de Z_0 es R_0 que es la resistencia propia de la bobina en corriente continua y la parte imaginaria de Z_0 es $j\omega L_0$, donde L_0 es la inductancia en aire. Z_C es la impedancia reflejada debido a las corrientes inducidas en el conductor a inspeccionar, C_S es la capacidad propia de la bobina, R_S es la resistencia de los conductores que forman la sonda (aquí está considerada la resistencia real de un cable en un circuito de corriente alterna, la cual aumenta con la frecuencia) y C_L representa la capacidad de los cables. Estos son los componentes principales del circuito equivalente; cualquier otra contribución se incluye en la rama especificada como RC. Todos estos componentes pueden ser agrupados juntos en una única rama paralela: Z_P .

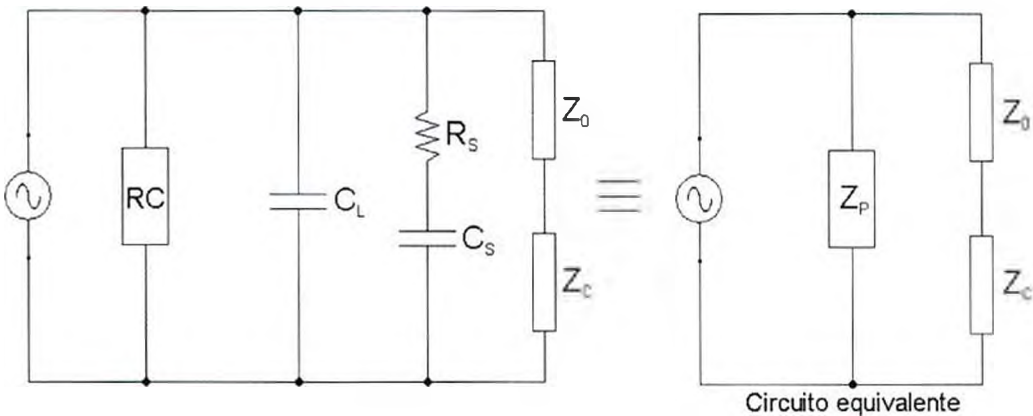


Figura.2.5: Circuito equivalente de una sonda de CI sobre una muestra.

La presencia de esta rama en paralelo Z_P resulta en una desviación de la impedancia de la bobina respecto del valor ideal en una cantidad que se incrementa con la frecuencia y que, además, puede llevar a la bobina a resonancia a una frecuencia f_r . Es necesario efectuar correcciones a este comportamiento no ideal si se quiere utilizar los datos experimentales conjuntamente con algún modelo teórico más allá del límite de muy bajas frecuencias, $f \ll f_r$. Este límite depende de cada sonda y se determina experimentalmente. El mínimo valor del rango de frecuencias de ensayo se selecciona según el material a inspeccionar y el espesor de la pieza [10], a través de la profundidad de penetración estándar δ , de la profundidad de penetración efectiva δ_{ef} y de las condiciones que establecen las normas de aplicación, por ejemplo E-376, E-1004 y E-703, [6], [7] y [55].

Para descontar el efecto de la rama paralela, Z_P , se aplica el siguiente procedimiento [54]. Se mide primero la impedancia de la sonda en aire, Z_A , en el rango de frecuencias elegido (Z_A está formada por las contribuciones de Z_0 y Z_P). En el límite de baja frecuencia se determina Z_0 , que se utiliza para calcular la admitancia ideal, Y_0 :

$$Y_0 = 1/Z_0 \quad (2.84).$$

Y_0 se resta de la admitancia en aire

$$Y_A = 1/Z_A \quad (2.85)$$

para obtener la admitancia de la rama paralelo del circuito equivalente

$$Y_P = Y_A - Y_0 \quad (2.86).$$

Luego se mide la impedancia Z^U de la sonda, con ésta apoyada sobre cada muestra (en este caso cada una de las probetas de Zry-4), en el mismo rango de frecuencias que para Z_A . Para corregir los valores de Z^U , se debe restar la admitancia del circuito paralelo, Y_P , de la admitancia medida Y^U , obteniéndose la impedancia corregida:

$$Z_{\text{CORR}}^U = 1/(Y^U - Y_P) \quad (2.87).$$

Por lo tanto, el cambio en la impedancia de la bobina debido a la presencia del material conductor, corregido por el comportamiento no ideal y la contribución del circuito de medición es:

$$\Delta Z_{\text{CORR}}^U = Z_{\text{CORR}}^U - Z_0 \quad (2.88).$$

2.4.2. Determinación de parámetros efectivos

ΔZ_{CORR}^U (expresión (2.88)) es el cambio de impedancia que debe ser ajustado con el ΔZ teórico de las bobinas definido en 2.1.4, que para la bobina 1 toma la expresión (2.58) y para la bobina 2 la expresión (2.59). A través de esos ajustes se pueden determinar los lift-off de las sondas y las conductividades de las muestras.

Se denomina aquí “valores efectivos” o “parámetros efectivos” a los valores obtenidos a partir del ajuste de los resultados experimentales con el modelo teórico desarrollado y se los identifica con un asterisco como superíndice.

Para el ajuste entre los valores experimentales y teóricos y la estimación de los parámetros efectivos se empleó el método de cuadrados mínimos. En este método se busca minimizar la función $\chi^2_{Mj}(l_{off}, \sigma)$ [56], que depende de las mediciones hechas, de los cálculos teóricos y de una serie de parámetros (algunos de los cuales son los valores que se quiere estimar). Los mejores estimadores para esos parámetros son los que hacen mínima a $\chi^2(l_{off}, \sigma)$ y constituyen los valores efectivos que se buscan: $l_{off, Mj}^*$ y σ_{Mj}^* .

Para hacer estos ajustes y obtener el lift-off (de cada sonda) y la conductividad, (de cada muestra) se considera a χ^2 como función de una sola variable por vez (l_{off} o σ). Esto es posible ya que estos parámetros tienen efectos muy diferentes sobre χ^2 , [54] y [57]. En [57] se demuestra que para frecuencias altas la posición de ΔZ en el plano de impedancia está casi exclusivamente determinada por la variación del lift-off, mientras que para el límite de bajas frecuencias ΔZ depende tanto del lift-off como de la conductividad. Entonces, se ajustan primero los datos experimentales de alta frecuencia para calcular los $l_{off, Mj}^*$ (lift-off de cada sonda plana (1 y 2) sobre cada muestra M_j); considerando $\sigma = \sigma_{Zry-4} = 1.35 \times 10^6$ S/m [8] como parámetro fijo. En este ajuste se minimiza una función $\chi^2(l_{off, Mj})$ que toma la forma:

$$\chi^2(l_{off, Mj}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{[\Delta R_{exp(i)} - \Delta R_{calc(i)}]^2}{(\varepsilon_{i, Re})^2} + \frac{[\Delta X_{exp(i)} - \Delta X_{calc(i)}]^2}{(\varepsilon_{i, Im})^2} \right]_{Mj} \quad (2.89),$$

[54] y [56]. Como es evidente, se ajustan los valores de las impedancias corregidas medidas con cada bobina (1 y 2) sobre cada muestra M_j , $\Delta Z_{CORR, Mj}^U$, con los correspondientes cálculos teóricos de ΔZ_{Mj} .

Los elementos del numerador de (2.89) se definen a partir de los valores experimentales $\Delta Z_{CORR(i), Mj}^U = (\Delta R_{exp(i)} + j\Delta X_{exp(i)})_{Mj}$ y de los cálculos teóricos $\Delta Z_{(i), Mj} = (\Delta R_{calc(i)} + j\Delta X_{calc(i)})_{Mj}$, tanto para la bobina 1 como para la 2. En el denominador se tienen las incertidumbres asociadas a las determinaciones experimentales correspondientes: $\varepsilon_{i, Re}$ es la asociada a $\Delta R_{exp(i)}$ y $\varepsilon_{i, Im}$ a $\Delta X_{exp(i)}$. El valor de i en la sumatoria representa cada uno de los valores de frecuencia considerado para el ajuste, es decir cada medición individual del barrido realizado.

Con los valores obtenidos de los $l_{off, Mj}^*$, luego se ajusta otra función: $\chi^2(\sigma_{Mj})$, para calcular las conductividades efectivas de cada muestra, σ_{Mj}^* , siguiendo un procedimiento similar al anterior. Se cambia en la expresión (2.89) $l_{off, Mj}$ por σ_{Mj} y se usa todo el

rango de frecuencias que resultó adecuado para las bobinas consideradas. En esta etapa del cálculo los $l_{off, Mj}^*$ correspondientes se ingresan como parámetros fijos. Las funciones $\chi^2(\sigma_{Mj})$ para cada muestra evaluada con cada bobina toman la forma:

$$\chi^2(\sigma_{Mj}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{[\Delta R_{exp(i)} - \Delta R_{calc(i)}]^2}{(\varepsilon_{i,Re})^2} + \frac{[\Delta X_{exp(i)} - \Delta X_{calc(i)}]^2}{(\varepsilon_{i,Im})^2} \right]_{Mj} \quad (2.90),$$

en el intervalo de frecuencias considerado.

Tanto para el cálculo de los $l_{off, Mj}^*$ como para el de las σ_{Mj}^* , las mediciones Z_{Mj}^U se tomaron por triplicado, se corrigieron y luego se promediaron. Para evaluar (2.89) y (2.90) también se necesitan las incertidumbres asociadas a las determinaciones experimentales ($\varepsilon_{i,Re}$ y $\varepsilon_{i,Im}$); éstas también fueron calculadas a partir de las tres mediciones efectuadas sobre cada muestra con cada bobina.

El cálculo de los mínimos de las χ^2 , para cada muestra, se llevó a cabo mediante programas en C++ desarrollados para cada bobina. Como datos de entrada en estos programas se tienen: Por un lado, las mediciones de impedancia corregida ($\Delta Z_{CORR, Mj}^U$), los errores de estas mediciones ($\varepsilon_{i,Re}$ y $\varepsilon_{i,Im}$) y las frecuencias a las que se hicieron. Por otro lado, se ingresan todos los parámetros geométricos de las bobinas y las propiedades del material a evaluar; estas últimas características permiten calcular las $\Delta Z_{(i), Mj}$, expresiones (2.58) y (2.59). Luego con las $\Delta Z_{CORR, Mj}^U$, sus errores y las $\Delta Z_{(i), Mj}$ los programas calculan las funciones χ^2 correspondientes y se determina el mínimo en cada caso.

Capítulo 3 – Procedimientos experimentales

3.1. Preparación de muestras para mediciones con CI

3.1.1. Ensayos de corrosión en hidróxido de litio en autoclave

3.1.1.1. Material: Zircaloy-4

Las muestras se obtuvieron de una planchuela de Zry-4 de 5 mm de espesor, 50 mm de ancho y 500 mm de largo. Se cortaron 8 probetas de 54 mm de largo cada una y se las maquinó para mejorar la terminación superficial y asegurar el paralelismo de las dos caras mayores. Las muestras se identificaron como M1, M2..., M8 y a cada una se le hizo 2 agujeros de 2 mm de diámetro para poder colgarlas mediante ganchos fabricados con alambre de Zry-4 y mantenerlas sumergidas dentro de la solución de LiOH durante el autoclaveado (figura 3.1).

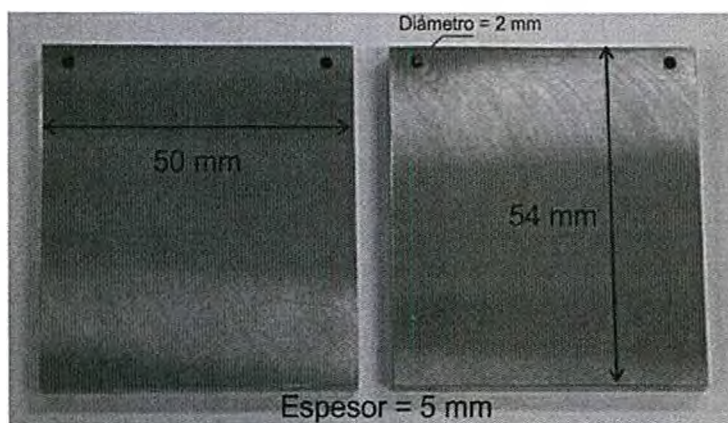


Figura 3.1: Dos de las 8 muestras cortadas para autoclavear.

3.1.1.2. Equipamiento: Autoclave

Para este trabajo, se encargó a la empresa Ernst Haage® la construcción en acero inoxidable del tipo 316L de una autoclave estática con un recipiente de presión de 2 litros de capacidad. Esta autoclave fue adquirida a fines de 2005 en el marco del proyecto de investigación PICT 12113 (2002). La figura 3.2 muestra una foto de la autoclave junto con cortes longitudinales del recipiente de presión y del cabezal. En el cabezal se encuentran: la válvula de venteo, la válvula de seguridad, el manómetro y el orificio del tubo termométrico para introducir la termocupla con la que se mide la temperatura interior. Debajo del cabezal se ubica el recipiente de presión que mide 90 mm de diámetro interno y 340 mm de profundidad, rodeado del manto calefactor y su correspondiente aislación térmica. Detalles del cabezal y del recipiente de presión se presentan en la figura 3.3. En la figura 3.2 se observa el tablero que contiene el sistema de calentamiento, el cual controla la temperatura del manto calefactor mediante una termocupla ubicada en la base del recipiente de presión. El armado y construcción del tablero fue realizado en el país por personal especializado.

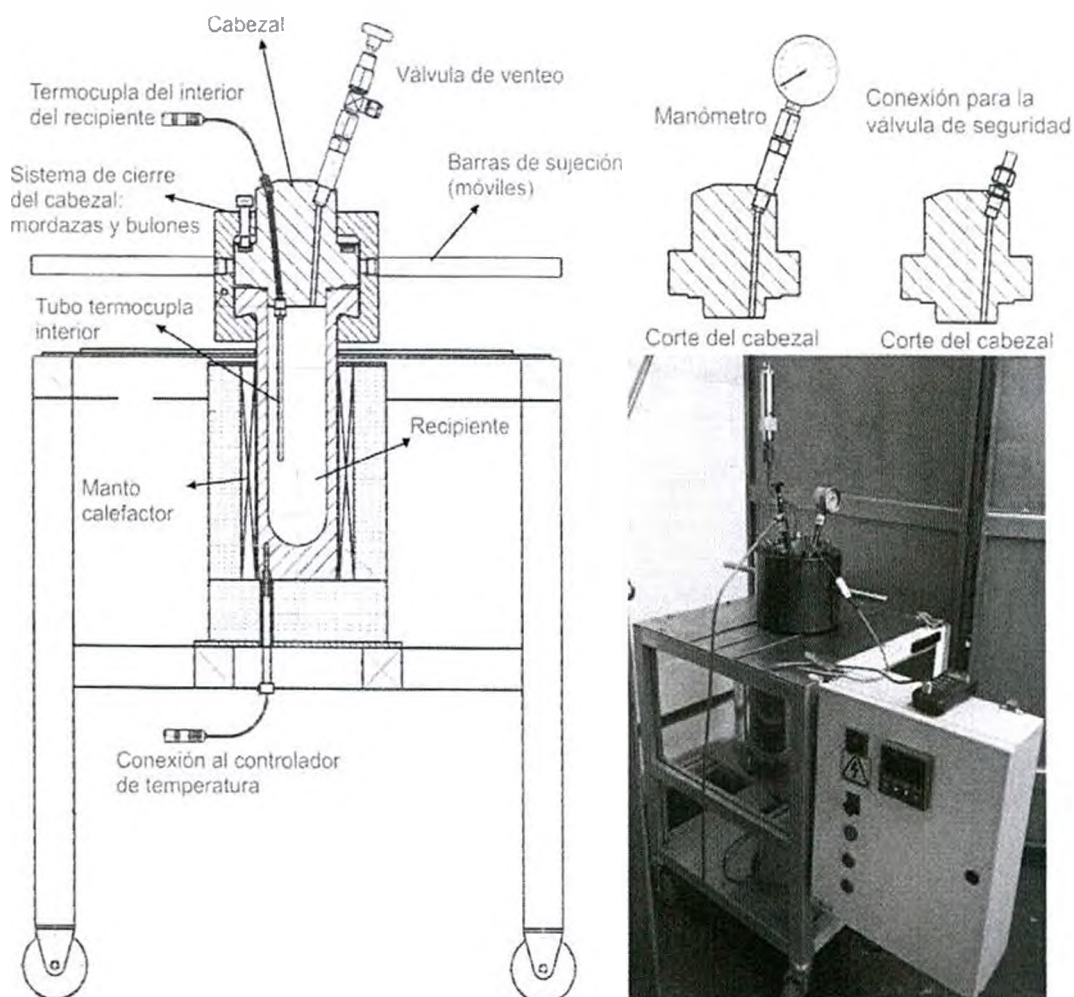


Figura 3.2: Plano y foto que muestran los aspectos generales de la autoclave. Se muestran también dos cortes del cabezal donde se ven el manómetro y la conexión para la válvula de seguridad.

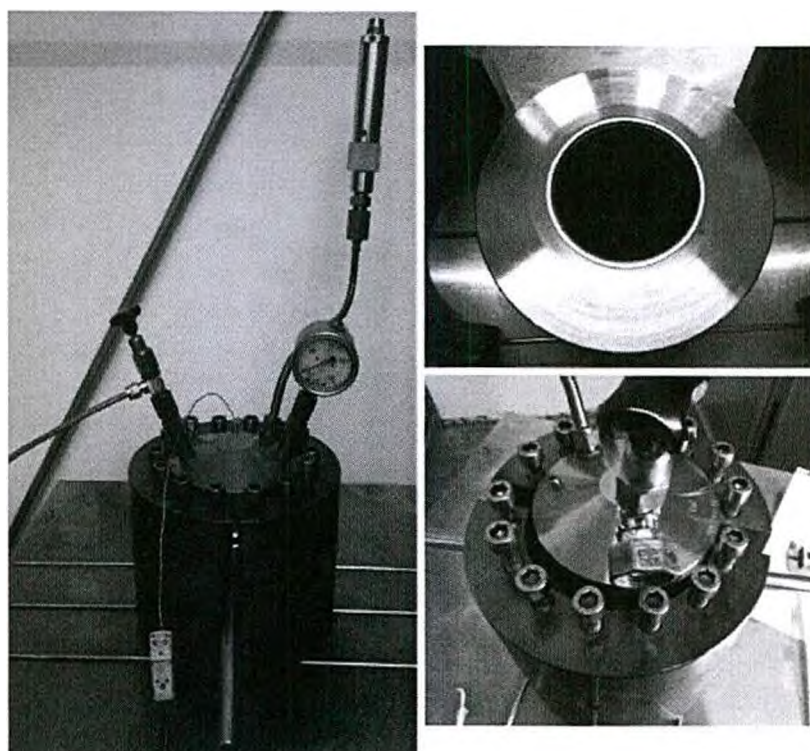


Figura 3.3: Cabezal y abertura del recipiente de la autoclave

Una vez completada la instalación de la autoclave se realizaron las pruebas de estanqueidad correspondientes. En esta etapa se encontraron algunos problemas de pérdidas en las válvulas de venteo y de seguridad, los cuales fueron solucionados.

Cuando se trabaja con soluciones agresivas y a fin de preservar las paredes de la autoclave, las probetas se cuelgan de ganchos y se colocan dentro de un recipiente o vaso denominado *liner*, el cual contiene la solución oxidante. El *liner* se introduce luego en el interior del recipiente de presión de la autoclave, que contiene una determinada cantidad de agua desionizada para facilitar la transferencia térmica. Para el presente trabajo, se prepararon ganchos de Zry-4 y se colocaron 1 o 2 probetas por ensayo.

En la figura 3.4 se observan los recipientes utilizados como *liners* y los ganchos de Zry-4. El vaso “a” es un cilindro de titanio de 74 mm de diámetro interno, 180 mm de alto y 2.8 mm de espesor de pared. Como se observa en la figura 3.2, si bien el tubo termométrico se encuentra ubicado en un lateral del recipiente de presión, el uso de un liner cilíndrico obliga a que este dispositivo permanezca sumergido en la solución de LiOH durante los ensayos. Para solucionar este inconveniente se fabricó un vaso de 200 mm de altura, pero con forma aproximada de semicilindro de 80 mm de diámetro, en chapa de acero inoxidable 316 L de 1.2 mm de espesor (“b”, figura 3.4). Esta geometría permite que el tubo termométrico se encuentre fuera de la solución agresiva y permanezca sumergido en agua desionizada durante el ensayo. El vaso “c” fabricado en acero inoxidable 316L, corresponde a un semicilindro de sección semejante al liner “b” pero de 270 mm de altura y con una solapa de 3 mm en el borde superior.



Figura 3.4: Liners utilizados y ganchos de alambre de Zry-4. (a) liner de Titanio, (b) liner semicilíndrico de acero inoxidable 316L, (c) liner semicilíndrico de acero inoxidable 316L con solapa.

Debido a la forma esférica que tiene la parte inferior del recipiente de presión (figura 3.2) se construyó además un cilindro compacto de acero inoxidable 316L de 50 mm de diámetro y 42 mm de altura, el cual se ubicó en el fondo del recipiente de la autoclave para servir de apoyo al liner. La presencia de esta pieza maciza en la parte inferior del recipiente de presión acota la cantidad de agua desionizada que se debe colocar en éste con el fin de facilitar el intercambio térmico entre el manto calefactor, el recipiente de la autoclave y la solución de LiOH contenida en el liner.

3.1.1.3. Puesta a punto de la técnica de autoclaveado de muestras de Zry-4 en LiOH

Con el propósito de lograr la corrosión acelerada de las muestras, los ensayos se realizaron en solución de LiOH 1M.

Antes de cada ciclo de autoclaveado las probetas se lavaron con agua desionizada y secaron con acetona. Se tomaron las medidas de sus dimensiones con un calibre de precisión 0.05 mm y se determinó su masa inicial m_i en una balanza analítica con una precisión de 1×10^{-5} g. Al finalizar cada ciclo, las probetas se enjuagaron nuevamente con agua desionizada, se secaron con acetona y aire caliente, se guardaron en un desecador durante un día y finalmente se pesaron para determinar su masa final, m_f .

Posteriormente se calculó el incremento de masa por unidad de área debido a la oxidación y a la incorporación de hidrógeno que tuvo lugar en cada ciclo i , como $\Delta w_i = \Delta m_i / A_p$ (1.6). Considerando que en soluciones de LiOH 1M la cinética de corrosión del Zry-4 es lineal desde el comienzo del ensayo, la velocidad de corrosión de cada paso de autoclaveado, se obtuvo mediante la fórmula:

$$V_{\text{Corr}, i} = \frac{\Delta w_i}{t_i} \quad (2.91).$$

El procedimiento para realizar ensayos de corrosión a alta temperatura depende de las características de cada autoclave. A continuación se describe el usado en este caso. Luego de realizar los cálculos que contemplan el aumento de volumen por dilatación del agua a la temperatura de trabajo ($V_{343^\circ\text{C}} \sim 1.68 V_{20^\circ\text{C}}$), se colocan 500 ml de solución de LiOH 1M en el liner. Se cuelgan las muestras de la pared del liner utilizando los ganchos de Zry-4. El liner se apoya sobre el cilindro macizo de acero inoxidable 316L ubicado dentro del recipiente de presión, en el cual se han vertido 200 ml de agua

desionizada. Los 200 ml de agua, que se colocan en el recipiente de la autoclave, cumplen también la función de proteger la misma ante desbordes de la solución alcalina facilitando la dilución del LiOH. Luego se cierra la autoclave y se enciende el sistema de calentamiento. Cuando la temperatura llega a 150 °C se abre la válvula de venteo con el fin de expulsar el aire (oxígeno y nitrógeno) que contenía la autoclave al cerrarla. Se registran la temperatura y la presión y cuando éstas llegan al valor deseado: (343 ± 3) °C y (13.6 ± 0.1) MPa se comienza a computar el tiempo de ensayo. Una vez cumplido el tiempo estipulado, se apaga la autoclave y se abre al día siguiente. Durante todo el ensayo, los valores de temperatura y presión se registran manualmente. Todo este ciclo de autoclaveado se repite las veces que sean necesarias para lograr la corrosión deseada de cada probeta.

Los primeros ensayos realizados con el liner “a” y el liner “b” no produjeron corrosión acelerada en la muestra M1. Se realizaron ensayos de hasta 9 días, al cabo de los cuales la muestra M1 presentó valores de ganancia en masa característicos de la corrosión en agua y el análisis de los líquidos al abrir la autoclave reveló un valor de pH ~ 8 para la solución contenida en el liner y un pH ~ 13 para la solución exterior. La ausencia de corrosión acelerada del Zry-4, junto con los valores de pH sugirieron que en los momentos iniciales del ensayo ocurrió un trasvasamiento de la solución de LiOH 1M desde el liner hacia el recipiente de presión, fenómeno que provocó que la muestra M1 fuera autoclaveada en una solución de pH inferior al valor necesario para producir corrosión acelerada.

En el esquema de la figura 3.2, se puede observar que en esta autoclave, a diferencia de otras, el manto calefactor no cubre enteramente el recipiente de presión. Por lo tanto la zona calefaccionada del recipiente alcanza una altura, medida desde la base, de 230 mm; la cual se corresponde con la altura a la que se hallaba la parte superior de los liners “a” y “b”. El siguiente proceso podría entonces explicar el trasvasamiento de la solución de LiOH 1M: al iniciar el calentamiento, el agua desionizada que se encuentra en el exterior del liner se calienta antes que la solución de LiOH. El vapor de agua asciende y al tomar contacto con la porción fría del recipiente de presión y el cabezal aún frío, condensa y se escurre por la pared del recipiente e ingresa en el liner, aumentando el volumen de la solución de LiOH y diluyendo su concentración. El aumento de volumen facilita el trasvasamiento de la solución hacia el exterior del liner y la dilución de su concentración provoca que la muestra se oxide en una solución acuosa de LiOH de pH inferior a 13.

Para solucionar este inconveniente se decidió construir el liner “c” (figura 3.4) más alto que los anteriores y con el agregado de una solapa en la parte superior. La presencia

de la solapa evitó que el agua condensada en las paredes del recipiente de presión se introdujera en el liner. El análisis de los líquidos luego del autoclaveado con este nuevo liner, reveló valores de pH de 13 en el interior del vaso y de 9.5 a 10 en el exterior, obteniéndose para la muestra M1 valores de ganancia en masa correspondientes a corrosión acelerada.

Los ensayos utilizando el liner “c” con solución de LiOH 1M a $(343 \pm 3)^\circ\text{C}$ y a la correspondiente presión de equilibrio permitieron obtener un valor de la velocidad de corrosión del orden de $2.0 \text{ mg/dm}^2\cdot\text{h}$ para la muestra M1, (tabla 4.2 de 4.1.2).

Una vez alcanzadas las condiciones para lograr corrosión acelerada sobre M1, se autoclavearon las muestras restantes con la misma técnica, dejándose la muestra M8 como blanco. El grado de corrosión se estimó a partir de datos de velocidad de corrosión y tiempo del ensayo.

De acuerdo a los requerimientos para las mediciones por CI, se prepararon muestras con ganancias en masa y espesores de óxido que garantizaran contenidos de hidrógeno comprendidos en el ámbito de 100 ppm a 2000 ppm. El tiempo de autoclaveado necesario para lograr estos contenidos de hidrógeno se estimó utilizando la velocidad de corrosión hallada para M1 ($2.0 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{h}$) junto con la ecuación (1.5) y un valor de pickup de H del orden de 80%. [4], [25]. Se realizaron entre 2 y 7 tratamientos de autoclave por muestra, según la cantidad de hidrógeno requerida.

3.1.2. Tratamientos térmicos de homogeneización

Luego del autoclaveado, las muestras fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos de homogenización (TTH) con el objeto de mejorar la distribución de hidruros y disminuir la presencia de aglomerados de hidruros (*layering*) en la interfase óxido/metal.

Se analizó el efecto de la velocidad de enfriamiento y de la temperatura. Se probaron dos tipos de tratamientos: 1) recocido a 450°C con enfriamiento en aire (10 ciclos) y templado en agua desionizada a temperatura ambiente (20 ciclos) y 2) recocido a 520°C con templado en agua desionizada a temperatura ambiente (20 ciclos). Estos TTH se llevaron a cabo en una mufla Termoquar 1100/1 que presentaba una deriva de 8°C como máximo a las temperaturas de trabajo. Para colocar las probetas dentro de la mufla se construyó un soporte especial que permitía suspender todas las muestras a tratar.

La presencia de una elevada concentración de hidruros en la interfase óxido/metal (*layering*) se consideró “equivalente” a una capa de hidruro sólido para las muestras de mayor concentración de hidrógeno. En estas condiciones existe un gradiente en la concentración de hidrógeno que podría ser eliminado variando la temperatura y el tiempo de recocido de las muestras.

La única condición que se impuso para fijar la temperatura de homogenización es que ésta sea menor que la temperatura de la transformación eutectoide $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ del sistema Zr-H (550 °C, ver figura 1.10).

El tiempo de permanencia a la temperatura de recocido, se estableció como el tiempo necesario para saturar con hidrógeno (alcanzar la solubilidad terminal) el centro de las muestras a la temperatura del TTH, considerando que el mismo difunde desde una capa superficial, [58] y [59]. Ese tiempo, t , se determinó aplicando el modelo de difusión presentado en el trabajo de Kearns [60]:

$$t = \frac{1.69 \cdot l^2}{D} \text{ (seg)} \quad (2.92)$$

siendo D es el coeficiente de difusión del hidrógeno en la fase αZr que depende de la temperatura y está expresado en cm^2/seg y l es el semiespesor de la muestra en cm. A l se le asignó el valor de la mitad del espesor de las muestras en estudio: 0.25 cm.

Para calcular la solubilidad terminal de hidrógeno, C_S , se utilizó la fórmula desarrollada por Kearns, [40], para Zry-2 y Zry-4 a $T < 550$ °C, expresión (1.13): $C_S = 9.9 \times 10^4 \exp(-8250/RT)$ (ppm en peso).

Para el primer tipo de TTH, con $T = 450$ °C y $C_S = 317$ ppm, se determinó un tiempo de recocido de 4 h 35 min. Las muestras se mantuvieron a temperatura en la mufla durante 4 h 35 min. y se practicaron dos tipos de enfriamiento: en aire y en agua desionizada a temperatura ambiente.

Para el segundo TTH, se utilizó $T = 520$ °C, siendo $C_S = 527$ ppm y se calculó $t = 2$ h 50 min. En este caso las muestras se mantuvieron a 520 °C durante el tiempo calculado y luego se templaron en agua desionizada a temperatura ambiente.

3.2. Preparación de las muestras autoclaveadas

3.2.1. Para caracterización mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB)

La preparación de las muestras para observar y medir las capas de óxido constó sólo de pulido mecánico. Se utilizaron papeles de carburo de silicio al agua desde granulometría 220 hasta 600 o 1200.

Para la observación de la microestructura y la distribución de hidruros, las muestras se pulieron mecánicamente y luego químicamente. El pulido mecánico se realizó con papeles de carburo de silicio al agua desde granulometría 220 hasta 1200, mientras que se usaron distintas soluciones de ataque de acuerdo con el requerimiento:

- I. **Revelado de microestructura:** Una vez terminado el pulido mecánico se frotó la probeta con un hisopo de algodón previamente sumergido en una solución de 50% vol. agua destilada, 47% HNO_3 y 3% HF.
- II. **Revelado de hidruros:** Se probaron dos procedimientos:
 1. Constó de dos ataques químicos: Una vez concluido el pulido con papel abrasivo, se frotó la probeta con un hisopo de algodón embebido en la siguiente solución: 50% vol. glicerina, 47% HNO_3 y 3% HF. Para revelar los hidruros, otro hisopo se sumergió en una solución de 25 ml de ácido láctico, 25 ml de HNO_3 y 4 gotas de HF y se frotó débilmente la probeta.
 2. En este procedimiento se aplicó directamente la solución de revelado de hidruros de: 25 ml de ácido láctico, 25 ml de HNO_3 y 4 gotas de HF, luego del pulido con papel. La eliminación del pulido químico con glicerina evita el revelado de la microestructura, el cual puede enmascarar la observación de los hidruros.

De acuerdo a las necesidades, se trabajó con las muestras masivas o se cortaron secciones de éstas que luego fueron incluidas en resina epoxi DICAST[®] 750.

Luego del autoclaveado, la medición del espesor del óxido y la observación de la distribución de hidruros se realizaron mediante MO en el espesor de las muestras masivas. En todas las muestras se observó la cara lateral de 5 mm $\times$ 54 mm (ver figura 3.1) que corresponde al largo de la probeta, y había sido ubicada en la dirección axial del recipiente de presión de la autoclave. Se sujetó cada muestra con una morsa de acrílico ajustable y se procedió al desbaste, pulido y revelado de hidruros. La

distribución de hidruros durante los distintos TTH también se observó sobre las muestras masivas. El revelado de los hidruros se hizo con el procedimiento II.1.

La microestructura del material de partida (planchuela) se observó mediante MO en una sección de $5 \times 10 \text{ mm}^2$ incluida. La probeta se pulió mecánicamente y se atacó con la solución I.

Luego de los TTH, para facilitar la observación de la distribución final de hidruros mediante MO y MEB, se incluyeron secciones de las muestras (extraídas de acuerdo al esquema mostrado en la sub-sección 3.2.2, figura 3.5 (Zona incluida)). Las probetas incluidas se pulieron y se utilizó la solución II.2 para revelar los hidruros.

3.2.2. Para estimación del contenido de H, ensayos de DRX y mediciones no destructivas

Una vez lograda una distribución homogénea de hidruros mediante los TTH, se procedió al acondicionamiento de las muestras masivas para poder realizar las estimaciones del contenido de hidrógeno por diferentes métodos, los ensayos de DRX y las mediciones no destructivas.

Para validar el procedimiento de determinación de conductividades desarrollado en esta tesis para las sondas planas en estudio, las primeras evaluaciones de las conductividades debieron hacerse sobre una cara libre de óxido de cada muestra.

Los análisis de DRX para determinar las fases de hidruros, así como las mediciones de conductividad mediante el método de van der Pauw, [15] y [61] también deben realizarse sobre caras libres de óxido. Además, para aplicar el método de van der Pauw la muestra no puede tener agujeros y sus caras mayores deben ser paralelas.

Considerando los requisitos anteriores se procedió a: **1)** eliminar la capa de óxido crecida sobre una de las caras mayores de cada muestra, **2)** eliminar la zona que contiene los agujeros y **3)** cortar trocitos de las muestras para la determinación cuantitativa de las concentraciones de hidrógeno. (ver figura 3.5).

1) Para mantener el paralelismo de las caras mayores, el proceso de desbaste del óxido de una de estas caras se hizo con papeles abrasivos de carburo de silicio al agua de granulometría 80, 100 y 120, en una seccionadora propiedad del Grupo de Difusión de la U. A. Materiales (CAC-CNEA).

2) Los agujeros se eliminaron recortando una sección de $4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ de cada muestra de acuerdo al esquema de la figura 3.5. La zona central de ésta se incluyó para

observar la distribución final de hidruros en el espesor de la muestra mediante MO y MEB.

3) Para la determinación cuantitativa de la concentración de hidrógeno se cortó una lonja de unos 2 mm, perpendiculares al corte anterior (figura 3.5). Se eliminó por desbaste mecánico el óxido presente en todas las caras de esta lonja y luego se cortaron 3 pequeñas porciones correspondientes a tres zonas distintas de la muestra: extremo cercano al agujero (zona T), parte central (zona M) y vértice inferior (zona B).

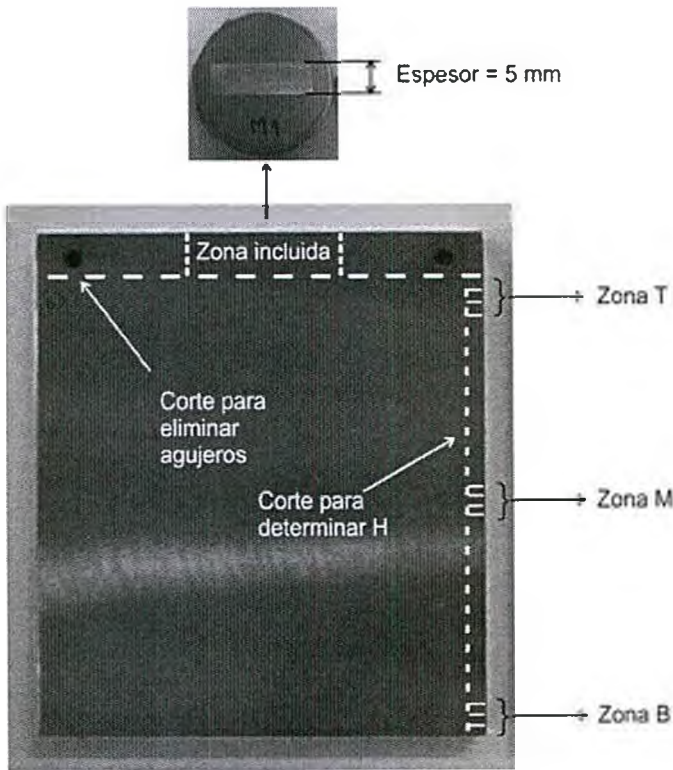


Figura 3.5: Esquema de los cortes realizados sobre las muestras.

3.3. Caracterización metalúrgica de las muestras

3.3.1. Análisis mediante MO y MEB

Las observaciones de MO se realizaron con los microscopios ópticos de la Sección Metalografía de la U. A. Materiales (CAC-CNEA). Estos microscopios, de marca Olympus® modelo B 201, poseen polarizador y brindan aumentos de 50X, 100X, 200X, 500X y 1000X. Uno de ellos cuenta con una cámara digital y un sistema de adquisición de imágenes.

Mediante MO se observó la microestructura del material de partida, se midieron los espesores de las capas de óxido al finalizar los ensayos de corrosión y se observó la distribución de hidruros luego del autoclaveado y entre los TTH a los que fueron sometidas las muestras.

Las mediciones de espesores de óxido mediante MO se realizaron utilizando un objetivo de 20X con un ocular graduado de 10X. Para cada muestra se tomaron 10 valores del espesor del óxido sobre cada lado mayor de la cara de 5 mm × 54 mm. Para el objetivo de 20X, cada división del ocular graduado corresponde a 5 μm. Con los errores de apreciación del instrumento y el análisis estadístico de los datos se estimó la incertidumbre final para estas mediciones.

Las observaciones de microscopía electrónica de barrido se llevaron a cabo en el microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la U. A. Materiales (CAC-CNEA). Una vez finalizados los TTH, se prepararon las “secciones incluidas” que se muestran en la figura 3.5 y en ellas se observó la distribución final de hidruros.

3.3.2. Ensayos de DRX

Las fases de hidruros se caracterizaron mediante DRX utilizando un difractómetro Philips X'Pert PW 3710, que opera con ánodo de cobre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.54060 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$, $\bar{\lambda}_{K\alpha} = 1.54186 \text{ \AA}$).

Todos los espectros se obtuvieron sobre la cara “libre de óxido” de cada una de las muestras, utilizando un rango angular de $30^\circ < 2\theta < 39^\circ$ que comprende los picos de máxima intensidad de la fase αZr y de las diferentes fases de hidruros, con un paso de 0.02° y un tiempo de conteo por paso de 20 segundos. La profundidad de penetración de la radiación de cobre en las muestras analizadas fue de aproximadamente 1.6 μm.

Para la identificación de las fases se utilizaron los archivos: 05-0665 (αZr); 34-0690 (γ -hidruro) y 34-0649 (δ -hidruro) del Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

3.3.3. Determinación del contenido de hidrógeno y oxígeno

Las concentraciones de hidrógeno y oxígeno del material de partida, es decir de la planchuela de Zry-4, fueron medidos en un analizador LECO® por el personal del Laboratorio de Compuestos de Uranio de la U. A. Combustibles Nucleares (CAC-CNEA).

Luego de los autoclaveados y finalizados los TTH, la concentración de hidrógeno se determinó en 3 porciones extraídas de cada una de las 3 zonas de las muestras señaladas en la figura 3.5. Previo al análisis, los pedacitos se desengrasaron en éter etílico caliente, se enjuagaron en agua desionizada a 80 – 90 °C, se secaron con aire caliente y se guardaron en un desecador envueltos en papel de aluminio.

En el analizador LECO se midió la [H] para cada una de las 3 porciones correspondientes a las 3 zonas de las muestras: T, M y B (figura 3.5). Se eligieron estas tres zonas para analizar si existían efectos de borde en la asimilación de hidrógeno.

3.4. Caracterización de las muestras mediante métodos no-destructivos

3.4.1. Equipamiento para corrientes inducidas

Para las mediciones por corrientes inducidas se utilizaron tres equipos:

1. Un equipo convencional de CI basado en PC, de la empresa Eddy Current Technology Inc. modelo MAD8D®, que permite utilizar cuatro frecuencias diferentes. Tiene una interfase gráfica interactiva para realizar los ajustes y calibraciones necesarias. Presenta las señales en forma de curvas de Lissajous o como componentes dependientes del tiempo. Graba los datos que luego pueden ser leídos y procesados con diferentes softwares. Este equipo se utilizó con las sondas planas y con una sonda cilíndrica comercial tipo palpador, solenoide corto de Zetec® Inc.

2. Un equipo Fischer DualScope® MP40, para medir espesores de recubrimientos sobre sustratos metálicos. Utiliza el método de CI para determinar la distancia entre el

sensor y el material conductor (lift-off). Se lo empleó con la sonda Fischer modelo ETD3.3 especificada para recubrimientos no conductores sobre sustratos metálicos no ferromagnéticos. Este equipo trae una cantidad de funciones estadísticas, de calibración y de almacenamiento. Previa calibración, entrega directamente valores de espesores en micrones.

3. Un analizador de impedancia Solartron SI 1260. Este equipo permite hacer mediciones en el rango de frecuencia 10 μHz a 32 MHz, con tensiones entre 0 y 3 V para frecuencias menores que 10 MHz y tensiones entre 0 y 1 V para frecuencias mayores que 10 MHz. Se lo utilizó en el rango 10 Hz a 25 MHz, con un rango de tensión aplicada entre 100 mV y 500 mV. La resolución en tensión es de 5 mV. La resolución en frecuencia depende del intervalo: 1) 10 μHz a 655,36 Hz, $\Delta f = 10 \mu\text{Hz}$, 2) 655,36 Hz a 6,5536 kHz, $\Delta f = 100 \mu\text{Hz}$, 3) 6,5536 kHz a 65,536 kHz, $\Delta f = 1 \text{ mHz}$, 4) 65,536 kHz a 655,36 kHz, $\Delta f = 10 \text{ mHz}$, 5) 655,36 kHz a 6,5536 MHz, $\Delta f = 100 \text{ mHz}$, 6) 6,5536 MHz a 32 MHz, $\Delta f = 1 \text{ Hz}$. Con este equipo se estimaron las frecuencias de resonancia propias de las sondas y se hicieron mediciones de impedancia para la determinación del lift-off y de la conductividad eléctrica.

3.4.2. Medición de los espesores de óxido

3.4.2.1. Mediante equipo comercial Fischer

Se estableció el procedimiento de inspección para obtener una medida promedio de los espesores de las capas de óxido en cada muestra. Los pasos de este procedimiento incluyen la determinación de las zonas a medir sobre cada probeta, la calibración inicial del equipo y las calibraciones periódicas durante los ensayos, para asegurar el correcto funcionamiento del equipo.

La sonda ETD3.3. tiene un área de apoyo de 1 mm² sobre la zona de medición. Se marcó sobre cada muestra un retículo de 9 zonas, como se muestra en la figura 3.6. Sobre cada una de estas zonas se tomaron 5 mediciones, recolectándose un total de 45 para cada cara de cada muestra, y se promediaron. En las muestras M3 y M4 también se realizaron 10 mediciones sobre algunas de las pequeñas ampollas que aparecieron luego de los atoclaveados; en estas dos muestras las primeras 45 mediciones sobre cada cara fueron hechas sobre zonas visiblemente sin ampollas.

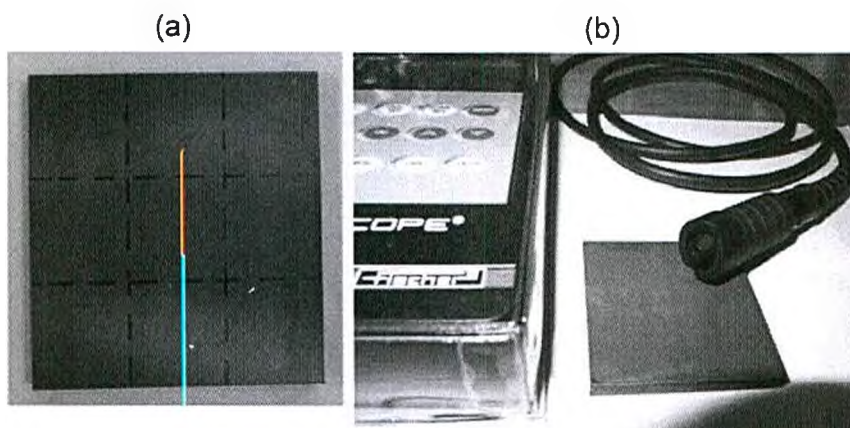


Figura 3.6: a) Muestra con divisiones marcadas sobre la superficie para medir el espesor del óxido con el equipo Fischer. b) Sonda utilizada y equipo.

El procedimiento de ensayo es el siguiente:

(i) Cada calibración consiste en una *normalización* más una *calibración correctiva* (ambas son funciones del propio MP40). La normalización consiste en determinar el cero evaluando el “sustrato conductor”, para lo cual se empleó la muestra M8. La calibración correctiva es la evaluación de dos puntos de la curva de calibración propia del equipo, sobre dos patrones de espesores conocidos –proporcionados por el fabricante del equipo– los cuales son láminas plásticas de $(24.3 \pm 0.5) \mu\text{m}$ y de $(342 \pm 1) \mu\text{m}$, que se colocan sobre el “sustrato conductor”.

(ii) Se realiza una calibración al comenzar la evaluación. Luego se debe repetir la calibración cada 2 muestras, es decir cada 180 mediciones individuales. Si por algún motivo se interrumpe el proceso de toma de datos por una hora o más tiempo, se debe volver a realizar la calibración inicial.

3.4.2.2. Mediante bobinas planas

Para hallar la curva de calibración para cada bobina, que relaciona el módulo de la impedancia de la sonda con la separación de la misma respecto del sustrato conductor (lift-off), se utilizó el dispositivo del esquema de la figura 3.7, la muestra M8 y el analizador de impedancia Solartron SI 1260.

El dispositivo, controlado desde una PC, consta de un desplazador Newport[®], cuyo menor desplazamiento es de $1 \mu\text{m}$, dispuesto en forma vertical, al cual se le adosaron las sondas de una manera conveniente para poder medir la impedancia de las mismas a medida que se alejaban de la muestra sin oxidar, M8. Para estas mediciones, el lift-off es la separación entre la base de acrílico que sostiene a la bobina y el material conductor.

Para asegurar no introducir errores por la presencia de los bordes se marcó sobre cada probeta, con rectángulos de líneas punteadas, el lugar donde se debía apoyar la sonda al medir, figura 3.8.

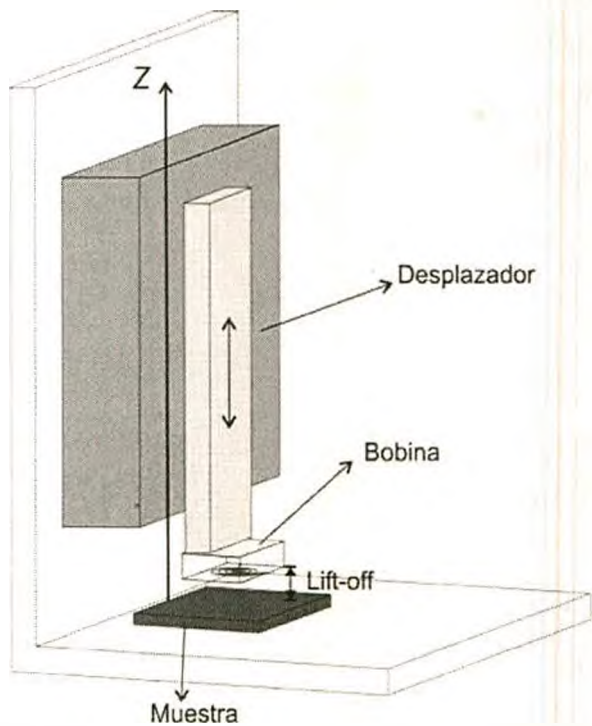


Figura 3.7: Dispositivo utilizado para medir las capas de óxido con las bobinas planas rectangulares.

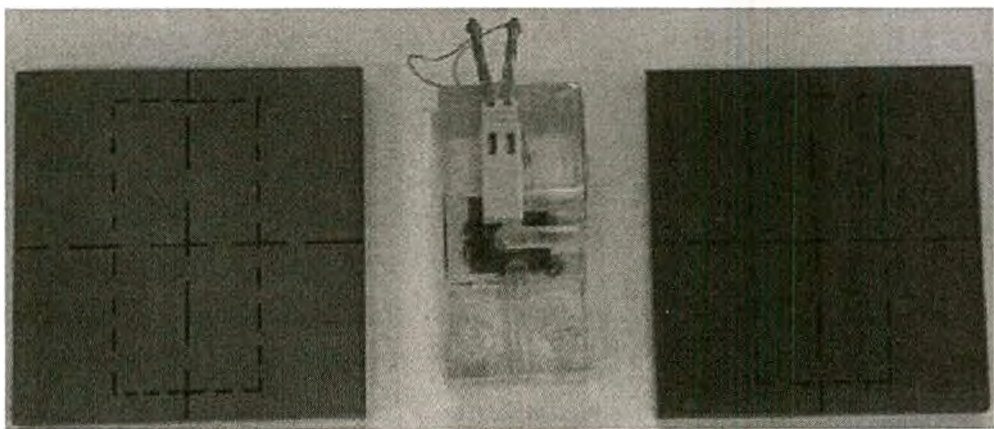


Figura 3.8: Lugar marcado sobre las muestras para apoyar las sondas al medir con las bobinas planas, se buscó eliminar los efectos de borde en las mediciones.

Se tomaron valores de impedancia, Z , cada $10\text{ }\mu\text{m}$, desde la posición de la sonda apoyada sobre M8 (*lift off intrínseco*, que para estas mediciones corresponde al cero) hasta $220\text{ }\mu\text{m}$. Las medidas de impedancia fueron hechas a una frecuencia fija para cada bobina, elegida arbitrariamente alta para asegurar una baja penetración de la onda en el material y así evitar efectos de las posibles variaciones en las conductividades de los substratos conductores de la muestra sobre las mediciones. Luego se levantó la curva de calibración $|Z|$ vs. lift-off, para cada bobina plana (1 y 2).

A continuación se midió el módulo de la impedancia de cada sonda sobre cada muestra oxidada y, aplicando la curva de calibración, se determinaron los espesores de las capas de óxido.

3.4.3. Medición de la conductividad eléctrica

Para la determinación de la conductividad eléctrica de las muestras se utilizaron tres técnicas diferentes:

I. Mediante la aplicación convencional de CI. Se llevó a cabo con el equipo MAD8D. Esta técnica comparativa utiliza el concepto de plano de impedancia. Se registran curvas de lift-off al acercar la bobina desde su punto de calibración en aire hasta cada una de las muestras a evaluar (ver figura 1.2). Es necesario tener por lo menos un par de patrones de conductividad conocida, en un intervalo que encierre a las muestras incógnitas. Se utilizaron dos patrones provistos por Zetec Inc. que se identificaron como P4 y P5, cuyas conductividades en S/m son: $\sigma_{P4} = 2.03 \times 10^6$ y $\sigma_{P5} = 5.531 \times 10^5$. Se utilizaron la sonda palpador Zetec y las bobinas planas, a cuatro frecuencias diferentes. Se observaron las curvas en la pantalla de la PC, se grabaron las señales y se las procesó.

II. Mediante el procedimiento de CI para bobinas planas desarrollado en esta tesis. Se empleó el equipo Solartron SI 1260, el modelo y las correcciones descritas en el capítulo 2. Para las mediciones de impedancia se ubicaron las bobinas centradas sobre las marcas rectangulares (figura 3.8), y se consideró un barrido en frecuencia entre 250 kHz y 5.5 MHz. Las mediciones se hicieron tanto en la cara sin óxido como en la cara con óxido. Los valores medidos fueron corregidos como se indicó en el capítulo 2 y luego utilizados con el modelo para calcular la conductividad.

III. Aplicando el método de van der Pauw, descrito en la sección 1.4, como método independiente del de CI. El método de van der Pauw permite la medición directa de la resistividad de muestras de forma arbitraria, siempre que su espesor sea homogéneo y no tengan agujeros. La técnica emplea una corriente constante y utiliza cuatro contactos aislados que deben estar en los bordes de las muestras. Se inyecta una corriente constante por dos de los contactos y se mide la caída de tensión sobre los otros dos,

como se indicó en la sección 1.4. Se tomaron 5 mediciones del voltaje en cada una de las 8 configuraciones de la figura 1.9. Como fuente de corriente se utilizó una fuente Hewlett-Packard® 6032 la cual suministra corrientes de salida entre 0-50 A, con una precisión de 0.36 % + 35 mA. Para medir las diferencias de potencial se empleó un multímetro digital Keithley® 2000, que permite medir tensiones continuas desde 100 nV hasta 1 kV, con una precisión asegurada hasta el sexto dígito de la medición, más lo indicado en el manual para el rango de voltajes en que fue utilizado. Los equipos y las instalaciones para el desarrollo de estas mediciones fueron facilitados por el grupo MEMS (Sistemas Microelectromecánicos) de la Gerencia de Investigaciones y Aplicaciones no Nucleares (CAC-CNEA). La resolución de la ecuación (1.3), para obtener las resistividades, se llevó a cabo con un programa en MatLab® desarrollado en el grupo MEMS.

Capítulo 4 – Resultados y discusión

4.1. Muestras de Zry-4 con diferentes grados de corrosión

4.1.1. Material de partida – Microestructura

Micrografías ópticas de una porción de planchuela de Zry-4 incluida y atacada según lo indicado en 3.2.1 y 3.3.1 se muestran en la figura 4.1. Se observó una estructura de grano (αZr) equiaxiado de 10 a 30 μm con pequeños precipitados de $\text{Zr}(\text{Fe}/\text{Cr})_2$ y Zr-Fe menores que 0.5 μm uniformemente distribuidos en la matriz.

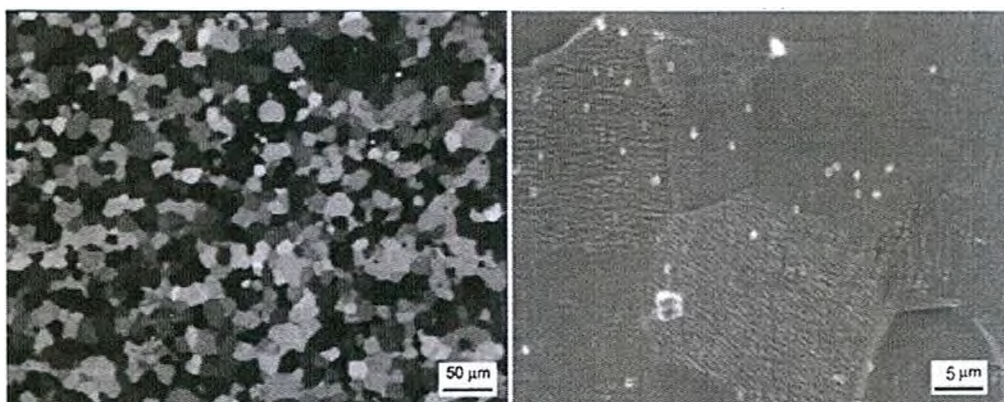


Figura 4.1: Microestructura del material de partida, luz polarizada, MO.

4.1.2. Ensayos de corrosión en autoclave – Concentraciones de hidrógeno y oxígeno de las muestras

Los resultados de los ensayos de autoclave a los que se sometieron las muestras M1 a M7 se presentan en las tablas 4.1 y 4.2. La primera columna de ambas tablas indica los pasos de autoclaveado (i), la segunda corresponde a la muestra ensayada y la tercera a la duración en horas de cada paso (t_i). La tabla 4.1 resume los primeros 5 ensayos, que fueron hechos con M1. En éstos, la muestra no sufrió corrosión acelerada debido a los

inconvenientes descriptos en la sub-sección 3.1.1.3. La tabla 4.2 contiene los resultados en los que se logró corrosión acelerada.

Para cada muestra se evaluó el aumento de masa por unidad de área obtenido en cada ciclo (Δw_i , ecuación (1.6)).

Ciclo de autoclaveado (i)	Muestra ensayada	Duración (h) t_i Error $\cong$ 1 h	Δw_i (mg/dm ²)
1	M1	84	11.6 $\pm$ 0.3
2	M1	144	1.9 $\pm$ 0.3
3	M1	180	19.3 $\pm$ 0.4
4	M1	60	10.4 $\pm$ 0.3
5	M1	216	16.2 $\pm$ 0.3

Tabla 4.1: Resultados de los primeros ensayos de autoclave en los que no se logró corrosión acelerada.

Como en los ensayos de corrosión acelerada (tabla 4.2) la cinética de oxidación es lineal, sección 1.5, para cada muestra se calculó la velocidad de corrosión correspondiente a ese paso de autoclaveado como $V_{Corr, i} = \Delta w_i / t_i$, expresión (2.91), que son los valores de la última columna de dicha tabla.

El resultado final para cada una de las probetas se resume en la tabla 4.3. La columna 2 de esta tabla indica la cantidad de ciclos de autoclave que recibió cada muestra. La duración de todos los ciclos realizados sobre cada muestra se encuentra en la columna 3. En la columna 4 se presentan los aumentos totales de masa por unidad de área para cada muestra una vez finalizados todos los autoclaveados ($\Delta w_T = \sum_i \Delta w_i$).

Los valores entre paréntesis para M1 (columnas 2, 3 y 4) corresponden al número de ciclos y a las cantidades totales asociadas a los ensayos en los cuales la muestra no sufrió corrosión acelerada. En la columna 5 de la tabla 4.3 se agrupan los promedios de las velocidades de corrosión para cada muestra, $V_{Corr Prom}$, calculados a partir de los valores de las velocidades de corrosión de cada ciclo en particular ($V_{Corr, i}$).

Ciclo de autoclaveado (i)	Muestra ensayada	Duración (h) t_i Error $\cong 1$ h	Δw_i (mg/dm ²)	$V_{\text{Corr. } i}$ (mg/dm ² · h)
1	M1	96	228.0 ± 0.8	2.4 ± 0.1
2	M1	84	128.9 ± 0.6	1.50 ± 0.05
1	M2	29	153.1 ± 0.8	5.3 ± 0.2
2	M2	65	188.1 ± 0.7	2.9 ± 0.1
3	M2	63	342 ± 1	5.4 ± 0.1
1	M3	47	178.8 ± 0.7	3.8 ± 0.1
2	M3	38	126.6 ± 0.6	3.3 ± 0.1
3	M3	66	561 ± 2	8.5 ± 0.2
4	M3	64	550 ± 2	8.6 ± 0.2
5	M3	65	370 ± 1	5.7 ± 0.1
6	M3	64	453 ± 1	7.0 ± 0.1
7	M3	44	256.8 ± 0.9	5.8 ± 0.1
1	M4	90	315 ± 1	3.5 ± 0.1
2	M4	66	472 ± 1	7.1 ± 0.1
3	M4	65	350 ± 1	5.4 ± 0.1
4	M4	66	238.8 ± 0.8	3.6 ± 0.1
5	M4	67	282.2 ± 0.9	4.2 ± 0.1
1	M5	6	44.3 ± 0.4	7.4 ± 1.3
2	M5	41	241.4 ± 0.8	5.9 ± 0.2
3	M5	63	340 ± 1	5.4 ± 0.1
4	M5	65	404 ± 1	6.2 ± 0.1
5	M5	65	363 ± 1	5.6 ± 0.1
1	M6	65	440 ± 1	6.8 ± 0.1
2	M6	64	359 ± 1	5.6 ± 0.1
3	M6	29	218.9 ± 0.8	7.5 ± 0.3
1	M7	16	109.2 ± 0.6	6.8 ± 0.5
2	M7	19	123.8 ± 0.6	6.5 ± 0.4

Tabla 4.2: Resultados de los ensayos de autoclave en los que se logró corrosión acelerada.

Como se puede ver en la tabla 4.3, la velocidad de corrosión promedio para la muestra M1 se aleja considerablemente de los valores del resto de las muestras. Esto se debe a que esta muestra se utilizó para la puesta a punto de la técnica.

En la tabla 4.3 se presentan también las concentraciones de hidrógeno finales medidas con el analizador LECO, sub-ccción 3.3.3, expresadas en ppm en peso de hidrógeno. Con el analizador LECO se midieron también las concentraciones iniciales de hidrógeno y oxígeno de la muestra M8 sin autoclavar (blanco), resultados que también se muestran en la tabla 4.3.

Muestra	Ciclos de autoclaveado	Duración (h) Error $\cong$ 1 h	Δw_T Aumento de masa total por unidad de area (mg/dm^2)	$V_{\text{Corr Prom}}$ ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{h}$)	[H] final (ppm)
M1	2 (5) [#]	180 (684) [#]	357 ± 1 (59 ± 1) [#] Total = 416 ± 1	2.0 ± 0.6	231 ± 35
M2	3	157	683 ± 2	5 ± 1	687 ± 103
M3	7	389	2496 ± 8	6 ± 2	2019 ± 202
M4	5	354	1658 ± 6	5 ± 2	1296 ± 130
M5	5	240	1392 ± 5	6 ± 2	1204 ± 121
M6	3	158	1018 ± 3	7 ± 1	835 ± 126
M7	2	35	233 ± 1	6.7 ± 0.7	142 ± 21
[O] _{inicial} = (1440 $\pm$ 144) ppm, [H] _{inicial} = (5.9 $\pm$ 0.9) ppm, en M8					

[#]Los valores entre paréntesis para M1 corresponden a los 5 ensayos en los que no se produjo corrosión acelerada.

Tabla 4.3: Resumen de los resultados de autoclaveado en LiOH 1M. También se muestran los contenidos iniciales de oxígeno e hidrógeno.

En la sub-sección 3.2.2 se menciona que el contenido de hidrógeno se midió por triplicado en 3 zonas de cada muestra: región cercana al borde superior (T), zona media (M) y zona correspondiente al extremo inferior (B), figura 3.5 de 3.2.2. Los valores correspondientes al promedio de las tres secciones extraídas de cada zona se presentan en la tabla 4.4.

Muestra	[H] ppm Zona T	[H] ppm Zona M	[H] ppm Zona B
M1	220 $\pm$ 33	242 $\pm$ 36	346 $\pm$ 52
M2	751 $\pm$ 113	622 $\pm$ 93	890 $\pm$ 134
M3	2214 $\pm$ 221	1823 $\pm$ 182	2810 $\pm$ 281
M4	1385 $\pm$ 139	1206 $\pm$ 121	2364 $\pm$ 236
M5	1201 $\pm$ 120	1207 $\pm$ 121	1629 $\pm$ 163
M6	857 $\pm$ 129	813 $\pm$ 122	1275 $\pm$ 191
M7	140 $\pm$ 21	143 $\pm$ 21	155 $\pm$ 23

Tabla 4.4: Concentraciones de hidrógeno en cada una de las zonas indicadas en la figura 3.5, sub-sección 3.2.2. Los valores de cada zona corresponden al promedio de las 3 porciones cortadas.

Para todas las muestras, la concentración de hidrógeno en la zona B resulta entre un 10 % y un 80 % superior respecto de los valores medidos en las regiones T y M. En la figura 3.5 se observa que el material de la zona B se extrajo de la esquina inferior de la

muestra, en la cual es esperable una mayor acumulación de hidrógeno, ya que éste ingresa en la matriz a través de cuatro caras. Debido a que estas medidas resultan sobrestimadas por el efecto de borde, se decidió descartarlas y tomar como concentración final de hidrógeno, el promedio de las mediciones sobre las zonas T y M. Estos valores son los que se informan en la última columna de la tabla 4.3.

4.1.3. Óxidos

El aspecto de la capa de óxido formada sobre cada muestra depende del espesor de la misma. La figura 4.2 presenta algunas de las probetas luego de los autoclaveados.

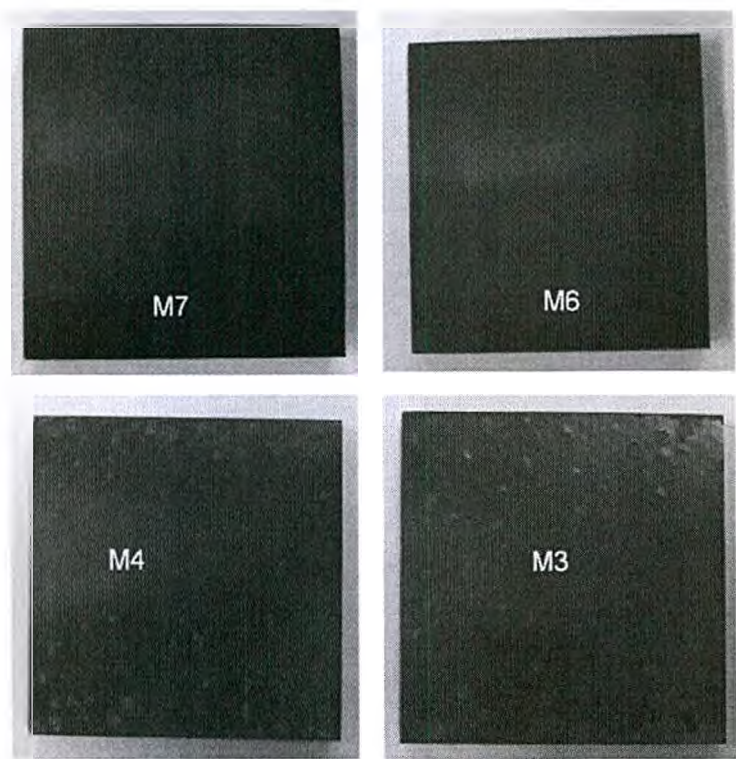


Figura 4.2: Aspecto de los óxidos de algunas de las muestras. En M4 y M3 se observa spalling.

M7 (la muestra de menor Δw_T) presentó un óxido negro y adherente. El óxido de M1 es adherente, gris oscuro y algo lustroso. Los óxidos de M2 y M6 resultaron bastante similares, siendo óxidos grises y adherentes. El óxido de M5 también es adherente; pero gris mate. El óxido sobre M4 resultó ser gris blancuzco, mate y con ampollas de *spalling* (descascaramiento). Por último, el óxido de M3 (la muestra de mayor Δw_T) es gris blancuzco, mate y con más cantidad de ampollas que M4 y de mayor tamaño. En M4 y M3 las ampollas se produjeron previamente al descascaramiento.

En la figura 4.3 se muestran los aspectos generales de los óxidos formados sobre las muestras. Las fotos se agruparon según Δw_T crecientes (tabla 4.3).

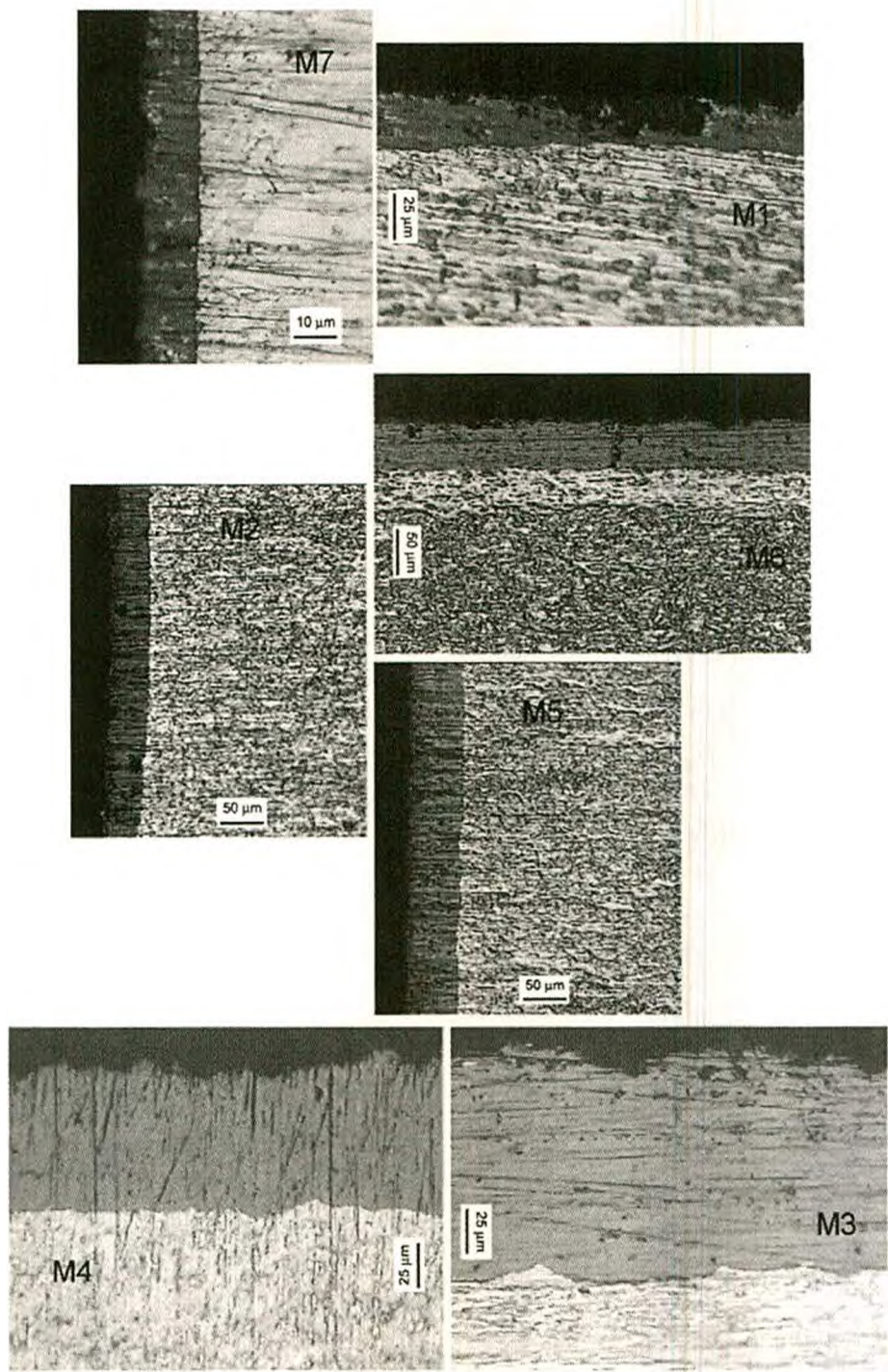


Figura 4.3: MO. Óxidos de todas las muestras. M7 (233), M1 (416), M2 (683), M6 (1018), M5 (1392), M4 (1658) y M3 (2496). Los valores entre paréntesis son los correspondientes Δw_T en mg/dm^2 (Tabla 4.3).

El pulido mecánico de la sección transversal de las muestras sujetadas con la morsa, produjo la rotura del óxido en algunos sectores. Esto obligó a elegir cuidadosamente las zonas en las cuales se realizó la medición del espesor mediante MO. En la figura 4.4 se muestran zonas que sufrieron ruptura del óxido.

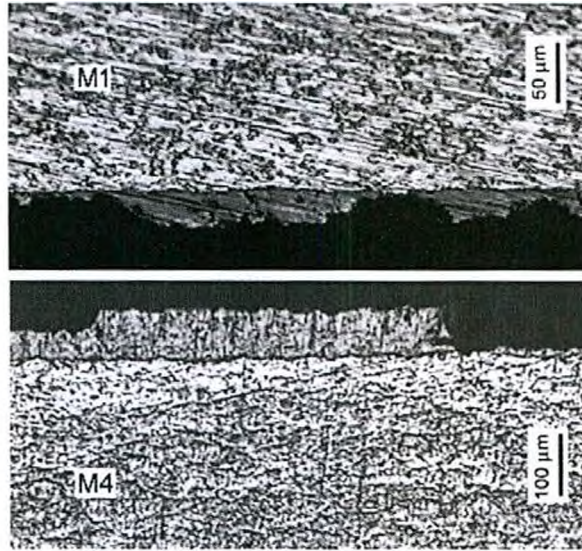


Figura 4.4: Se exhiben como se rompe el óxido en algunas zonas.

4.1.4. Estimación y medición de los espesores de óxido

4.1.4.1. Estimación de los espesores de óxido

A partir de los datos de la cinética de la corrosión se pueden estimar los espesores de óxido (e_{ox}) formados sobre las muestras, teniendo en cuenta la incorporación de hidrógeno.

Como ya se mencionó en la sección 1.5, en cada paso de autoclavado, i , se registra el incremento de masa de cada muestra Δm_i (1.7), éstos son los valores utilizados para calcular los $\Delta m_T = \sum_i \Delta m_i$ y con estos los $\Delta w_T = \sum_i \Delta w_i$ de la tabla 4.3. Una vez determinadas las concentraciones finales de hidrógeno de cada muestra y la concentración inicial de hidrógeno, tabla 4.3, con los Δm_T se puede obtener una expresión para los espesores de óxido. Se debe recordar aquí que las determinaciones de hidrógeno se hicieron sobre pedacitos de matriz de Zry-4 sin óxido (sub-secciones 3.2.2 y 3.3.3).

Si para cada probeta se llama m_H a la masa total de hidrógeno incorporado, m_{Zry-4} a la masa de Zry-4 sin oxidar, m_{ZrO_2} a la masa de óxido formada, $[H]_{ppm}$ a la concentración final de hidrógeno expresada en ppm y $[H]_{inicial}$ a la concentración inicial de hidrógeno también en ppm (ver tabla 4.3) se tienen las siguientes relaciones:

$$m_H = m_{\text{ZrY-4}}^{\text{Sin oxidar}} \cdot ([H]_{\text{ppm}} - [H]_{\text{inicial}}) \cdot 1 \times 10^{-6} \quad (4.1).$$

Tanto m_H , $m_{\text{ZrY-4}}^{\text{Sin oxidar}}$ como m_{ZrO_2} son desconocidos; pero se tiene

$$m_{\text{ZrY-4}}^{\text{Sin oxidar}} = m_i + \Delta m_T - m_{\text{ZrO}_2} \quad (4.2),$$

con lo que (4.1) queda

$$m_H = (m_i + \Delta m_T - m_{\text{ZrO}_2}) \cdot ([H]_{\text{ppm}} - [H]_{\text{inicial}}) \cdot 1 \times 10^{-6} \quad (4.3),$$

donde todas las masas están expresadas en gramos.

Además la masa total de oxígeno resultante en cada muestra es:

$$m_O = \Delta m_T - m_H \quad (4.4).$$

Por la fórmula del ZrO_2 vemos que por cada 123.2 g de óxido se incorporan 32 g de oxígeno:

$$m_O = \frac{32}{123.2} \cdot m_{\text{ZrO}_2} \quad (4.5).$$

Con (4.3), (4.4) y (4.5) se obtiene una expresión para la masa total de óxido formada:

$$m_{\text{ZrO}_2} = \frac{\Delta m_T - (m_i + \Delta m_T) \cdot ([H]_{\text{ppm}} - [H]_{\text{inicial}}) \cdot 1 \times 10^{-6}}{\frac{32}{123.2} - ([H]_{\text{ppm}} - [H]_{\text{inicial}}) \cdot 1 \times 10^{-6}} \quad (4.6).$$

Para la deducción de (4.6) se tomaron los valores de 32 g y 123.2 g para las masas molares del O_2 y del ZrO_2 , respectivamente.

Con m_{ZrO_2} y la densidad del ZrO_2 se obtiene el volumen de óxido formado durante la corrosión:

$$V_{\text{ZrO}_2} = \frac{m_{\text{ZrO}_2}}{\delta_{\text{ZrO}_2}} \quad (4.7).$$

Considerando las dimensiones de cada muestra antes de que sean autoclaveadas y suponiendo que sobre toda la superficie de las mismas crece un óxido de espesor e_{ox} uniforme, se obtiene la siguiente expresión cúbica para e_{ox} :

$$V_{ZrO_2} = 2e_{ox} \cdot [l_1 h + l_1 l_2 + l_2 h - \pi(r^2 + hr)] + e_{ox}^2 [-4(l_1 + h + l_2) + \pi(h + 4r)] + e_{ox}^3 (8 - 2\pi) \quad (4.8),$$

donde l_1 , l_2 y h son las dimensiones de los lados y del espesor de cada muestra y r es el radio de los agujeros hechos en las probetas para colgarlas dentro del liner, ver figura 3.1. Los espesores de óxido calculados así corresponden a valores promedios sobre la superficies de las muestras. Para estos cálculos se desprecia el oxígeno absorbido por el metal; la determinación de la cantidad de oxígeno absorbido es muy difícil, especialmente a temperaturas menores que 400 °C, [2].

Los espesores de óxido también pueden calcularse, [4]; considerando los incrementos totales de masa de oxígeno incorporado por unidad de área de cada probeta, $\Delta w_{O,T}$:

$$e_{ox} = \frac{1 \mu m \cdot \Delta w_{O,T}}{14.9 \text{ mg/dm}^2} \quad (4.9).$$

Para calcular los $\Delta w_{O,T} = \sum_i \Delta w_{O,i} = (m_O)/A_p$ se utilizó (4.5) con m_{ZrO_2} dada por (4.6). Los resultados de estos cálculos se presentan en la tercera columna de la tabla 4.5.

Resolviendo (4.8) se calcularon los espesores de óxido finales formados sobre cada muestra (cuarta columna de la tabla 4.5). Para la densidad del óxido se tomó el valor de 5.72 g/cm³.

Como la concentración inicial de hidrógeno, $[H]_{inicial} = (5.9 \pm 0.9) \text{ ppm}$ (tabla 4.3), es bastante menor que todas las concentraciones finales de hidrógeno y menor también que los errores en la determinación de las mismas, al aplicar la fórmula (4.6) se despreció $[H]_{inicial}$ frente a $[H]_{ppm}$.

En la tabla 4.5 se presentan las muestras ordenadas según el incremento total de masa por unidad de área creciente (Δw_T , columna 2) junto con los valores de los espesores de óxido calculados mediante las ecuaciones (4.9) y (4.8) (columnas 3 y 4 respectivamente).

Los resultados experimentales de [4] muestran que m_H es aproximadamente el 10 % de Δm_T , para Zry-4 autoclaveado en solución 1 M de LiOH a 340 °C. Cuando no se conocen las m_H y cuando tampoco se tiene un valor de referencia para el pickup o para concentraciones de hidrógeno bajas es posible calcular de manera aproximada los espesores de óxido utilizando el incremento total de masa por unidad de área de muestra, Δw_T , con la siguiente fórmula:

$$e_{ox} \cong \frac{1 \mu m \cdot \Delta w_T}{14.9 \text{ mg/dm}^2} \quad (4.10),$$

Como en (4.10) no se tiene en cuenta la corrección por el hidrógeno incorporado; para los ensayos en LiOH 1M, los espesores de óxido formados se pueden estimar como el 90 % de (4.10).

Las expresiones (4.9) y (4.10) son las de uso más frecuente en los trabajos de corrosión de Zr y sus aleaciones en autoclave. La (4.9) es la más exacta ya que considera la incorporación de hidrógeno. Tanto en el desarrollo de (4.9) y (4.10) como en la aplicación de (4.7) para calcular el V_{ZrO_2} , se emplea la densidad del óxido. Para llegar a (4.9) o (4.10) se considera que el óxido se desarrolla sobre una superficie plana de área igual al área de cada probeta. En cambio, la ecuación (4.8) tiene en cuenta el espesor del óxido formado en la superficie real, incluso en los agujeros realizados a las muestras; por lo que su resultado representa un valor más exacto; pero como se puede observar en la tabla 4.5 los valores encontrados son similares.

En las últimas cuatro columnas de la tabla 4.5 se presentan las mediciones de los espesores de las capas de óxido por MO y por los métodos de CI (medidor Fischer DualScope y bobinas planas), los resultados de estas determinaciones se desarrollan a continuación.

4.1.4.2. Determinaciones experimentales de los espesores de óxido

I. y II. Microcopio óptico y Medidor comercial Fischer

Los resultados de las mediciones de los espesores promedio de óxido realizadas con el microscopio óptico con ocular graduado (3.3.1) y con el medidor comercial Fischer DualScope MP40 con la sonda ETD3.3 (3.4.1 y 3.4.2.1) se presentan en la tabla 4.5 en las columnas 5 y 6 respectivamente. Estas mediciones fueron hechas luego de finalizados todos los autoclaveados y antes de los TTH. En la columna 5 se presentan, también, los valores máximos medidos con el MO, en cada serie.

Muestra	Δw_T (mg/dm^2)	Espesor de óxido Ec. (4.9) (μm)	Espesor de óxido Ec. (4.8) (μm)	Espesor de óxido MO (μm)	Espesor de óxido Fischer (μm)	Espesor de óxido Bobina 1 (μm) Error $\cong 5$	Espesor de óxido Bobina 2 (μm) Error $\cong 5$
M7	233 ± 1	14.3 ± 0.2	14.5 ± 0.2	14 ± 3 Max: 15	15.9 ± 0.9	19	15
M1	416 ± 1	25.8 ± 0.4	26.2 ± 0.4	28 ± 3 Max: 30	28 ± 3	30	31
M2	683 ± 2	39 ± 1	40 ± 1	52 ± 3 Max: 55	54 ± 4	58	54
M6	1018 ± 3	61 ± 1	62 ± 1	56 ± 3 Max: 60	73 ± 2	75	79
M5	1392 ± 5	82 ± 1	84 ± 1	73 ± 3 Max: 76	99 ± 4	110	112
M4	1659 ± 6	100 ± 1	102 ± 1	92 ± 4 Max: 95	112 ± 4	131	136
M3	2496 ± 8	149 ± 2	153 ± 2	125 ± 5 Max: 130	178 ± 6	217	221

Tabla 4.5: Espesores de óxido calculados y medidos por distintos métodos. Los errores que figuran para las bobinas planas son los mínimos.

Para evaluar rápidamente si los TTH habían alterado los espesores de las capas de óxido, al finalizar dichos tratamientos se volvieron a medir los espesores de óxido con el medidor Fischer sobre cada muestra, estas mediciones se presentan en la tabla 4.6. Si se comparan con las mismas medidas tomadas antes de los TTH, tabla 4.5, salvo fluctuaciones asignables al proceso de medición, se puede decir que los TTH no afectaron los espesores de las capas de óxido. Lo que sí se produjo fue la rotura de algunas pocas ampollas de spalling, debido principalmente a la manipulación de las muestras.

Muestra	Espesor de óxido Fischer Luego de los TTH (μm)
M7	17.0 ± 0.8
M1	30 ± 3
M2	53 ± 4
M6	75 ± 2
M5	103 ± 4
M4	106 ± 4
M3	172 ± 5

Tabla 4.6: Espesores de óxidos luego de finalizados los TTH.

Todos los valores presentados de las mediciones con el DualScope corresponden a la estadística realizada con las noventa mediciones tomadas sobre cada muestra, este promedio se puede tomar como un valor representativo del espesor de óxido medio de

cada muestra. En la Parte 4 del Apéndice a modo de ejemplo, se incluyen los promedios de las 5 mediciones que se tomaron antes de los TTH sobre cada una de las 9 zonas (figura 3.6) de una de las caras mayores de cada muestra. Se comprobó que las mediciones sobre las nueve zonas pueden considerarse, en general, equivalentes; es decir que los valores de la columna 6 de la tabla 4.5 son buenos indicadores de los espesores de óxido promedio de cada muestra. Las mediciones sobre las ampollas de spalling de M3 y M4 con el DualScope arrojaron los valores: $(216 \pm 27) \mu\text{m}$ y $(117 \pm 12) \mu\text{m}$, respectivamente.

III. Bobinas planas

En la figura 4.5 se muestran los resultados de las mediciones con las bobinas planas: (i) Con cuadrados negros los valores de los módulos de las impedancias medidas sobre M8, cada $10 \mu\text{m}$ con el dispositivo de la figura 3.7 a las frecuencias elegidas: 20 Mhz para la bobina 1 y 25 MHz para la bobina 2. (ii) Con una línea continua roja las curvas de calibración obtenidas para las bobinas a partir de las mediciones (i). Y (iii), con puntos azules las mediciones del $|Z|$ sobre cada muestra oxidada, a partir de las cuales y aplicando la curva de calibración se obtuvieron los respectivos espesores de óxidos.

Los valores obtenidos de los espesores de las capas de óxido con las bobinas planas, a través de la curva de calibración, están en las columnas 7 y 8 de la tabla 4.5. En estas mediciones la incertidumbre mínima en la determinación de los espesores de óxido corresponde a la incerteza asociada al desplazamiento del desplazador, de la figura 3.7, y especialmente al apoyo de la sonda sobre la muestra blanco (M8) al realizar las mediciones para determinar la curva de calibración; dicha incertidumbre total resultó ser de $5 \mu\text{m}$.

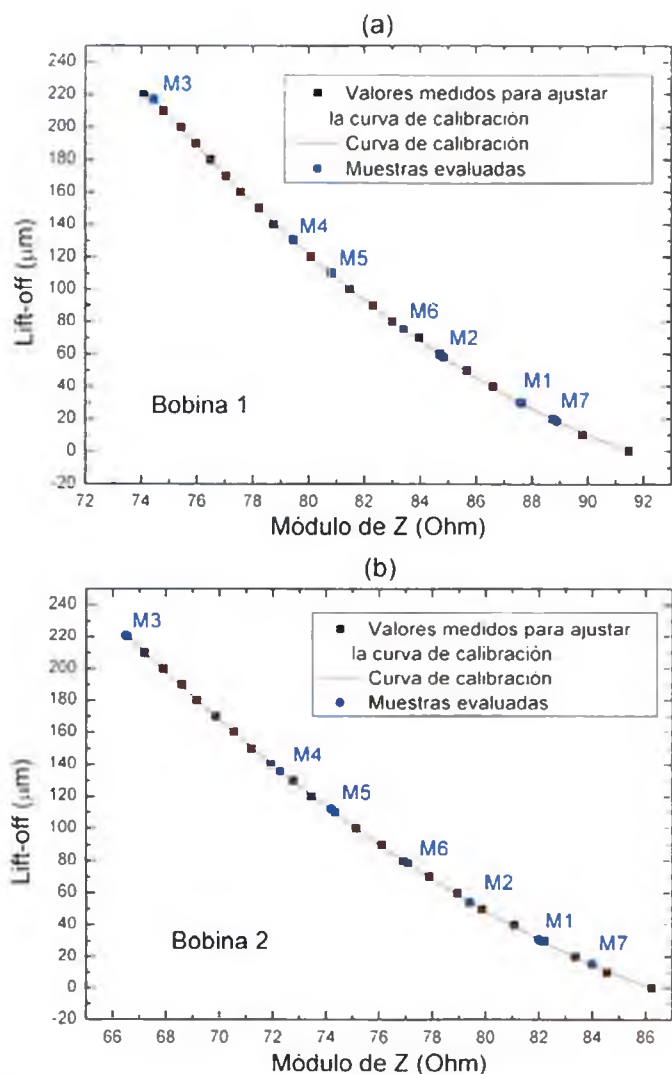


Figura 4.5: Curvas de calibración del lift-off en función de $|Z|$: a) bobinas 1 y b) bobina 2. Los puntos azules son los valores de $|Z|$ para los espesores de óxido de cada muestra indicada.

En ambas curvas de calibración (figura 4.5) el ajuste de los puntos experimentales se logró a través de una expresión cuadrática: $|Z| = a \cdot l_{off}^2 + b \cdot l_{off} + c$, donde l_{off} es la variable “lift-off”, es decir la separación entre la bobina y el material conductor (ver figura 3.7). En la tabla 4.7 se presentan los valores obtenidos mediante el ajuste para a , b y c con sus respectivos errores y el valor de R^2 , correspondientes a cada bobina.

	Bobina 1	Bobina 2
a	0.383 ± 0.009	0.252 ± 0.006
b	-76 ± 1	-50 ± 1
c	3780 ± 61	2415 ± 36
R^2	0.99983	0.99986

Tabla 4.7: Valores de los parámetros a , b , c y R^2 para las curvas de calibración de las bobinas 1 y 2.

Si comparamos las mediciones hechas con DualScope con las de las bobinas planas -ambos métodos emplean CI- vemos que la coincidencia entre los resultados es buena para óxidos de hasta $100\ \mu\text{m}$ de espesor, aproximadamente. Recordemos que el área de apoyo de las bobinas planas es mucho mayor (bobina 1: $131\ \text{mm}^2$ y bobina 2: $171\ \text{mm}^2$) que el área de apoyo de la punta de la sonda ETD3.3 ($1\ \text{mm}^2$). Por lo tanto, las mediciones sobre M4 y M3 con las bobinas planas representan una cota superior del espesor del óxido y su estado superficial. Por esto la mayor discrepancia en la tabla 4.5 se encuentra, justamente, para la muestra M3. Si comparamos el espesor de óxido medido con las bobinas planas sobre M3 (tabla 4.5) con las mediciones hechas con la sonda ETD3.3 sobre algunas ampollas de spalling de la misma muestra: $(216 \pm 27)\ \mu\text{m}$, vemos la coincidencia entre los tres.

Por último, en la figura 4.6 se comparan las mediciones de los espesores de óxido presentadas en las últimas cuatro columnas de la tabla 4.5 (MO, Fischer, Bobina 1 y Bobina 2) con las estimaciones calculadas a partir del incremento de masa durante los autoclaveados (columna 4 de la tabla 4.5, ecuación (4.8)). En esta figura la línea llena ($y = x$) corresponde a las estimaciones calculadas a partir del aumento de masa, ecuación (4.8), los cuadrados negros corresponden a las mediciones hechas por MO, los triángulos azules a los valores obtenidos con el DualScope, los círculos rojos a los resultados logrados con la bobina 1 y los círculos verdes a los resultados de la bobina 2. Como vemos, en general los métodos que involucran CI dan espesores por encima de los estimados a partir del aumento de masa, mientras que con MO se obtienen mediciones por debajo de dichos valores estimados. Esa discrepancia crece a medida que aumenta la corrosión sufrida por la muestra. Sin embargo, para espesores de óxido menores o iguales a $30\ \mu\text{m}$ (muestras M1 y M7), que son del orden de los observados en materiales en servicio, las mediciones mediante MO y CI arrojan resultados comparables y equivalentes.

Las mediciones obtenidas por MO en algunos casos dan valores bastante menores que los estimados por aumento de masa y que los determinados por CI. Esto puede deberse a que el óxido se quiebra y/o se descascara al sujetar las muestras (incluso al incluirlas) para su preparación para microscopía (figura 4.4).

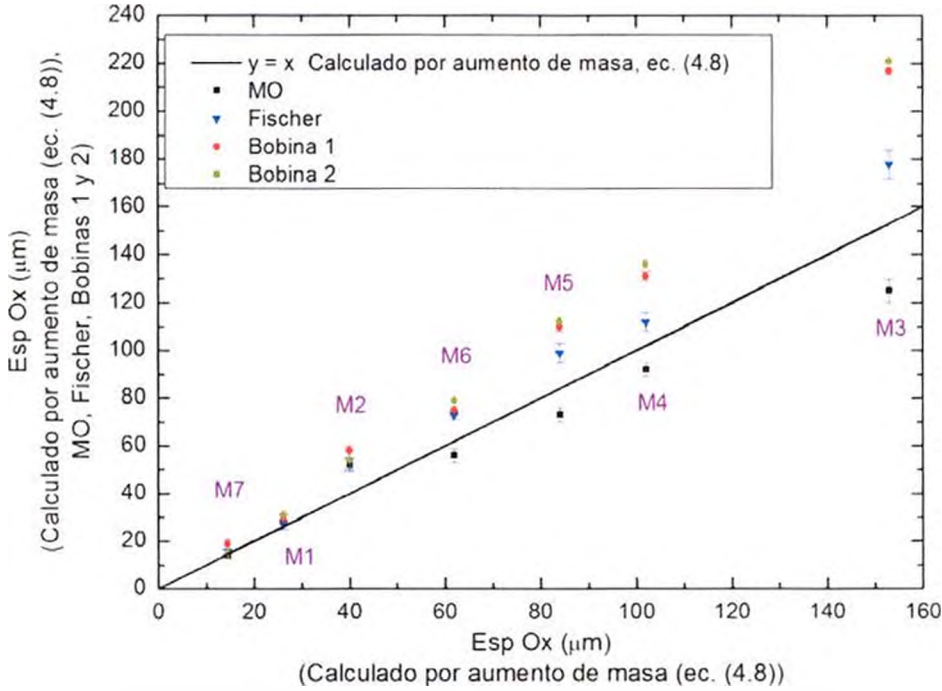


Figura 4.6: Estimaciones y mediciones de los espesores de óxido.

4.1.5. Asimilación de hidrógeno

El pickup de hidrógeno puede expresarse en tres unidades diferentes: (i) como concentración de hidrógeno en la muestra expresada en ppm en peso de hidrógeno (las “[H] final” de la última columna de la tabla 4.3). (ii) en porcentaje de hidrógeno incorporado, %H, que se define como la relación porcentual entre la masa de hidrógeno ingresada en el metal, m_H , y la masa teórica liberada según la ecuación de la reacción de corrosión (1.5), $m_{H, \text{Teor}}$:

$$\%H = \frac{m_H}{m_{H, \text{Teor}}} \cdot 100 \quad (4.11).$$

Y (iii), como la masa total de hidrógeno incorporado por unidad de área de la probeta:

$$\Delta w_H = \frac{m_H}{A_p} \quad (4.12),$$

en mg H/dm².

La $m_{H, \text{Teor}}$, en (4.11), se puede calcular a partir de la masa de ZrO₂ formada sobre la muestra (m_{ZrO_2}), la cual puede obtenerse de diferentes formas: (i) mediante la

expresión (4.6). (ii) a partir del espesor de la capa de óxido medido experimentalmente sobre la muestra. Suponiendo que el mismo es uniforme en toda la superficie, resulta:

$$m_{\text{ZrO}_2} = A_P \cdot e_{\text{ox}} \cdot \delta_{\text{ZrO}_2} \quad (4.13).$$

Con m_{ZrO_2} y considerando la ecuación (1.5) ($\text{Zr} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$) se obtiene el valor de $m_{\text{H}, \text{Teor}}$:

$$m_{\text{H}, \text{Teor}} = \frac{4.0 \cdot m_{\text{ZrO}_2}}{123.2} \quad (4.14),$$

siendo la masa molar del H_2 2.0 g y 123.2 g la masa molar del ZrO_2 .

La tabla 4.8 presenta los valores de pickup de hidrógeno expresados en las tres unidades mencionadas. Como [H] en ppm en la columna 2. La columna 3 presenta los %H. La m_{H} de los %H se calculó utilizando las expresiones (4.1) a (4.6) y la $m_{\text{H}, \text{Teor}}$ con (4.14). En el cálculo de los %H₁ se utilizó la m_{ZrO_2} calculada con la expresión (4.6). Para calcular %H₂ y %H₃ se reemplazaron en (4.13) los espesores de óxido medidos con DualScope y MO, respectivamente. La última columna presenta los valores de uptake en Δw_{H} .

De acuerdo a Kass, [24], otra forma de evaluar el %H es representar la masa total de hidrógeno incorporado por unidad de área de muestra (expresión (4.12) y última columna de la tabla 4.8) en función de la masa de oxígeno incorporada por unidad de área de la muestra:

$$\Delta w_{\text{O}} = \frac{m_{\text{O}}}{A_p} \quad (4.15).$$

La figura 4.7 representa esta relación para las muestras estudiadas. En la misma se grafican con puntos los valores correspondientes a las muestras y con una línea roja la regresión lineal correspondiente:

$$\Delta w_{\text{H}} = B \cdot \Delta w_{\text{O}} + A \quad (4.16).$$

Es fácil demostrar utilizando la estequiometría de la ecuación (1.5) que la relación entre la pendiente de la recta de la figura 4.7 y el %H es $\%H/100 = 8 \cdot B$:

$$B = \frac{\Delta w_{\text{H}}}{\Delta w_{\text{O}}} = \frac{(\%H/100) \cdot m_{\text{H}, \text{Teor}}}{m_{\text{O}}} = \frac{(\%H/100) \cdot m_{\text{ZrO}_2} \cdot \frac{4.0}{123.2}}{m_{\text{ZrO}_2} \cdot \frac{32.0}{123.2}} = \frac{\%H/100}{8} \quad (4.17),$$

considerando $A = 0$.

Muestra	[H] (ppm)	%H			Δw_H (mg H/dm ²) Error $\cong$ 14 %
		%H ₁	%H ₂	%H ₃	
		(Aumento de masa) Error $\cong$ 14 %	(DualScope) Error $\cong$ 14 %	(MO) Error $\cong$ 14 %	
M7	142 $\pm$ 21	71	65	74	19
M1	231 $\pm$ 35	64	60	60	31
M2	687 $\pm$ 103	124	93	96	93
M6	835 $\pm$ 126	97	82	107	112
M5	1204 $\pm$ 121	102	87	118	160
M4	1296 $\pm$ 130	90	82	100	171
M3	2019 $\pm$ 202	93	80	113	264
		Promedio 92	Promedio 78	Promedio 95	

Tabla 4.8: Pickup de hidrógeno de las muestras estudiadas.

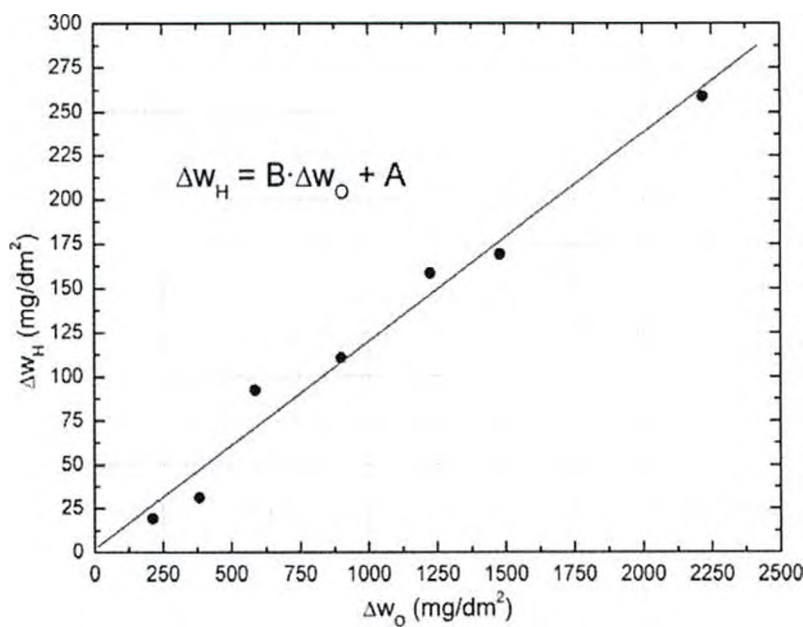


Figura 4.7: Incremento de masa de H en función del incremento de masa de O.

En la tabla 4.9 se presentan los parámetros del ajuste y el valor del %H calculado a partir del valor de B, expresión (4.17). El %H hallado para las muestras del presente trabajo resulta ser: $(94 \pm 7)\%$. Este valor presenta bastante concordancia con el informado en [24]. Para muestras de Zry-4 de 0.5 mm de espesor corroídas en solución 1 M de LiOH a 360 °C, Kass [24] obtuvo un valor para la pendiente de 0.1150 ($\%H = 92$), para un gráfico análogo al de la figura 4.7.

B	A	%H
0.118 ± 0.008	0.00 ± 0.01	94 ± 7 Error $\cong 7 \%$

Tabla 4.9: Parámetros de la regresión lineal de la figura 4.7 y valor calculado del pickup a partir de la pendiente B.

La forma de analizar la asimilación de hidrógeno hecha con la figura 4.7 utiliza los mismos datos que los necesarios para calcular el pickup a partir del aumento de masa. Como era de esperar el pickup promedio calculado como %H₁ de la tabla 4.8 está en muy buen acuerdo con el pickup calculado a partir de la figura 4.7.

Como estimaciones más exactas para los pickups calculados a partir del espesor de óxido, se tomaron los valores obtenidos de las mediciones del óxido hechas con el DualScope (%H₂, tabla 4.8). Esta elección se basa en las siguientes consideraciones: (a) estas mediciones mostraron ser homogéneas en ambas caras; (b) se puede lograr fácil y rápidamente una gran cantidad de medidas en toda la superficie de la muestra, lo que permite obtener un valor que representa bien el espesor de óxido promedio; (c) al sujetar las muestras con las mordazas para pulirlas y medir el óxido, éste suele romperse (figura 4.3) y en ocasiones es muy difícil enfocar zonas que no estén rotas, especialmente para las muestras más corroídas; lo mismo ocurre al incluir las muestras en araldite.

4.1.6. Distribución de hidruros en las muestras autoclaveadas

La distribución de hidruros en las muestras autoclaveadas se discutirá utilizando la información teórica presentada en la sección 1.8 de la Introducción, especialmente la correspondiente a la figura 1.12 pág. 40 (figura 4.8 de la presente sección), que establece una relación empírica entre el flujo de entrada de hidrógeno (J_0) y la obtención de distribuciones homogéneas y aglomerados de hidruros en muestras de Zry-2 autoclaveadas en LiOH, sin ciclado térmico, hasta contenidos de hidrógeno superiores a la solubilidad terminal a la temperatura del ensayo.

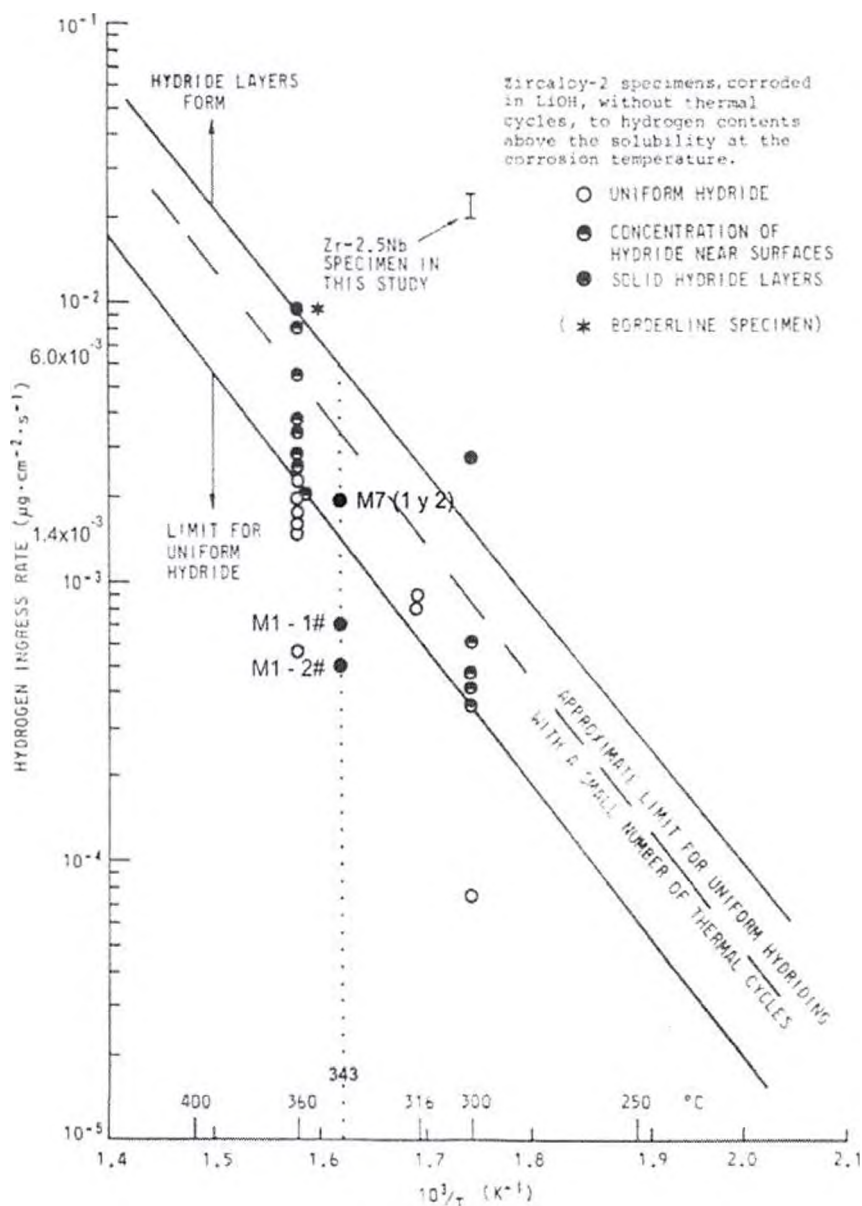


Figura 4.8: Flujo crítico de hidrógeno para la formación de capas de hidruros superficiales, [43]. Se representan puntos para las muestras M1 y M7 y se indican los números del ensayo correspondiente, según la tabla 4.10.

Para poder aplicar los conceptos presentados en la figura 4.8 a las muestras del presente trabajo, fue necesario estimar los valores del flujo de entrada de hidrógeno ($J_{0,i}$) para cada uno de los pasos de autoclaveado a los que fueron sometidas las probetas M1 a M7.

Los valores de $J_{0,i}$ se calcularon mediante la ecuación (1.12) ($J_0 = ([H] \cdot \delta_{Zr-Y} \cdot e) / 2(1 \times 10^6 \cdot t)$) y se informan en la tabla 4.10. Conociendo el aumento de masa total Δw_T , la concentración final de hidrógeno “[H] final”, y los valores de ganancia en masa para cada ciclo de autoclaveado Δw_i (tablas 4.2 y 4.3) es posible estimar un valor para la concentración de hidrógeno absorbida en cada paso $[H]_i$, suponiendo una proporción directa entre $[H]_i$ y los aumentos de masa Δw_i . Conociendo $[H]_i$ y la duración de cada ciclo, fue posible evaluar $J_{0,i}$.

Ciclo de autoclaveado (<i>i</i>)	t_i (h)	Δw_i (mg/dm ²)	$[H]_i$ Estimada (ppm)	$J_{0,i}$ (μg/cm ² · s)
M1[#]: $[H]_f = 231$ ppm, $t_T^h = 180^{\#}$ h, $e = 0.508$ cm				
1 [#]	96	228.0	148	7.1×10^{-4}
2 [#]	84	128.9	83	4.6×10^{-4}
M2: $[H]_f = 687$ ppm, $t_T^h = 157$ h, $e = 0.507$ cm				
1	29	153.1	154	2.5×10^{-3}
2	65	188.1	189	1.3×10^{-3}
3	63	341.7	344	2.5×10^{-3}
M3: $[H]_f = 2019$ ppm, $t_T^h = 388$ h, $e = 0.508$ cm				
1	47	178.8	145	1.4×10^{-3}
2	38	126.6	102	1.2×10^{-3}
3	66	560.9	454	3.2×10^{-3}
4	64	549.9	445	3.2×10^{-3}
5	65	369.7	299	2.1×10^{-3}
6	64	453.0	366	2.7×10^{-3}
7	44	256.8	208	2.2×10^{-3}
M4: $[H]_f = 1296$ ppm, $t_T^h = 354$ h, $e = 0.506$ cm				
1	90	315.4	246	1.3×10^{-3}
2	66	472.1	369	2.6×10^{-3}
3	65	350.3	274	1.9×10^{-3}
4	66	238.8	187	1.3×10^{-3}
5	67	282.2	220	1.5×10^{-3}
M5: $[H]_f = 1204$ ppm, $t_T^h = 240$ h, $e = 0.507$ cm				
1	6	44.3	38	2.9×10^{-3}
2	41	241.4	209	2.4×10^{-3}
3	63	340.3	294	2.2×10^{-3}
4	65	403.9	349	2.5×10^{-3}
5	65	362.5	313	2.2×10^{-3}
M6: $[H]_f = 835$ ppm, $t_T^h = 158$ h, $e = 0.505$ cm				
1	65	439.7	361	2.6×10^{-3}
2	64	359.0	295	2.1×10^{-3}
3	29	218.9	180	2.8×10^{-3}
M7: $[H]_f = 142$ ppm, $t_T^h = 35$ h, $e = 0.508$ cm				
1	16	109.2	67	1.9×10^{-3}
2	19	123.8	75	1.8×10^{-3}

Tabla 4.10: Flujos de ingreso de H parciales estimados. $C_S(343\text{ }^{\circ}\text{C}) = 117$ ppm.

t_i : Duración en horas de cada ciclo, columna 3 de la tabla 4.2. Δw_i : Valores obtenidos de la columna 4 de la tabla 4.2. $[H]_i$: Concentración de H estimada para cada ciclo. t_T^H : Duración total en horas de todos los pasos de autoclave, (columna 3 de la tabla 4.3). e : Espesor de las muestras.

La muestra M1 recibió un total de siete pasos de autoclaveado. Los dos que se consideran aquí son aquellos en los que sufrió corrosión acelerada (ver tablas 4.1, 4.2 y 4.3).

Según la figura 4.8, para la temperatura de autoclaveado de 343 °C, se obtendrá una distribución homogénea de hidruros para valores de J_0 inferiores a $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Para flujos comprendidos en el intervalo $(1.4 \times 10^{-3} < J_0 < 6.0 \times 10^{-3}) \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ es probable la aparición de aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal (“layering”) en coexistencia con plaquetas de hidruros precipitados en el interior del material. En la tabla 4.10, se observa que los $J_{0,i}$ para los dos pasos de autoclaveado de M1 resultan menores que $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, lo cual indicaría la presencia de hidruros homogéneamente distribuidos (figura 4.8). Las restantes probetas M2 a M7 presentan valores de $J_{0,i}$ ubicados en su mayoría dentro del intervalo $(1.4 \times 10^{-3} < J_0 < 6.0 \times 10^{-3}) \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, por lo cual, de acuerdo a la figura 4.8 en estas probetas es esperable la presencia de aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal.

En la tabla 4.10 se observa que en todas las muestras a excepción de M7, existe por lo menos un ciclo de autoclave en el cual la incorporación de hidrógeno en ese ensayo resulta superior al valor de la solubilidad sólida terminal de hidrógeno a 343 °C ($C_S = 117 \text{ ppm}$, calculada con (1.13)). Para esas probetas, son aplicables los cálculos de Marino, [42], presentados en la sección 1.8, que indican que el “degree of layering” (R , expresión (1.11)) aumenta con el espesor de las muestras, siendo bastante importante para probetas con semiespesor $l = 0.25 \text{ cm}$, como las utilizadas en el presente trabajo, (figura 4.11, correspondiente a la figura 1.11, pág. 39).

Al observar las muestras en el microscopio óptico luego del autoclaveado, todas ellas, a excepción de M1, presentaron aglomerados de hidruros (“layering”) en la interfase óxido/metal.

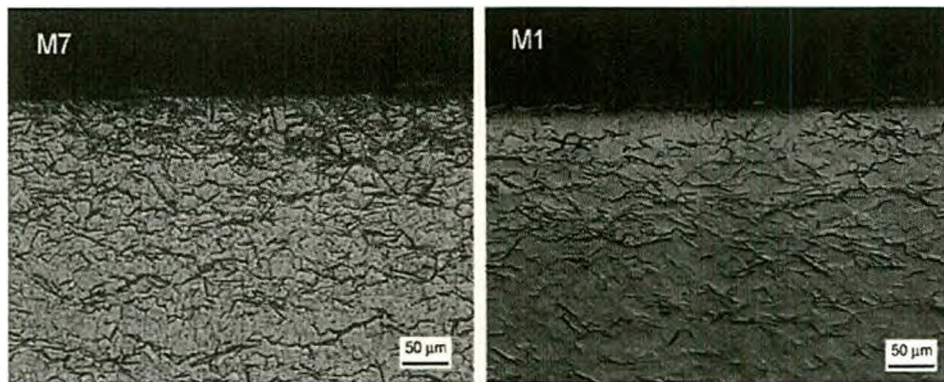


Figura 4.9: MO: M7 (142 ppm, 2 ciclos), M1 (231 ppm 2 ciclos, más 5 ciclos de corrosión de pre-transición).

La figura 4.9 presenta la distribución de hidruros en la interfase óxido/metal para las muestras con menor contenido de hidrógeno: M7 y M1. La presencia de “layering” en M7 y la ausencia de este fenómeno en M1 confirman las deducciones extraídas a partir de los valores de $J_{0,i}$ (figura 4.8, tabla 4.10). Si bien M7 y M1 fueron sometidas a 2 ciclos de corrosión acelerada, la muestra M1 sufrió 5 ciclos previos de corrosión en el régimen de pre-transición con muy bajos valores de pickup de hidrógeno (del orden de 10%), tabla 4.1. Durante estos 5 ciclos, la corrosión en agua provocó la precipitación de pocos hidruros distribuidos en todo el volumen de la muestra y la formación de una capa de óxido protector. Este proceso previo favoreció la ausencia de “layering” y los valores bajos de $J_{0,i}$ obtenidos durante los 2 pasos de corrosión acelerada.

Como se mencionó anteriormente, la presencia de aglomerados de hidruros en M7 no podría en principio adjudicarse a la sobresaturación de hidrógeno en la superficie de la muestra, ya que la cantidad de éste incorporada en cada ciclo impide definir el cociente R (figura 4.11). La presencia de “layering” en esta probeta estaría entonces relacionada con los valores de $J_{0,i}$ que resultan superiores a la cota de $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ (figura 4.8). Sin embargo, al ser $[\text{H}]_i$ y $J_{0,i}$ valores estimados, no puede descartarse que en algún momento del segundo ensayo se haya superado la solubilidad sólida terminal, ya que: $[\text{H}]_{1^\circ} + [\text{H}]_{2^\circ} = (67 + 75) \text{ ppm} = 142 \text{ ppm}$, valor que resulta superior a $C_S = 117 \text{ ppm}$.

Las distribuciones de hidruros para M2, M6, M5 y M3 se comparan en la figura 4.10, las partes (a) corresponden a la zona cercana al óxido y las (b) a los centros de las muestras (micrografía tomada a 2.5 mm desde el borde). La presencia de aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal es muy importante en las cuatro muestras. En M6, M5 y M3 la alta densidad de hidruros en esta zona hace que éstos se visualicen brillantes a diferencia de lo observado en M2. En la tabla 4.10 se observa que estas probetas se han hidrurado en ciclos que presentan, en su mayoría, elevada sobresaturación de hidrógeno y valores de $J_{0,i}$ superiores al valor umbral de

$1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Luego, es de esperar la presencia de alta densidad de aglomerados de hidruros (figura 4.8).

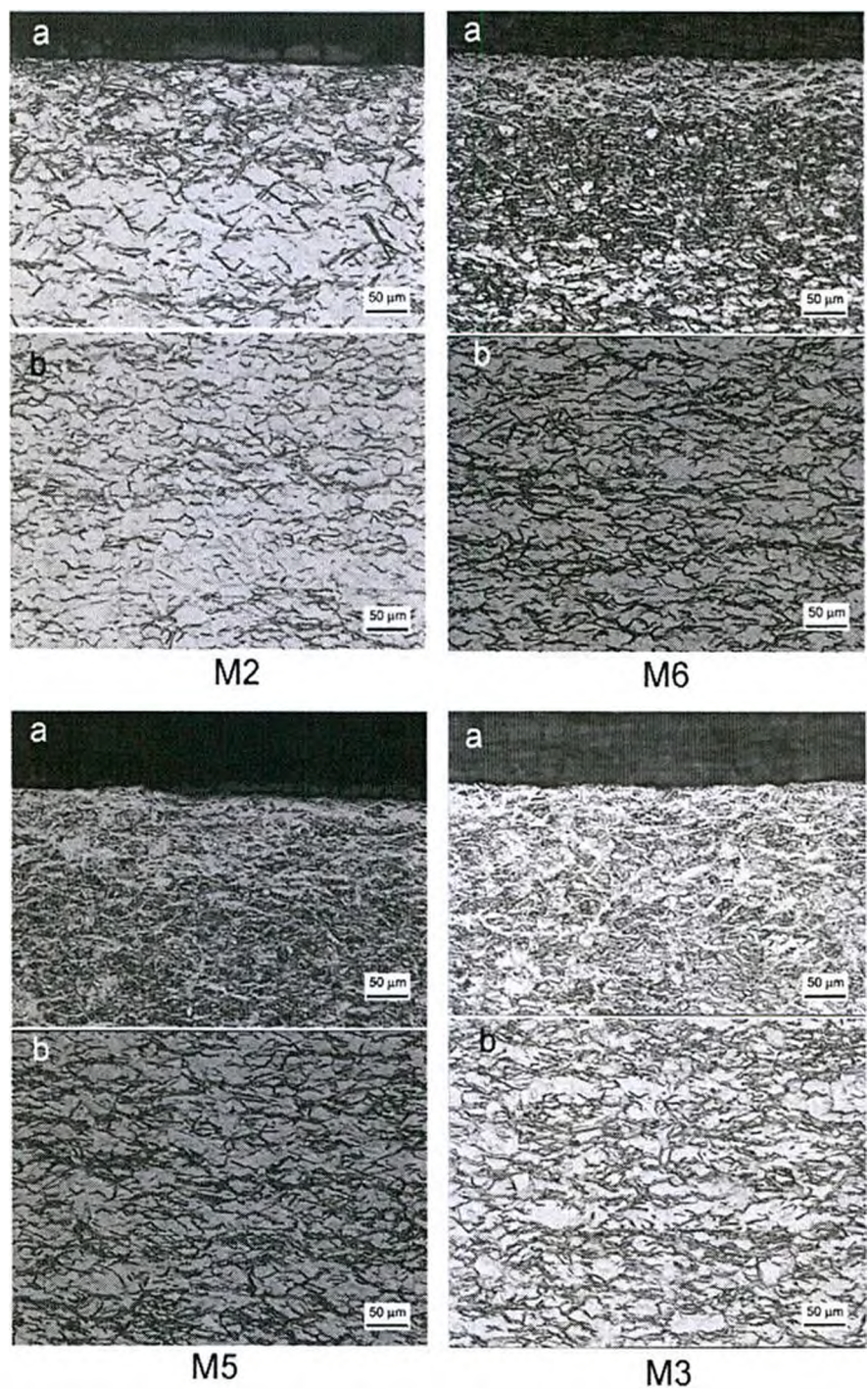


Figura 4.10: MO: M2 (687 ppm, 3 ciclos), M6 (835 ppm, 3 ciclos), M5 (1204 ppm, 5 ciclos) y M3 (2019 ppm, 7 ciclos). (a) interfase óxido/metal. (b) centro de las muestras.

A partir de las micrografías de las muestras M2 y M3 correspondientes a las zonas de la interfase óxido/metal y el centro de la probeta (figura 4.10), se trató de estimar el parámetro R de la figura 4.11. Se eligieron M2 y M3 porque son las muestras con menor

y mayor contenido de hidrógeno respectivamente, que presentaron elevado “layering” y para las cuales se puede definir el parámetro R , tabla 4.10 y [42].

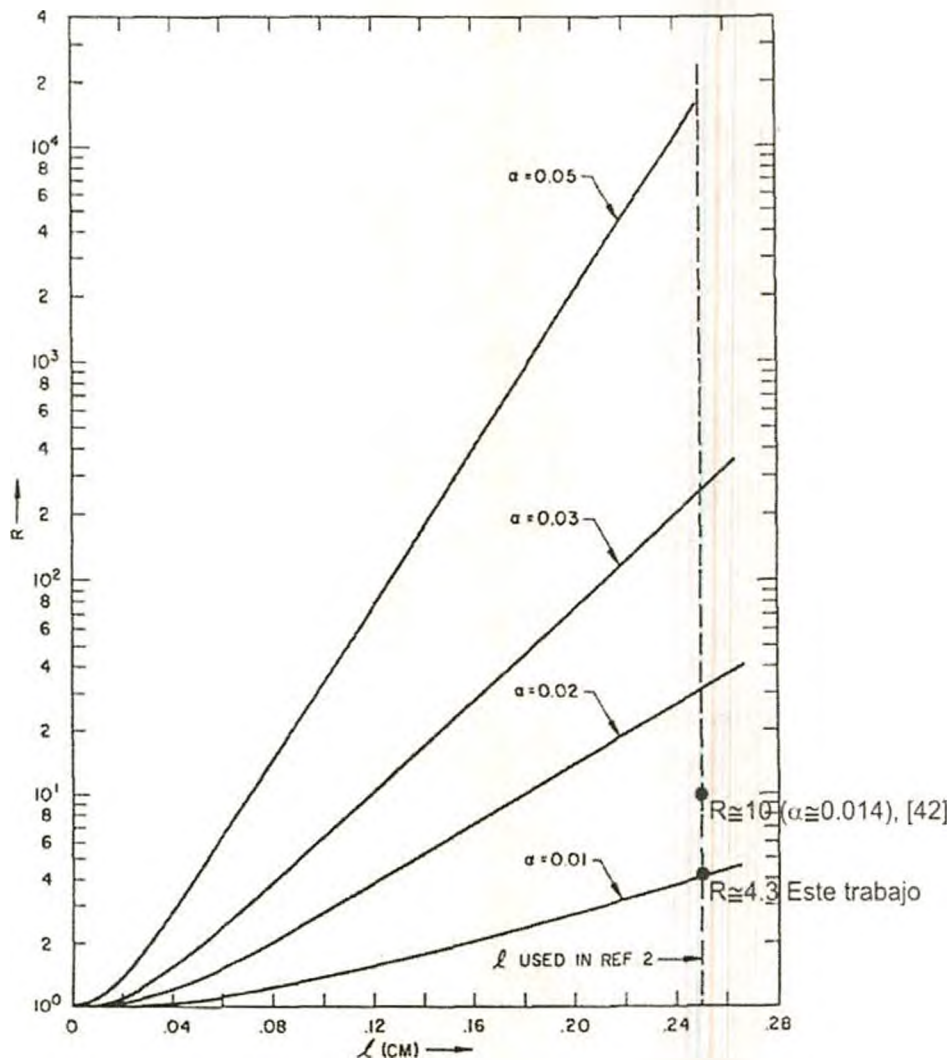


Figura 4.11: “Degree of layering” versus el semiespesor de la muestra, [42].

La concentración de hidruros cercana a la interfase óxido/metal y en el centro de las muestras se estimó mediante un programa, desarrollado en el Grupo de Óptica y Laser de la división IAMEND (CAC-CNEA), que calcula la fracción del área que aparece en color negro en una imagen en blanco y negro. Para ello se recortó un área predeterminada de la imagen de MO (figura 4.10) del borde de M2 y se pasó la imagen al modo “blanco y negro 1 bit”. En esta transformación los hidruros quedaron en negro y el resto de la imagen en blanco. Sobre esta imagen se calculó el porcentaje de hidruros presentes como la fracción de área en negro. Luego se hizo lo mismo con una imagen del centro de M2. Haciendo el cociente entre estos dos porcentajes obtenidos se estimó el valor de R , obteniéndose $R \cong 4.3$.

En la figura 4.11 se ha marcado en rojo el valor de $R \cong 4.3$ calculado para M2 para el semiespesor de las nuestras estudiadas aquí $l = 0.25$ cm. Como ya se mencionó en la sección 1.8, para muestras del mismo semiespesor Marino, [42], estima un $R \cong 10$ y calcula un valor de $\alpha \cong 0.014$, mientras que para M2 con $R \cong 4.3$ se obtiene un $\alpha \cong 0.010$, aplicando la expresión (1.11) en ambos casos. Los valores del parámetro α obtenidos para M2 resultan cercanos a los calculados por Marino en [42], esta similitud avala el uso del programa de cálculo de áreas para estimar concentraciones de hidruros correspondientes a concentraciones moderadas de hidrógeno, del orden de 700 ppm.

Para M3 la transformación de las imágenes necesarias para aplicar el programa no fue representativa de la imagen real, especialmente en la interfase óxido/metal donde la cantidad de hidruros es muy grande y éstos ya no se visualizan en color negro. Por lo tanto para esta muestra se utilizó el valor de $R \cong 10$ estimado en [42]. Esto permite establecer cotas para R de manera tal que: $4.3 < R < 10$, para las muestras M2 a M6. Para este intervalo, se observa en la figura 4.11 que existe una alta probabilidad de obtener aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal en muestras de elevado espesor como las estudiadas y en las condiciones a las que éstas fueron ensayadas.

En la figura 4.12 se comparan las muestras M5 y M4, las cuales tienen concentraciones de H muy similares y la misma cantidad de ciclos; pero los $J_{0,t}$ son algo menores para M4. El grado de “layering” parece ser menor en M4.

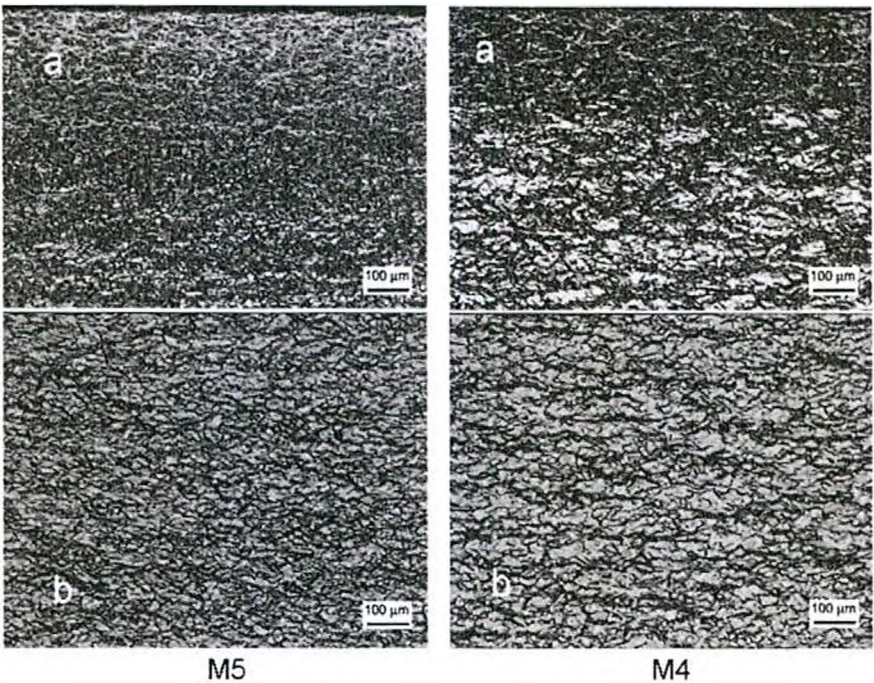


Figura 4.12: MO: M5 (1204 ppm, 5 ciclos) y M4 (1296 ppm, 5 ciclos). (a) Interfases óxido/metal, (b) centro de las muestras.

El análisis de la distribución de hidruros en muestras de elevado espesor, como las estudiadas en el presente trabajo, indica que el autoclaveado en LiOH en varios ciclos no facilita la obtención de hidruros uniformemente distribuidos. La distribución de hidruros sólo pudo mejorarse en M1, en la cual la hidruración en LiOH se realizó luego de varios ciclos de autoclaveado en la zona de pre-transición. En esta muestra, los bajos J_0 y pickup de hidrógeno correspondientes al régimen de pre-transición generaron una pequeña cantidad de hidruros uniformemente distribuidos. La posterior hidruración en LiOH 1M facilitó entonces la precipitación de nuevos hidruros en zonas ocupadas por estos primeros núcleos, [62], [23], [63]; fenómeno que produjo una distribución más homogénea.

4.1.7. Distribución final de hidruros en las muestras, luego de los tratamientos térmicos de homogenización

En esta sección se presentan los resultados obtenidos sobre las muestras tratadas térmicamente a distintas temperaturas con el objeto de mejorar la distribución de hidruros luego del autoclaveado.

La figura 4.13 muestra que los TTH a 450 °C con enfriamiento en aire y templado en agua no disminuyeron la cantidad de aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal. El templado en agua tampoco mejora la morfología y distribución de los hidruros.

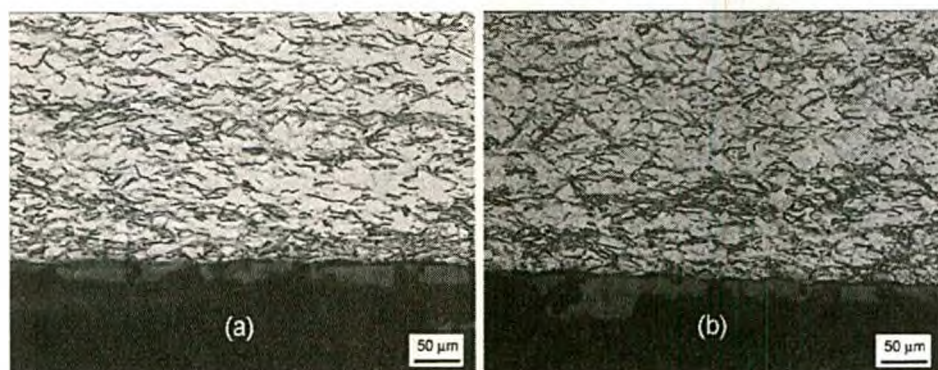


Figura 4.13: M2 ([H] = 687 ppm), sin incluir. Recocidos a 450 °C. (a) 10 TTH, enfriamiento en aire, (b) 20 TTH, templado en agua.

Los resultados de la bibliografía [64], [65], [66] indican que en las aleaciones de Zr la presencia de hidruros largos con precipitaciones preferenciales está relacionada con las deformaciones y tensiones introducidas durante el proceso de laminado. En una revisión

de 1983, Northwood y Kosasih [62] mencionan que los hidruros tienden a precipitar en sitios con elevada energía de deformación y en zonas que habían estado ocupadas previamente por hidruros. Este fenómeno, conocido como “efecto memoria”, también es mencionado en [23] y [63]

Comparando la figura 4.10 M2 con la figura 4.13, se observa que los autoclaveados a 343 °C y los 30 ciclos a 450 °C no resultaron efectivos para eliminar los aglomerados de hidruros. Luego, la persistencia de estos aglomerados puede explicarse por la presencia de tensiones residuales y de arreglos de dislocaciones generados durante la precipitación de los hidruros (“efecto memoria”) en los sucesivos pasos de autoclaveado.

Para tener puntos de calibración adecuados y representativos para las evaluaciones por CI es necesario obtener muestras con distribuciones homogéneas de hidruros y, por lo tanto, lograr la desaparición de los aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal. Para llegar a este objetivo, se decidió realizar TTH a una temperatura que asegurara la desaparición de las tensiones residuales y de las dislocaciones generadas por la precipitación de los hidruros durante el proceso de autoclaveado. Para estas condiciones la temperatura elegida se ubica en el intervalo $475\text{ °C} < T < 550\text{ °C}$, siendo 475 °C la mínima temperatura a partir de la cual comienzan a eliminarse las tensiones residuales en Zry-4 [67] y 550 °C la temperatura de la reacción eutectoidea: $\beta \rightarrow \alpha + \delta$. En tubos de Zr-2.5%Nb aplanados, [68] encuentran que a 480 °C se produce un relevado de tensiones residuales sin que se modifique la textura del material, lo cual evita la aparición de hidruros radiales. Para vainas de Zry-2 el relevado de tensiones se realiza durante 3 horas a 480 °C, [69].

Mediciones de DRX indicaron que tratamientos de 2 horas a 530 °C favorecen la eliminación de las microtensiones residuales en láminas de Zry-4 de 0.2 mm de espesor [25]. Este resultado justificó la elección de una temperatura de 520 °C para realizar los nuevos TTH (20 ciclos con templado en agua desionizada).

De acuerdo a los datos presentados en el párrafo anterior, es de esperar que en cada ciclo a 520 °C además de solubilizarse una cierta cantidad de hidruros, se eliminen los residuos de las dislocaciones creadas alrededor de los hidruros y se relajen las microtensiones residuales.

En la figura 4.14 se presentan micrografías ópticas de la muestra M6 luego de los 20 ciclos a 520 °C. Se presenta la distribución de hidruros obtenida en ambas interfases óxido/metal (figuras 4.14 (a) (i) y (iii)) y en el centro de la muestra (figura 4.14 (a) (ii)). Comparando la figura 4.14 (a) (i) y (iii) con la figura 4.10 M6 (a), se observa la desaparición de los aglomerados de hidruros y una disminución en el tamaño de los hidruros en ambas interfases óxido/metal. Este fenómeno apareció en todas las muestras

sometidas a 20 ciclos a 520 °C con templado en agua. La figura 4.14 (b) presenta una imagen del centro de la muestra a mayor aumento, en la cual se observa el pequeño tamaño y la morfología de los hidruros.

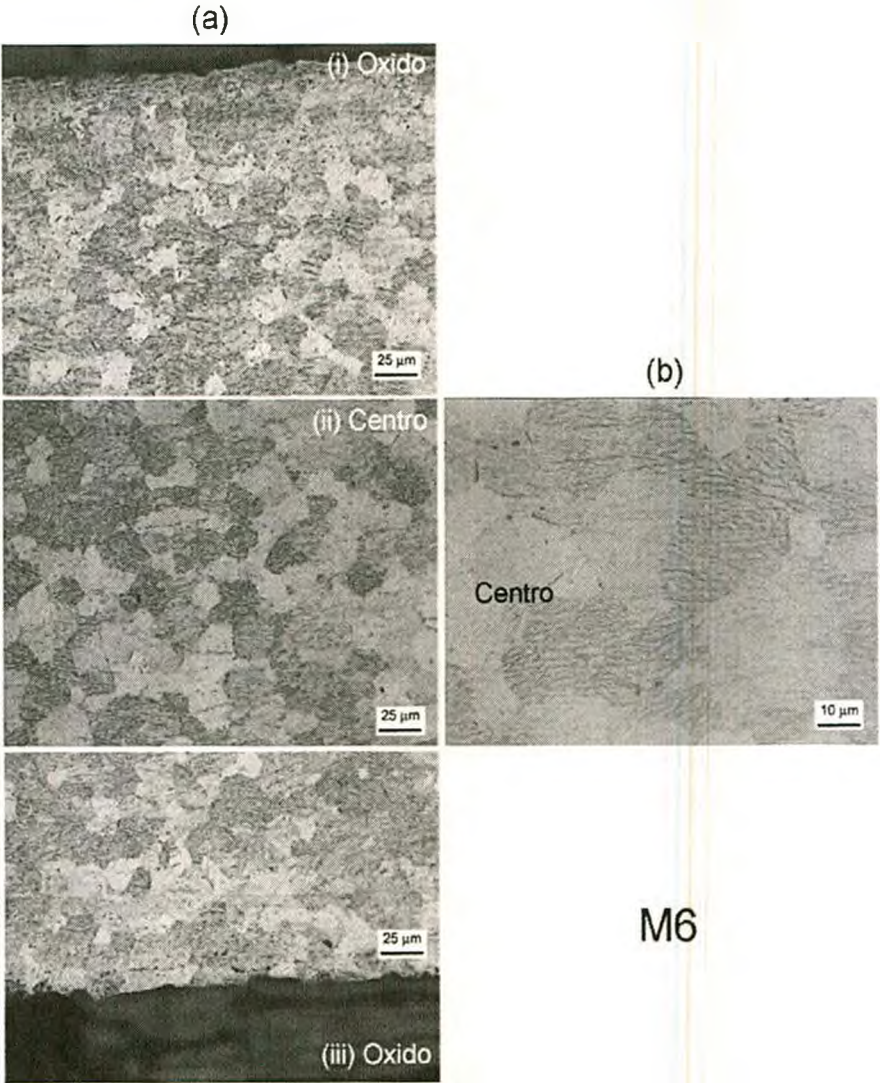


Figura 4.14: MO. M6 sin incluir ([H] = 834 ppm). Finalizados los TTH a 520 °C con templado en agua. (a) (i) y (iii) zonas cercanas a los óxidos, (ii) centro de la muestra. (b) centro de la muestra.

En la figura 4.15 se comparan las distribuciones de hidruros para M3 obtenidas luego de los pasos de autoclaveado (figura 4.15 (a)) y al finalizar los TTH a 520 °C (figura 4.15 (b)). Las micrograffas ópticas corresponden a la zona cercana a la interfase óxido/metal y al centro de la muestra. La homogeneización lograda luego de los TTH a 520 °C es evidente. En la figura 4.15 (b) se observa la existencia de hidruros intergranulares e intra-granulares en toda la sección de la muestra y la desaparición de los aglomerados de hidruros formados en la interfase óxido/metal durante el autoclaveado.

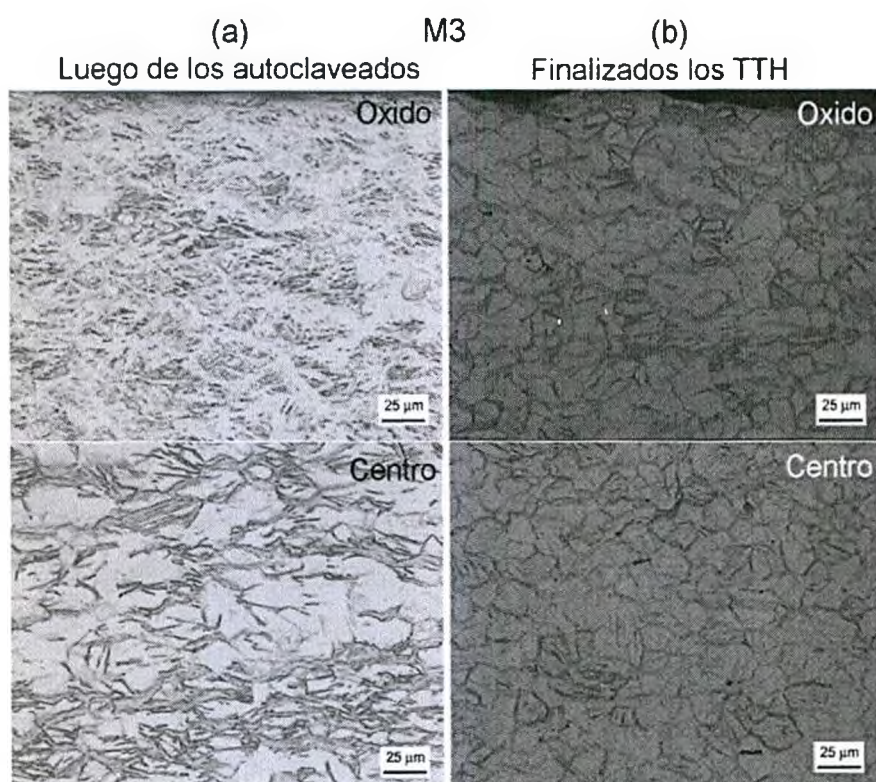


Figura 4.15: MO. M3 ($[H] = 2019$ ppm). Muestra sin incluir. Comparación de las distribuciones de hidruros: (a) luego de los autoclaveados y (b) luego de los TTH a 520°C .

Una vez lograda la homogeneización de la distribución de hidruros en las muestras se procedió a quitar por abrasión la capa de óxido de una de las caras, con el procedimiento descrito en 3.2.2. Se observaron nuevamente las distribuciones de hidruros por MO y MEB; pero en cortes de muestras incluidas (ver figura 3.5 en 3.2.2).

En las figuras 4.16 y 4.17 se presentan micrografías de MO (a) y MEB (b) de las probetas M7 con $[H] = 142$ ppm y M1 con $[H] = 231$ ppm, respectivamente. Para ambas muestras, el contenido de hidrógeno resulta inferior a la $C_s = 527$ ppm H a 520°C . En M7 y M1 se observan hidruros intergranulares en la zona cercana a la interfase óxido/metal y también hidruros intragranulares, siendo éstos más finos en la interfase óxido/metal. Las micrografías MEB muestran la diferencia de tamaño entre los hidruros intragranulares presentes en el centro y en la interfase óxido/metal, de las muestras M7 y M1. Este fenómeno puede deberse a que la extracción de calor durante el templado resulta más intensa en la superficie de las muestras, debido al importante espesor de éstas.

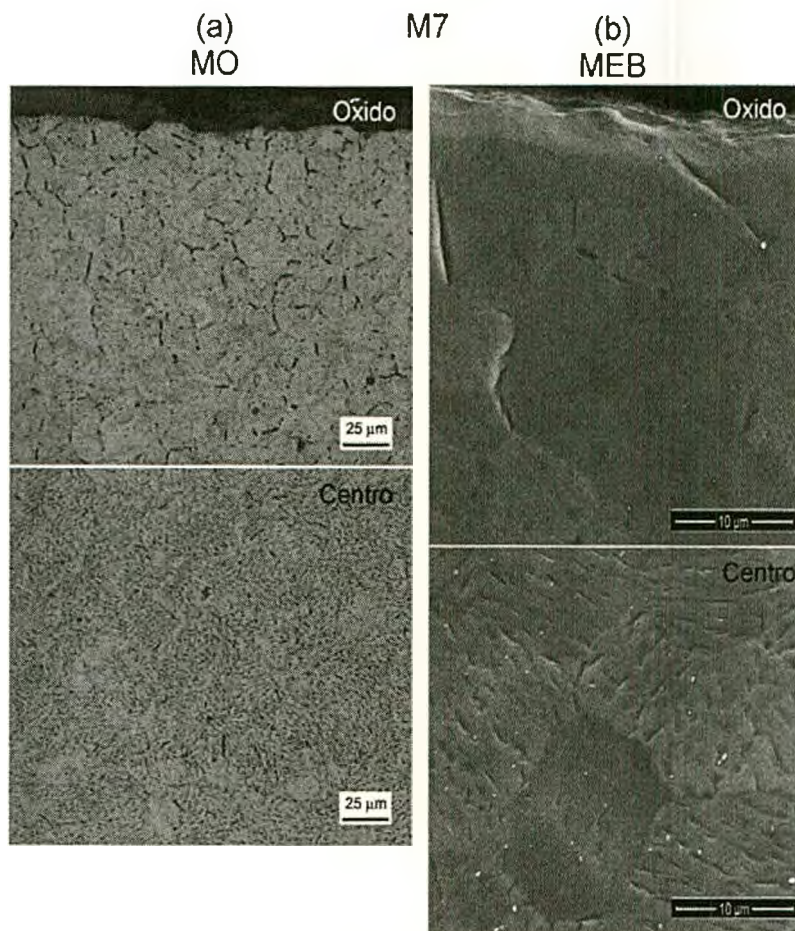


Figura 4.16: M7 ([H] = 142 ppm). En la interfase con el óxido se aprecian plaquetas de hidruros intergranulares, en el centro se observan hidruros intragranulares.

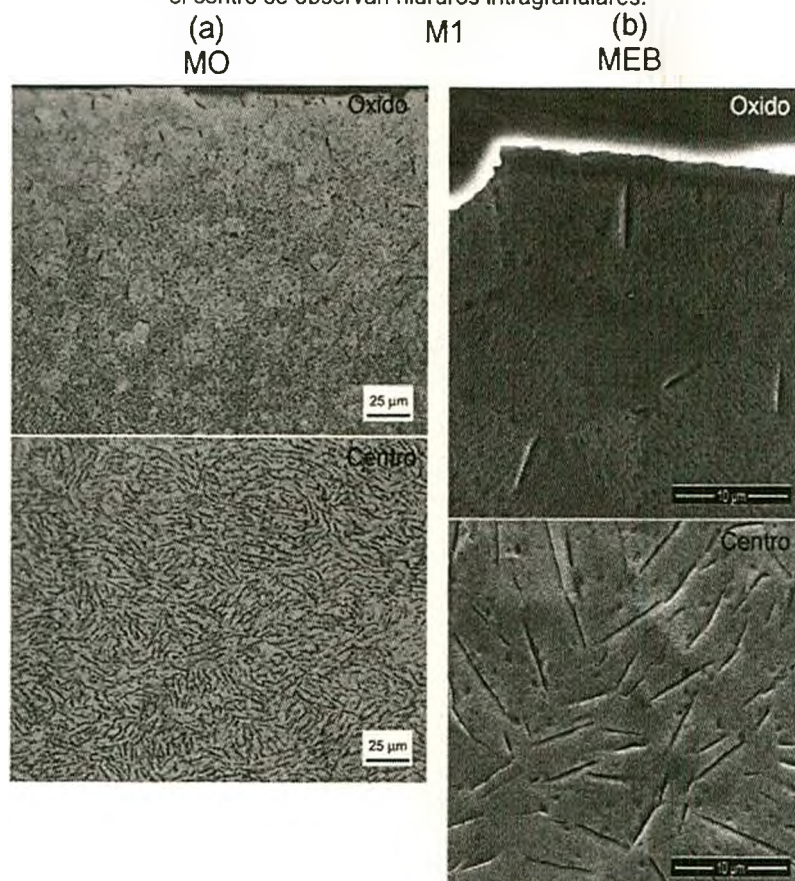


Figura 4.17: M1 ([H] = 231 ppm). Se observa un aumento gradual del tamaño de los hidruros intragranulares desde la interfase óxido/metal hacia el centro de la muestra: (a) MO, (b) MEB.

La figura. 4.18 presenta micrografías ópticas de las muestras M5 (1204 ppm H), M4 ([H] = 1296 ppm) y M3 ([H] = 2019 ppm). En éstas aparecen 3 secciones: las correspondientes a las zonas cercanas a las interfases óxido/metal (i y iii) y la del centro de la probeta (ii). Las micrografías (i) muestran la distribución de hidruros en la interfase óxido/metal en la cual se ha preservado el óxido, mientras que en las micrografías (iii) se observan los hidruros en la interfase óxido/metal en la cual se ha eliminado la capa de óxido. El mismo análisis se hizo mediante MEB; en la figura 4.19 se presentan micrografías MEB de las secciones (i) (ii) y (iii) de las muestras M2 ([H] = 687 ppm), M6 ([H] = 835 ppm), M5 ([H] = 1204 ppm) y M4 ([H] = 1296 ppm).

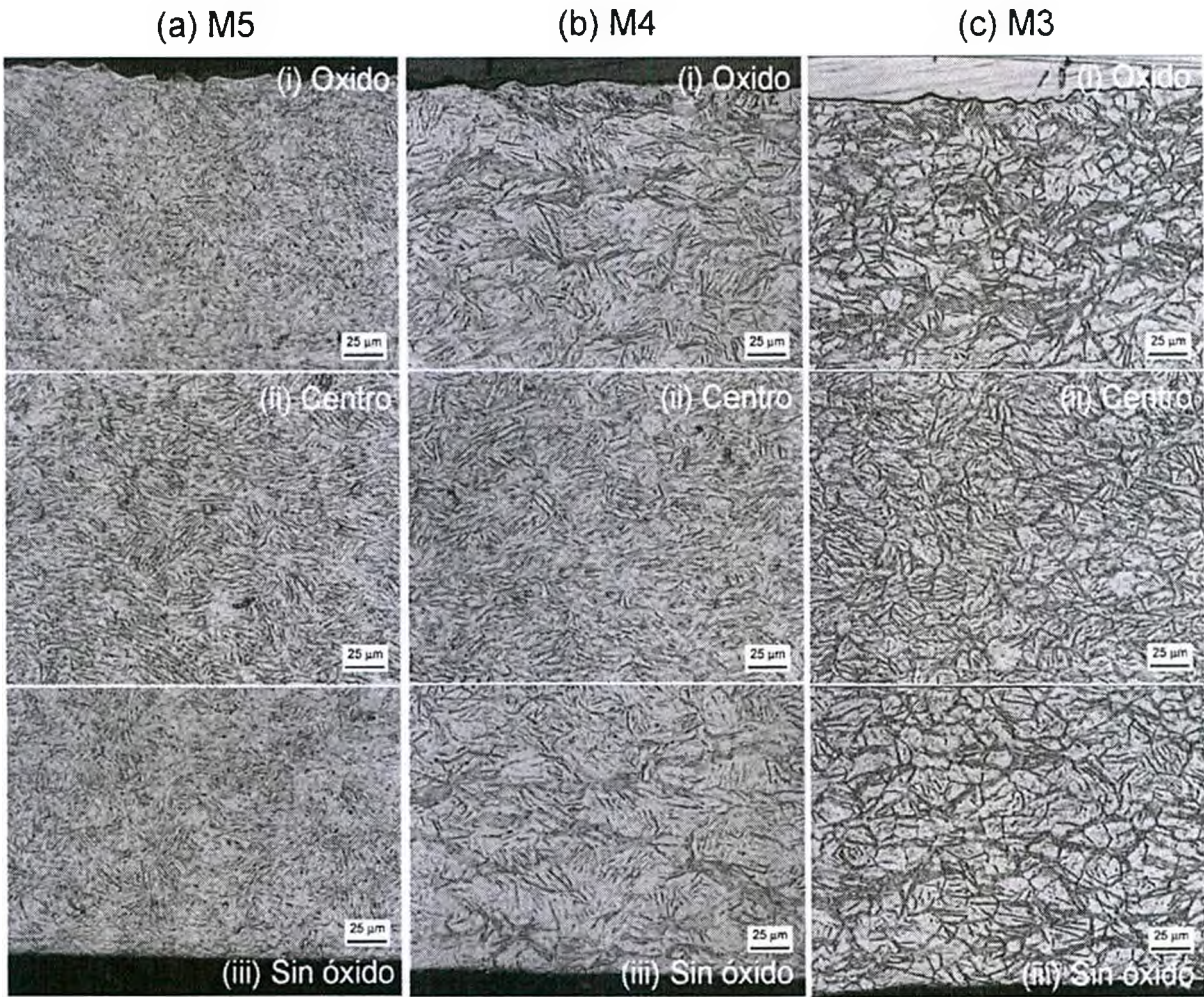


Figura 4.18: M5 ([H] = 1204 ppm), M4 ([H] = 1296 ppm), M3 ([H] = 2019 ppm).

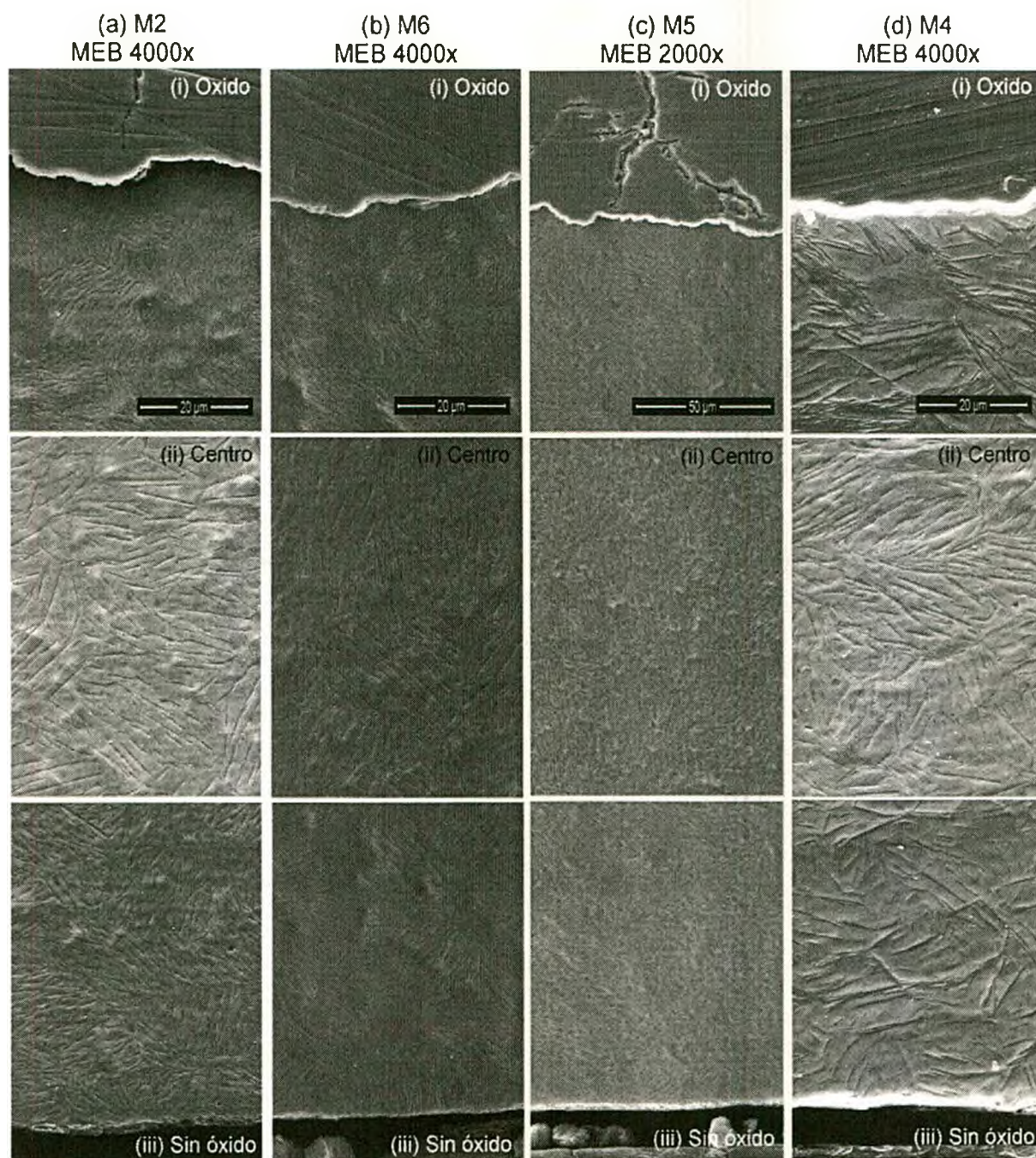


Figura 4.19: M2 ([H] = 687 ppm), M6 ([H] = 835 ppm), M5 ([H] = 1204 ppm), M4 ([H] = 1296 ppm).

Comparando las figuras 4.18 (i) y (iii) y las figuras 4.19 (i) y (iii), se observa que para cada muestra, la distribución de hidruros es semejante en las zonas cercanas a ambas interfases con el óxido ((i) y (iii)) ya que los TTH a 520 °C han eliminado los aglomerados de hidruros (“layering”) presentes en estas interfases. Debe aclararse que la remoción del óxido se llevó a cabo al finalizar los TTH.

Este era el objetivo buscado con los TTH, para poder realizar las mediciones de conductividad tanto sobre la cara con óxido como sobre la cara libre de óxido. Por lo tanto, cuando se realicen dichas mediciones se estarán evaluando matrices metálicas con distribuciones de hidruros similares, desde el punto de vista de la composición y de la

microestructura. Por ejemplo, comparando la figura 4.18 (i y iii) con las figuras 4.10 y 4.12 (“a”) se deduce que si el desbaste de la capa de óxido se hubiera realizado previo a los TTH a 520 °C, se habría eliminado una gran cantidad de hidruros concentrados en la interfase. En ese caso, las mediciones de CI sobre la matriz libre de óxido y cubierta con éste no hubieran sido comparables. Como se mencionó en 3.2.2, las evaluaciones sobre la cara libre de óxido se tomaron como referencia para validar el procedimiento de medición de conductividades que se presenta en la sub-sección 4.4.2.

4.1.8. Microestructura final

Luego de los tratamientos a 520 °C, se observó la microestructura en cortes de las muestras incluidas. Para todas las probetas, la estructura metalúrgica final resultó similar a la del material de partida: granos equiaxiados de (α Zr) de 10 a 30 μ m con pequeños precipitados de $Zr(Fe/Cr)_2$ de 0.5 μ m. La comparación de la figura 4.20 con la figura 4.1 confirma esta observación.

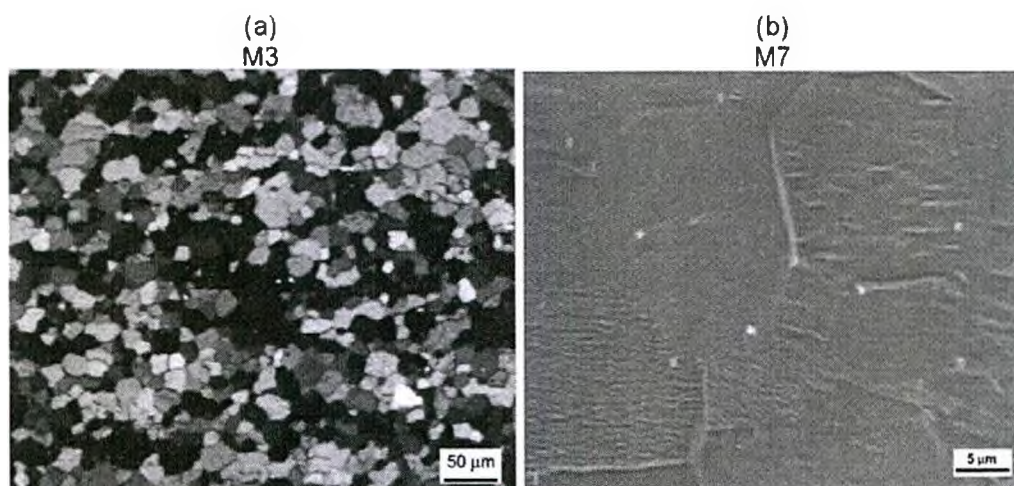


Figura 4.20: Microestructura final, luz polarizada, MO. (a) M3 [2019 ppmH], (b) M7 [142 ppmH].

La caracterización mediante DRX luego de los TTH a 520 °C, indicó la presencia de las fases α Zr y δ -hidruro en las muestras M1, M2, M5, M6, M7. En M3 y M4, además de las fases mencionadas, se observó también la fase γ -hidruro.

Los espectros de DRX (Apéndice, parte 3) muestran la textura del material dominada por fuertes reflexiones de los planos α Zr ($10\bar{1}0$) y α Zr (0002).

La estabilidad de la fase γ del hidruro está todavía en discusión desde [32]. En [37] se postula que ésta no es una fase de equilibrio en aleaciones de circonio como el Zry-4

que contienen estabilizantes de la fase αZr tales como el oxígeno, hafnio y estaño; y que aparece luego de enfriamientos rápidos, [37] y [70].

En todas las muestras templadas desde 520 °C, se detecta la presencia de la fase δ -hidruro. Resulta interesante la aparición de la fase γ -hidruro en las probetas con mayor contenido de hidrógeno: M3 y M4. De existir la reacción peritectoidea $\alpha + \delta \leftrightarrow \gamma$ a 286 °C y de acuerdo a la regla de la palanca (figura 1.10), la cantidad de fase γ -hidruro aumentaría con el contenido de hidrógeno de las muestras, tal como se observa en los difractogramas (Apéndice, parte 3).

Para detectar la reacción peritectoidea a 286 °C, se deberían haber analizado por DRX las fases de hidruros luego de los autoclaveados a 343 °C en los cuales la velocidad de enfriamiento resulta lo suficientemente baja ($Vel_{\text{Enf}} \cong 0.5 \text{ °C/min}$) como para facilitar este tipo de reacciones. Por otra parte, la presencia de la fase γ en las muestras con alto contenido de hidrógeno y templadas desde 520 °C, podría justificar la metaestabilidad de esta fase postulada en [32].

4.2. Medición de las conductividades por el método de van der Pauw

Con el método de van der Pauw, descrito en la secciones 1.4 y 3.4.3, se obtuvieron las conductividades de los substratos de Zry-4 de todas las muestras. Los espesores de las muestras se volvieron a medir luego de desvastado el óxido de una de sus caras mayores. Como espesores (d) para aplicar la ecuación (1.3), se tomaron los espesores de cada muestra medidos luego de desvastado el óxido de una de las caras mayores, menos el correspondiente espesor de óxido de la otra cara; este último medido luego de los TTH (tabla 4.6). Los resultados se vuelcan en la tabla 4.11 y se grafican en la figura 4.21.

Muestra	[H] (ppm) Medida LECO® Error $\cong 15\%$	σ (S/m)	(Error) (S/m)
M8	5,9	$1,37 \times 10^6$	1×10^4
M7	142	$1,37 \times 10^6$	1×10^4
M1	231	$1,364 \times 10^6$	9×10^3
M2	687	$1,35 \times 10^6$	1×10^4
M6	835	$1,345 \times 10^6$	9×10^3
M5	1204	$1,35 \times 10^6$	3×10^4
M4	1296	$1,34 \times 10^6$	1×10^4
M3	2019	$1,33 \times 10^6$	2×10^4

Tabla 4.11: Resultados de las mediciones de las conductividades de las probetas por el método de van der Pauw.

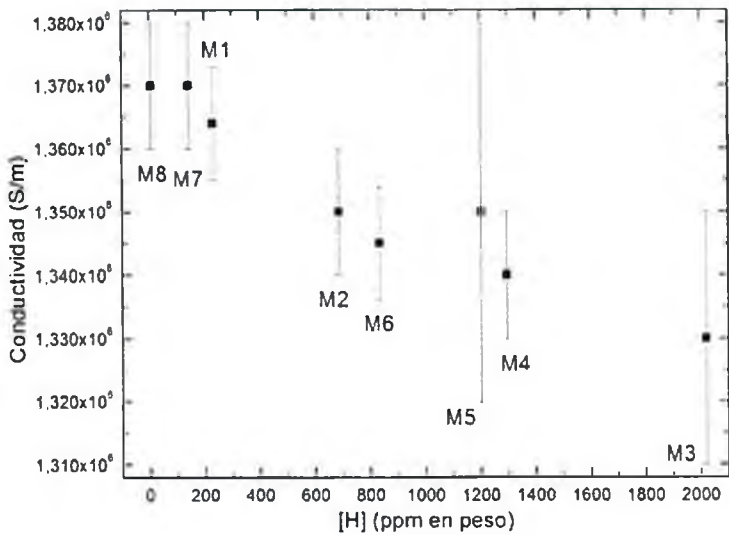


Figura 4.21: Conductividades de las probetas determinadas por el método de van der Pauw en función del contenido de hidrógeno. Datos presentados en la tabla 4.11.

La conductividad disminuye con el aumento del contenido de hidrógeno, [1], [5] y [10] y varía muy poco en el rango estudiado, ya que entre M8 y M3 la disminución total de σ es de 2.9 %, respecto del valor correspondiente a M8. En principio, las muestras se pueden dividir en tres grupos, según su concentración de hidrógeno y la resultante conductividad:

- a. Bajo contenido de hidrógeno (formado por M8, M7 y M1)
- b. Contenido de hidrógeno intermedio (M2, M6 y M5).
- c. Mayor concentración de hidrógeno (M4 y M3).

Entre las muestras de un mismo grupo la conductividad varía como máximo en un 0.4 %. Entre los diferentes grupos se tiene: Entre M8 (blanco) y M6 la conductividad disminuye en 1.8 %. Entre M7 (muestra con menor contenido de hidrógeno) y M6 también disminuye en 1.8 %. Por otro lado las conductividades de M6 y M3 difieren sólo

en 1.1 %. Dado que la variación de la conductividad entre los integrantes de cada grupo es muy pequeña, parece difícil que se logre discriminar entre las muestras de un mismo grupo mediante CI.

4.3. Evaluación de las conductividades por el método convencional

Una vez conocidos los espesores de óxidos formados sobre las muestras y las conductividades de los substratos, se evaluaron las conductividades de las muestras con el equipo de CI MAD8D. Las evaluaciones se hicieron con la bobina cilíndrica palpador de Zetec y con las bobinas planas. Primero se estableció el rango de frecuencias para el cual se lograba la mejor discriminación y estabilidad, esto es, las frecuencias para las cuales el ángulo entre las curvas de conductividad y de lift-off fuera mayor (figura 1.2), así como también la separación entre las señales de las diferentes muestras y que se tenga una relación señal-ruido aceptable. Se utilizaron los dos patrones de Zetec (P4 y P5) mencionados en 3.4.3. Para lograr el balance del equipo se conectó un atenuador de 10 Ohms entre el conector de las bobinas y la entrada del equipo. El atenuador es uno de los accesorios del equipo MAD8D. Para utilizar las bobinas planas, además del atenuador fue necesario conectarles a las mismas una resistencia en serie de 47 Ohms.

En la figura 4.22 se presentan los resultados obtenidos con la sonda Zetec sobre las muestras M8 (blanco) y sobre la cara sin óxido de M3. La mejor separación se encontró para la frecuencia de 240 kHz.

En la figura 4.23 se muestra una inspección con los mismos patrones y muestras que se utilizaron para la figura 4.22; pero hecha con la bobina 2. Los mejores resultados se obtuvieron para frecuencias altas, mayores a 300 kHz, [11]. Se observa un poder de discriminación mayor que el de la bobina cilíndrica comercial Zetec y este poder aumenta con la frecuencia, hasta frecuencias alrededor de 1 MHz: en [11] se estableció que con las bobinas planas se logra el mayor ángulo entre las curvas de lift-off y la curva de conductividad en el rango de frecuencias 500 kHz a 1 MHz. Esta es una característica importante de estas bobinas, ya que en general en los ensayos habituales de CI el aumento de la frecuencia es una limitante para la aplicación de la técnica a la evaluación de propiedades de materiales. Además esta característica las hace aptas para evaluar conductividades superficiales.

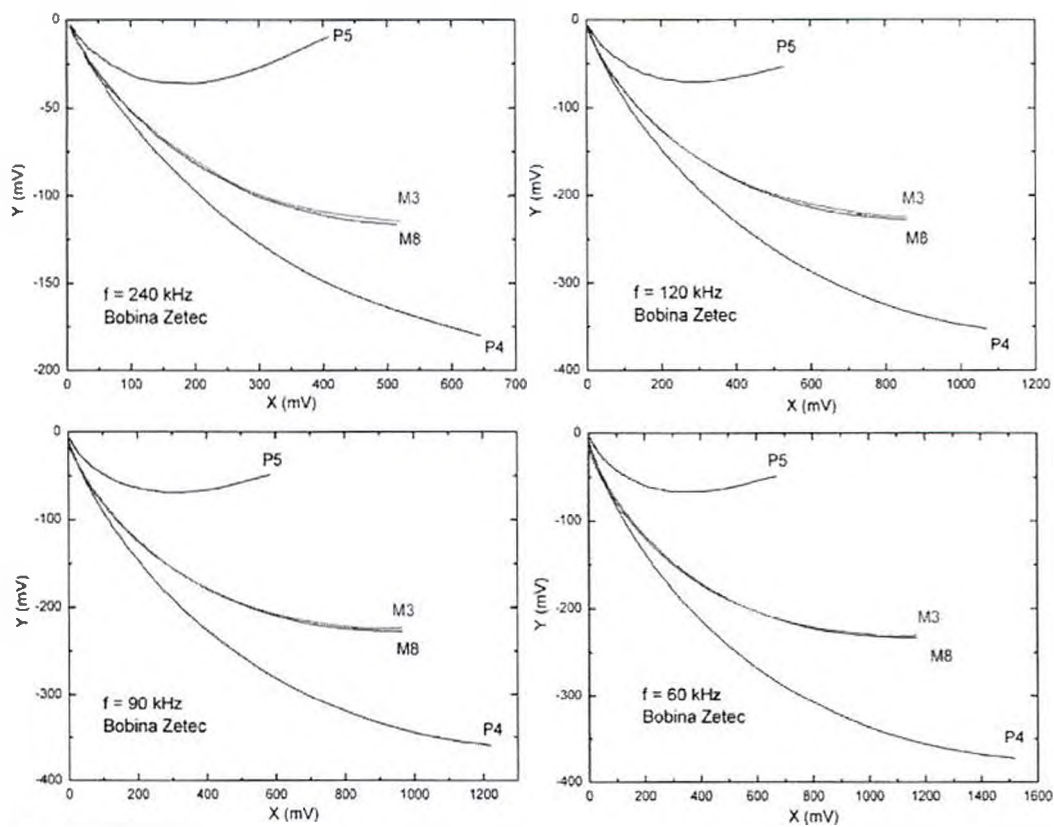


Figura 4.22: Evaluaciones con la sonda cilíndrica Zetec sobre la cara sin óxido de M3 y sobre M8.

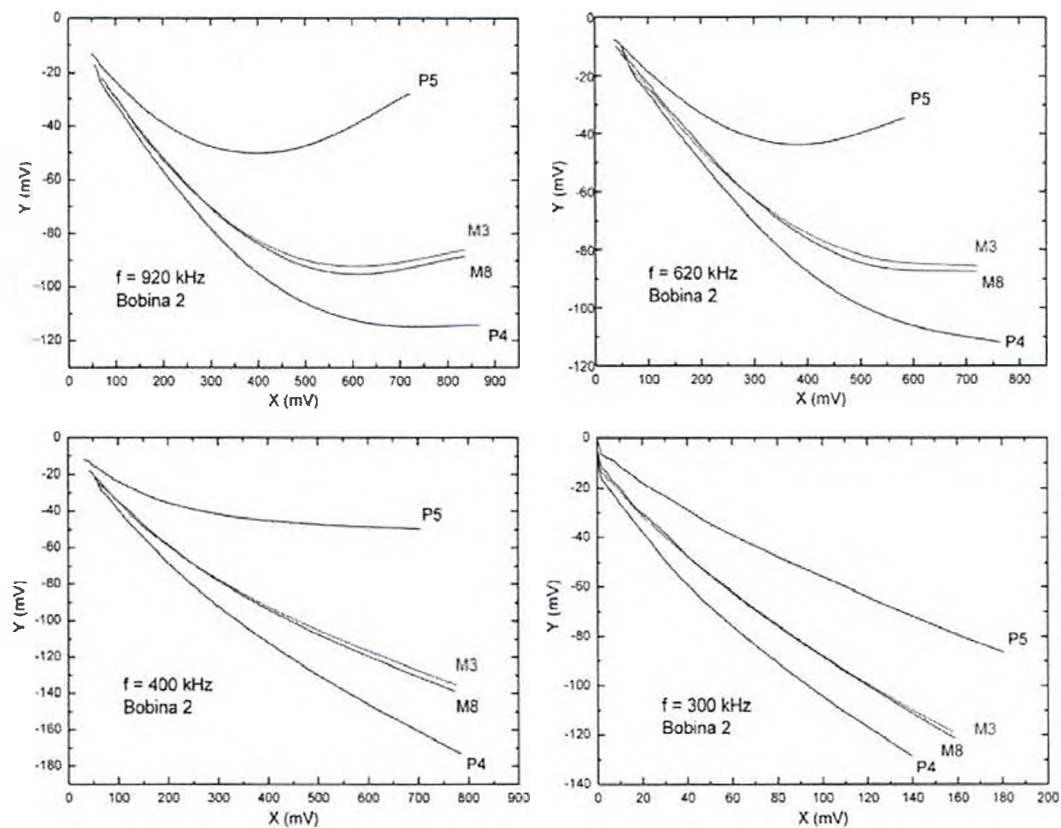


Figura 4.23: Evaluaciones con la bobina 2 sobre la cara sin óxido de M3 y sobre M8.

Con las bobinas planas se evaluaron, también, la muestra M8 y la cara con óxido de M3 en el mismo ensayo; los resultados para la bobina 2 se muestran en la figura 4.24. Se observa que se logró la separación de las señales correspondientes a ambos materiales.

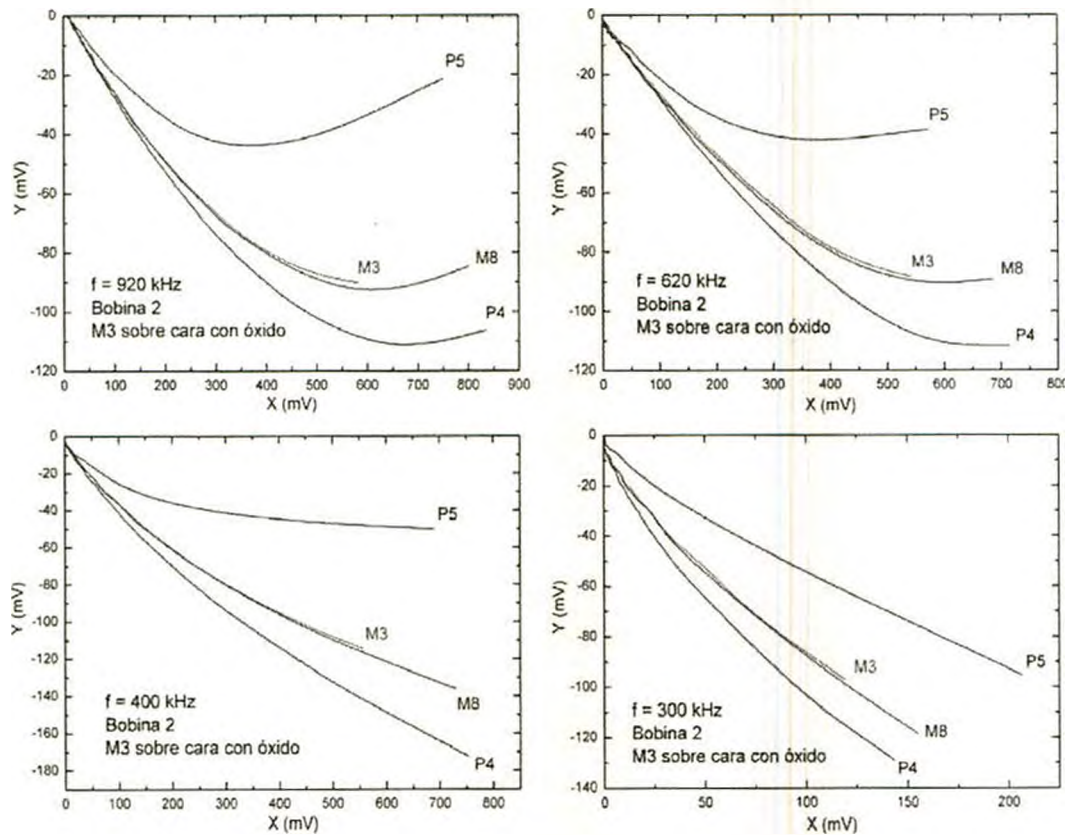


Figura 4.24: Evaluaciones con la bobina 2 sobre la cara con óxido de M3 y sobre M8

En la figura 4.24, la curva de lift-off correspondiente a M3 es más corta. Esto se debe a que sobre el sustrato de Zry-4 está el óxido, y por lo tanto, el lift-off real para esta evaluación es igual al lift-off intrínseco de la sonda más el espesor de la capa de óxido. Los resultados más satisfactorios se lograron también para frecuencias altas.

Las figuras 4.25 y 4.26 son análogas a las figuras 4.23 y 4.24 respectivamente; pero para la bobina 1. Las características obtenidas con esta bobina son similares a las logradas con la bobina 2, [11]: la mejor discriminación entre señales correspondientes a dos muestras con conductividades muy próximas se observa a frecuencias altas.

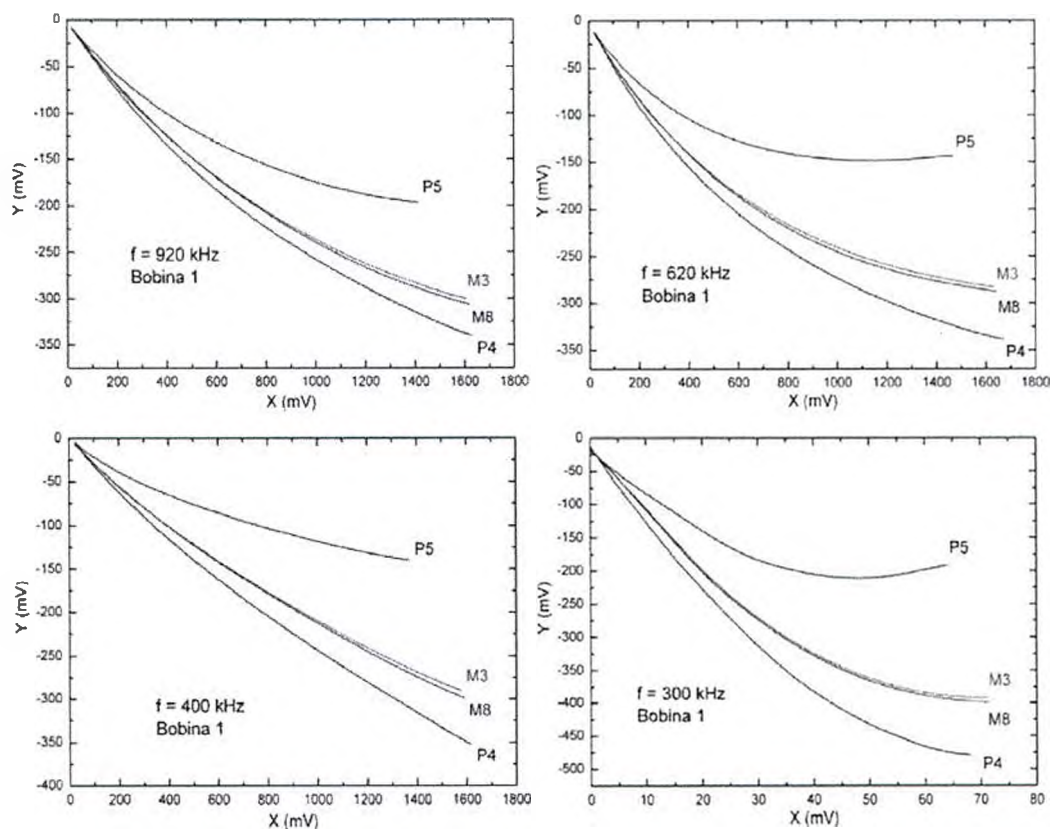


Figura 4.25: Evaluaciones con la bobina 1 sobre la cara sin óxido de M3 y sobre M8.

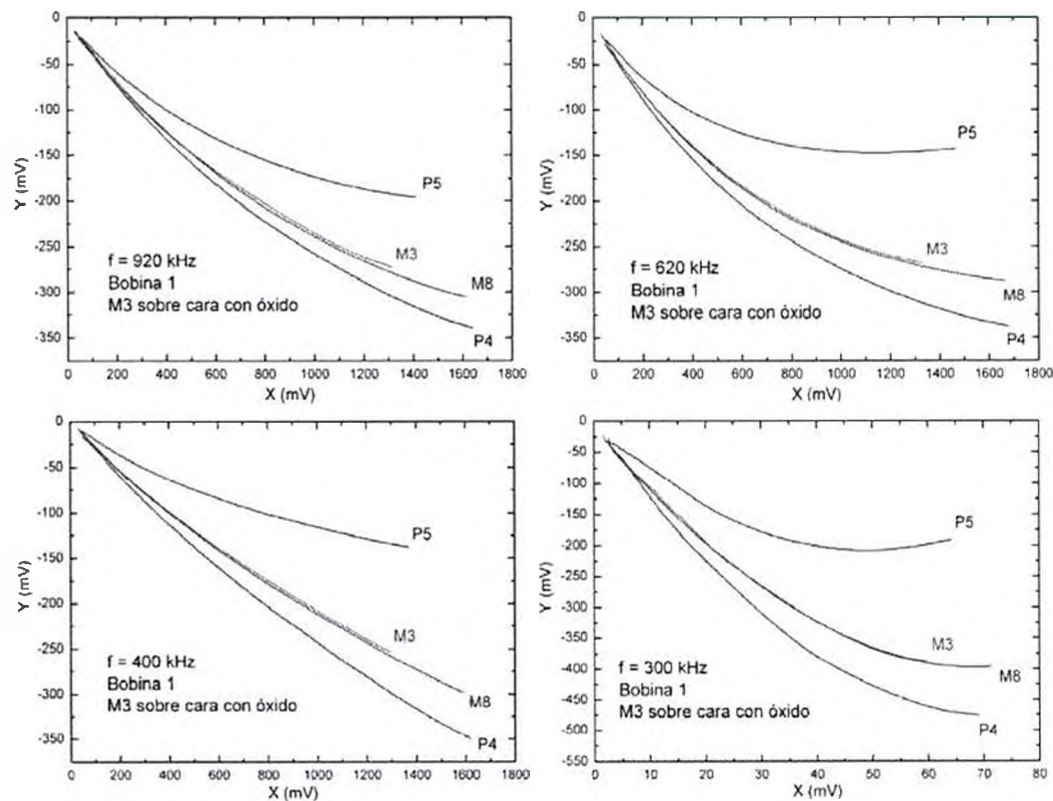


Figura 4.26: Evaluaciones con la bobina 1 sobre la cara con óxido de M3 y sobre M8.

4.4. Uso del modelo

4.4.1. Inductancia en aire L_0 y parámetros geométricos

Con el fin de determinar el alcance y la validez de las fórmulas que describen la geometría de las bobinas estudiadas, primero se calcularon los valores de sus inductancias en aire, L_0 , utilizando los desarrollos presentados en 2.1.3.: ecuaciones (2.46) a (2.48) para la bobina 1 y (2.51) a (2.53) para la bobina 2. Para esto se programaron las ecuaciones correspondientes en C++. Los programas realizados permiten el ingreso y variación de todos los parámetros que definen la forma y el tamaño de las bobinas. Los cálculos se compararon con las mediciones experimentales de L_0 de las mismas bobinas hechas con el equipo Solartron.

En el cálculo de los L_0 , los valores de c , $x_{c,1}$ y $y_{c,1}$ (figura 2.3) se consideraron fijos e iguales a los valores aportados por el fabricante (tabla 4.12).

El espesor de los caminos de cobre, $z_2 - z_1 = z_{2,u} - z_{1,u} = z_{2,d} - z_{1,d}$ (ver figuras 1.5 y 2.3), se tomó como un valor efectivo fijo para todas las bobinas. Se lo determinó experimentalmente: se midieron las dimensiones de la sección transversal real de los caminos de cobre, se calculó su área, $A_{SecTrans}$, y se la dividió por c . Así se obtuvo $z_2 - z_1 = A_{SecTrans} / c = (45 \pm 5) \mu m$, el espesor efectivo utilizado en el trabajo, que respeta el área de la sección transversal real.

	$c (\mu m)$	$x_{c,1} (mm)$	$y_{c,1} (mm)$
Bobina 1	203.2	2.540	1.219
Bobina 2	203.2	1.524	1.016

Tabla 4.12: Valores de c , $x_{c,1}$ y $y_{c,1}$ aportados por el fabricante.

En el caso de la bobina 1, además, el espesor del sustrato aislante, s , fue tratado como un parámetro libre y se lo varió alrededor de su valor medido de $195 \mu m$ (tabla 1.1) hasta obtener el L_0 teórico más cercano al medido. El intervalo de variación de s , $185 \mu m \leq s \leq 205 \mu m$, se eligió teniendo en cuenta el error en la medición del mismo (tabla 1.1). El valor teórico de L_0 más ajustado al experimental se obtuvo para $s = 185 \mu m$; por lo tanto este número se usó para todos los cálculos posteriores.

Se presentan en la tabla 4.13 los valores calculados de L_0 junto con las mediciones correspondientes para las bobinas 1 y 2. La tercera columna muestra la diferencia porcentual ($\Delta\%$) de los valores calculados con respecto a las mediciones de L_0 .

Considerando todas las aproximaciones involucradas los valores de L_0 calculados resultan aceptables.

	$L_{0, \text{Calculado}}$ (μH)	$L_{0, \text{Medido}}$ (μH)	$\Delta\%$
Bobina 1	3.33	3.7 ± 0.2	11
Bobina 2	1.89	2.1 ± 0.1	9

Tabla 4.13: Valores calculados y valores medidos de las inductancias en aire de las bobinas estudiadas. También se muestra la diferencia porcentual respecto del valor medido.

4.4.2. Medición de Z , procesamiento de los datos y determinación de los parámetros efectivos de las muestras ($l_{off, \text{Mj}}^*$ y σ_{Mj}^*)

Para las mediciones de Z_A (sección 2.4) se eligió un barrido en frecuencia entre 100 Hz y 5.5 MHz. Con las mediciones de baja frecuencia (entre 100 Hz y 1 kHz) se obtuvieron los valores de Z_0 para cada bobina. Con ellos se calcularon las admitancias ideales, Y_0 , y con éstas junto a Y_A , las admitancias de la rama paralela equivalente, Y_p , en todo el rango de frecuencia (entre 100 Hz y 5.5 MHz). Luego, con el mismo barrido de frecuencias, se midieron las Z^U , con cada una de las bobinas sobre cada muestra, y se las corrigió usando los algoritmos descriptos en 2.4.

Para separar los rangos de frecuencias a utilizar en las distintas etapas de las correcciones de los datos experimentales hasta obtener los ΔZ_{CORR}^U , se determinó la mínima frecuencia adecuada para medir conductividad. Esta frecuencia depende del espesor, el rango de conductividades y la condición de las muestras. Según la norma ASTM E-1004 [7], para que el espesor de la muestra no influya en la evaluación de la conductividad por CI, el mismo debe ser como mínimo 2.6δ . Anteriormente se había verificado que el desempeño de estas sondas en la determinación de propiedades de materiales es mejor a altas frecuencias (entre 500 kHz y 1 MHz) [11]. Para el Zry-4 sin hidrurar ($\sigma = 1.35 \times 10^6 \text{S/m}$, [8]) y a una frecuencia de 250 kHz se tiene: $\delta = 0.87 \text{ mm}$ y $2.6 \delta = 2.26 \text{ mm}$. Como el espesor inicial promedio de las muestras es 5 mm, entonces, trabajando desde esa frecuencia se cumple con los requisitos mencionados; a la vez que se evita cualquier señal espuria que pudiera provenir de las pequeñas diferencias en los espesores de las muestras al finalizar su preparación. Finalmente, como rango apropiado para la evaluación de propiedades de materiales utilizando las bobinas estudiadas se tomó 250 kHz a 5.5 MHz. Dentro de ese rango, el análisis de las

mediciones para la determinación del lift-off se hizo entre las frecuencias de 2.4 MHz a 5.5 MHz y para la conductividad en el rango completo, sub-sección 2.4.2. El modelo teórico utilizado para ajustar los datos experimentales fue el de un conductor semi-infinito; que el espesor de las muestras sea aproximadamente el doble de 2.6δ a 250 kHz valida esto. Más adelante en este capítulo se presenta la justificación de la adopción de este modelo teórico a través del modelado de las respuestas de las bobinas.

4.4.2.1. Cálculo de ΔZ corregidos y parámetros efectivos - Cara sin óxido

Una vez determinado Z_0 de cada bobina, con las mediciones de Z_{Mj}^U realizadas sobre la cara sin óxido de cada muestra Mj se calculó el cambio corregido en la impedancia debido a la presencia del material conductor, (2.88) de 2.4.1:

$$\Delta Z_{\text{CORR}, Mj}^U = Z_{\text{CORR}, Mj}^U - Z_{0, \text{Bobina 1 o 2}} \quad (4.18),$$

para cada muestra con ambas bobinas (1 y 2). Con las mediciones Z_{Mj}^U correspondientes al intervalo de alta frecuencia, de 2.4 MHz a 5.5 MHz, se ajustó el lift-off de cada muestra, para obtener los correspondientes $l_{\text{off}, Mj}^*$ a partir de la minimización de las $\chi^2(l_{\text{off}, Mj})$, función (2.89) de la sub-sección 2.4.2. Tomando estos valores de lift-off como parámetros fijos, en el intervalo completo 250 kHz a 5.5 MHz, se determinaron las conductividades efectivas σ_{Mj}^* , a partir de la minimización de las $\chi^2(\sigma_{Mj})$, (2.90) en 2.4.2. Este procedimiento se siguió para cada una de las muestras evaluadas.

Para calcular los $\Delta Z_{(i), Mj}$ teóricos que aparecen en las expresiones de χ^2 (2.89) y (2.90), se consideraron los parámetros geométricos de las bobinas y las propiedades del material.

Al evaluar la función $\chi^2(l_{\text{off}, Mj})$ para calcular su mínimo, $l_{\text{off}, Mj}$ se varió a incrementos fijos de $1 \mu\text{m}$; mientras que al minimizar $\chi^2(\sigma_{Mj})$, σ_{Mj} se varió a incrementos fijos de $0.001 \times 10^6 \text{ S/m}$. Un intervalo igual al doble de estos incrementos centrado en el valor de los respectivos mínimos puede considerarse como la incertidumbre mínima en la estimación de los valores efectivos. Por todos los parámetros que describen las sondas y que se utilizan como valores de entrada en los programas para calcular los $l_{\text{off}, Mj}^*$ y las σ_{Mj}^* , los errores reales resultarán mayores al doble del paso empleado en la búsqueda de los mínimos de las funciones χ^2 . Por ejemplo, como vemos de la tabla 1.1, el espesor de los caminos de cobre o el espesor del sustrato aislante

tienen un error en su determinación, esta incerteza implica indirectamente una propagación de errores.

En la tabla 4.14 se presentan los lift-off efectivos, $l_{off, Mj}^*$, obtenidos para cada muestra y bobina, junto con los valores intrínsecos medidos para cada sonda (ya presentados en la última fila de la tabla 1.1 de la sección 1.3).

	Bobina 1	Bobina 2
$l_{off}^{Medido} \text{ (}\mu\text{m)}$	280 ± 20	310 ± 20
M8 ($l_{off, M8}^*$) (μm) (blanco)	288	290
M6 ($l_{off, M6}^*$) (μm) ($[\text{H}] = 835 \text{ ppm}$)	281	297
M3 ($l_{off, M3}^*$) (μm) ($[\text{H}] = 2019 \text{ ppm}$)	275	297

Tabla 4.14: Valores del lift-off medidos para cada bobina utilizada y valores efectivos determinados para cada muestra con cada bobina sobre las caras sin óxido.

Los valores resultantes para las σ_{Mj}^* se presentan en la tabla 4.15, en la cual se comparan esos resultados entre sí y con los valores medidos por el método de van der Pauw.

	$\sigma_{Medida} \text{ (S/m)}$ van der Pauw	$\sigma^* \text{ (S/m)}$	
		Bobina 1	Bobina 2
M8	$1.37 \times 10^6 \pm 1 \times 10^4$	1.387×10^6	1.371×10^6
M6	$1.345 \times 10^6 \pm 9 \times 10^3$	1.366×10^6	1.357×10^6
M3	$1.33 \times 10^6 \pm 2 \times 10^4$	1.346×10^6	1.329×10^6

Tabla 4.15: Valores medidos de la conductividad para cada muestra (método de van der Pauw) y valores efectivos determinados para cada muestra con ambas bobinas sobre la cara sin óxido.

Las componentes resistiva e inductiva $\Delta R_{exp(i)}$ y $\Delta X_{exp(i)}$ de las variaciones de impedancia experimental normalizadas respecto de X_0 (para las bobinas 1 y 2) así como los valores teóricos normalizados, $\Delta R_{calc(i)}/X_0$ y $\Delta X_{calc(i)}/X_0$ calculados con los parámetros efectivos correspondientes, se presentan como función de la frecuencia en las figuras 4.27 y 4.28 (a) y (b) respectivamente. Se representan los gráficos obtenidos con las probetas M3, M6 y M8. Los puntos muestran los datos experimentales corregidos por el efecto no ideal de la bobina, mientras que las curvas son las predicciones teóricas. Se presentan sólo resultados para estas tres probetas porque son las curvas que mejor se separaron, entre todas las muestras, tal como se observa en la tabla 4.11 y la figura 4.21 en la sección 4.2.

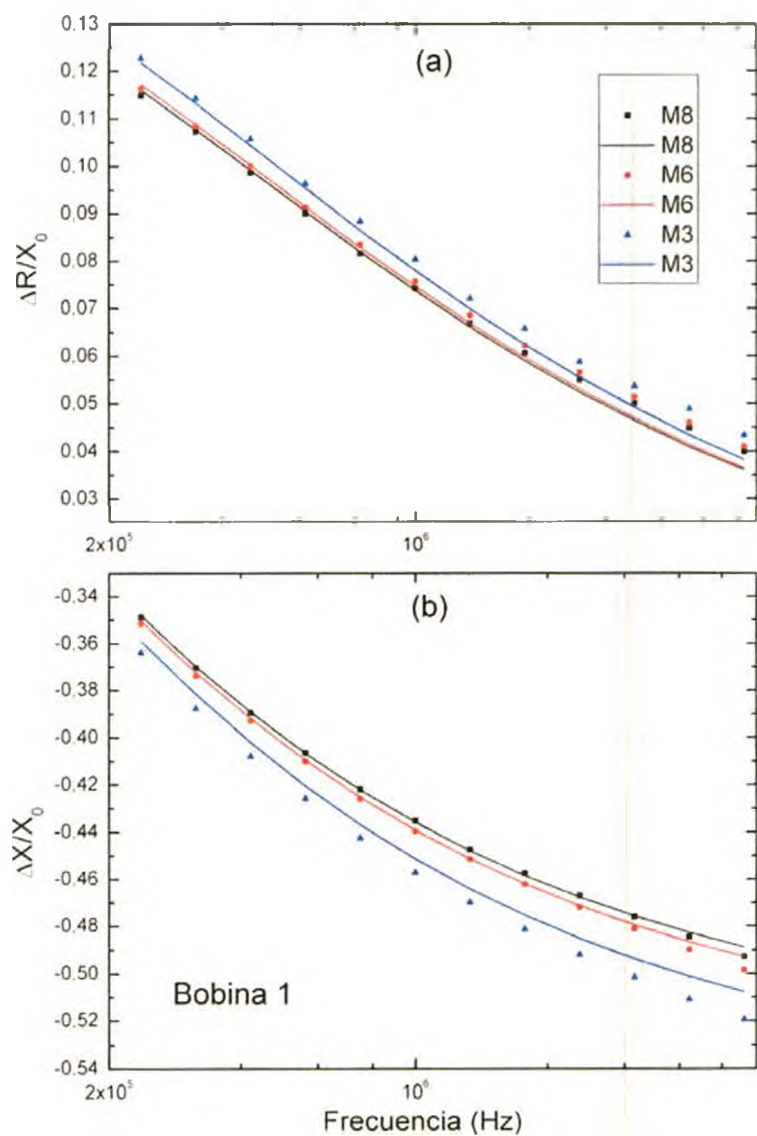


Figura 4.27: Bobina 1. Cara sin óxido. (a) Parte real y (b) parte imaginaria del cambio normalizado de la impedancia ($\Delta Z / X_0$) en función de la frecuencia (en escala logarítmica). Los puntos son las mediciones experimentales corregidas por el comportamiento no ideal y las líneas son los cálculos teóricos.

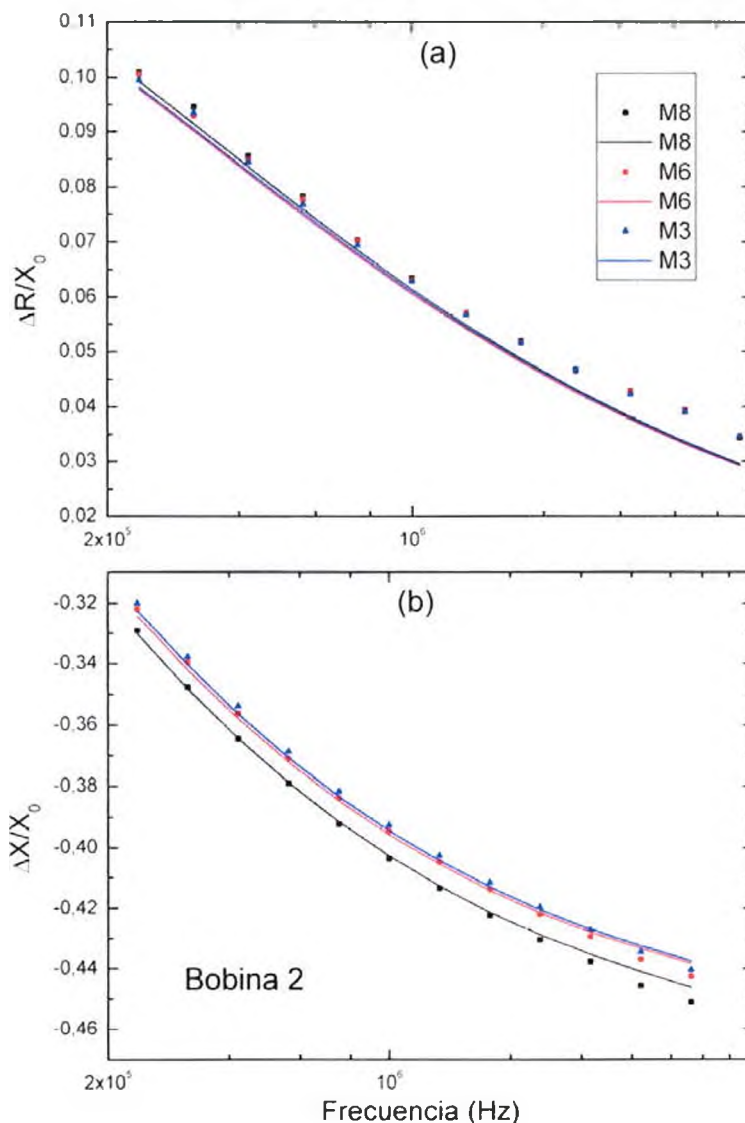


Figura 4.28: Bobina 2. Cara sin óxido. (a) Parte real y (b) parte imaginaria del cambio normalizado de la impedancia en función de la frecuencia.

4.4.2.2. Cálculo de ΔZ corregidos y parámetros efectivos - Cara con óxido

Una situación más real es la evaluación de la conductividad sobre una muestra que conserva su capa de óxido; puesto que en la práctica de un ensayo no destructivo, no se acostumbra eliminar la capa de óxido formada sobre un material corroído.

El espesor de óxido sobre cada una de las muestras se estimó y se evaluó, en la subsección 4.1.4. Para realizar la evaluación de la conductividad midiendo sobre las caras con óxido de las muestras se eligieron M7, M6 y M3. M6 y M3 que ya se habían utilizado en 4.4.2.1; M7 se eligió por ser la de menor concentración de hidrógeno del grupo con bajo contenido de hidrógeno, figura 4.21. Estas mediciones se corrigieron

teniendo en cuenta el comportamiento no ideal de las bobinas y luego se determinaron los valores efectivos del lift-off ($l_{off, Mj}^*$) y de la conductividad (σ_{Mj}^*), para cada muestra utilizando ambas sondas, con el procedimiento descrito en 4.4.2.1.

En la tabla 4.16 se presentan los nuevos valores medidos de los lift-off totales para cada bobina. En esta parte del trabajo al realizar las mediciones sobre las caras con óxido, se debe tomar como nuevos lift-offs medidos los valores intrínsecos de cada sonda (segunda fila de la tabla 4.14) más el espesor de óxido de cada muestra. Como valores de los espesores de óxido se tomaron los presentados en las últimas dos columnas de la tabla 4.5 en 4.1.4.

Tabla de <i>lift-offs</i> medidos (Bobina + Espesor de óxido)	Bobina 1 (μm)	Bobina 2 (μm)
M7 ([H] = 142 ppm)	299	325
M6 ([H] = 835 ppm)	355	389
M3 ([H] = 2019 ppm)	497	531

Tabla 4.16: "Nuevos" lift-offs medidos con las sondas apoyadas sobre las caras con óxido.

Los valores de los lift-off efectivos calculados mediante los ajustes hechos con las funciones $\chi^2(l_{off, Mj})$, para cada muestra y bobina en el rango de frecuencias altas (2.4 MHz a 5.5 MHz), se presentan en la tabla 4.17.

Muestra	<i>Lift-offs</i> efectivos (μm)	
	Bobina 1	Bobina 2
M7	289	313
M6	342	374
M3	479	516

Tabla 4.17: Lift-offs efectivos calculados al ajustar las mediciones hechas sobre las caras con óxido.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en 4.4.2.1, los valores de lift-off efectivos se utilizaron como parámetros fijos en el ajuste de los datos para calcular las conductividades efectivas σ_{Mj}^* , mediante las $\chi^2(\sigma_{Mj})$, en todo el rango de frecuencias (250 kHz a 5.5 MHz). Los valores de las σ_{Mj}^* se presentan en la tabla 4.18, junto con los valores medidos por el método de van der Pauw y los valores efectivos sobre la cara sin óxido.

	σ_{Medida} (S/m) (Método de van der Pauw)	σ^* (S/m) (Sobre cara con óxido)		σ^* (S/m) (Sobre cara sin óxido)	
		Bobina 1	Bobina 2	Bobina 1	Bobina 2
M8	$1.37 \times 10^6 \pm 1 \times 10^4$	—	—	1.387×10^6	1.371×10^6
M7	$1.37 \times 10^6 \pm 1 \times 10^4$	1.381×10^6	1.367×10^6	—	—
M6	$1.345 \times 10^6 \pm 9 \times 10^3$	1.369×10^6	1.353×10^6	1.366×10^6	1.357×10^6
M3	$1.33 \times 10^6 \pm 2 \times 10^4$	1.344×10^6	1.325×10^6	1.346×10^6	1.329×10^6

Tabla 4.18: Conductividades efectivas obtenidas a partir de las mediciones sobre las caras con óxido. Se comparan con los valores efectivos obtenidos de las mediciones sobre las caras sin óxido y con los medidos por el método de van der Pauw.

De la comparación con los valores de conductividades que surgen de la aplicación del método de van der Pauw, se puede concluir que con ambas bobinas se lograron resultados aceptables, aunque las evaluaciones hechas con la bobina 2 parecen mejores. El hecho más importante que surge de analizar las tablas 4.15 y 4.18 es que se pueden diferenciar entre los valores de las conductividades de las probetas presentadas en esas tablas. Este hecho determina el desempeño que se puede esperar de este tipo de bobinas ante una evaluación de conductividades.

Las figuras 4.29 y 4.30, análogas a las figuras 4.27 y 4.28, corresponden a las bobinas 1 y 2 respectivamente, y a las mediciones hechas sobre las caras con óxido de las probetas M7, M6 y M3. También aquí los puntos corresponden a las mediciones corregidas y las curvas de trazo continuo a los ajustes teóricos con los parámetros efectivos.

Las mediciones por CI dependen de condiciones que pueden no ser las mismas para dos ensayos particulares análogos (por ejemplo realizados sobre componentes iguales con la misma bobina), aunque se tengan todos los cuidados posibles: Entre las condiciones más relevantes se pueden mencionar el acople entre la sonda y el componente y el estado de la superficie a inspeccionar. La imposibilidad de controlar totalmente esas condiciones es lo que da origen a las calibraciones periódicas en los ensayos por CI convencionales. Variaciones en esas condiciones pueden dar origen a series de mediciones hechas con la misma sonda sobre la misma cara de una muestra particular para las cuales se obtengan valores diferentes de los parámetros efectivos. Como ya se dijo, desde el punto de vista de los valores de las σ_{Mj}^* , obtenidos en este trabajo y presentados en las tablas 4.15 y 4.18, lo importante es que se pudo reproducir el orden decreciente de los valores de las conductividades a medida que aumenta la concentración de H en la muestra.

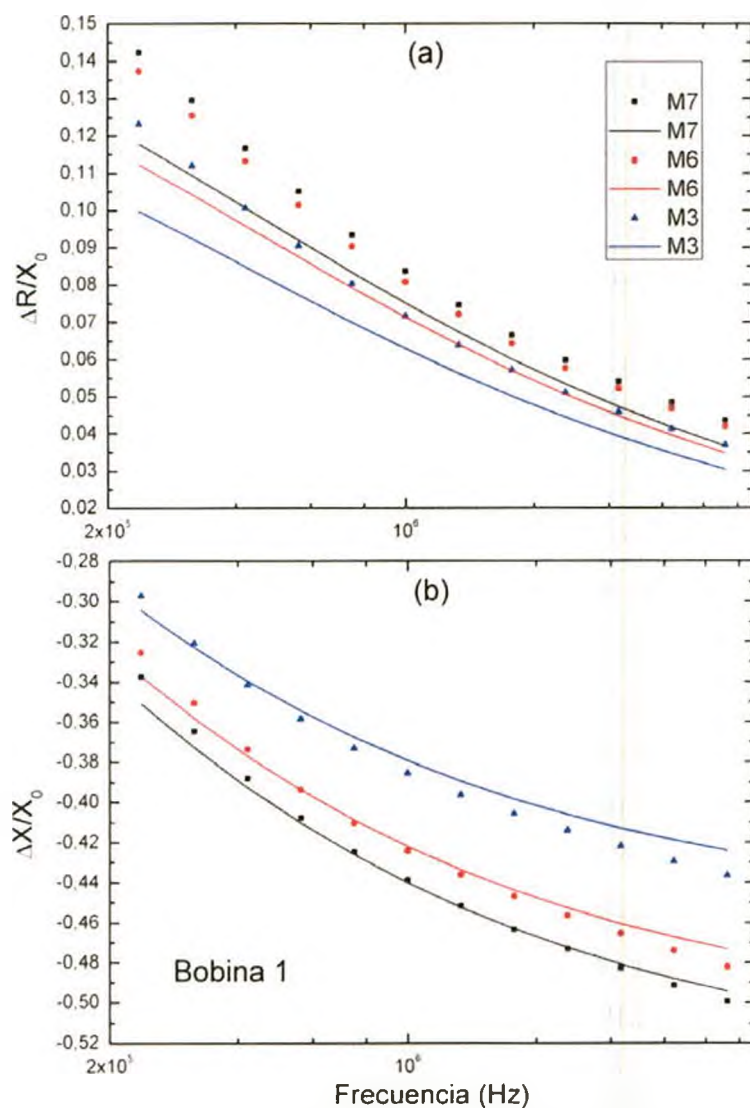


Figura 4.29: Bobina 1. Cara con óxido. (a) Parte real y (b) parte imaginaria del cambio normalizado de la impedancia ($\Delta Z / X_0$) en función de la frecuencia (en escala logarítmica). Los puntos son las mediciones experimentales corregidas por el comportamiento no ideal y las líneas los cálculos teóricos.

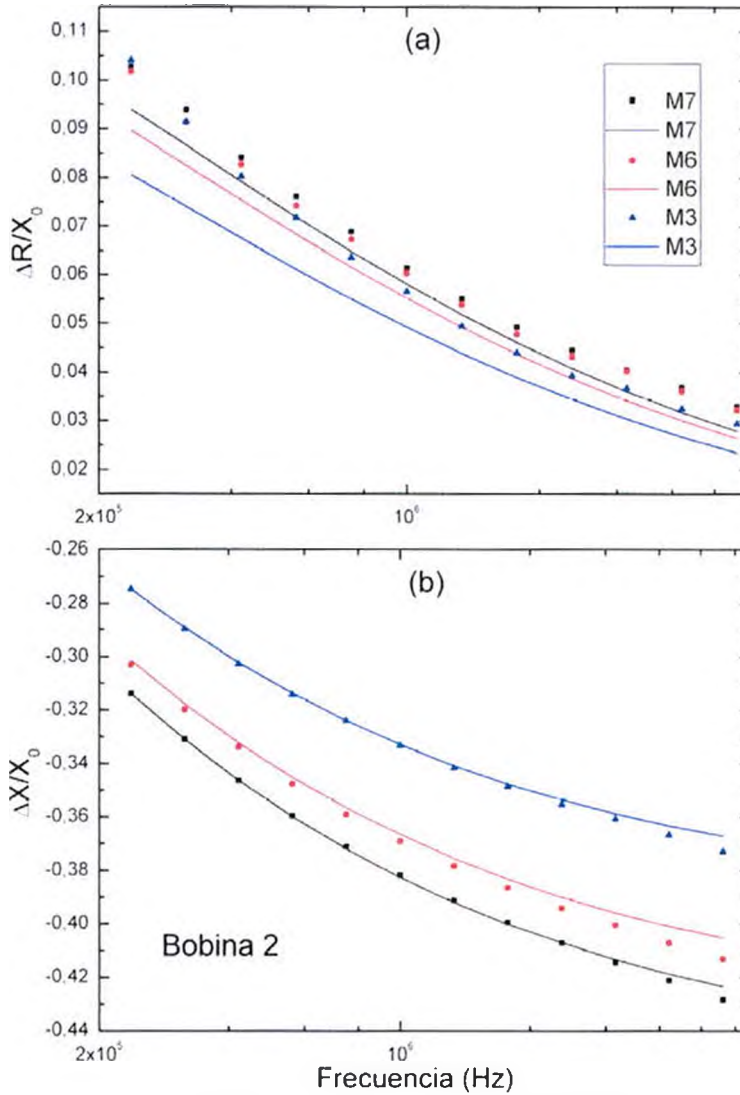


Figura 4.30: Bobina 2. Cara con óxido. (a) Parte real y (b) parte imaginaria del cambio normalizado de la impedancia ($\Delta Z / X_0$) en función de la frecuencia.

Las figuras 4.27 a 4.30 muestran un buen acuerdo entre la teoría y los experimentos, especialmente en lo que respecta a la forma de las curvas de ajuste, a pesar de las aproximaciones incluidas en el modelado de las bobinas.

Un hecho que surge del análisis de las figuras 4.27 a 4.30 es que la bobina 1 en la figura 4.27 presenta las posiciones de las curvas invertidas respecto de cómo aparecen en las figuras 4.28 a 4.30. Esta diferencia se debe al acople de las bobinas con la matriz conductora que se logra en cada caso. Este acople depende de la geometría de la bobina; pero fundamentalmente del lift-off y del apoyo al realizar cada medición particular. Para explicar esta inversión, en la figura 4.31 se han representado en un diagrama de impedancia las componentes real e imaginaria de los puntos de los gráficos de las figuras 4.27 y 4.30 (no se han representado los puntos de las figuras 2.28 y 4.29 para no sobrecargar el gráfico). Obviamente, cuanto mayor es el lift-off menor es el acople; y los puntos que representan el diagrama de impedancia para cada medición se corren hacia

el extremo superior izquierdo del gráfico, para el mismo barrido de frecuencias. En la figura 4.31, si se comparan el punto **a** con el **b** y el punto **a'** con el **b'** (los cuatro puntos corresponden a la misma frecuencia), se puede apreciar el efecto del acople sobre las componentes de Z : La parte real de la impedancia del punto **a** es menor que la parte real de la impedancia del punto **b**, mientras que la parte imaginaria de la impedancia de **a** es mayor que la parte imaginaria de **b**. Por otro lado, pasando a los puntos correspondientes a la figura 4.27, la parte real de la impedancia del punto **a'** es mayor a la del punto **b'**, y la parte imaginaria de la impedancia del punto **a'** es menor que la parte imaginaria de la impedancia del punto **b'**. Aplicando este análisis a todos los conjuntos de cuatro puntos correspondientes a la misma frecuencia, figura 4.31, se explica las inversiones mencionadas entre las curvas de las figuras 4.27 a 4.30.

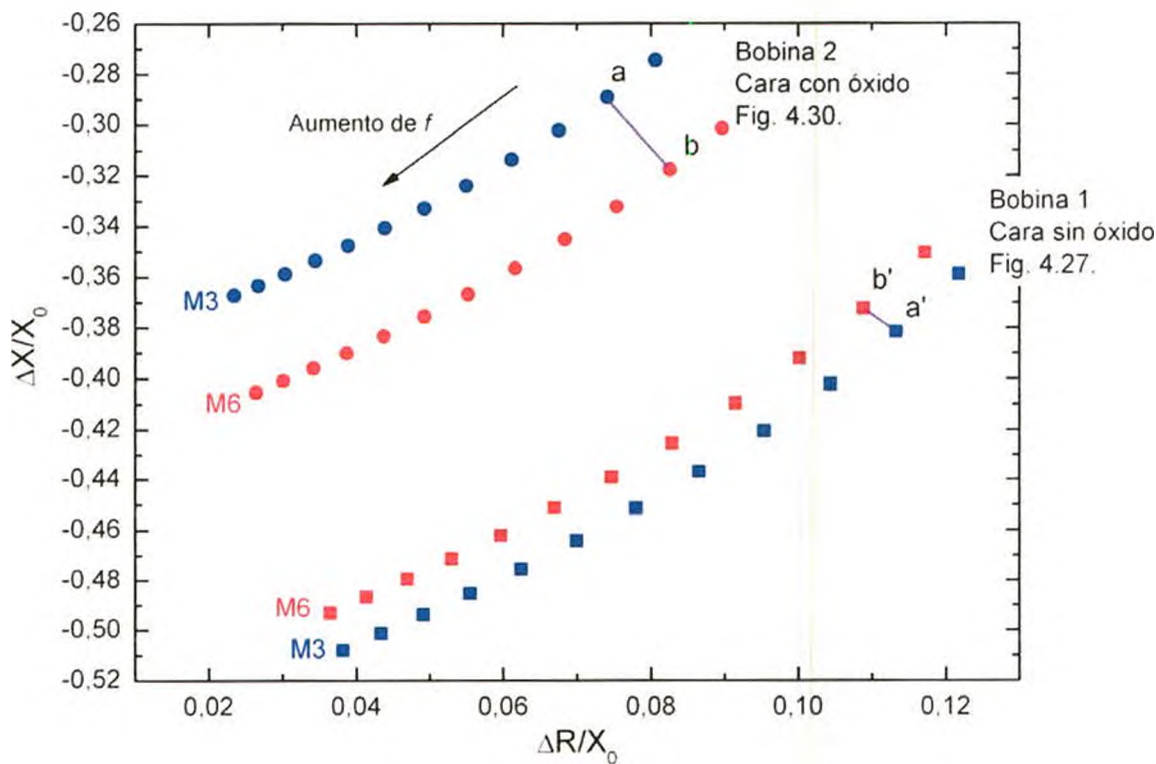


Figura 4.31: Comparación de los acoplos de las bobinas 1 y 2 en las mediciones sobre las muestras M3 y M6 de las figuras 4.27 y 4.30.

4.5. Modelado de las respuestas de las bobinas

Con las expresiones de ΔZ (2.58) y (2.59) para un conductor semi-infinito y (2.77) y (2.78) para una placa conductora, se determinaron los diagramas de impedancia para ambas bobinas en diferentes situaciones de ensayo, que se simularon mediante la variación de los parámetros contenidos en las fórmulas.

Para ello, se calculó la función $\Delta Z/X_0$ (variación de la impedancia normalizada con la reactancia inductiva, sección 1.2) para el conductor semi-infinito y para placas de diferentes espesores d , haciendo variar la frecuencia entre 100 Hz y 100 MHz. Se consideraron los valores de lift-off medidos: 280 μm para la bobina 1 y 310 μm para la 2 (tabla 1.1 de 1.3) y como material conductor se eligió el Zry-4, para cuya conductividad se tomó el valor 1.35×10^6 S/m de [8], siendo $\mu_r = 1$. Finalmente, se representó $\Delta R/X_0$ versus $\Delta X/X_0$. También se simularon ensayos de medición de conductividad, como los experimentos presentados en la sección 4.3.

4.5.1. Diagramas de impedancia normalizados para un conductor semi-infinito y para una placa conductora

En la figura 4.32 se muestran los diagramas de impedancia para las dos bobinas en estudio al variar la frecuencia en todo el rango mencionado, para el semi-espacio conductor y para tres placas conductoras de diferentes espesores d (1, 2 y 5 mm). La figura 4.32 (a) corresponde a los cálculos para la bobina 1, y la 4.32 (b) a la bobina 2. Como puede verse, $\Delta Z_{\text{Bobina 1}} > \Delta Z_{\text{Bobina 2}}$ para todas las frecuencias, es decir, el área encerrada por la curva correspondiente a la bobina 1 es mayor que el área encerrada por la de la bobina 2. Esta diferencia indica que el acople entre la sonda 1 y el material conductor es más fuerte que el de la sonda 2. También se observa en ambas figuras que la curva correspondiente a la placa de $d = 5$ mm de espesor, ecuaciones (2.77) y (2.78), prácticamente coincide con la del semi-espacio conductor, ecuaciones (2.58) y (2.59), en todo el rango de frecuencias.

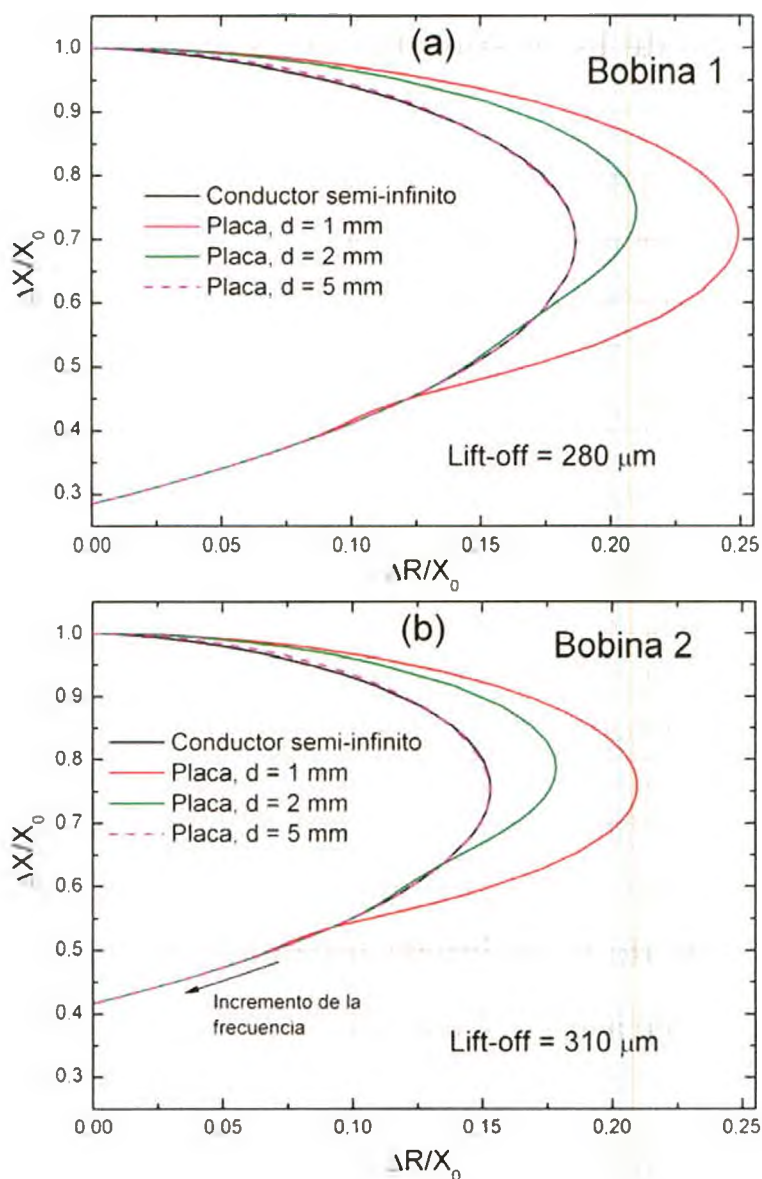


Figura 4.32: Diagramas de impedancia normalizada variando la frecuencia: (a) bobina 1 y (b) bobina 2. Conductor semi-infinito y tres placas conductoras. $f_{\infty} \cong 900$ kHz para ambas bobinas.

Asimismo, a partir de cierta frecuencia identificada aquí como f_{∞} , los diagramas resultan independientes del espesor del material bajo ensayo. Esta frecuencia depende del material y en el caso estudiado aquí (Zry-4) está alrededor de los 900 kHz para ambas bobinas.

4.5.2. Ensayos de determinación de conductividades

Se modelaron ensayos de determinación de la conductividad eléctrica en Zry-4 a las frecuencias óptimas (definidas en la sección 1.2) y a 800 kHz. Para estos cálculos, el lift-off se varió desde 30 mm hasta el lift-off intrínseco de cada bobina (tabla 1.1 de 1.3). Se

tomó la conductividad del Zry-4 y valores alrededor de ella en $\pm 5\%$ y $\pm 10\%$ seleccionados arbitrariamente, ver tabla 4.20. La frecuencia de 800 kHz se eligió porque, como se mostró en 4.3, estas bobinas tienen buen desempeño a frecuencias altas (500 kHz - 1 MHz), [11].

Las frecuencias óptimas calculadas para estas bobinas sobre un bloque semi-infinito de Zry-4 se presentan en la tabla 4.19, así como las correspondientes profundidades de penetración estándar δ y el espesor mínimo recomendado por la norma ASTM E-1004, 2.6δ [7] (sección 1.2). Dado que éste resulta menor o igual que el espesor de las muestras en estudio, es válido aplicar el modelo de conductor semi-infinito, como se hizo anteriormente para el ajuste de los datos experimentales y las determinaciones de los parámetros efectivos $l_{off,Mj}^*$ y σ_{Mj}^* , en la sección 4.4. De todos modos, para esta aplicación, el rango de frecuencias para el cual las bobinas tienen una respuesta aceptable resultó de 250 kHz a 5.5 MHz.

Zry-4 ($\sigma = 1.35 \times 10^6$ S/m , [8])	Frecuencias óptimas (kHz)	Penetración estándar δ (mm)	2.6 δ (mm)
Bobina 1	65	1.70	4.42
Bobina 2	50	1.94	5.04

Tabla 4.19: Frecuencias óptimas para un ensayo de determinación de conductividad sobre Zry-4. Profundidades de penetración estándares correspondientes.

Ref. figuras 4.33 y 4.34	Material	Conductividad (S/m)	$ X_{(Zry-4)} - X_{(R)} /X_0$	
			Bobina 1	Bobina 2
	Zry-4	1.350×10^6	0	0
P4	Zry-4 + 10%	1.485×10^6	0.0145	0.0110
P2	Zry-4 + 5%	1.418×10^6	0.0071	0.0056
P1	Zry-4 - 5%	1.283×10^6	0.0071	0.0056
P3	Zry-4 - 10%	1.215×10^6	0.0145	0.0110

Tabla 4.20: Valores de conductividad eléctrica usados para las simulaciones.

En la tabla 4.20 se presentan los valores de conductividad considerados en los modelados de los ensayos de determinación de conductividad. Los resultados obtenidos para la bobina 1, en su frecuencia óptima, están en la figura 4.33 y los resultados análogos para la bobina 2 en la figura 4.34. Se presentan las curvas de lift-off teóricas, análogas a las curvas experimentales presentadas en 4.3. El punto $(0,1)$ corresponde al

máximo alejamiento de la sonda respecto del material conductor (teóricamente el infinito, en realidad son los 30 mm para estos cálculos).

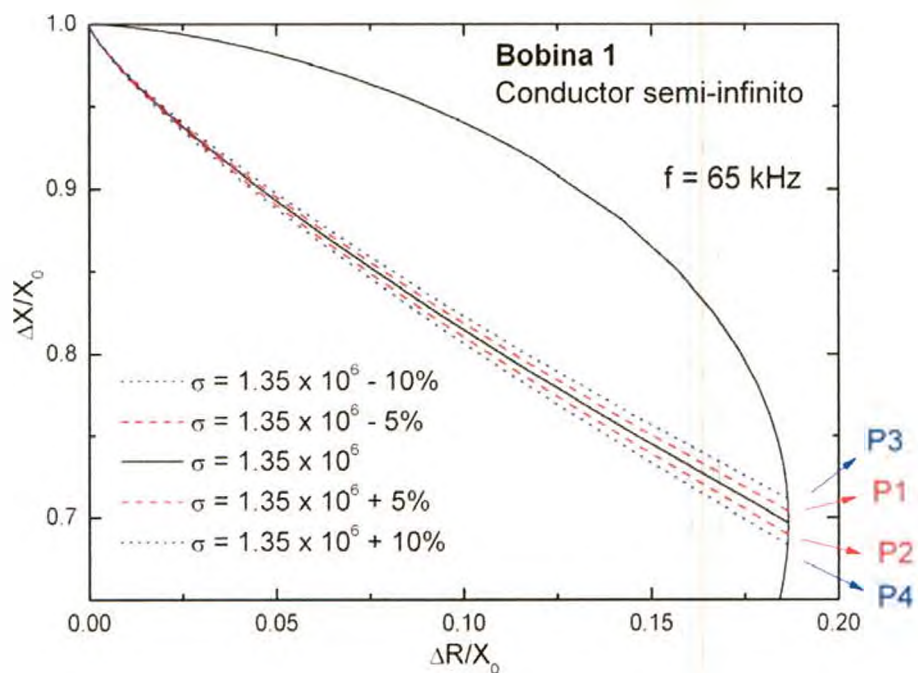


Figura 4.33: Curvas de lift-off para la variación de la conductividad en $\pm 5\%$ y $\pm 10\%$ alrededor de la del Zry-4 para la bobina 1 a su frecuencia óptima, 65 kHz. $[\sigma] = \text{S/m}$.

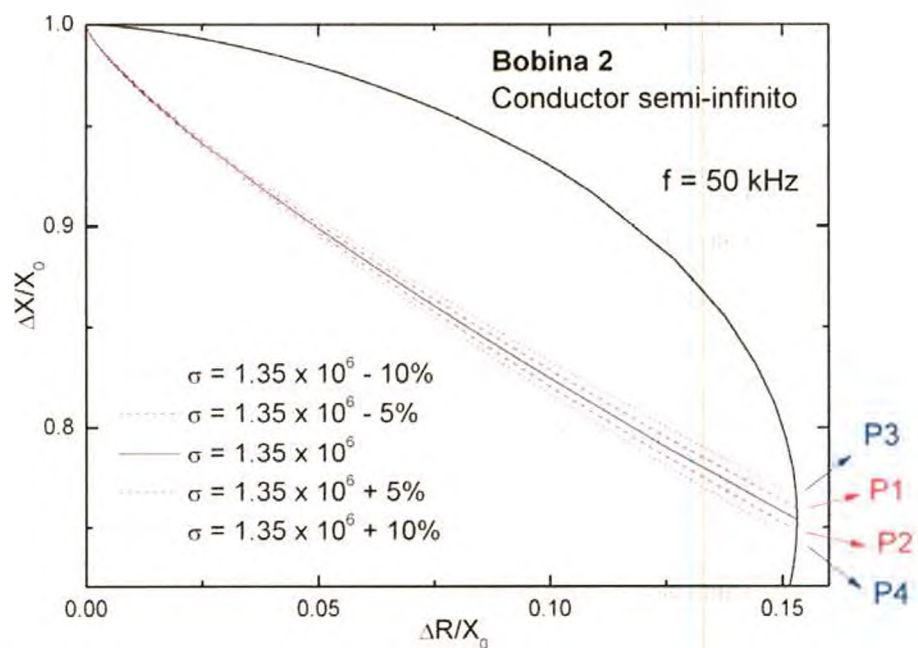


Figura 4.34: Curvas de Lift-off para la variación de la conductividad en $\pm 5\%$ y $\pm 10\%$ alrededor de la del Zry-4 para la bobina 2 a su frecuencia óptima, 50 kHz. $[\sigma] = \text{S/m}$.

En las figuras 4.33 y 4.34 se graficó en línea continua de color negro la curva correspondiente al valor central: Zry-4 de tabla, en líneas de trazos rojos las correspondientes a las variaciones del $\pm 5\%$ (hasta P_1 y P_2), y en líneas de puntos azules las correspondientes a las variaciones del $\pm 10\%$ (hasta P_3 y P_4), ver tabla 4.20.

Dada la pequeña separación entre las curvas de lift-off simuladas no se presentan los diagramas de impedancia completos.

La cuarta columna de la tabla 4.20 muestra las diferencias en valor absoluto entre las ordenadas del punto correspondiente al Zry-4 de tabla (líneas negras continuas en ambos gráficos) y las ordenadas de los puntos P_1 , P_2 , P_3 y P_4 , los valores son aproximados. En cuanto a la diferencia absoluta en X/X_0 entre los puntos $|P1-P3|$ y $|P2-P4|$, para la bobina 1 se obtuvieron valores del orden de 0.0074 y para la bobina 2 estas diferencias estuvieron en el rango de 0.0054, respectivamente (ver tabla 4.20).

En la figura 4.35 se incluyen para ambas bobinas los diagramas de impedancia completos de una placa conductora de Zry-4 de espesor $d = 1$ mm (curvas rojas) y los correspondientes al bloque semi-infinito (curvas negras); así como la simulación de un ensayo de conductividad a 800 kHz (curvas de lift-off). Para ambas bobinas, la variación de la conductividad se tomó en ± 10 % respecto de la del Zry-4 (esto corresponde a puntos análogos a los P_3 y P_4 de las figuras 4.33 y 4.34): las curvas azules continuas corresponden a la conductividad del Zry-4 y las líneas violetas de trazo son las variaciones mencionadas. Las ubicaciones de los extremos de las curvas de lift-off indican que a 800 kHz el conductor se comporta como infinito para ambas bobinas (figura 4.35 (a) y (b)). Este resultado está de acuerdo con las observaciones de que estas bobinas tienen buen desempeño a alta frecuencia, [11]. Por otro lado, para ambas bobinas a 800 kHz los valores absolutos calculados de las diferencias $|X_{(Zry-4)} - X_{(P_i)}|/X_0$ al cambiar la conductividad del Zry-4 en ± 10 % son: ~ 0.007 (para la bobina 1) y ~ 0.005 (para la bobina 2). Si comparamos estos valores con los presentados en la tabla 4.20, vemos que $|X_{(Zry-4)} - X_{(P_i)}|/X_0$ de esos órdenes se obtienen para las frecuencias óptimas, pero para cambios en la conductividad de ± 5 %.

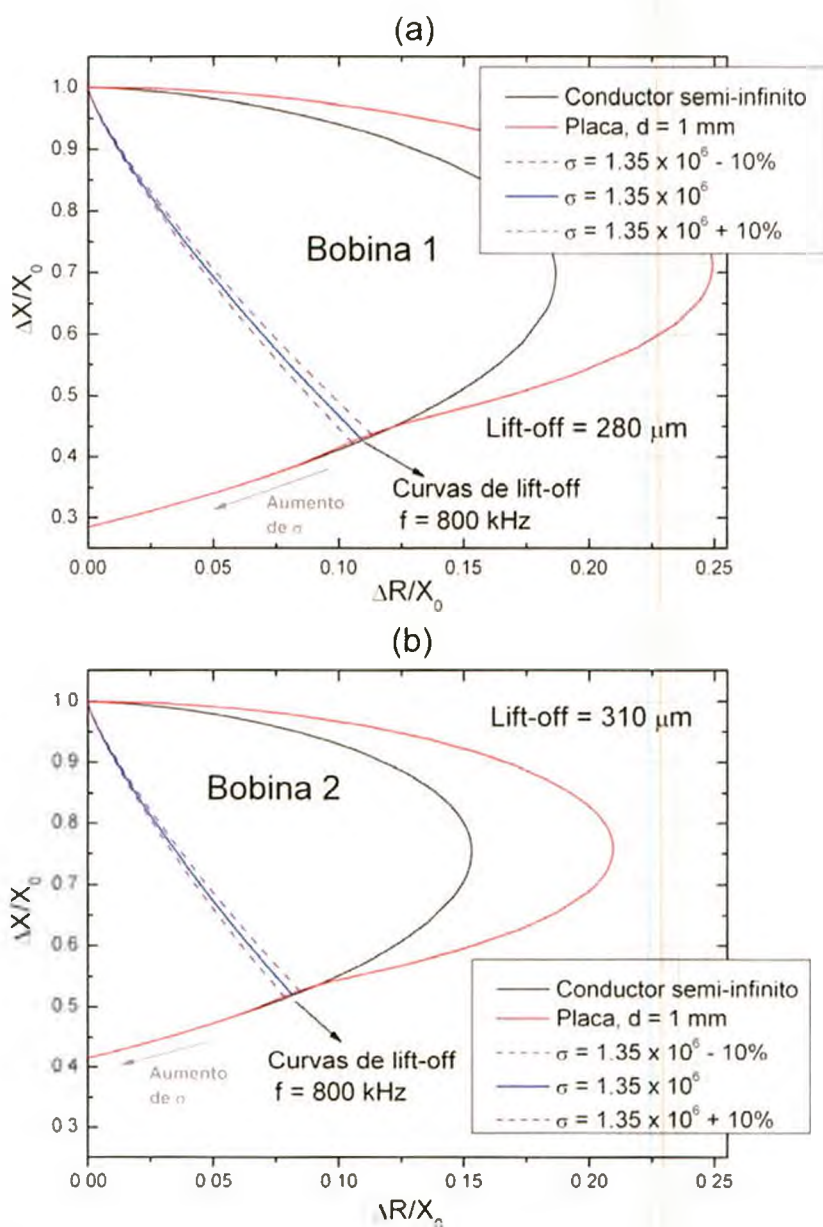


Figura 4.35: Curvas de lift-off para las bobinas 1, (a) y 2, (b), a $f = 800$ kHz. Se compara el comportamiento de una placa conductora ($d = 1$ mm) con un conductor semi-infinito. $[\sigma] = \text{S/m}$.

4.5.3. Cálculo del alcance efectivo y de la profundidad de penetración efectiva

La resolución numérica de las ecuaciones (2.82) y (2.83) permite computar las densidades de CI en el material conductor. Con estos cálculos se pudo conocer la distribución de las CI producidas en el material, la profundidad de penetración efectiva (sección 1.2) y la atenuación efectiva en la superficie de la muestra al alejarse de los límites de las bobinas (el radio efectivo definido en la expresión (1.2), sección 1.2).

Para estos cálculos el paso en la dirección x (o y) entre dos puntos, en los cuales se calculó la densidad de corriente, se tomó igual al ancho de los caminos de cobre de las bobinas: $203.2 \mu\text{m}$, tabla 1.1 de la sección 1.3.

La distribución calculada de las corrientes inducidas en la superficie de una muestra libre de óxido ($z = 0$) por la bobina 1 sobre un conductor semi-infinito a la frecuencia de 250 kHz ($\delta = 0.87 \text{ mm}$), se muestra en la figura 4.36. Allí, los rectángulos de línea llena roja indican los límites interno y externo de la bobina y el rectángulo azul punteado señala la región donde la densidad de corriente toma sus valores máximos.

La figura 4.37 muestra la distribución de las corrientes inducidas por la bobina 2 sobre un conductor finito de espesor $d = 1 \text{ mm}$, a 1 MHz ($\delta = 0.43 \text{ mm}$) en $z = 0$. Al igual que para la figura 4.36 los rectángulos rojos indican los límites de la bobina. Los dos rectángulos azules señalan que en este caso, debido a la geometría de la bobina, $\mathbf{J}$ presenta dos máximos locales.

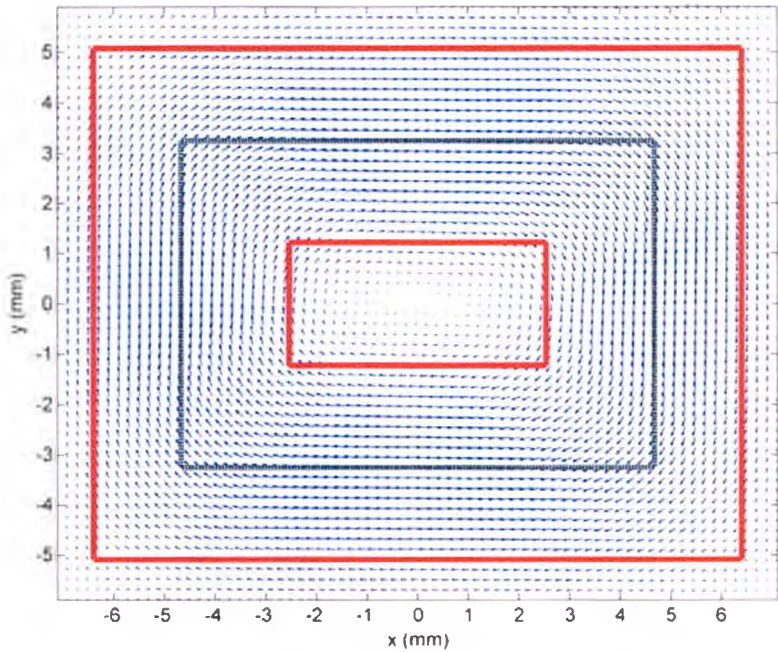


Figura 4.36: Densidad de las CI por la bobina 1 en $z = 0$, semi-infinito, 250 kHz . Las líneas azules punteadas indican las posiciones de la máxima intensidad de $\mathbf{J}$.

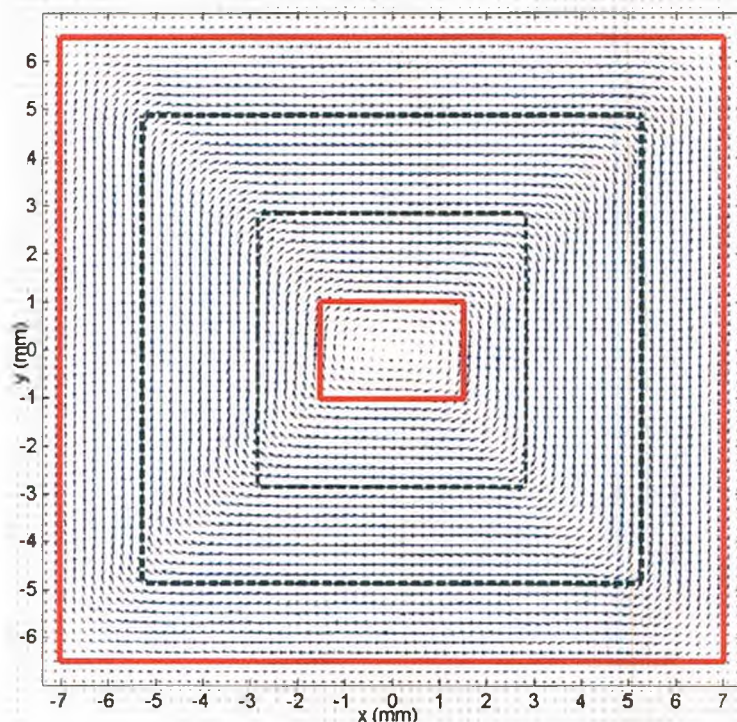


Figura 4.37: Corrientes inducidas por la bobina 2 en $z = 0$, conductor de espesor finito $d = 1$ mm, 1 MHz. Las líneas punteadas azules señalan la existencia de dos máximos relativos de J .

Para estimar el alcance efectivo de las corrientes, en el plano $z = 0$ se calculó la componente $J_y(x)$ para $y = 0$ y $x \geq 0$, a 250 kHz en la configuración de conductor semi-infinito. Por la geometría de las bobinas, en $y = 0$ es $J_x(x) = 0$ y $|\mathbf{J}| = |J_y|$. La figura 4.38 presenta estos resultados para la bobina 1. Sobre la superficie del metal, en el punto de coordenadas $(x_{\max}, 0, 0)$ hay un máximo de $\mathbf{J}$, que corresponde a la línea azul de puntos en la figura 4.36.

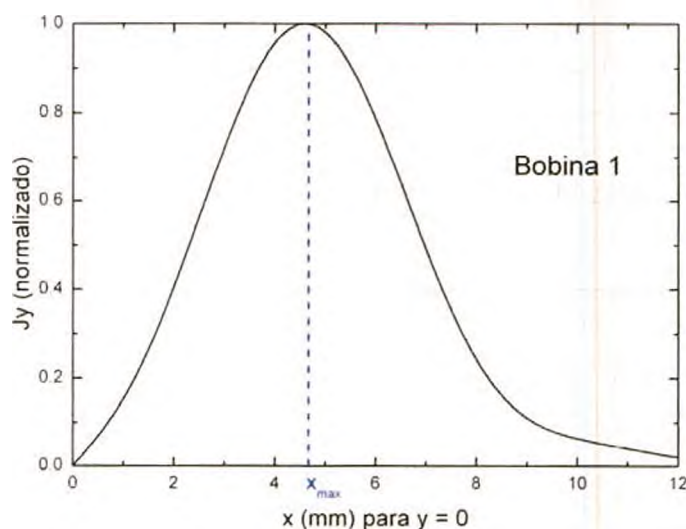


Figura 4.38: Componente y de la densidad $\mathbf{J}$ de la figura 4.36, para $y = 0$, $x \geq 0$, $f = 250$ kHz. En la posición $x = x_{\max}$, se marca el máximo.

De manera análoga a la figura 4.38, la figura 4.39 muestra $J_y(x)$ para $y = 0$ y $x \geq 0$ para la bobina 2 a 1 MHz, conductor finito de espesor $d = 1$ mm. Se observan dos máximos relativos de J en las coordenadas $(x_{\max}^1, 0, 0)$ y $(x_{\max}^2, 0, 0)$. Estos máximos son los marcados con las líneas de trazo azul en la figura 4.37.

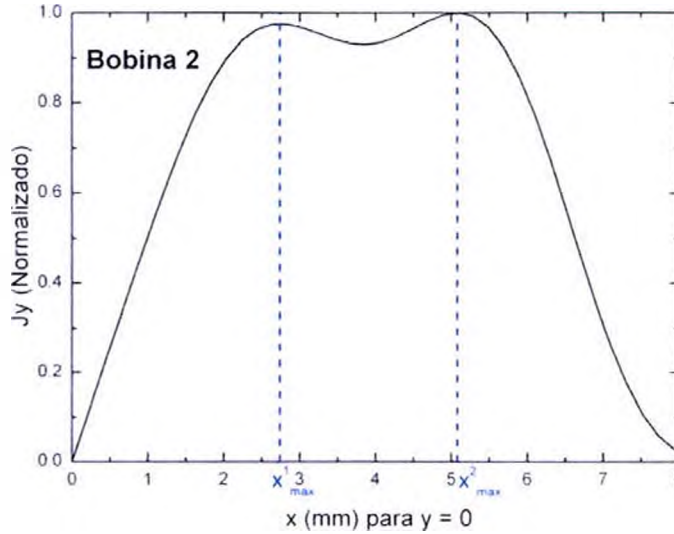


Figura 4.39: Componente J_y de la distribución J de la figura 4.36, conductor de 1 mm de espesor, $z = 0$, $y = 0$, $x \geq 0$, $f = 1$ MHz. Se ven dos máximos relativos diferentes de J_y , en las posiciones $x = x_{\max}^1$ y $x = x_{\max}^2$.

En los gráficos de las figuras 4.36 y 4.37 se observa que el límite externo de la bobina 1 en la dirección del eje x está a 6.4 mm de su centro y el de la bobina 2 a 6.8 mm, aproximadamente. A estos valores los identificaremos como: $x_{\lim}$. En forma análoga a la definición de radio efectivo, expresión (1.2), para las bobinas rectangulares es posible definir **distancias efectivas**, x_{eff} , y_{eff} que indican el decaimiento de la densidad de corriente sobre la superficie de la muestra y representan el alcance real:

$$\begin{aligned} x_{\text{eff}} &= x_{\lim} + n\delta \\ y_{\text{eff}} &= y_{\lim} + n\delta \end{aligned} \quad (4.19).$$

Con el modelado se buscó determinar n . Para esto se calcularon las densidades relativas de corriente inducida $(J_y(x)/J_y^{\text{MAX}})$ a diferentes distancias de $x_{\lim}$: $x - x_{\lim}$ con $x > x_{\lim}$, para el conductor semi-infinito, 250 kHz y ambas bobinas. Estas densidades relativas calculadas en fracciones de δ (y su equivalente en mm) se muestran en la tabla 4.21. En las filas 4, 5 y 6 lo que se calculó fue cuánto se reduce $|J| = J_y(x)$ respecto de su valor máximo en el plano $z = 0$ al alejarnos de $x_{\lim}$ ciertas distancias características en función de δ . Por ejemplo, a 2δ del límite externo $x_{\lim}$, $J_y(x)$ disminuye a 21.9 % de su valor máximo para la bobina 1 y a 20.3 % para la bobina 2, tabla 4.21. De manera

inversa, en las filas 7, 8 y 9 se calculó a qué distancia del borde de la bobina, $x - x_{\text{lim}}$, $|J|$ se reduce en potencias de e respecto de su valor máximo. Resultados similares se obtuvieron para la otra componente de J .

Bobina 1				Bobina 2			
$ J / J^{\text{MAX}} $		$x - x_{\text{lim}}$		$ J / J^{\text{MAX}} $		$x - x_{\text{lim}}$	
%	e^{-m}	(δ)	(mm)	%	e^{-m}	(δ)	(mm)
40.2		1.0	0.87	39.1		1.0	0.87
21.9		2.0	1.74	20.3		2.0	1.74
14.6		2.6	2.26	13.2		2.6	2.26
36.8	e^{-1}	1.2	1.04	36.8	e^{-1}	1.1	0.96
13.5	e^{-2}	2.7	2.35	13.5	e^{-2}	2.5	2.17
4.9	e^{-3}	4.8	4.18	4.9	e^{-3}	4.6	4.00
$f = 250 \text{ kHz}$ - Zry-4 - $\delta = 0.87 \text{ mm}$ - Conductor semi-infinito							

Tabla 4.21: Análisis del comportamiento de la densidad de corriente inducida sobre el eje x del el plano z=0.

Si para definir las *distancias efectivas* se aplica el criterio utilizado en [1] para definir la profundidad de penetración efectiva ($J/|J^{\text{MAX}}| = e^{-3}$, ver sección 1.2), el alcance efectivo real de la bobina 1 corresponde a una distancia $4.8 \delta \cong 4.2 \text{ mm}$ de su límite externo y el de la bobina 2 a $4.6 \delta \cong 4.0 \text{ mm}$ de su límite externo, con $f = 250 \text{ kHz}$. Por lo tanto, en forma conservadora, el alcance efectivo de bobinas rectangulares se puede definir:

$$\begin{aligned} x_{eff}^{\text{Bob 1 o 2}} &= x_{\text{lim}}^{\text{Bob 1 o 2}} + 5\delta \\ y_{eff}^{\text{Bob 1 o 2}} &= y_{\text{lim}}^{\text{Bob 1 o 2}} + 5\delta \end{aligned} \tag{4.20},$$

es decir $n \cong 5$ En el caso particular de estas bobinas a 250 kHz sobre Zry-4,

$$\begin{aligned} x_{eff}^{\text{Bob 1}} &\cong 10,8 \text{ mm} \\ y_{eff}^{\text{Bob 1}} &\cong 9,5 \text{ mm} \\ x_{eff}^{\text{Bob 2}} &\cong 11,2 \text{ mm} \\ y_{eff}^{\text{Bob 2}} &\cong 10,7 \text{ mm} \end{aligned} \tag{4.21}.$$

En la figura 4.40 se muestra gráficamente como los bordes de la muestra no afectan las mediciones realizadas. En esta figura se dibujó sobre una foto de una muestra, con la zona de apoyo de la sonda marcada, un rectángulo verde de las dimensiones de la bobina 2 (que es la de lados mayores). Se indica en la figura la distancia efectiva que

resultó mayor según las expresiones (4.21) ($x_{eff}^{Bob 2} \cong 11,2 \text{ mm}$) y la distancia que resta hasta el borde de la muestra.

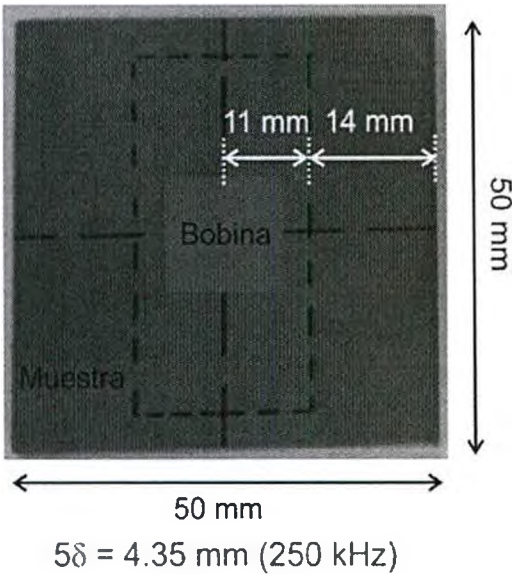


Figura 4.40: Distancias efectivas y distancias a los bordes de las muestras.

Para estudiar la profundidad de penetración efectiva (sección 1.2) se calculó el $|J|$ en función de la profundidad en el conductor, estos cálculos se realizaron para la bobina 1. Los cálculos se hicieron desde el punto de coordenadas $(x_{max}, 0, 0)$, en el cual se alcanza el máximo de $|J|$, hasta $(x_{max}, 0, 3\delta)$ (en profundidad), variándose la profundidad con un paso de 0.1δ . Los resultados para la bobina 1 a 250 kHz se presentan en la figura 4.41. En esta figura se representa, en el eje vertical $|J|/|J^{MAX}|$ y en el horizontal la profundidad en el conductor, en unidades de δ hasta $z = 3 \delta = 2.61 \text{ mm}$. El módulo de J disminuye al 5 % de su valor máximo a profundidades entre 2.3δ y 2.4δ . Estos resultados muestran que, para estas bobinas, la profundidad de penetración efectiva es menor que los 2.6δ que exige la norma ASTM [7] para el espesor mínimo de un componente plano cuya conductividad se quiere evaluar. Esta conclusión convalida aun más la utilización del modelo de conductor semi-infinito para el cálculo de los parámetros efectivos de la sección 4.4.

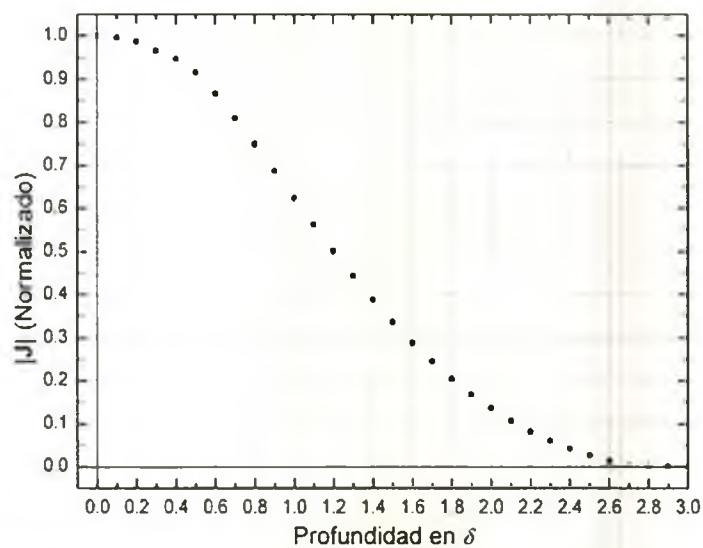


Figura 4.41: Cálculos de la penetración efectiva de las CI en el conductor para la bobina 1, 250kHz, se muestran los puntos calculados.

Capítulo 5 – Conclusiones

5.1. Preparación y caracterización de las probetas de Zry-4

Con la finalidad de contar con probetas para caracterizar por el método de END por CI, se prepararon siete muestras de Zry-4 con diferentes grados de corrosión. La preparación se realizó por corrosión acelerada en autoclave en solución de LiOH 1 M a (343 ± 3) °C y la correspondiente presión de equilibrio $(\sim 13.6 \pm 0.1)$ MPa. Las probetas construidas fueron grandes (54 mm $\times$ 50 mm $\times$ 5 mm), en comparación con los tamaños más frecuentes de las muestras ensayadas en la mayoría de los trabajos básicos de corrosión de circonio.

En los procedimientos de CI desarrollados se utilizaron sondas construidas con bobinas rectangulares planas diseñadas en el grupo de trabajo. El tamaño de estas bobinas determinó el tamaño de las muestras: Al fabricar las probetas de Zry-4 se buscó que su tamaño fuera suficientemente grande como para que las determinaciones no se vieran afectadas por los bordes de las probetas, tal como recomiendan las normas [6] y [7] para el tipo de evaluaciones que se realizaron. La única limitación fue la disponibilidad de material de partida.

Se realizaron entre 2 y 7 ensayos de corrosión acelerada sobre las diferentes muestras, según el grado de corrosión que se quería obtener, tabla 4.2. Debido a inconvenientes experimentales, la muestra M1 recibió también 5 ciclos previos de oxidación de pre-transición, tabla 4.1. Para los ciclos de corrosión acelerada se obtuvieron velocidades de corrosión promedio entre 2 y 7 mg/dm² · h, tabla 4.3, valores en buena concordancia con los encontrados en la literatura. El menor valor obtenido corresponde a M1 (2 mg/dm² · h). Esto se debe a que esta muestra se utilizó para la puesta a punto de la técnica, y a que durante los primeros ensayos de autoclave no se lograron las condiciones experimentales para producir corrosión acelerada. Incluso los dos ciclos de corrosión acelerada que recibió M1 (tabla 4.2) sirvieron para terminar de definir las mejores condiciones de trabajo de la autoclave, condiciones que se utilizaron para los autoclaveados de las demás muestras.

Se obtuvieron capas de óxido de espesores entre 15 y 180 μm , y concentraciones de hidrógeno entre 142 y 2019 ppm en peso. En las muestras con mayor espesor de óxido se observó spalling o descascaramiento del óxido.

Las mediciones de los espesores de óxido por MO presentaron el inconveniente de que el óxido se descascara al pulir las muestras para su observación, especialmente para las muestras más corroídas.

En los cálculos empleados para determinar los espesores de óxido a partir del aumento de masa de las probetas, se utilizó una fórmula que tiene en cuenta la geometría real de la probeta, ecuación (4.8). Esta fórmula es más exacta que la que comúnmente se emplea en este tipo de ensayos, expresión (4.9); pero ambas fórmulas resultaron ser equivalentes para el rango de espesores de óxido tratados.

Las curvas de calibración para la medición de los espesores de óxido con las bobinas planas resultaron ser del tipo cuadrático. Las mediciones de los espesores de óxido muestran que los resultados de las bobinas planas están en muy buen acuerdo con los obtenidos con el equipo comercial Fischer MP40 (ambos métodos emplean CI) para las muestras M7, M1, M2, M6 y M5 (es decir para espesores de hasta 100 μm). Las diferencias entre estas dos clases de mediciones aumentan al incrementarse el espesor de óxido de las muestras. Las mayores diferencias se registraron para M4 y M3, las probetas que sufrieron ampollado. Como el área de apoyo de la sonda Fischer ETD3.3 es mucho menor que el área de apoyo de las sondas planas, con la primera fue posible elegir zonas que no estaban ni ampolladas ni descascaradas; mientras que con las bobinas planas ello no fue posible. Por lo tanto, las mediciones con bobinas planas dan una cota superior promedio para los espesores de óxido. Los valores del espesor del óxido sobre M3 medidos con las bobinas planas (últimas dos columnas de la tabla 4.5) y las mediciones hechas con el Fischer sobre las ampollas de spalling de M3 ($(216 \pm 27) \mu\text{m}$) corroboran esta conclusión.

Todas las mediciones de los espesores de óxido por el método de CI arrojan valores mayores que los calculados por aumento de masa y los medidos por MO, diferencia que crece al aumentar la corrosión de la muestra. El problema con las mediciones de MO puede ser que los óxidos se rompan al preparar las muestras para su observación, especialmente cuando el óxido se hace más grueso.

Sin embargo para espesores de óxido de hasta 30 μm (tabla 4.5, muestras M7 y M1), que son del orden de los observados en materiales en servicio, las mediciones de los espesores de óxido realizadas aplicando CI (bobinas planas y Fischer) o MO se pueden considerar equivalentes a los espesores calculados a través del aumento de masa.

En las muestras autoclaveadas, se analizó la asimilación de hidrógeno calculando los pickups en tres unidades diferentes: $[H]$ en ppmH, %H y $\Delta w_H = m_H / A_p$, obteniéndose valores que están dentro del rango de los reportados en la bibliografía para este tipo de ensayos (tabla 4.8). El menor valor de pickup como %H se obtuvo para M1, esto está relacionado con los ciclos de corrosión de pre-transición que sufrió M1 y con la formación de una capa de óxido protector durante este período. El análisis de los valores de pickups calculados en %H llevó, nuevamente, a comparar las diferentes técnicas utilizadas para medir los espesores de óxido: Se concluyó que las estimaciones más exactas de los pickups (tabla 4.8) son las calculadas a partir de las mediciones de los espesores de óxido realizadas con la sonda Fischer. Esta conclusión se basa en la homogeneidad y repetitividad que presentan esas mediciones. Las limitaciones que presenta la utilización de la sonda Fischer empleada son: por un lado, la sonda sirve para superficies planas (o de poca curvatura); por otro, al utilizarla sobre superficies planas, se debe tener una muestra cuyo tamaño asegure el apoyo total de la base de la sonda (circunferencia de 17 mm de diámetro).

Las determinaciones cuantitativas de $[H]$ con LECO en tres zonas diferentes de las muestras (figura 3.5) permitieron observar un marcado efecto de borde en las zonas identificadas como B en dicha figura (con $[H]$ entre 10 % y 80 % mayores que en las otras zonas). Esto es debido a que en las aristas de las “zonas B” el ingreso del H tiene lugar a través de cuatro caras. Debido a los valores en exceso de la $[H]$ en estas zonas y como las mediciones para determinar las conductividades empleando las sondas planas se hicieron sobre la parte central de las muestras, se decidió tomar como valor representativo de la $[H]$ a los promedios de las determinaciones en las otras dos zonas (T y M en la figura 3.5).

Como era de prever según la bibliografía, para las condiciones de los ensayos de autoclave resultantes, todas las muestras menos M1 presentaron aglomerados de alta concentración de hidruros (*layering*) en la zona de interfase metal/óxido.

Del análisis del flujo de ingreso de hidrógeno estimado para cada paso de autoclaveado ($J_{0,i}$, tabla 4.10), según la figura 4.8 de [43], se observa que para todas las muestras menos para M1 los valores de $J_{0,i}$ indican que es probable la aparición de aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal (“layering”) en coexistencia con plaquetas de hidruros precipitados en el interior del material. Es decir que sólo los valores de $J_{0,i}$ para M1 indicarían la presencia de hidruros homogéneamente distribuidos. Esto coincide con las observaciones metalográficas: figuras 4.9, 4.10 y 4.12.

Al considerar la cantidad de hidrógeno incorporado en cada paso de autoclaveado ($[H]_i$ estimada, cuarta columna de la tabla 4.10), se observó que en todas las muestras,

a excepción de M7, existe por lo menos un ciclo de autoclave en el cual la incorporación de hidrógeno en cada ciclo de autoclaveado resultó superior al valor de la solubilidad sólida terminal de hidrógeno a 343 °C ($C_S = 117$ ppm). Esto permitió la aplicación de los cálculos de la figura 4.11 (“degree of layering” (R)) a todas las muestras menos a M7, para la cual no se puede definir el R por no ser las correspondientes $[H]_i > 117$ ppm. Los resultados de la figura 4.11 indican que el “layering” aumenta con el espesor de las muestras, siendo bastante importante para probetas con semiespesor $l = 0.25$ cm. Esto explica la presencia de aglomerados de hidruros en M2, M3, M4, M5 y M6; pero no explica la ausencia de “layering” en M1.

La ausencia de “layering” en M1 se explica por los respectivos valores de $J_{0,i}$ y no por la sobresaturación de hidrógeno en la superficie de la muestra y las cantidades de hidrógeno incorporado en cada paso de autoclaveado. Por otro lado, la presencia de aglomerados de hidruros en M7 se puede explicar por sus elevados valores de $J_{0,i}$. Sin embargo, al ser $[H]_i$ y $J_{0,i}$ valores estimados, no puede descartarse que en algún momento del segundo ensayo se haya superado la solubilidad sólida terminal, ya que: $[H]_{1^o} + [H]_{2^o} = (67 + 75) \text{ ppm} = 142 \text{ ppm} > 117 \text{ ppm}$. Para M1, los 5 ciclos de corrosión en el régimen de pre-transición con muy bajos valores de pickup de hidrógeno (del orden de 10%), tabla 4.1, provocaron la precipitación de pocos hidruros distribuidos en el volumen de la muestra y la formación de una capa de óxido protector. Este proceso previo condujo a bajos valores de $J_{0,i}$, provocando una distribución homogénea de hidruros sin layering en la interfase.

Para las demás muestras (M2, M3, M4, M5 y M6) se pudo estimar el rango de variación del parámetro R resultando: $4.3 < R < 10$. Analizando la figura 4.11 para el espesor de las muestras ensayadas, se concluyó que estos valores de R confirman la presencia de “layering”. Lo mismo indican las $[H]_i$ y los $J_{0,i}$ calculados.

A través de repetidos TTH de 2 h 50 min de duración a 520 °C con templado en agua a temperatura ambiente, se logró la homogeneización de las distribuciones de hidruros. Los tratamientos efectuados a 450 °C no produjeron la eliminación de los aglomerados de hidruros, ni con enfriamiento al aire ni con templado en agua. Por lo tanto, fue necesario elevar la temperatura hasta 520 °C para eliminar la presencia de tensiones residuales y de arreglos de dislocaciones generados durante la precipitación de los hidruros (“efecto memoria”) en los sucesivos pasos de autoclaveado.

Además de la desaparición de los aglomerados de hidruros se observó una disminución en el tamaño de los hidruros en ambas interfases óxido/metal con respecto a los hidruros del centro de la muestra, especialmente en las muestras de menor contenido de H. Esto puede explicarse porque la extracción de calor, durante el

templado, resulta más intensa en la superficie de las muestras debido al importante espesor de éstas.

Con los TTH a 520 °C se logró el objetivo buscado que es poder realizar mediciones comparables de conductividad tanto en la cara con óxido como en la cara libre de óxido. Cuando se realicen dichas mediciones se estarán evaluando matrices metálicas con distribuciones de hidruros similares, desde el punto de vista de la composición y de la microestructura.

En los difractogramas tomados con radiación de Cu K α luego de los TTH a 520 °C con templado en agua, se identificaron las fases α Zr y δ -hidruro en todas las muestras autoclaveadas; además en las muestras M4 y M3 se identificó la fase γ -hidruro. La presencia de la fase δ -hidruro en todas las muestras templadas desde 520 °C y la presencia de γ -hidruro en las probetas con mayor contenido de hidrógeno (M3 y M4) no permitió obtener ninguna conclusión acerca de la estabilidad de la fase γ -hidruro.

Al determinar la conductividad de los substratos de Zry-4 por el método de van der Pauw se encontró que aquélla varía en un intervalo muy pequeño dentro del rango de concentraciones de hidrógeno estudiadas. Entre el blanco ([H] = 5.9 ppm) y la muestra con mayor contenido de hidrógeno ([H] = 2019 ppm) la conductividad disminuye en 2.9 % solamente.

Se encontró que las muestras estudiadas se agruparon en tres grupos considerando sus conductividades y sus respectivas concentraciones de hidrógeno. Dentro de cada grupo las conductividades de las muestras varían en menos de un 0.4 %. Ese estrecho rango de variación de las conductividades determina la limitación de la aplicación de método de CI para su evaluación.

Se pudieron discriminar las conductividades de tres muestras, una perteneciente a cada grupo. El límite de discriminación entre dos conductividades diferentes resultó ser del 1.1 %, para las sondas utilizadas con el procedimiento de CI planteado en este trabajo. Para llegar a esta conclusión, las evaluaciones se hicieron tanto sobre el substrato de Zry-4 hidrurado como sobre la cara con óxido.

5.2. Procedimiento de CI desarrollado para las bobinas planas rectangulares (determinación de los parámetros efectivos)

Se determinaron los valores de conductividades de las muestras de Zry-4 aplicando un método que se basa en conocer los campos electromagnéticos producidos por las bobinas planas en las situaciones de los ensayos de CI. Para lograr esto, por un lado, se calculó la impedancia de las bobinas planas excitadas con una corriente alterna de frecuencia f , tomándose la frecuencia variable en un rango predeterminado. Por otro lado, con un analizador de impedancia se midieron las impedancias de las sondas en ensayos que consistieron en colocar cada una de ellas sobre las muestras y registrar la impedancia en función de la frecuencia. Finalmente, ajustando por cuadrados mínimos las mediciones experimentales con las funciones que resultaron de los cálculos teóricos fue posible obtener los valores de las conductividades de los sustratos como parámetros efectivos: los σ_{Mj}^* .

Las mediciones sobre los sustratos sin el óxido sirvieron para validar el procedimiento y comparar los valores calculados de las conductividades con los medidos por el método de van der Pauw, tablas 4.15 y 4.18. Con el objetivo de reproducir una situación más real en un END por CI, luego se hicieron las evaluaciones de las conductividades sobre la cara con óxido de cada probeta, tabla 4.18. En ambos casos los valores obtenidos mostraron buen acuerdo entre sí y con las mediciones efectuadas por el método de van der Pauw. Además verificaron que la conductividad disminuye con el aumento del contenido de hidrógeno en la muestra.

Previamente a la determinación de las conductividades efectivas se obtuvieron satisfactoriamente los lift-offs efectivos, $l_{off, Mj}^*$, para cada bobina sobre cada muestra en el rango de altas frecuencias (2.4 MHz – 5.5 MHz): sobre las caras sin óxido (tabla 4.14) y para las caras con óxido (tabla 4.17).

Con ambas bobinas planas estudiadas fue posible discriminar entre las conductividades medidas sobre tres muestras pertenecientes a cada uno de los tres lotes en los que se agruparon las muestras de acuerdo a su contenido de hidrógeno y sus conductividades (figura 4.21): (i) entre M8 (5.9 ppmH, blanco) y M6 (835 ppmH) (sus conductividades se diferencian en 1.8 %), (ii) entre M7 (142 ppmH) y M6 (sus conductividades se diferencian en 1.8 %) y (iii) entre M6 y M3 (2019 ppmH), cuyas conductividades se diferencian en un 1.1 %. Por lo tanto, este último porcentaje se puede asignar al umbral de discriminación de conductividades que presentan las bobinas estudiadas con el procedimiento desarrollado.

La importancia del procedimiento de determinación de conductividades planteado aquí reside en el hecho de que no se está aplicando el método comparativo clásico de CI, sino un método electromagnético inverso para efectuar esta determinación sin necesidad de utilizar patrones para comparar las señales obtenidas. No obstante, para validar el procedimiento, fue necesario medir los valores de las conductividades de los sustratos mediante un método independiente (van der Pauw). El empleo de las muestras para la validación puede considerarse como una utilización de patrones.

El procedimiento establecido implica que conociendo las características de la sonda empleada y las expresiones matemáticas que determinan su impedancia es posible determinar, mediante dos evaluaciones consecutivas en un mismo ensayo, el espesor de óxido y la conductividad de una muestra (o componente) que ha sufrido un proceso de corrosión.

Los espesores de óxido se determinaron mediante un método comparativo, de los que comúnmente se usan en los END por CI. Para este método fue necesario conocer la respectiva curva de calibración (figura 4.5).

5.3. Modelado del diagrama de impedancia y las corrientes inducidas

Además de utilizarse para los ajustes de las mediciones experimentales por cuadrados mínimos, los cálculos teóricos permitieron conocer el desempeño de las bobinas a través del modelado de los diagramas de impedancia, las curvas de lift-off y las corrientes inducidas.

Del análisis del área encerrada por los diagramas de impedancia (con $f \in (100 \text{ Hz}, 100\text{MHz})$) se verificó que la sonda fabricada con la bobina 1 presenta mejor acople con el metal a inspeccionar que la fabricada con la bobina 2, en el sentido de que el área abarcada por el diagrama de impedancia es mayor.

De la comparación de los diagramas de impedancia normalizados correspondientes al conductor semi-infinito y a la placa conductora se concluye que ésta puede ser considerada un conductor semi-infinito cuando su espesor supera los 5 mm, para todo el rango de frecuencias mencionado en el párrafo anterior (ver figura 4.32). Esto justifica la aplicación del modelo de conductor semi-infinito para los ajustes de los datos experimentales con los cálculos teóricos. Otra observación, en este sentido, es que a partir de la frecuencia f_{∞} los diagramas son independientes del espesor del conductor;

esto se verifica para las dos bobinas. Para el material estudiado acá resultó $f_{\infty} \cong 900$ kHz para ambas bobinas.

A las frecuencias óptimas teóricas para los ensayos de evaluación de conductividades (65 kHz para la bobina 1 y 50 kHz para la 2) las profundidades 2.6δ resultaron ser menores o iguales a 5 mm. Por lo tanto, ambas bobinas satisfacen el requisito de la norma ASTM 1004 [7] y se justifica, una vez más, la aplicación de las fórmulas de conductor semi-infinito. De todas maneras, las “frecuencias óptimas” resultaron inadecuadas para el trabajo experimental con las bobinas estudiadas debido a problemas de relación señal/ruido y de balance del equipo comercial de CI.

Con el modelado de las curvas de lift-off se analizó el poder teórico de separación de las bobinas planas respecto de substratos de diferentes conductividades para las variaciones relativas $\Delta\sigma_1/\sigma_{Zry-4} = \pm 0.05$, $\Delta\sigma_2/\sigma_{Zry-4} = \pm 0.10$ (figuras 4.33 y 4.34). Desde el punto de vista teórico, las bobinas presentaron un poder separador similar tanto a las frecuencias óptimas como a frecuencias mayores sobre las curvas normalizadas: Para ambas bobinas a 800 kHz los valores absolutos calculados de $|X_{(Zry-4)} - X_{(P_i)}|/X_0$ (tabla 4.20) al cambiar la conductividad del Zry-4 en ± 10 % resultaron: ~ 0.007 (para la bobina 1) y ~ 0.005 (para la bobina 2). Para las frecuencias óptimas se obtienen valores de $|X_{(Zry-4)} - X_{(P_i)}|/X_0$ de esos órdenes; pero para cambios en la conductividad de ± 5 % figuras 4.33, 4.34 y 4.35.

El estudio de las densidades de corrientes inducidas, J , muestra que la bobina 2 presenta dos máximos de J debajo del área que cubre; mientras que la bobina 1 presenta un solo máximo (figuras 4.36 a 4.39). Estas características se deben a los diseños de cada una analizados en el capítulo 1.

Las corrientes inducidas en el conductor se atenúan rápidamente al alejarnos de los límites geométricos de las bobinas. Mediante el cálculo de la distancia efectiva de influencia de las bobinas, sobre la superficie a inspeccionar, se llegó a la conclusión de que para la frecuencia de 250 kHz esa distancia es de 5δ ($\delta = 0.87$ mm) respecto de los límites externos de cada bobina. Obviamente esta distancia efectiva será menor cuanto mayor sea la frecuencia del ensayo. Esta rápida atenuación asegura que se puedan despreciar los efectos del borde, en las probetas utilizadas, al realizar las mediciones. Esto no implica que se puedan obviar los recaudos tomados para asegurar el cumplimiento de la norma ASTM, E-1004, [7].

Al estudiar la atenuación de las corrientes con la penetración en el material se pudo conocer la penetración efectiva. Para una frecuencia de 250 kHz, el módulo de las corrientes inducidas se reduce a 5 % de su valor en la superficie para profundidades

entre 2.3δ y 2.4δ . Con este cálculo justificamos nuevamente la aplicación de las ecuaciones de conductor semi-infinito para el ajuste de los datos experimentales.

5.3.1. Evaluación de la conductividad eléctrica por el método convencional (comparativo)

Todos los ensayos de evaluación de conductividad con el equipo comercial MAD8D, usando las bobinas planas mostraron buen poder de separación sólo entre las probetas M8 y M3 (las de mayor diferencia en sus conductividades). Las frecuencias empleadas en estas evaluaciones resultaron altas, en comparación con las utilizadas en ensayos habituales de CI sobre Zry-4: entre 300 kHz y 1 MHz para las bobinas 1 y 2. Ese rango elevado de operación de las bobinas planas es una característica importante de las mismas y las hace especialmente aptas para evaluar conductividades superficiales. A las frecuencias óptimas teóricas calculadas para las bobinas planas (tabla 4.19) no se logró el balance del equipo, ya que la impedancia de las sondas a esa frecuencia es demasiado baja y la correspondiente indicación presenta una relación señal/ruido baja. Se encontró experimentalmente que la relación señal/ruido comienza a ser aceptable por encima de los 100 kHz; y que el poder de separación de las bobinas recién es bueno a frecuencias altas (300 kHz a 1 MHz), intervalo al cual pertenece f_{∞} teórica.

Para discutir este resultado, relacionado al efecto del cambio de frecuencia sobre el diagrama de impedancia, es útil considerar primero cómo dependen de la frecuencia las impedancias verdaderas, es decir las que no están normalizadas con $X_0 = \omega L_0$. En la expresión de la impedancia verdadera la frecuencia aparece multiplicando a la inductancia de la bobina (ωL_0) y en el argumento de las funciones que describen los campos (soluciones de las ecuaciones de Maxwell en diferentes geometrías, etc.). Por ejemplo, para el caso del solenoide infinito de radio a (sección 5.2 de [10]) f aparece en el llamando parámetro de referencia $ka = a(\omega\mu\sigma)^{1/2}$; o para el caso de las bobinas planas f aparece en expresiones más complejas, como las expresiones de las transformadas de Fourier (2.22) y (2.23) (factor $\gamma^2 = j\omega\mu\sigma$ de la ecuación (2.10)). Esto determina que cuando se aumenta la frecuencia de ensayo haya dos efectos simultáneos: el tamaño de la curva verdadera (no normalizada) en el plano de impedancia aumenta en forma directamente proporcional a la frecuencia y el punto operativo asociado a ka o a γ se mueve sobre esa curva en el sentido horario. Este último efecto resulta porque el valor de ka (o de γ), para un determinado material, se incrementa como la raíz cuadrada de

la frecuencia. En la figura 5.1, tomada de [10], se ilustra este efecto mediante las curvas de impedancia para un solenoide largo que envuelve un conductor cilíndrico, calculadas a 10 frecuencias operativas diferentes $(\omega_n / \omega_1) = n$ ($n = 1, 2, \dots, 10$), normalizado a $\omega_n L_0 / \omega_1 L_0 = n$ (es decir la reactancia inductiva a la frecuencia correspondiente a $n = 1$). En ellas se puede ver el desplazamiento del punto operativo, en las intersecciones de las curvas de impedancia con las curvas de ka .

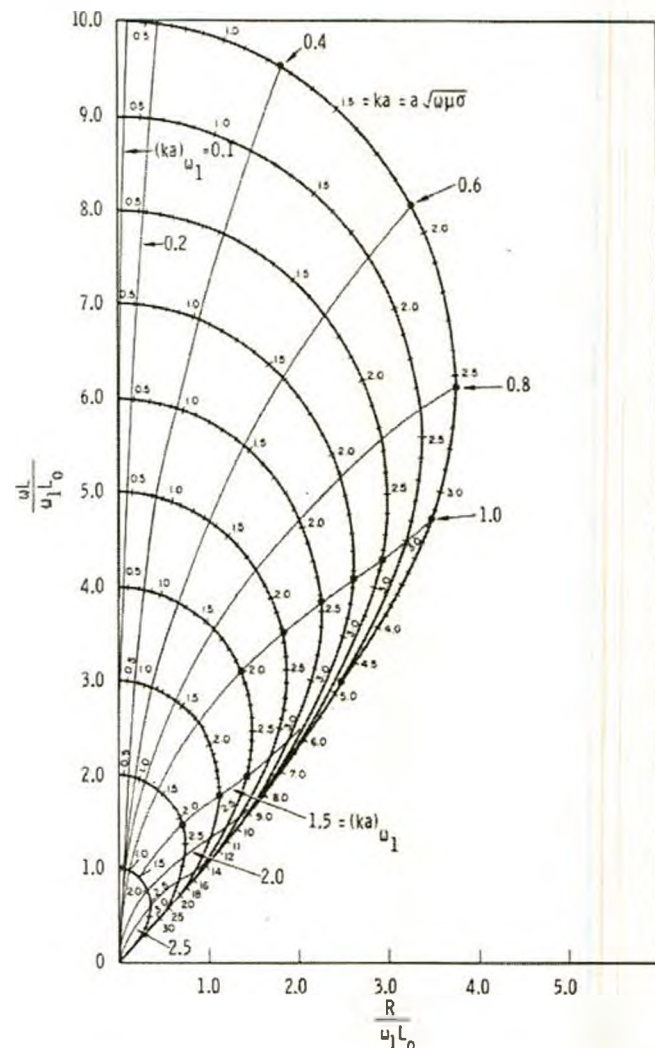


Figura 5.1: Diagrama de impedancia de un solenoide largo, para mostrar el efecto del cambio en la frecuencia operativa (figura 5.7 de [10]).

Por lo tanto, al aumentar la frecuencia, coexisten varios efectos: la impedancia crece en forma proporcional a la frecuencia (ω / ω_1) , el parámetro de referencia se multiplica por $(\omega / \omega_1)^{1/2}$ y el punto de trabajo se mueve en el sentido horario. De esta forma, los valores de impedancia son mayores y la capacidad de discriminar también aumenta. Por otro lado, al aumentar la frecuencia, disminuye la profundidad de penetración de la onda electromagnética en el material. La combinación del peso de estos dos factores es

lo que determinará las posiciones en el diagrama de impedancia en las cuales se logran las mejores evaluaciones de las conductividades.

5.4. Aproximaciones consideradas en el modelo teórico

Además de la aproximación cuasi-estacionaria, mencionada en la sección 2.1, a continuación se resumen las aproximaciones que fueron consideradas para la aplicación del modelo teórico desarrollado para las bobinas planas en estudio:

- En todos los cálculos realizados los efectos de borde, el efecto pelicular en los caminos de cobre que forman las bobinas, así como las corrientes inducidas dentro de esos mismos caminos han sido despreciados.
- La sección transversal de los caminos de cobre que forman las bobinas se supone rectangular, aunque en realidad no lo es exactamente, ver figura 1.6. Esto llevó a definir un espesor efectivo para los mismos caminos, de manera de obtener una sección transversal rectangular de área igual al área de la sección transversal real.
- Los caminos espiralados que forman las bobinas fueron reemplazados por espiras rectangulares concéntricas.

Las dos últimas aproximaciones son las que tienen la influencia más importante sobre la descripción teórica de las bobinas reales, posiblemente porque ambas están relacionadas directamente con la geometría de las mismas.

Con respecto a la aproximación de espirales mediante espiras rectangulares concéntricas, es de esperar que ésta sea una mejor descripción de las bobinas reales cuanto más angostos sean los caminos y más cercanos estén entre sí. En la figura 1.6 podemos ver que se tiene una sección rectangular más otra trapezoidal. El área que se tomó en los cálculos para la sección rectangular efectiva es la suma de las áreas del rectángulo y del trapecio. Esta aproximación representará una mejor descripción de las bobinas a medida que la sección transversal de los caminos decrezca.

El desarrollo futuro de bobinas cuyos espesores de caminos y la separación entre ellos sean menores que los de las bobinas aquí estudiadas, permitirá ajustar mejor los modelos teóricos utilizados para describirlas. También se podrán obtener L_0 mayores por el mayor número de vueltas. Con esto se podría aumentar el poder de discriminación al disminuir la discrepancia entre las mediciones y la teoría. Así se podría avanzar en la caracterización de materiales por este método de END, tanto para evaluación de

conductividades eléctricas como de permeabilidades magnéticas. Por otro lado, la miniaturización de las bobinas puede ser de gran importancia para inspeccionar piezas con propiedades no homogéneas en toda su extensión.

5.5. Consideraciones generales sobre las correcciones a los datos experimentales

Las correcciones a los datos experimentales por el comportamiento no ideal de las bobinas son especialmente significativas a frecuencias altas, y a partir de cierta frecuencia la corrección puede comenzar a fallar, [57]. El rango considerado como de altas frecuencias y las frecuencias a partir de las cuales la corrección comienza a fallar dependen de cada bobina. Por ejemplo en [57] las bobinas cilíndricas (ver figura 1.4) que utilizan la corrección comienza a fallar a partir de 1 MHz. En ese mismo trabajo estudian bobinas espiraladas planas circulares para las cuales la corrección es válida hasta los 10 MHz. Mientras que para las bobinas espiraladas planas rectangulares estudiadas aquí la corrección resultó válida para frecuencias entre 250 kHz y 5.5 MHz. Estos datos se indican en la tabla 5.1 como frecuencia de corte. En esa tabla también se incluyen los datos correspondientes a una bobina cilíndrica comercial de uso corriente en nuestro laboratorio.

La tabla 5.1 también muestra los valores de L_0 medidos para las bobinas comparadas en [57] y el resto de las bobinas mencionadas en el párrafo anterior. Para los correspondientes L_0 se presentan los valores ωL_0 calculados para las frecuencias de corte o las frecuencias recomendadas por el fabricante, según se indica en la tabla 5.1.

Como vemos de la tabla 5.1, las inductancias en el espacio libre para las bobinas espiraladas planas suelen ser bastante menores que las de las bobinas cilíndricas, por lo tanto, sus frecuencias de resonancia serán bastante mayores que las correspondientes a las bobinas cilíndricas. Por esta razón para las frecuencias comúnmente utilizadas en los END por CI, el comportamiento no ideal de las bobinas –el cual se hace más importante para frecuencias cercanas a la de resonancia– tendrá menor influencia sobre las bobinas espiraladas planas que sobre las cilíndricas. Como contraparte, las bajas resistencia e inductancia de las bobinas planas llevan a una pobre relación señal/ruido para frecuencias bajas cuando se las utiliza en los equipos comerciales de CI. Para nuestras bobinas esto se verificó para frecuencias por debajo de los 100 kHz. Una indicación de la baja reactancia inductiva de las bobinas planas utilizadas aquí son los valores de ωL_0 a

la frecuencia de corte, comparados con el correspondiente valor de la bobina espiralada plana de [57]. En este punto debe tenerse en cuenta que para la operación de las bobinas planas estudiadas con equipos comerciales el rango de frecuencias resultó entre 300 kHz y 1 MHz; por lo que a esas frecuencias las reactancias inductivas resultan entre 8 y 5 veces menores a las de la tabla 5.1.

Tipo de bobina	Frecuencia de corte	N	r_i (mm)	r_e (mm)	Espesor (mm)	L_0 (μH)	ωL_0 (Ohm)
Cilíndrica [57]	1 MHz	410	6.88	10.7	5.0	3008	18900
Espiralada plana Circular [57]	10 MHz	70	0.53	11.05	—	41.09	2580
	Rango de frecuencias recomendado por el fabricante						
Cilíndrica comercial (propiedad de nuestro laboratorio)	50 a 500 kHz	—	—	—	—	100.8	31.7 (a 50 kHz) 317 (a 500 kHz)
	Frecuencia de corte	N	$x_{c,1}$ (mm)	$y_{c,1}$ (mm)	—	L_0 (μH)	
Bobina 1	5.5 MHz	10	2.540	1.219	—	3.69	116
Bobina 2	5.5 MHz	7	1.524	1.016	—	2.06	68

Tabla 5.1: Comparación de las bobinas utilizadas en [57], las estudiadas aquí y una bobina cilíndrica de uso habitual en nuestro laboratorio.

5.6. Método del potencial vectorial de segundo orden en un dominio no acotado

El uso de modelos teóricos para ensayos por CI, los cuales puedan ser aplicados al modelado de las señales a través del ingreso de los parámetros prácticos del ensayo es muy útil e instructivo, en particular para la optimización del diseño de bobinas y para el cálculo de parámetros efectivos. Esta línea ha sido investigada desde hace bastante tiempo, comenzando con los trabajos de Cheng [71] y Dodd y Deeds [51] quienes basaron sus cálculos en el potencial vector **A**. Otra aproximación es la utilizada aquí, la cual está basada en el formalismo del potencial vectorial de segundo orden (PVSO), capítulo 2. En esta tesis, en [72], [13], [14], [73] y [74] se investigan modelados aplicando el método del PVSO como es desarrollado por Theodoulidis y Kriezis en [50].

La aproximación del PVSO empleada aquí, y en los trabajos mencionados arriba, es “clásica” según la clasificación hecha en [75], en el sentido de que el dominio de solución no está truncado y las soluciones analíticas finales resultan funciones de integrales infinitas en las coordenadas x e y .

Las bobinas planas, en los problemas tratados en esta tesis, son paralelas a un substrato semi-infinito o a una placa que se extiende en el semi-eje $z < 0$, con z normal a las superficies conductoras y a las bobinas. Ambos conductores se extienden infinitamente en las direcciones de los ejes x e y . Estas características geométricas hacen que sea simple la aplicación del modelo elegido, al quedar integrales indefinidas en dos dimensiones luego de aplicar la transformada doble de Fourier respecto de las variables x e y . La solución del problema se determina al resolver las ecuaciones (2.14), (2.15) y (2.21); la ventaja que esto implica es que sólo se necesita conocer un único potencial escalar, W_1 , en todo el espacio. Relacionado con esto último está otro aspecto importante del método, y es que el modelo también puede ser empleado para la simulación de bobinas de cualquier forma sobre los substratos conductores estudiados aquí, siempre que se conozca la expresión del coeficiente K_{1ap} de (2.26) que las describe.

Cuando se comenzó con los modelados de las bobinas planas se utilizó esta aplicación “clásica” a partir del PVSO, obteniendo las soluciones con integrales infinitas y escribiendo los programas correspondientes. Los primeros resultados que se fueron obteniendo (cálculos de los L_0) fueron satisfactorios. Esto alentó a seguir empleando el modelo para los cálculos de ΔZ y de las CI. Como sólo se modelaron problemas con medios homogéneos e infinitos en las coordenadas x e y (sin discontinuidades, ni fisuras, ni bordes en dichas direcciones) no se presentó la necesidad de probar soluciones más rápidas para el cálculo, en series u otros tipos de modelos. Cuando se calcularon las distribuciones de CI en el material el número de puntos calculados en los análisis presentados aquí no consumieron tanto tiempo de cálculo como para propiciar la necesidad de un método más eficiente.

Otras aproximaciones también dan soluciones para las ecuaciones de Maxwell que describen los problemas de CI, como ser los métodos de elementos finitos, de elementos de contorno, de funciones diádicas de Green, etc. Entre los métodos “analíticos” o “semi-analíticos” (nuevamente estas clasificaciones fueron extraídas de [75] y se refieren a los métodos que dan formas cerradas de las soluciones para los campos y las impedancias de las bobinas) se mencionará el método de “expansión en autofunciones en región truncada” (EART). Se toma sólo este método por el tipo de problemas al que ha sido aplicado y el volumen de los trabajos desarrollados en los últimos años. Theodoulidis y col. han presentado contribuciones muy importantes a este método en

[75-79]. El método EART utiliza la técnica de separación de variables para dar expresiones analíticas de los campos electromagnéticos en las diferentes regiones, al igual que el método “*clásico*”. Pero a diferencia de esa aplicación, el dominio de solución del método EART está truncado con las condiciones de borde adecuadas, limitando el rango de alguna variable en particular, el cual debería ser infinito. La solución para esa coordenada es así una serie infinita, no una integral, cuyos términos son la expansión en autofunciones de las soluciones de las ecuaciones diferenciales que describen el problema en cada región truncada. Entonces, para su implementación, se truncan las series y sólo se tiene en cuenta un número finito de términos. Existen algunas ventajas de las soluciones en series frente a las soluciones integrales, [75]: Por ejemplo, la implementación numérica es más eficiente y el error de truncamiento puede ser fácilmente controlado incrementando el número de términos considerados o tomando un dominio más grande; pero estos son aspectos secundarios. La principal ventaja del método del dominio truncado es que a través de una adecuada selección de los autovalores discretos y las correspondientes autofunciones se pueden satisfacer las condiciones para la continuidad del campo en varias interfases simultáneamente. Esto permite el modelado de fisuras y agujeros, incrementando el número de problemas que pueden ser tratados analíticamente. Como en esta tesis no se modelaron esas discontinuidades, no fue necesario recurrir a este tipo de tratamiento.

Apéndice

Parte 1 – Campos escalares de una única espira rectangular

La aplicación del principio de superposición con (2.31) para una configuración como la de la figura 2.3 (es decir una única espira rectangular de sección finita) que lleva a las expresiones para los campos escalares, se presenta en [50] y esas expresiones son las siguientes

$$W_{\text{lap}} = \frac{\mu_0 N I}{2\pi^2(z_2 - z_1)c} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma(x_{c,i}, y_{c,i})}{\alpha\beta} \frac{e^{-kz}}{k^2} [e^{kz_2} - e^{kz_1}] e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (\text{A.1})$$

para $z > z_2$,

$$W_{\text{lap}} = -\frac{\mu_0 N I}{2\pi^2(z_2 - z_1)c} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma(x_{c,i}, y_{c,i})}{\alpha\beta} \frac{e^{kz}}{k^2} [e^{-kz_2} - e^{-kz_1}] e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (\text{A.2})$$

para $z < z_1$ y

$$W_{\text{lap}} = \frac{\mu_0 N I}{2\pi^2(z_2 - z_1)c} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma(x_{c,i}, y_{c,i})}{\alpha\beta} \frac{[2 - e^{-k(z-z_1)} - e^{k(z-z_2)}]}{k^2} e^{j(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta \quad (\text{A.3})$$

para $z_1 \leq z \leq z_2$.

Para nuestras bobinas el número de vueltas de alambre N es igual a 1.

La función $\Gamma(x_{c,i}, y_{c,i})$ contiene la geometría y las dimensiones de la bobina, [50]:

$$\begin{aligned}
\Gamma(x_{c,i}, y_{c,i}) &= \int_0^c \text{sen} \alpha (x_{c,i} + c) \text{sen} \beta (y_{c,i} + c) dc = \\
&= \begin{cases} \frac{\text{sen}[(\alpha - \beta)c + \alpha x_{c,i} - \beta y_{c,i}] - \text{sen}(\alpha x_{c,i} - \beta y_{c,i})}{2(\alpha - \beta)} - \\ \frac{\text{sen}[(\alpha + \beta)c + \alpha x_{c,i} + \beta y_{c,i}] - \text{sen}(\alpha x_{c,i} + \beta y_{c,i})}{2(\alpha + \beta)} & \text{si } \alpha \neq \beta \\ \frac{c}{2} \cos[\alpha(x_{c,i} - y_{c,i})] - \frac{\text{sen}[\alpha(2c + x_{c,i} + y_{c,i})]}{4\alpha} - \frac{\text{sen}[\alpha(x_{c,i} + y_{c,i})]}{4\alpha} & \text{si } \alpha = \beta \end{cases}
\end{aligned}
\tag{A.4}$$

Parte 2 – Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno que se plantean en las interfases entre dos medios son las siguientes:

$$\hat{\mathbf{z}} \times (\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_j) = 0 \tag{A.5} \text{ y}$$

$$\hat{\mathbf{z}} \times (\mathbf{H}_i - \mathbf{H}_j) = 0 \tag{A.6}.$$

En $z = 0$, $i = a$ y $j = b$ (figura 2.4) y la aplicación de las (A.5) y (A.6) utilizando las ecuaciones (2.68) a (2.71) lleva a las siguientes relaciones, respectivamente:

$$K_{1ap} + K_{1as} = A + B \tag{A.7} \text{ y}$$

$$\mu k (K_{1ap} - K_{1as}) = \mu_0 \lambda (A - B) \tag{A.8}.$$

De la misma manera al aplicar las condiciones de contorno en $z = d$, $i = b$ y $j = c$ (figura 2.4 nuevamente), obteniéndose:

$$Ae^{\lambda d} + Be^{-\lambda d} = K_{1c}e^{kd} \tag{A.9} \text{ y}$$

$$\mu_0 \lambda (Ae^{\lambda d} - Be^{-\lambda d}) = \mu k K_{1c}e^{kd} \tag{A.10}$$

Operando algebraicamente con estas últimas cuatro ecuaciones llegamos a las expresiones (2.72) a (2.75).

Parte 3 – Resultados de DRX

Los resultados de los ensayos de DRX se presentan en la figura A.1. En las muestras M1, M2, M5, M6 y M7 se identificaron las fases α -Zr y δ -hidruro. En M8 sólo la fase α -Zr. Y en las muestras M3 y M4, además de las fases recién mencionadas, se identificó la fase γ -hidruro.

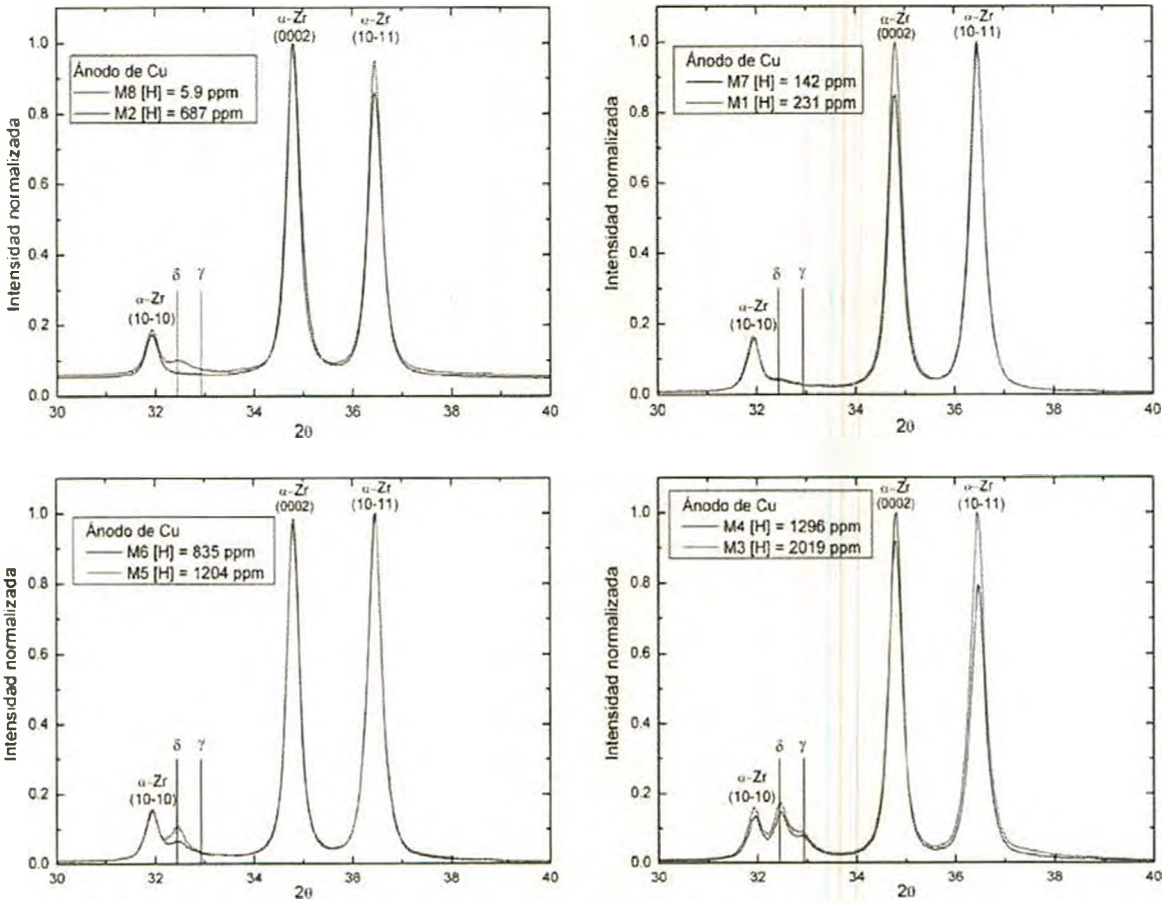


Figura A.1: Espectros de DRX de las muestras estudiadas.

Parte 4 – Mediciones de los espesores de óxido con el medidor comercial Fischer sobre una de las caras de las muestras

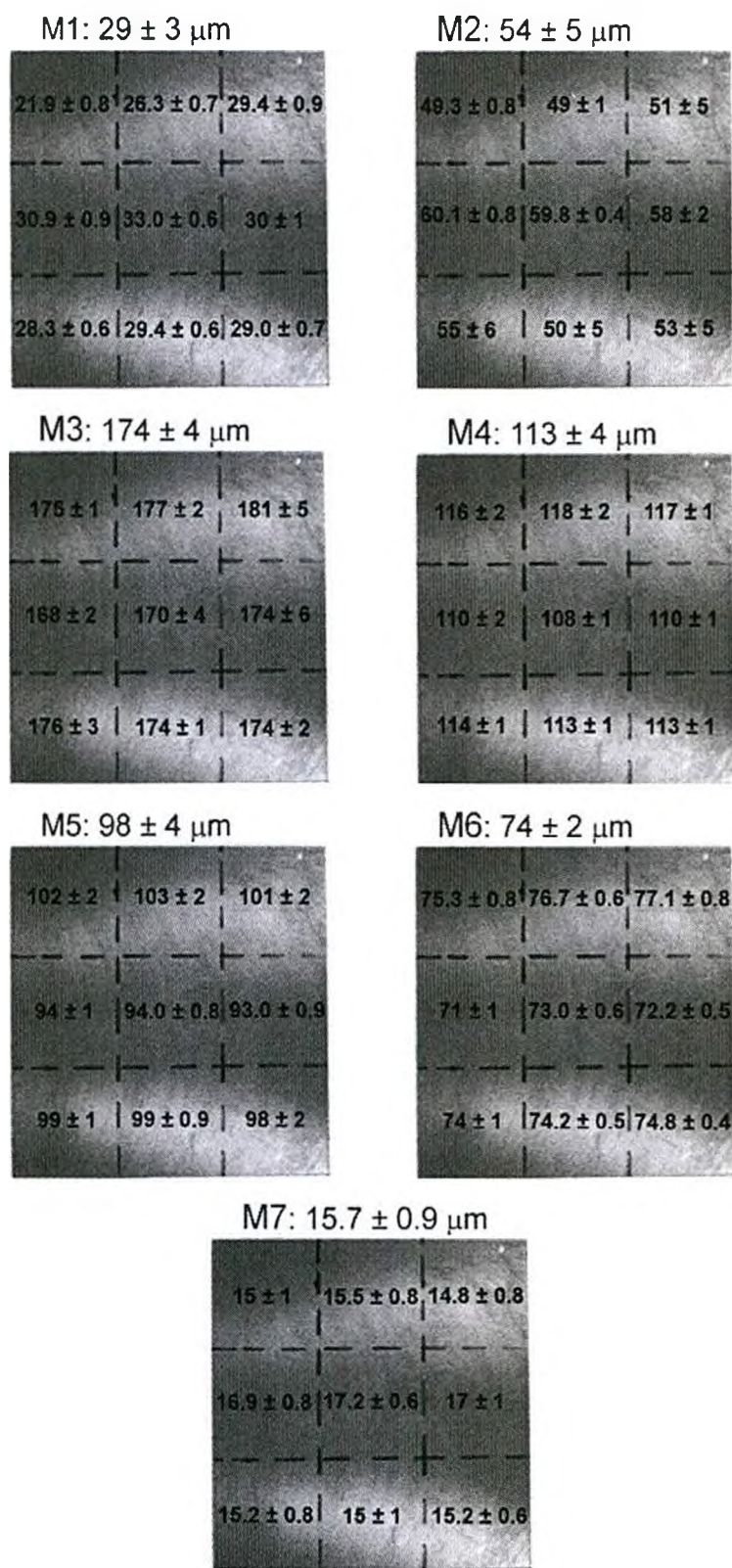


Figura A.2: Mediciones realizadas antes de los TTH sobre una de las caras mayores. En azul está el promedio las 45 medidas tomadas.

Agradecimientos

- A mis directoras Marta Ruch y Liliana Lanzas por tantos años de trabajo en conjunto.
- Andrés Acosta del taller de la U. A. ENDE, por la fabricación de los soportes de acrílico para las sondas, la base sobre la cual se desbastó el óxido y el corte de las muestras.
- Dr. Theodoros Theodoulidis, de la Universidad Aristóteles de Thessaloniki, Grecia por sus valiosos comentarios acerca de la implementación del modelo teórico.
- Dr. Bordoni por sus interesantes comentarios acerca de la corrosión de los Zircalloys.
- Sebastián Müller por su ayuda en el desbaste, la preparación de las muestras para medición de H y sus valiosos comentarios durante la corrección.
- Norberto Alonso del taller de la U. A. Materiales por la preparación inicial de las muestras: corte de la planchuela de Zry-4, maquinado y agujereado.
- Daniel Rodríguez, Juan Bonaparte y Federico Ibáñez del Grupo MEMS por los equipos para realizar las mediciones de van der Pauw y su ayuda con el método.
- José Luis Ramella y Emanuel Leiva del Laboratorio de Compuestos de Uranio por las determinaciones de hidrógeno y oxígeno con el equipo LECO.
- Ricardo Montero, Guillermo Arnaldo y Ramón Castillo Guerra de la Sección Metalografía.
- Juan Collet por la fabricación del soporte para colgar las muestras durante los TTH.
- Silvia Balart, Daniel Goicochea y Manuel Iribarren del Grupo Difusión por la seccionadora con la cual se realizó el desbaste de los óxidos y por la cortadora de disco de diamante.
- Instituto Sábato por facilitarnos la mufla para realizar los TTH.
- Gladys Domizzi e Ignacio Mieza del Grupo Daño por Hidrógeno por los patrones de 205 ppm de hidrógeno y la cortadora de disco de diamante.
- A José Marengo por la utilización de su laboratorio y equipos.
- A Elsa Hogert, Mónica Landau y María Fernanda Ruiz Gale del Laboratorio de Óptica del IAMEND por los desplazadores y equipos.
- Pablo Reynoso Peitsch y Adriana Domínguez del Grupo de Microscopía Electrónica.
- José Caggiano y Esteban Bisignano del taller de la U. A. ENDE por la fabricación del portamuestras para sujetar las muestras durante el desbaste del óxido.
- Daniel Vega y Alicia Petragalli del Departamento Física de la Materia Condensada, por los análisis de DRX.
- Claudio Di Grillo del Departamento de Materiales, por los análisis de DRX.

Bibliografía

1. Cecco SS, Van Drunen G and Sharp FL, *Eddy Current Manual*. Chalk River Nuclear Laboratories, Atomic Energy of Canada Limited, Ontario, 1981.
2. IAEA-TECDOC-996, *Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1998.
3. Cox B, *Oxidation and corrosion of Zirconium Alloys*. A ser publicado,
4. Perotti A, Lanzani S, Coronel P and Ruch M, *Preparation of calibration standards for eddy current assessment of non-conductive coating thickness*, Insight; **43** (5): 323-329, 2001.
5. Perotti A, Lanzani S, Marengo J and Ruch M, *Non-destructive assessment of the thickness of oxide layers on Zircaloy-4: influence of hydrogen content*, Insight; **42** (9): 597-602, 2000.
6. ASTM, *E - 376 - 06, Standard Practice for Measuring Coating Thickness by Magnetic-Field or Eddy-Current (Electromagnetic) Examination Methods*, Vol.03.03, 2009.
7. ASTM, *E - 1004 - 09, Standard Test for Determining Electrical Conductivity Using the Electromagnetic (Eddy-Current) Method*, **03.03**: 2009.
8. ASM, *Metal Handbook*. Ohio, 1990.
9. De PK, John JT, Banerjee S, Jayakumar T, Thavasimuthu M and Raj B, *Assessment of hydrogen levels in Zircaloy-2 by non-destructive testing*, Journal of Nuclear Materials; **252** (1-2): 43-54, 1998.
10. Libby HL, *Introduction to electromagnetic nondestructive test methods*. Wiley-Interscience, New York, 1971.
11. Fava J and Ruch M, *Design, construction and characterization of ECT sensors with rectangular planar coils*, Insight; **46** (5): 268-274, 2004.
12. Fava J and Ruch M, *Informe Técnico IN-13-E-IM 079/05: "Evaluación por corrientes inducidas del contenido de hidrógeno y de la presencia de ampollas en tubos de presión CANDU hidrurados"*. ENDE-CNEA, 2005.
13. Fava J and Ruch M, *Calculation and simulation of impedance diagrams of planar rectangular spiral coils for eddy current testing*, NDT & E International; **39** (5): 414-424, 2006.
14. Fava J and Ruch M, *Simulation of eddy currents impedance diagrams in the inspection of a conducting plate with planar rectangular coils*, en: NDT 2006 Conference & Exhibition. CA: BINDT. Stratford-upon-Avon, 11-14 September, 2006.

15. van der Pauw LJ, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Research Reports; **13** (1): 1-9, 1958.
16. ASTM, *B - 353 - 95, Standard Specification for Wrought Zirconium and Zirconium Alloy Seamless and Welded Tubes for Nuclear Service (Except Nuclear Fuel Cladding)*, Vol.02.04, p.225-241, 1999.
17. Lanning DD, Johnson Jr AB, Trimble DJ and Boyd SM, *Corrosion and hydriding of N Reactor pressure tubes*, L. P. F. Van Swam and Eucken C. M., Zirconium in the Nuclear Industry: 8th Int. Symp., ASTM-STP-1023, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1989), San Diego, California, USA. p.3-20, 1988.
18. Urbanic VF, Cox B and Field GJ, *Long-Term corrosion and deuterium uptake in CANDU-PHW pressure tubes*, R. B. Adamson and L. P. F. Van Swam, Zirconium in the Nuclear Industry: 7th Int. Symp., ASTM-STP-939, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1987), Strasburg, France. p.189-205, 1985.
19. Lanzani L, Mizrahi R and Almagro J, *Accelerated oxidation and hydriding tests of Zircaloy-4 components of CNA-I reactor, in LiOH solutions*, en: Jornadas SAM 98 - IBEROMET V. CA: SAM. Rosario de Santa Fe, 1998.
20. Cox B, *Advances in Corrosion Science and Technology, Chapter 3: Oxidation of Zirconium and Its Alloys*, Fontana M. G. and Roger W. S, Plenum, Vol.5, p.173-391, 1976.
21. ASTM, *G 2M - 88, Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium and Their Alloys in Water at 633 °K or Steam at 673 °K [Metric]*, Vol.03.02, p.29-35, 1999.
22. Cox B and Wu C, *Dissolution of zirconium oxide films in 300 °C LiOH.*, Journal of Nuclear Materials; **199**: 272-284, 1993.
23. Murgatroyd BA and Winton J, *Hydriding Zircaloy-2 in lithium hydroxide solutions*, Journal of Nuclear Materials; **23** (3): 249-256, 1967.
24. Kass S, *Corrosion and hydrogen pickup of Zircaloy in concentrated lithium hydroxide solutions*, CORROSION-NACE; **25** (1): 30-46, 1969.
25. Domizzi G, Lanzani L, Coronel P and Bruzzoni P, *Supercharging of Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials; **246** (2-3): 247-251, 1997.
26. McDonald SG, Sabol GP and Sheppard KD, *Effect of lithium hydroxide on the corrosion behaviour of Zircaloy-4.*, D. G. Franklin and R. B. Adamson, Zirconium in the Nuclear Industry: 6th Int. Symp., ASTM-STP-824, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1984), Vancouver, British Columbia, Canada. p.519-530, 1982.
27. Cox B and Wu C, *Transient effects of lithium hydroxide and boric acid on Zircaloy corrosion*, Journal of Nuclear Materials; **224**: 169-178, 1995.

28. Ramasubramanian N and Balakrishnan PV, *Aqueous chemistry of lithium hydroxide and boric acid and corrosion of Zircaloy-4 and Zr-2.5%Nb alloy*, A. M. Garde and E. R. Bradley, Zirconium in the Nuclear Industry: 10th Int. Symp., ASTM-STP-1245, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1994), Baltimore, Maryland, USA. p.378-399, 1993.
29. Cox B, *A mechanism for the hydrogen uptake process in zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials; **234**: 283-294, 1999.
30. Cox B and Wong Y-M, *A hydrogen uptake micro-mechanism for Zr alloys*, Journal of Nuclear Materials; **270**: 134-146, 1999.
31. Cox B, *Hydrogen uptake during oxidation of zirconium alloys*, Journal of Alloys and Compounds; **256**: 244-246, 1997.
32. Beck R, *Zirconium-Hydrogen Phase System*, Transactions of the ASM; **55**: 542-555, 1962.
33. Zuzek E, Abriata JP, San-Martin A and Manchester FD, *The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams; **11** (4): 385-395, 1990.
34. Zuzek E, Abriata JP, San-Martin A and Manchester FD, *H-Zr (Hydrogen-Zirconium)*, Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys, ASM International, Material Park, Ohio. p.309-322, 2000.
35. Root JH and Fong RWL, *Neutron diffraction study of the precipitation and dissolution of hydrides in Zr-2.5Nb pressure tube material*, Journal of Nuclear Materials; **232** (1): 75-85, 1996.
36. Daum RS, Chu YS and Motta AT, *Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction*, Journal of Nuclear Materials; **392** (3): 453-463, 2009.
37. Lanzani L and Ruch M, *Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy*, Journal of Nuclear Materials; **324** (2-3): 165-176, 2004.
38. Northwood DO, *Gamma and delta hydrides in zirconium alloys*, Journal of The Less-Common Metals; **48** (1): 173-175, 1976.
39. Kiran Kumar NAP, Szpunar JA and He Z, *Preferential precipitation of hydrides in textured zircaloy-4 sheets*, Journal of Nuclear Materials; **403** (1-3): 101-107, 2010.
40. Kearns JJ, *Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials; **22** (3): 292-303, 1967.
41. Cann CD and Atrens A, *A metallographic study of the terminal solubility of hydrogen in zirconium at low hydrogen concentrations*, Journal of Nuclear Materials; **88** (1): 42-50, 1980.

42. Marino GP, *Hydrogen supercharging in Zircaloy*, Materials Science and Engineering; **7** (6): 335-341, 1971.
43. Cox B and Ling VC, *Effect of thermal cycling on the movement of the (α Zr + δ ZrH_{1.6}) phase boundary in Zr-2.5%Nb*. Canadian Report AECL-6538, Atomic Energy of Canada Ltd, Chalk River, p.73-78, 1979.
44. Smythe WR, *Static and Dynamic Electricity*. MacGraw-Hill Inc, New York. p.284-286, 1968.
45. Jackson JD, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York. p.219-223, 1974.
46. Kriezis EE and Xypteras IE, *Eddy current distribution and loss in a semi-infinite conducting space due to vertical current loop*, ETZ Archiv; **7**: 201-207, 1979.
47. Bowler JR, *Eddy current calculations using half-space Green's functions*, Journal of Applied Physics; **61** (3): 833-839, 1987.
48. Hsu HP, *Análisis de Fourier*. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1987.
49. Feynman RP, Leighton RB and Sands M, *The Feynman Lectures on Physics Vol. II*, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Massachusetts. p.14-1-14-10, 1966.
50. Theodoulidis TP and Kriezis EE, *Impedance evaluation of rectangular coils for eddy current testing of planar media*, NDT & E International; **35** (6): 407-414, 2002.
51. Dodd CV and Deeds WE, *Analytical Solutions to Eddy-Current Probe-Coil Problems*, Journal of Applied Physics; **39** (6): 2829-2838, 1968.
52. Gosselin JR, Rochon P and Gauthier N, *Study of eddy currents in a cylindrical wire: an undergraduate laboratory experiment*, American Journal of Physics; **50** (5): 440-443, 1982.
53. Auld BA, Muennemann FG and Riazat M, *Quantitative Modelling of Flaw Response in Eddy Current Testing*, Research Techniques in Nondestructive Testing, R. S.Sharpe, Vol.7, p.37-42, 1984.
54. Harrison DJ, Jones LD and Burke SK, *Benchmark Problems for Defect Size and Shape Determination in Eddy-Current Nondestructive Evaluation*, Journal of Nondestructive Evaluation; **15** (1): 21-34, 1995.
55. ASTM, *E - 703 - 09, Standard Practice for Electromagnetic (Eddy-Current) Sorting of Nonferrous Metals*, Vol.03.03, 2009.
56. Bevington PR and Robinson DK, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill Higher Education, 2003.
57. Ditchburn RJ, Burke SK and Posada M, *Eddy-Current Nondestructive Inspection with Thin Spiral Coils: Long Cracks in Steel*, Journal of Nondestructive Evaluation; **22** (2): 63-77, 2003.

58. Westerman R, *Charging Zircaloy-2 with hydrogen beyond the solubility limit*, Journal of Nuclear Materials; **18** (1): 31-38, 1966.
59. Westlake DG and Ockers ST, *Hydrogen supercharging during thermal cycling of zirconium*, Journal of Nuclear Materials; **37** (2): 236-242, 1970.
60. Kearns JJ, *Dissolution kinetics of hydride platelets in Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials; **27** (1): 64-72, 1968.
61. van der Pauw LJ, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review; **20** (8): 220-224, 1958/59.
62. Northwood DO and Kosasih U, *Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys*, International Metals Reviews; **28** (2): 92-121, 1983.
63. MacEwen SR, Tome C and Faber Jr J, *Residual stresses in annealed zircaloy*, Acta Metallurgica; **37** (3): 979-989, 1989.
64. Marshall RP, *Influence of fabrication history on stress-oriented hydrides in zircaloy tubing*, Journal of Nuclear Materials; **24** (1): 34-48, 1967.
65. Marshall RP, *Control of hydride orientation in zircaloy by fabrication practice*, Journal of Nuclear Materials; **24** (1): 49-59, 1967.
66. Guillen R, Cossu C, François M and Girard E, *Texture and residual-stresses analysis in Zircaloy-4 cylindrical samples*, Journal of Nuclear Materials; **255** (2-3): 174-179, 1998.
67. Carr DG, Ripley MI, Brown DW, Vogel SC and Holden TM, *Residual stress measurements on a stress relieved Zircaloy-4 weld by neutron diffraction*, Journal of Nuclear Materials; **359** (3): 202-207, 2006.
68. Hardie D and Shanahan MW, *The effect of residual stresses on hydride orientation in a zirconium-2.5% niobium alloy*, Journal of Nuclear Materials; **50** (1): 40-46, 1974.
69. Une K and Ishimoto S, *EBSP measurements of hydrogenated Zircaloy-2 claddings with stress-relieved and recrystallized annealing conditions*, Journal of Nuclear Materials; **357** (1-3): 147-155, 2006.
70. Lanzani L, Fava J, Müller S and Ruch M, *Estabilidad de la Fase Gama-Hidruro en Aleaciones Base Circonio*, en: VI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía. CA: Asociación Argentina de Cristalografía. Buenos Aires, 2010.
71. Cheng DHS, *The Reflected Impedance of a Circular Coil in the Proximity of a Semi-Infinite Medium*, Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on; **14** (3): 107-116, 1965.

72. Burke SK, Ditchburn RJ and Theodoulidis TP, *Impedance of curved rectangular spiral coils around a conductive cylinder*, Journal of Applied Physics; **104** (1): 014912, 2008.
73. Fava J, Lanzani L and Ruch M, *Multilayer planar rectangular coils for eddy current testing: Design considerations*, NDT & E International; **42**: 713-720, 2009.
74. Fava J and Ruch M, *Análisis de las corrientes inducidas producidas por bobinas rectangulares planas*, en: IV Pan-American Conference for Non Destructive Testing. CA: AAENDE. Buenos Aires, Argentina, 2007.
75. Theodoulidis TP and Kriezis EE, *Eddy current canonical problems (with applications to nondestructive evaluation)*. Tech Science Press, Forsyth, 2006.
76. Li Y, Theodoulidis T and Tian Gui Y, *Magnetic Field-Based Eddy-Current Modeling for Multilayered Specimens*, Magnetics, IEEE Transactions on; **43** (11): 4010-4015, 2007.
77. Theodoulidis T and Kriezis E, *Series expansions in eddy current nondestructive evaluation models*, Journal of Materials Processing Technology; **161** (1-2 SPEC. ISS.): 343-347, 2005.
78. Theodoulidis TP, *Model of ferrite-cored probes for eddy current nondestructive evaluation*, Journal of Applied Physics; **93** (5): 3071-3078, 2003.
79. Theodoulidis TP and Bowler JR, *Eddy current coil interaction with a right-angled conductive wedge*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science; **461** (2062): 3123-3139, 2005.

Listado de publicaciones

En revistas internacionales indexadas con referato:

- *"Multilayer planar rectangular coils for eddy current testing: design considerations"*, J. Fava and M. Ruch and L. Lanzani, NDT & E International, Volume 42, Issue 8, December 2009, Pages 713-720, DOI:10.1016/j.ndteint.2009.06.005.
- *"Calculation and simulation of impedance diagrams of planar rectangular spiral coils for eddy current testing"*, J. Fava, M. Ruch, NDT & E International, Volume 39, Issue 5, July 2006, Pages 414-424, ISBN: 0963-8695.

En congresos:

- *"Eddy Current Measurements of Electrical Conductivity in Specimens of Zircaloy-4 with Different Hydrogen Concentrations"*, J. Fava, S. Müller, M. Ruch, L. Lanzani, ENDE 2012 (17° International Workshop on Electromagnetic Nondestructive Evaluation), Copacabana, Rio de Janeiro, Brasil, 17-20 junio 2012.
- *"Evaluación por corrientes inducidas de las conductividades eléctricas y de los espesores de óxido de Zry-4 corroído en solución de LiOH"*, J. Fava, M. Ruch, L. Lanzani, S. Müller, VIII CORENDE (Congreso Regional de Ensayos no destructivos y Estructurales), Campana, Buenos Aires, Argentina, 10-12 agosto 2011.
- *"Estudio de la conductividad eléctrica y de las capas de óxido sobre Zircaloy-4 corroído en autoclave"*, J. Fava, L. Lanzani, S. Müller and M. Ruch, XXXVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina, 22-26 noviembre 2010.
- *"Estabilidad de la fase gamma-hidruro en aleaciones base circonio"*, L. Lanzani, J. Fava, S. Müller and M. Ruch, VI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, Buenos Aires, Argentina, 13-15 octubre 2010.
- *"Multilayer planar rectangular coils for eddy current testing: design considerations"*, J. Fava, M. Ruch, 13° IEEE CEFC 2008 Conference on Electromagnetics Field Computation – Athens, Greece, 11-15 May 2008.
- *"Análisis de las corrientes inducidas producidas por bobinas rectangulares planas"*, J. Fava, M. Ruch, IV PANNDT (Conferencia Panamericana de Ensayos no Destructivos), Buenos Aires, Argentina, 22-26 octubre 2007.

- *“Simulation of eddy currents impedance diagrams in the inspection of a conducting plate with planar rectangular coils”*, J. Fava, M. Ruch, NDT 2006 Conference and Exhibition BINDT – Stratford-upon-Avon, United Kingdom, 12-15 September 2006.
- *“Non Destructive Studies of Hydrogen in Zircaloy-4”*, M. Ruch, L. Lanzani, J. Fava. Technical Meeting on Behaviour of High Corrosion Resistance Zr Based Alloys, 24-28 October 2005 Bs. As. Organizado por IAEA y CNEA.
- *“Evaluación de los diagramas de impedancia para bobinas rectangulares espiraladas planas”*, J. Fava, M. Ruch, V CORENDE (Congreso Regional de Ensayos no Destructivos y Estructurales), 2-4 noviembre 2005, Neuquén, Argentina.

Las bobinas estudiadas en esta tesis también se utilizaron en parte de los trabajos que culminaron con el siguiente documento técnico publicado por el Organismo Internacional de Energía Atómica:

- Parte del grupo de trabajo de la Fase II (Argentina Report) de *IAEA-TECDOC-1609: “Intercomparison of techniques for inspection and diagnostics of heavy water reactor pressure tubes. Determination of hydrogen concentration and blister characterization”*, IAEA, Viena, marzo 2009, ISBN: 978-92-0-100809-1.

Listado proyectos científico-tecnológicos en los que participó este trabajo de tesis

PICT - Código: 12-12113, 2002

Nombre del proyecto: “Evaluación no destructiva del contenido de segundas fases en aleaciones estructurales, como una contribución al estudio de la seguridad y confiabilidad de plantas petroquímicas y centrales nucleares”.

Institución donde se realizó: U. A. Ende y U. A. Materiales, Centro Atómico Constituyentes – CNEA.

Fecha de inicio: 2004.

Fecha de finalización: 2006.

Director/a: Dra. M. Ruch y Dra. L. Lanzani

Investigadores integrantes: Dra. M. Ruch, Dra. L. Lanzani, Mag. Lic. J. Fava, Mag. Lic. C. Spinosa, Lic. H. Mendonça, Sr. P. Coronel y Prof. J. Marengo.

Monto asignado: \$ 174999 (en tres años).

PICT - Código: 03/14426, 2003

Nombre del proyecto: “Evaluación no destructiva del contenido de segundas fases en aleaciones estructurales de uso nuclear y en la industria petroquímica”.

Institución donde se realizó: U. A. Ende y U. A. Materiales, Centro Atómico Constituyentes – CNEA.

Fecha de inicio: 2005.

Fecha de finalización: 2007.

Director/a: Dra. M. C. Ruch y Dra. L. S. Lanzani.

Investigadores integrantes: Dra. M. Ruch, Dra. L. Lanzani, Mag. Lic. J. Fava, Mag. Lic. C. Spinosa, Lic. H. Mendonça, Sr. P. Coronel y Prof. J. Marengo.

Monto asignado: \$ 169.272 (en tres años).

Plan Estratégico 2010-2019 Comisión Nacional de Energía Atómica:

Dentro del plan Estratégico, el trabajo realizado para esta tesis y las Divisiones IAMEND de la U. A. ENDE y Corrosión de la U. A. Materiales se enmarcan dentro de los OBJETIVOS ESTRATÉGICOS INSTITUCIONALES *Combustibles Nucleares, Investigación y Desarrollo y Reactores de Potencia:*

En *Combustibles Nucleares* dentro del Objetivo Estratégico 1, en el Objetivo Específico 1.8 (“Desarrollar metodologías para la caracterización estructural e hidrodinámica y la evaluación no destructiva de los elementos combustibles”).

En *Investigación y Desarrollo*, en Investigación y Desarrollo en Materiales y Ensayos No Destructivos: Dentro del Objetivo Estratégico 1, en los Objetivos Específicos 1.4 (“Desarrollar modelos y códigos de cálculo para estudiar propiedades y comportamiento de materiales”), 1.6 (“Generar conocimientos y desarrollar metodologías para la caracterización y evaluación de materiales y superficies por Ensayos No Destructivos”) y 1.7 (“Desarrollar y estudiar metodologías orientadas a asegurar la integridad de materiales y componentes”). Y dentro del Objetivo Estratégico 2, en los Objetivos Específicos: 2.1 (“Investigar y desarrollar materiales estructurales, funcionales y componentes, garantizando su integridad”) y 2.2 (“Investigar y desarrollar nuevas tecnologías no destructivas para evaluar la integridad de instalaciones, realizar el seguimiento de procesos y mejorar su seguridad y performance”).

En *Reactores de Potencia*, dentro del Objetivo Estratégico 2, en el Objetivo específico 2.1 (“Mantener e incrementar la capacidad en investigación y desarrollo tecnológico y en áreas de ingeniería especializadas”).

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC