IS/TD – 92/15

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

ESTUDIO DE LA ALEACIÓN EXCEL Y SU POTENCIAL USO EN TUBOS DE PRESIÓN DE CENTRALES NUCLEARES CANDU (*)

por Ing. **Lucio María Emilio Ponzoni**

Directores

Dra. Gladys Domizzi
Dr. J. Ignacio Mieza

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

República Argentina

Febrero de 2015

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

RESUMEN

En la presente tesis, se estudió el potencial uso de la aleación Excel en la industria nuclear, en particular para su uso como tubos de presión de centrales nucleares tipo CANDU. Para ello, se estudió la aleación Excel desde el punto de vista de la Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) ya que éste es uno de los fenómenos más importantes a tener en cuenta para su evaluación como tubo de presión.

El material Excel fue estudiado en tres condiciones metalúrgicas diferentes logradas a partir de la realización de tratamientos térmicos en el material suministrado.

Los parámetros que se evaluaron de la RDIH en las tres condiciones metalúrgicas del material Excel fueron:

- Velocidades de propagación de la fisura en la dirección Axial y Radial
- Temperatura crítica o Concentración crítica.
- Factor de intensidad de tensiones umbral (K_{IH}).

Para la obtención de los valores de K_{IH}, se desarrollaron y construyeron íntegramente dos dispositivos novedosos automatizados (máquinas) del tipo viga en voladizo (*Cantiléver Beam*) que permitieron la determinación del K_{IH} y la medición de la velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial.

En forma complementaria al estudio de la RDIH, se hizo un estudio exhaustivo de la solubilidad del hidrógeno en la aleación Excel en las tres condiciones metalúrgicas diferentes, como así también se estudiaron los efectos de temperatura máxima, tiempo de permanencia, envejecimiento y, velocidad de enfriamiento sobre la solubilidad.

Los resultados encontrados son muy alentadores respecto del fenómeno RDIH, ya que en líneas generales, el comportamiento de la aleación Excel es mejor al de la aleación Zr-2,5Nb (empleada actualmente en los tubos de presión CANDU), más aún, la mayor resistencia mecánica respecto del tubo de Zr-2,5Nb le abre al Excel un espectro de usos en la industria nuclear donde se requieran mayores temperaturas y presiones para aumentar los rendimientos energéticos de los reactores, siendo esta la razón de su selección como aleación candidata para ser usada en los tubos de presión de los reactores CANDU de cuarta generación.

Palabras Claves: Excel, Tubo de presión, Máquina K_{IH}, Solubilidad, RDIH, K_{IH}, Velocidad de propagación, Temperatura Crítica, Concentración Crítica.

ABSTRACT

In the present thesis, the potential use of the Excel alloy in the nuclear industry was studied, particularly for its use in pressure tubes of CANDU nuclear reactors. So the Excel alloy was studied from the point of view of the Delayed Hydride Cracking (DHC) phenomenon due to its relevance for its evaluation as a pressure tube.

Excel material was studied in three different metallurgical conditions obtained from some heat treatments applied to this.

The parameters tested in DHC for all metallurgical conditions of the Excel alloy were:

- Rate of crack propagation in Axial and Radial directions.
- Critical temperature or Hydrogen concentration limit.
- DHC Threshold stress intensity factor (K_{IH}).

For K_{IH} tests, two innovate automated machines of cantilever beam type were developed and built to determine the K_{IH} and measure propagation rates of cracks in radial direction.

On the other hand, a depth study was done of the hydrogen solubility in Excel alloy in the same three metallurgical conditions, as well the effects of maximum temperature, holding time, ageing and cooling rate in its hydrogen solubility were studied.

The results obtained are very successful respect to the DHC phenomenon due to, generally, the behavior of the Excel alloy is better than the Zr-2,5Nb alloy (currently used in CANDU pressure tubes). Even more, its higher mechanical resistance than the Zr-2,5Nb brings to the Excel alloy the opportunity of being used in nuclear components were high temperatures and pressures are required to increase reactors

energetic performance. So this is why the Excel alloy is selected as a candidate in pressure tubes for fourth generation CANDU reactors.

Keywords: Excel alloy, Pressure tube, K_{IH} machine, Solubility, DHC, K_{IH}, Propagation rate, Critical temperature, Hydrogen concentration limit.

INDICE GENERAL

Breve comentario al lector y estructura de la tesis.....6

INTRODUCCIÓN.....8

El origen de la aleación Excel y su relación con los reactores nucleares CANDU

CAPITULO I.....22

Caracterización de la aleación Excel

CAPITULO II.....103

Solubilidad del hidrógeno en la aleación Excel.

CAPITULO III.....238

Diseño y construcción de máquinas de K_{IH}

CAPITULO IV.....263

Rotura Diferida Inducida por Hidruros en la aleación Excel

CONCLUSIONES FINALES.....411

ANEXO GENERAL.....426

PARTICIPACIÓN EN PROYECTOS CIENTÍFICOS – TECNOLÓGICOS.....435

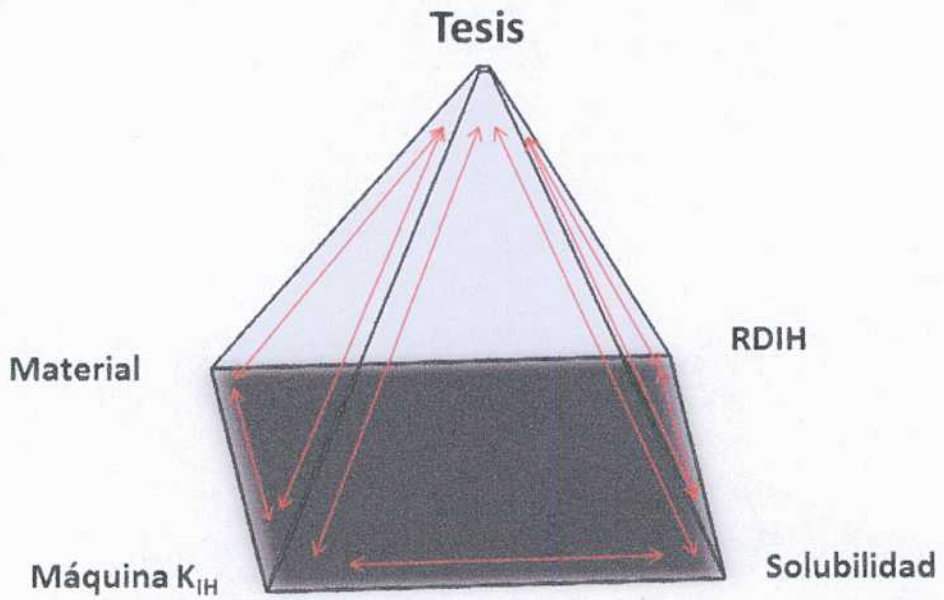
AGRADECIMIENTOS.....436

Breve comentario al Lector y estructura de la tesis

Esta tesis tiene alrededor de 438 páginas que son fruto del trabajo de más de 5 años intensivos y de mucho esfuerzo y dedicación por quien escribe, deseando que esta investigación sirva para evaluar el uso de la aleación Excel en su aplicación nuclear.

A lo largo de la tesis se evalúan los parámetros más importantes del fenómeno de Rotura Diferida Inducida por Hidruros en la aleación Excel, desarrollada en principio como potencial reemplazo de los actuales tubos de presión de Zr-2,5Nb de las centrales nucleares CANDU. Para ello fue necesario estudiar el comportamiento de la Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) en el material Excel, caracterizar al material, determinar la solubilidad del hidrógeno y construir un dispositivo para evaluar el factor de intensidad de tensiones umbral (K_{IH}). A partir de esto se tomó la decisión de tratar cada tema en un capítulo que se encuentra vinculado con los demás.

En consecuencia, la tesis está organizada en cuatro partes fundamentales "capítulos" con una fuerte interrelación entre ellas que se pueden representar gráficamente como una pirámide cuadrangular, con la base formada por los cuatro temas centrales de esta investigación y la cúspide representando la tesis, es decir una analogía en tres dimensiones del famoso triángulo de Sábato, tal vez una forma de honrarlo a él y al instituto que lleva su nombre



Estas relaciones (flechas) corresponden a las discusiones que se irán suscitando a lo largo de la tesis, combinándose con conclusiones parciales para arribar en su conjunto a la conformación de este trabajo final de investigación "TESIS".

INTRODUCCION

El origen de la aleación Excel y su relación con los reactores nucleares CANDU

Las personas debemos el progreso a los insatisfechos

Aldous Huxley

(1894-1963)

Por Lucio Ponzoni

INDICE

RESUMEN DEL CAPITULO 10
INTRODUCCION 11
Los reactores nucleares CANDU (CANada Deuterium Uranium) 11
Un poco de historia y la aparición del Excel 15
Motivación 16
Descripción de los temas a tratar 17
REFERENCIAS 20

RESUMEN DEL CAPITULO

Este capítulo introductorio de la tesis, comienza con una breve descripción de los reactores nucleares tipo CANDU, para luego hacer referencia a la evolución de los materiales empleados en los tubos de presión hasta la aparición de los tubos de presión de la aleación Excel y su empleo como potencial uso en reactores CANDU y CANDU-SCWR. Luego se continúa con las características de los tubos de presión experimentales fabricados con material Excel para finalizar con un resumen sobre los temas centrales que abarca cada capítulo de la tesis.

INTRODUCCION

Este capítulo introductorio no tiene otro fin que situar al lector sobre la posición actual que ocupa la aleación experimental Excel. Para ello se hace una escueta introducción de los reactores CANDU y su relación con el origen de la aleación Excel. En la parte final del capítulo se comentan los temas que serán tratados a lo largo de la tesis haciendo referencia a los temas centrales que se abarcan en cada capítulo.

Ha llegado el momento de decir...¡empecemos de una vez!

Los reactores nucleares CANDU (CANada Deuterium Uranium)

Las aleaciones de circonio son los principales materiales empleados en los reactores nucleares. Ellos son usados mayormente en la forma de tubos para tres aplicaciones principales:

-Tubos de combustibles.

-Tubos de calandria.

-Tubos de presión.

Los reactores CANDU en particular, figura 1a y 1b, utilizan canales de combustible horizontales, que contienen un refrigerante que es el agua pesada[1] y están instalados dentro de un recipiente denominado calandria. Las partes fundamentales de un reactor CANDU son:

1-Canal de combustible

2-Calandria

3-Barras de control

4-Presurizador

[1] Agua pesada se denomina al óxido de deuterio, que tiene una molécula equivalente al agua, en la cual los átomos de hidrógeno son sustituidos por deuterios, que es un isotopo del hidrógeno.

5-Generador de vapor

6-Bomba del circuito secundario (agua liviana[2])

7-Bomba del circuito primario (agua pesada)

8-Máquina de reemplazo de combustibles.

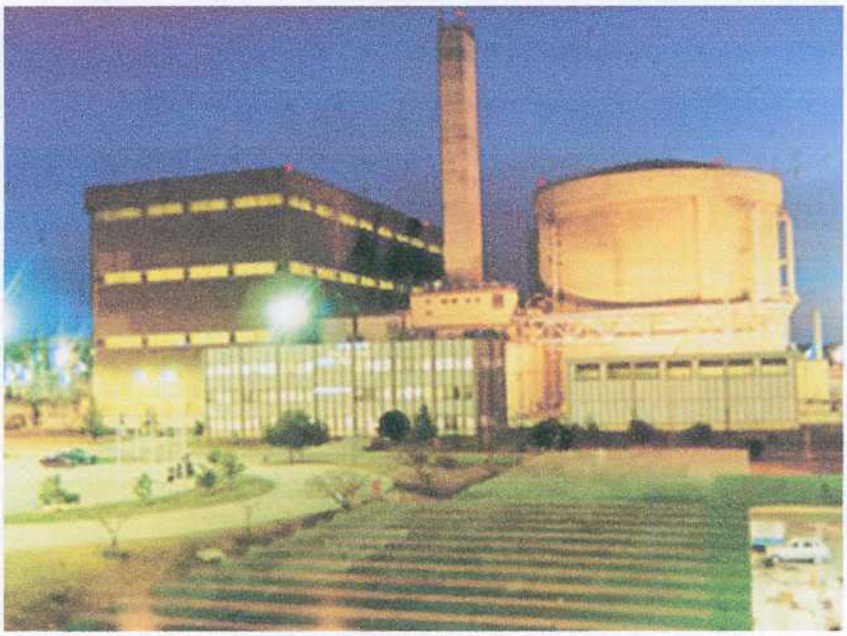
9-Moderador (agua pesada)

10-Tubos de presión

11-Vapor

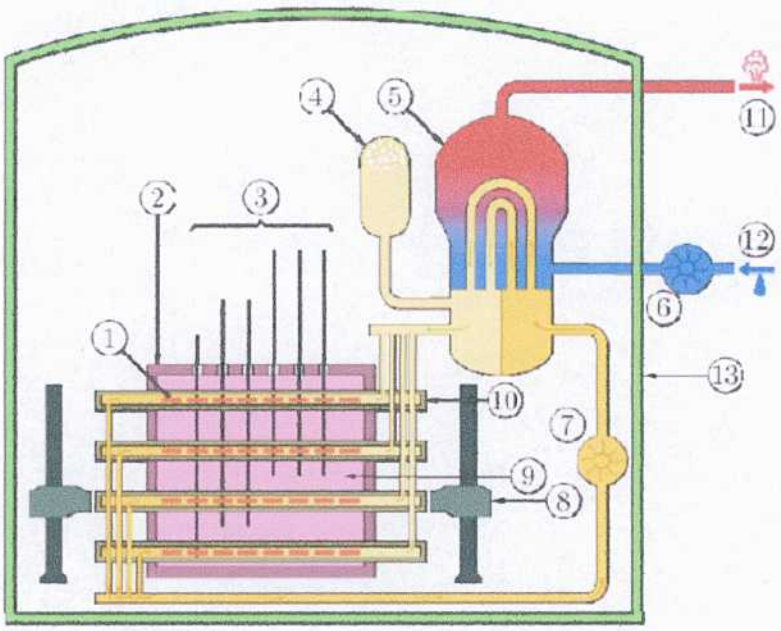
12-Agua condensada

13-Edificio del reactor



a-Imagen de la Central Nuclear Embalse. Argentina

[2] En la terminología de los reactores nucleares, el agua liviana es el agua común, compuesta de 2 átomos de ${}_{1}^{1}H$ y 1 de ${}_{8}^{16}O$.



b-Esquema del reactor nuclear CANDU [WEB1]

Figura N°1. Imagen y esquema de una central Nuclear tipo CANDU.

La reacción nuclear se genera dentro del tubo de presión. La figura 2 muestra una ilustración elemental de un canal de combustible estándar de un CANDU. Cada canal consiste de un tubo de presión que contiene uranio natural como combustible y el agua pesada se encarga de transferir el calor generado por la fisión. Las presiones de trabajo son de 10MPa (unas 100 atmósferas terrestres) con temperaturas que se encuentran en el rango de 250°C a 310°C. Los tubos de presión tienen una longitud de 600 mm, diámetro interno de 103 mm y espesores de 4 mm [WBM90].

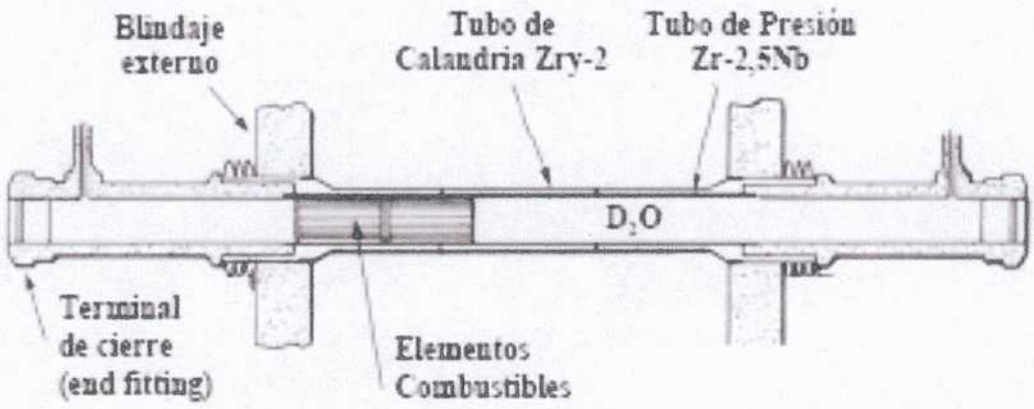


Figura N°2. Conformación de un canal de combustible de una central CANDU [MIE09].

La baja captura de neutrones de la sección transversal, es el principal requerimiento para los materiales que constituyen los componentes básicos de los reactores CANDU. El circonio y sus aleaciones son los principales materiales que satisfacen estos requerimientos y cumplen con los requerimientos de resistencia y corrosión para los reactores CANDU [KRA81].

Los factores que limitan la vida en servicio de los tubos de presión son los cambios dimensionales debido al crecimiento por irradiación, creep térmico y por irradiación, corrosión, ingreso de hidrógeno y cambios de las propiedades mecánicas por irradiación [PUL97].

El creep térmico como el creep por irradiación, particularmente a altas presiones y temperaturas que se encuentran en la zona de salida de los tubos de presión, es el principal factor limitante de la vida de los tubos de presión.

Es posible mejorar la eficiencia térmica de los reactores CANDU por incremento de la temperatura de enfriamiento. Este es el objetivo en el diseño de los CANDU IV generación, del tipo SCWR (Super Critical Water Reactor). El diseño está basado en el uso del agua liviana como

refrigerante, trabajando en condiciones críticas, con presiones de trabajo de 25MPa (250 atmosferas terrestres) con temperatura de entrada entre 350°C y salida de 625°C. Estas condiciones de trabajo dejarían afuera los tubos de presión de Zr-2,5Nb estándar por no ser capaces de soportar tales condiciones de funcionamiento [CHK07, AECL12, SAM11].

Un poco de historia y la aparición del Excel

De acuerdo a [ELE81], los tubos de presión de los primeros cinco reactores CANDU fueron hechos de Zircaloy-2 extrudidos en frío (aleación de circonio-estaño) debido a su alta resistencia a la corrosión, baja captura neutrónica y adecuada resistencia mecánica. Esta aleación fue desarrollada por la marina de los Estados Unidos, pero la decisión de usarlos extrudidos en frío fue basada en la experiencia interna de AECL[3]. En 1958 la Unión Soviética publica información de una nueva aleación, Zr-2,5Nb. El niobio promociona la estabilización de la fase β en el material presentando la oportunidad de explotar metalúrgicamente tubos de presión más resistentes mecánicamente por tratamientos térmicos al igual que en el material titanio formado por fases α y β. Después de la construcción de dos reactores usando tubos de presión de Zr-2,5Nb en condiciones templadas y envejecidas, un extenso programa de desarrollo de tubos de presión de Zr-2,5Nb trabajados en frío resultó en el devenir de las referencias de los tubos de presión empleados en todos los CANDU fabricados desde 1966. Anticipándose a la necesidad futura de AECL de desarrollar para las centrales CANDU propias y de exportación tubos de presión con mejores características, en 1973 apareció luego de varios años de desarrollos el tubo de presión del material Excel [IBC85]. La aleación Excel es una aleación cuaternaria de circonio, que tiene estaño, molibdeno y niobio. Ensayos indican que la aleación Excel tendría una mejor estabilidad dimensional durante el servicio que los tubos de

3 Atomic Energy of Canada Limited

presión de Zr-2,5Nb, además de tener mayor resistencia mecánica, y mayor resistencia al inicio de la rotura por fragilización de hidruros [CHF82, ROB81, IBC85, CHHPAT]. La mayor resistencia mecánica del material Excel respecto del material Zr-2,5Nb permitiría disminuir la sección transversal del tubo disminuyendo la captura de neutrones térmicos, aumentando de esta forma la eficiencia neutrónica del reactor.

[IBC85, CHF82, CHHPAT, ECC95, ELE81] están de acuerdo en que la condición óptima de resistencia al creep y al crecimiento por irradiación de la aleación Excel, en combinación con buenas propiedades mecánicas para su uso en tubos de presión, es la condición *annealed* (recocida). Esta condición se logra a partir de un tratamiento térmico a 750°C por media hora y enfriado hasta temperatura ambiente; lo cual permite tener una baja densidad de dislocaciones presentes en el material (inferior a las del material trefilado) que afecta la resistencia al creep por irradiación y al crecimiento por irradiación, sin disminuir en gran medida las propiedades mecánicas

Recientemente se ha evaluado a la aleación Excel como candidata para los tubos de presión de los reactores futuros de IV generación CANDU-SCWR, que como se dijo anteriormente, están diseñados para trabajar con presiones y temperaturas superiores a las del punto crítico del agua[4] y de los actuales CANDU. Esto llevó a que en los últimos años se empezara a dar importancia a esta aleación y se reiniciara su investigación.

Motivación

La falta de ensayos/información sobre el material Excel desarrollada en sus inicios como potencial uso en tubos de presión, sumado a la gran cantidad de datos experimentales sobre la aleación Zr-2,5Nb y un aceptable comportamiento para su uso en tubos de presión, ha hecho

[4] Punto Crítico del agua (374°C; 22,12MPa)

que la aleación Excel quede relegada a un segundo plano como opción para la construcción de tubos de presión. Actualmente, debido al desarrollo de centrales CANDU de cuarta generación que trabajarían con presiones y temperaturas por encima del punto crítico del agua ha resurgido su investigación debido a que el Zr-2,5Nb no soportaría trabajar en esas condiciones.

En consecuencia, esta investigación estuvo motivada por la necesidad de relevar y entender el comportamiento del material Excel desde el punto de vista del fenómeno de Rotura Diferida Inducida por Hidruros, considerado como una de las fallas/problemas principales de los tubos de presión de centrales CANDU, esperando que sea un puntapié inicial para seguir con su estudio, luego de la poca información existente y los buenos resultados preliminares que se han publicado como una aleación candidata para tubo de presión.

Descripción de los temas a tratar

Por tratarse de una aleación base circonio, el Excel es susceptible a diversos procesos de degradación por la precipitación de hidruros. En particular en esta tesis se hará hincapié en el estudio de la solubilidad de la aleación y del proceso de Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) más conocido en inglés con el nombre de Delayed Hydride Cracking (DHC). Por tanto, se estudia la solubilidad y las variables que permiten caracterizar la RDIH para evaluar el potencial uso de la aleación en tubos de presión de centrales nucleares tipo CANDU.

Esta tesis se compone de 4 capítulos principales, numerados y nombrados como:

Capítulo I: Caracterización del material Excel

Capítulo II: Solubilidad del Hidrógeno en la Aleación Excel

Capítulo III: Diseño y construcción de máquinas de K_{IH}

Capítulo IV: Rotura Diferida Inducida por Hidruros en la Aleación Excel

Cada capítulo se inicia con un resumen para luego seguir con una revisión de antecedentes, la parte experimental del mismo, presentación y discusión de resultados, finalizando con las conclusiones. Este orden no es seguido en el capítulo número tres donde hablamos del desarrollo de dos dispositivos (máquinas) que se diseñaron y construyeron exclusivamente para la determinación del parámetro K_{IH}.

En el capítulo I "Caracterización del material Excel" se introduce la aleación Excel hablando de los aspectos más generales de la misma y la justificación de su estudio con diferentes tratamientos térmicos. En la parte experimental de este capítulo se hace hincapié en la obtención de las fracciones volumétricas de la fase β y su relación con la cantidad de hidruros precipitados en el volumen del material para luego pasar a los ensayos mecánicos de tensión de fluencia y microdureza que son luego empleados en los capítulos de Solubilidad y de Rotura Diferida Inducida por Hidruros.

En el capítulo II "Solubilidad del Hidrógeno en la aleación Excel" se desarrolla la solubilidad sólida terminal con diferentes tratamientos térmicos. Se describe la medición utilizando un Calorímetro diferencial de Barrido, obteniendo las curvas de solubilidad del material con diferentes tratamientos térmicos. En forma complementaria se estudia el efecto que tiene en la solubilidad la temperatura máxima, tiempo de permanencia, velocidad de calentamiento/enfriamiento, envejecimiento de la aleación, cerrando el capítulo con el análisis de las energías que entran en juego en la solubilidad (pendientes de las curvas de solubilidad).

El capítulo III "Diseño y Construcción de máquinas de K_{IH}", está asociado al desarrollo de dos dispositivos (máquinas) que se diseñaron y construyeron íntegramente para la determinación del parámetro K_{IH} y que permiten en forma adicional, ser empleadas para la determinación de la velocidad de propagación de la fisura por RDIH en la dirección radial de un tubo.

El capítulo IV "Capítulo de Rotura Diferida Inducida por Hidruros en la aleación Excel", se describe y analizan los resultados obtenidos de RDIH en el siguiente orden:

1°Ensayos de velocidad de propagación de una fisura en la dirección axial con diferentes temperaturas para tres estados metalúrgicos diferentes del material.

2° Ensayos de velocidad de propagación de una fisura en la dirección radial con diferentes temperaturas a partir del uso de las máquinas desarrolladas.

3° Ensayos de Temperatura Crítica/Concentración Crítica a partir de la aproximación de la temperatura del ensayo desde altas temperaturas.

4° Determinación del parámetro conocido como K_{IH} (factor de intensidad de tensiones umbral).

Este último capítulo tal vez sea el más importante, pues podemos decir que se nutre y reúne los resultados obtenidos en los demás capítulos y en combinación con ellos intenta a partir de los ensayos de RDIH responder a la pregunta que dio origen a esta tesis: *¿tiene potencial la aleación Excel para su uso como tubo de presión?*

Por ello, se finaliza esta tesis con las conclusiones y reflexiones principales arribadas a lo largo de la investigación, con las que intentaremos responder a esa pregunta que dio origen a la tesis.

Ex Umbra in Solem.....

REFERENCIAS

- [AECL12] AECL Nuclear Review, Vol. 1, No. 2, December (2012).

- [CHF82] B. A. Cheadle, R. A. Holt, V. Fidleris, A.R. Causey, V. F. Urbanic, High-Strength, Creep-Resistant Excel Pressure Tubes, Zirconium in the Nuclear Industry-Proceeding of the Fifth International Conference-STP754-(1982).

- [CHK07] C. K. Chow, F. H. Khartabil, Conceptual fuel channel design for CANDU-SCWR, Nuclear Engineering and technology, Vol 40 No2, Special issue on the 3rd international symposium on SCWR, (2007).

- [ECC95] C.E. Ells, C.E. Coleman, B.A. Cheadle, S. Sagat, D. K. Rodgers, The behavior of hydrogen in Excel alloy, Journal of Allos and Compounds 231, (1995), 785-791.

- [ELE81] C.E. Ells, E. Evans, The pressure tubes in the CANDU power reactors, Canadian Institute of Mining ,Metallurgy of Petroleum 74 831, (1981),105-109.

- [IBC85]E.F. Ibrahim, B.A. Cheadle, Canadian Metallurgical Quarterly 24, (1985), 273-281.

- [KRA81] R. Krishnan, M. K. Asundi, Zirconium alloys in nuclear technology, Procedia Indian, Vol 4,Pt 1, April (1981), 41-56.

- [MIE09] J.I. Mieza, Rotura Diferida Inducida por hidruros en la aleación Zr-2,5Nb, Tesis Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2009).

- [CHHPAT)-B.A. Cheadle, R.A. Holt, Low in Reactor creep Zr-Base Alloy tubes, Canadian Patent N°1 163 120, (1984), 1-29.

- [PUL97] M. P. Puls, Assessment of aging of Zr-2,5Nb pressure tubes in CANDU reactors. Nuclear Engineering and Design 171, (1997), 137-148.

- [ROB81] J.A.L. Robertson, Zirconium-An international nuclear material, Journal of Nuclear Material 100, (1981), 108-118.

- [SAM11] J. Samuel, Conceptual Design for a Re-Entrant type fuel channel for supercritical Water-Cooled Nuclear Reactors, Master of Applied Science Thesis, University of Ontario Institute of Technology, April (2011).

- [WBM90] H.W. Wong, V. K. Bajaj, G.D. Moan, The Role of Leak-Before-Break in Assessment of Flaws Detected in CANDU Pressure Tubes, Int, J. Pres.Ves.& Piping 43, (1990), 23-37.

- [WEB1] Creative Common (http://creativecommons.org/)

CAPITULO I

Caracterización del material Excel

"Croyez ceux qui cherchent la vérité, doutez de ceux qui la trouvent; doutez de tout, mais ne doutez pas de vous-même....."

André Gide

(1869-1951)

Por Lucio Ponzoni

INDICE

RESUMEN DEL CAPÍTULO 25
INTRODUCCION 26
Ruta de Fabricación del material estudiado en esta Tesis 26
Composición de la aleación 28
Elementos aleantes 28
Textura del material 31
Microestructura del Excel 31
Efecto del envejecimiento 32
Evolución de la fracción volumétrica de la fase β con la temperatura 33
Tensión de fluencia 34
Difusión de H 37
El hidrógeno en aleaciones de circonio 38
Importancia de la reorientación de hidruros 40
RESULTADOS EXPERIMENTALES 43
Estudio del material Excel con diferentes Tratamientos Térmicos y su justificación 43
SECCION I 45
Medición de la composición química del material estudiado en esta Tesis 45
Medición del Hidrógeno 45
Variaciones de oxígeno e hidrógeno en el material Excel por los tratamientos térmicos 47
Microestructura *as received* del tubo de presión estudiado 50
Microestructura del tubo de presión en condición TT500°C/168h 54
Microestructura del tubo de presión en condición TT750°C/0,5h. 57

Medición de la fracción volumétrica de la fase β del material Excel con diferentes tratamientos térmicos 59

Comparación de la microestructura $\alpha+\beta$ del material Excel con diferentes tratamientos térmicos..... 60

Hidruros en la aleación Excel con los diferentes tratamientos térmicos. 63

SECCION II 68

Propiedades Mecánicas..... 68

Medición de la tensión de fluencia en el material estudiado en esta Tesis 68

Microdureza 79

CONCLUSIONES 90

REFERENCIAS 93

TRABAJOS GENERADOS 100

TRABAJOS FUTUROS..... 101

RESUMEN DEL CAPÍTULO

Este capítulo comenzará por presentar a la aleación Excel describiendo las características y propiedades más importantes. Antes de comenzar con la parte experimental, se presentan las condiciones en que va a ser estudiado el material Excel dejando las bases sentadas para los demás capítulos y la forma de presentar los resultados- nomenclatura a emplear-. A fin de caracterizar el material, se inicia la parte experimental con las mediciones de la composición química y concentración inicial de hidrógeno. En el desarrollo experimental se hace énfasis en la obtención de las fracciones volumétricas de la fase β y su relación con la cantidad de hidruros precipitados en el volumen del material, dando inicio al estudio de la solubilidad del hidrógeno en la aleación Excel que será ampliamente desarrollado en el Capítulo II de Solubilidad, concluyendo con la comparación de los hidruros formados en el material Zr-2,5Nb. A fin de terminar el estudio de la microestructura, se hace a partir de imágenes MET un estudio del tamaño de grano y las características más importantes observadas en el material con diferentes tratamientos térmicos.

En la última sección del capítulo se estudian algunas de las propiedades mecánicas del material (tensión de fluencia y microdureza), haciéndose un estudio del efecto de los tratamientos térmicos en el material. Por último, se comparan las propiedades mecánicas con las de la aleación Zr-2,5Nb.

INTRODUCCION

Este capítulo tiene como objetivo introducir la aleación Excel. Para ello se iniciará el capítulo recopilando las propiedades más importantes encontradas en bibliografía haciendo énfasis en las propiedades mecánicas, para luego pasar a la parte experimental, que se encuentra dividida en dos secciones bien definidas a fin de mejorar la presentación de los resultados. En la primera sección, "Estudio de la microestructura del material" se hace énfasis en los resultados obtenidos de la microestructura del material, como composición química de la aleación, composición química de las fases, hidruros precipitados en el material y su relación con el grado de envejecimiento del material finalizando la sección con la morfología de las fases y los efectos sobre ésta de los diferentes tratamientos térmicos realizados en el material.

En la segunda sección, "Propiedades Mecánicas" se estudiarán las propiedades mecánicas (tensión de fluencia y microdureza) y su relación con los diferentes tratamientos térmicos.

Por último se termina el capítulo con las conclusiones principales arribadas.

Empecemos de una vez....

Ruta de Fabricación del material estudiado en esta Tesis

El material usado para esta tesis proviene de una rodaja de un tubo de presión experimental identificado con el número 254 de una tanda de siete tubos (248-254) fabricados por Chalk River Nuclear Laboratories perteneciente a AECL en el año 1978. El tubo 254 fue fabricado desde un tocho hueco mecanizado a partir de una doble fundición por arco de un lingote de Excel. El tocho fue recubierto con una capa de acero y cobre y precalentado a 1130°C por alrededor de 5 horas y luego

extrudido en forma de tubo con una relación de extrusión[1] "rx" de 13,5:1. Luego el recubrimiento fue removido por disolución en ácido nítrico, el interior del tubo fue arenado y el exterior rectificado. El inicio y final de cada tubo fue recocido por el calor de una llama y enfriado en aire [CHHPAT]. El tubo luego fue trefilado en frío alrededor de 2 a 5% Por último, el tubo fue relevado de tensiones a una temperatura de 673K por 24 horas. La ruta de fabricación se puede ver a continuación:

Doble fundición por arco

↓

Forjado a barra

↓

Máquinado en tochos huecos

↓

Recubrimiento del tocho en acero y cobre

↓

Precalentamiento del tocho a 1130 K por ≥5 h y extrudido con una relación 13,5:1

↓

Disolución del recubrimiento en ácido nítrico

↓

Arenado interior y rectificado exterior

↓

Trefilado en frío ≤ 5%

↓

Relevado de tensiones a 673K/24h

---

[1] Relación entre área de sección inicial y área de sección extruida.

Composición de la aleación

La aleación Excel también conocida con las siglas XL, es un material más resistente que la aleación Zr-2,5Nb en iguales condiciones metalúrgicas. Como se dijo en la Introducción, esta razón hizo que fuera estudiada en los años 80 [CHF82] con el fin de aumentar la vida útil de los tubos de presión de las centrales CANDU que aún siguen siendo de Zr-2,5Nb. La razón de su mayor resistencia puede estar asociada a su composición.

La composición química del tubo N° 254 de Excel (estudiado en esta tesis) se puede observar en la tabla 1, a partir de los valores extraídos de [CHHPAT] junto con la concentración de impurezas que contiene.

Tubo Excel N° 254	Sn % en peso	Mo % en peso	Nb % en peso	O ppm	H ppm
254 Inicio del tubo	3,38	0,78	0,82	1118	54
254 Final del tubo	3,47	0,81	0,80	1115	34

Tabla N°1: Composición química del tubo de presión Excel N°254 [CHHPAT].

Por otro lado [SHD13] en sus mediciones, encontró Fe en fracciones de 0,09 a 0,13 % en peso.

Elementos aleantes

Entre los elementos que conforman la aleación, el Sn y el O son estabilizadores de la fase α y se encuentran mayoritariamente disueltos en esta fase, [IBC85, KRA81, PWS83]. El Sn también colabora en el endurecimiento por solución sólida de la fase α_{Zr}. El Mo, Nb y Fe son estabilizadores de la fase β_{Zr} [SHD13, KRA81, ELE81], encontrándose

mayormente disueltos en esta fase y disminuyendo la temperatura de transformación $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ [HUN70, IBC85, PPW93, SHD13, PWS83].

Los diagramas de fase binarios de Zr-Sn, Zr-Mo y Zr-Nb se muestran en las figuras 1, 2 y 3 respectivamente.

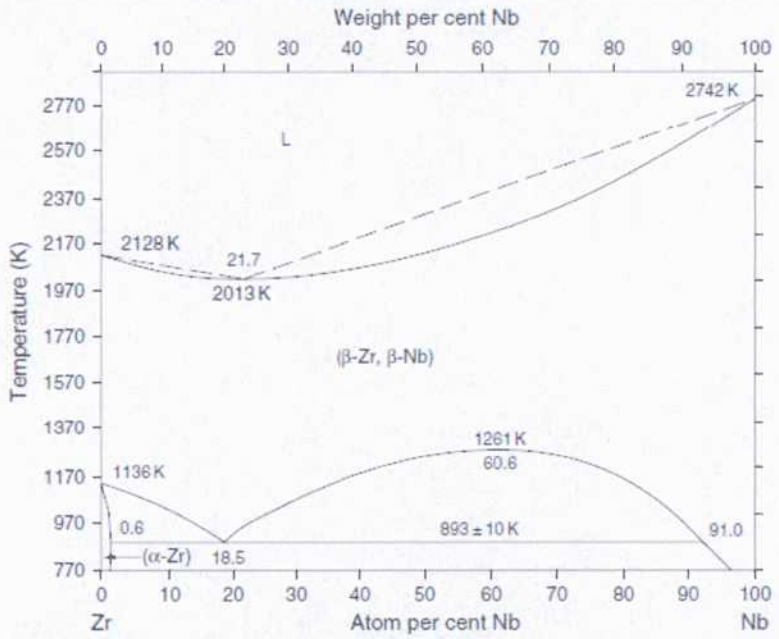


Figura N° 1. Diagrama de fase binario Zr-Nb, [ABB82]

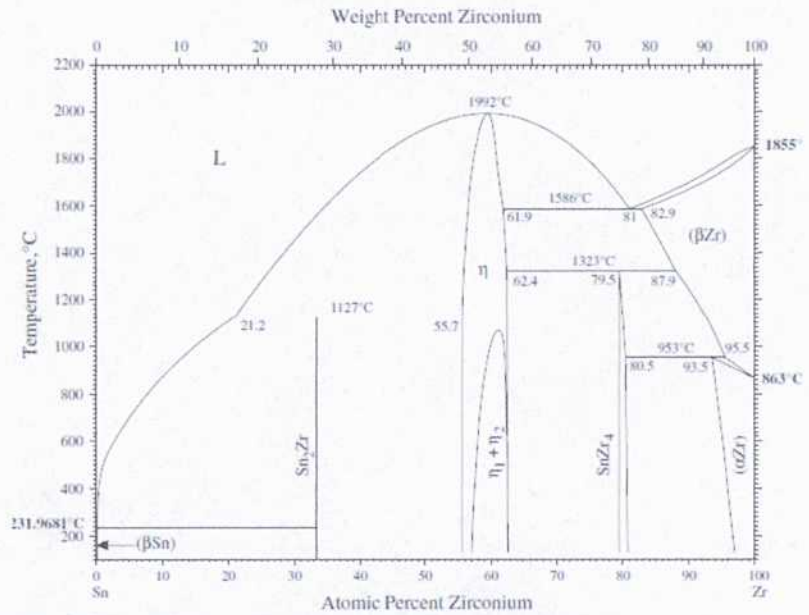


Figura Nº 2. Diagrama de fase binario Zr-Sn [OKA10]

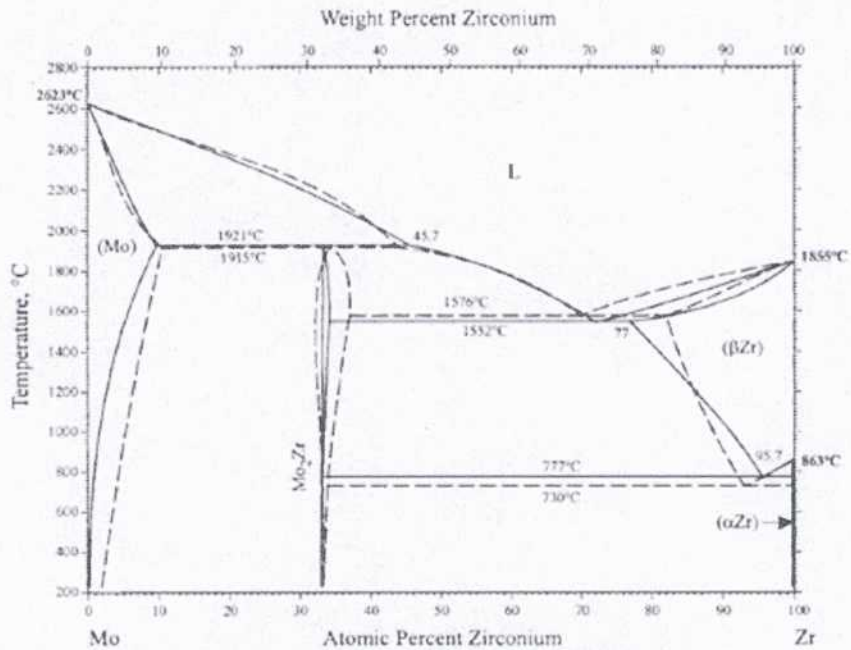


Figura Nº 3. Diagrama de fase binario Zr-Mo [ZIM02]

Textura del material

En la tabla 2 se muestra la textura a través de los factores de Kearns, representando la fracción de las direcciones normales de los planos basales (0002) de la fase αZr de los tubos de presión del material Excel presentados por [CHF82], junto con los del tubo de presión estudiado en esta tesis.

Excel	Dirección Radial	Dirección Tangencial	Dirección Longitudinal
Material de esta tesis [CSV14]	0,25	0,69	0,06
[CHF82]	0,26	0,65	0,09

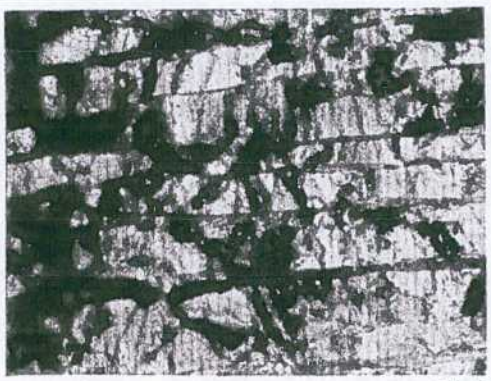
Tabla N°2. Factores de Kearns de textura de la fase αZr en las tres principales direcciones del tubo Excel presentados por [CHF82] y los medidos en nuestro material [CSV14].

Los factores indican una fuerte textura cristalográfica, originada a partir de las etapas de extrusión y trefilado en frío, con una fracción mayoritaria de granos α orientados con su plano basal normal próximo a la dirección tangencial del tubo. Estos valores son comparables con los encontrados por [CSV14] quien analizó la textura del tubo experimental de esta tesis.

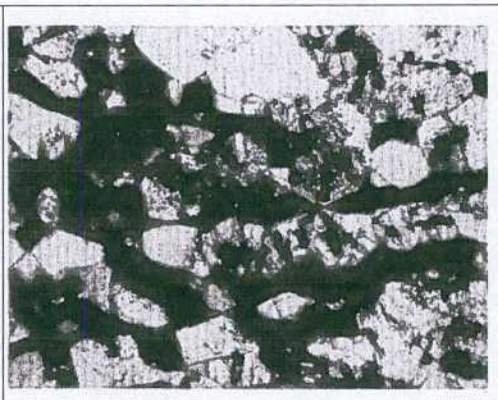
Microestructura del Excel

La aleación Excel al igual que la aleación Zr-2,5Nb es una aleación bifásica (α+β). La microestructura del tubo es similar a la de tubos de presión estándar de Zr-2,5Nb. [CHF82, CHHPAT] muestran que en los tubos Excel extrudidos la microestructura está constituida por granos α alargados, rodeados de fase β y pocas zonas de α' martensita, como se

puede apreciar en las figura 4a. En los tubos recocidos, la microestructura consiste de granos α equiaxiales con la fase β concentrada en los bordes de grano, figura 4b. La fase α tiene una microestructura HCP, mientras que la fase β es BCC. A temperatura ambiente la fase mayoritaria es α con un parámetro de red relajado de a=3,2316 Å y c = 5,1475 Å[2]. La fase minoritaria en cambio tiene un parámetro de red de a = 3,6090 Å [BAM07]. El espesor de los granos α en la dirección radial es de 0,58 a 0,74 μm con un promedio de 0,62 μm [CHF82].



a-Trefilado en frío



b-Recocido

Figura N°4. Microestructura del tubo de presión Excel con diferentes tratamientos [CHF82, CHHPAT].

Efecto del envejecimiento

La fase β_{Zr} es metaestable para temperaturas por debajo de los 900 K [JME97], descomponiéndose gradualmente hasta alcanzar los elementos constituyentes α_{Zr} y β_{Nb} y β_{Zr} enriquecido en niobio como se muestra en la expresión E1.

[2] Parámetro de red del Zr puro

$$\beta Zr \rightarrow \left(\underset{enr}{\beta Zr + \omega}\right) \rightarrow \left(\underset{enr}{\alpha + \beta Zr + \omega}\right) \rightarrow \left(\underset{enr}{\alpha + \beta Zr}\right) \rightarrow \left(\underset{enr}{\alpha Zr + \beta Zr + \beta Nb}\right) \rightarrow (\alpha Zr + \beta Nb)$$

E1

El efecto de la descomposición de la fase metaestable β_{Zr} tiene como consecuencia una disminución de la solubilidad de H en la aleación, como fue encontrado por [KHA99] en aleaciones con diferentes concentraciones de Nb luego de ser envejecidas con distintos tratamientos térmicos.

Evolución de la fracción volumétrica de la fase β con la temperatura

[SHD13] determinó, por templado desde altas temperaturas de un tubo Excel denominado por AECL con el número 601, la fracción en volumen de la fase β, manteniéndose un valor constante de 13% ± 0.5% hasta los 600°C y luego incrementándose para temperaturas mayores, figura 5.

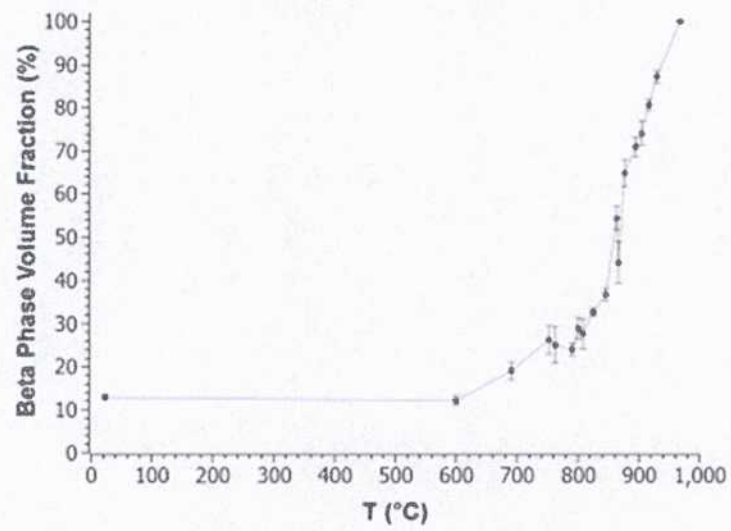


Figura N° 5. Fracción volumétrica de β (%) como función de la temperatura desde muestras templadas del tubo Excel N° 601, empleando la Norma ASTM E562-02 para su cálculo. [SHD13]

Combinando los resultados obtenidos por [SHD13] con los diagramas de equilibrio presentados (Zr-Nb, Zr-Mo, Zr-Sn), podemos decir que a temperaturas superiores a la transformación del monotectoide (temperatura 893K, figura 1) la fracción de la fase β de la aleación aumenta con la temperatura.

Tensión de fluencia

Se presenta en la tabla 3 un resumen de la información encontrada en la bibliografía sobre la tensión de fluencia en la aleación Excel con diferentes condiciones termo-mecánicas, en forma adicional se introdujo en la tabla para su comparación la aleación Zr-2,5Nb.

Se observa a partir de los datos de bibliografía que la tensión de fluencia, para una temperatura de ensayo de 300 K en la dirección transversal, en tubos de Excel trefilados alrededor de un 5% en frío, es aproximadamente 1,14 veces más resistente que en los mismos tubos recocidos (*annealed*). También se desprende que en todas las condiciones metalúrgicas, los tubos de Excel son más resistentes que los tubos de Zr-2,5Nb, incluso cuando estos tienen un 30% de deformación por trefilado en frío.

La mayor resistencia mecánica del material Excel puede estar asociada a la formación de precipitados de Nb que incrementan la resistencia del material a partir del endurecimiento de la aleación [ELE81]. Por otro lado, [WED72] encontró, estudiando aleaciones experimentales con diferentes contenidos de Sn, Nb y Mo, que estas aleaciones pueden aumentar su dureza por la formación de precipitados de Nb y Mo. También encontró que la dureza se incrementaba con el contenido de Sn. Más aún, con mayores contenidos de Sn, encontró que el efecto de sobre-envejecimiento por precipitados de Nb y Mo era menos sensible. Sin embargo no encontró precipitados ricos en Sn en las aleaciones ensayadas.

Aleación	Estado	T_{ENS} [K]	Direc.	$\sigma_{0.2\%}$ [MPa]	UTS [MPa]	Elong. [%]
Excel [CHHPAT, CHF82]	5% Trefilado en frío	575	L	525	580	12
			T	620	645	13
		300	L	736	845	12
			T	930	965	9
	Recocido 1023K/0.5h	575	L	385	500	19
			T	490	555	13
		300	L	615	745	17
			T	815	840	17
Excel [SAT12]		300	L	577	726	21
			T	801	-	32
Zr-2,5Nb [CHHPAT]	30% Trefilado en frío	575	L	380	520	15
			T	540	600	12
		300	L	640	790	13
			T	-	810	15
Zr-2,5Nb [MIE09]	≈27% Trefilado en frío	300	T	667	-	-
Zr-2,5Nb [CHF82]	CANDU-PHW Especificaciones mínimas	575	L	330	479	12

Tabla N°3. Valores de tensión de fluencia del material Excel con diferentes tratamientos termo-mecánicos junto con valores de la aleación Zr-2,5Nb, y las especificaciones mínimas que debe cumplir en un CANDU-PHW.

[KRA81] comenta en su trabajo, que el Nb y Mo tienen una limitada solubilidad en circonio (alrededor de 0,2% en α_{Zr} para el Mo a temperatura eutectoide [DMH53] y 1,1% para el Nb a la temperatura monotectoide [BEW69], todos los porcentajes en peso). Y que el efecto de endurecimiento por estos elementos aleantes es debido a la formación de finos precipitados dispersos que pueden obtenerse por templados seguidos por envejecimientos.

En un trabajo reciente [SHD14], quien trabajó en la caracterización de los precipitados en la aleación Excel, encontró que a partir de templados en agua desde 890°C y 980°C se observan precipitados de alrededor de 10 a 20 nm de composición Zr-30%Mo-25%Nb-2%Fe, mientras que no encontró ningún precipitado rico en Sn, concluyendo que la mayor dureza en el material Excel está asociado con la aparición de precipitados de Mo, mientras que el Nb contribuye a incrementar la fracción de volumen de los precipitados.

Por otro lado, [CHK99] mostró que la presencia de Mo es un importante elemento aleante en el diseño de aleaciones de circonio, la presencia de Mo limita el engrosamiento como el crecimiento anormal del grano durante exposiciones a altas temperaturas como muestra la figura 6.

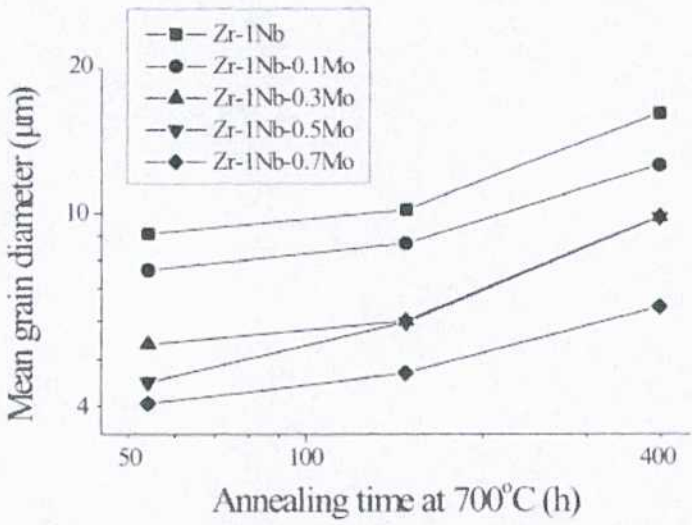


Figura N°6. Tamaño del grano en aleaciones de circonio con diferentes contenidos de Mo en función del tiempo de recocido a 700°C.

También [CHK99] mostró que el efecto de endurecimiento por precipitados de Mo puede substituir el endurecimiento por deformación, evitando tener una excesiva deformación plástica para alcanzar niveles de resistencias óptimos.

Difusión de H

Al igual que en muchos aspectos, hay muy pocos datos de la medición del coeficiente de difusión del H en el material Excel presentados en bibliografía. [ECC95] presentó un gráfico donde compara la coeficientes difusión de H obtenidos en forma independiente por Skinner y por Leger (ambos sin publicar) del material Excel y los del material Zr-2,5Nb, figura 7.

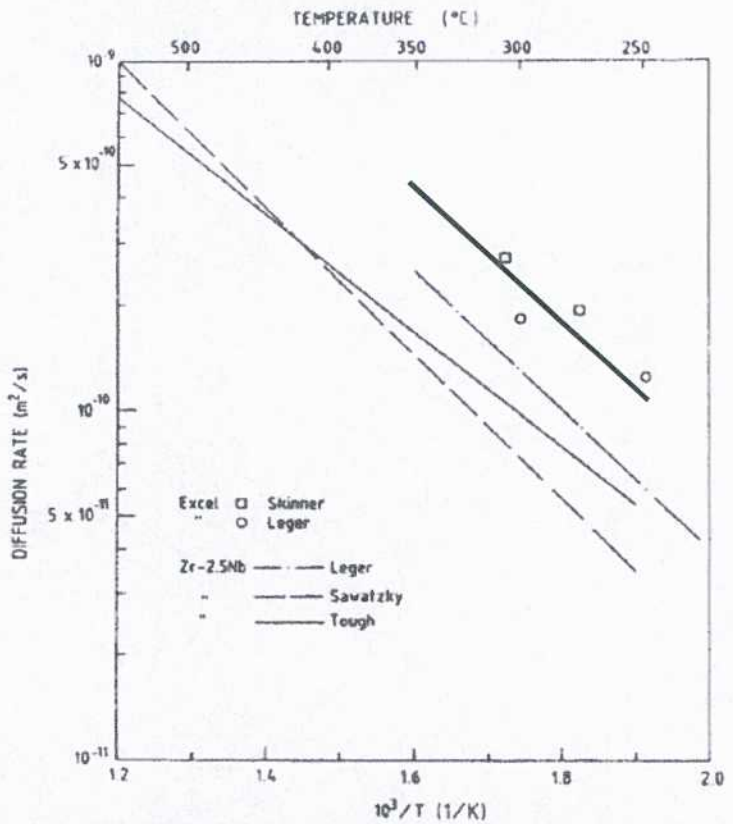


Figura N°7. Comparación de los valores de difusión de H del material Excel y Zr-2,5Nb. [ECC95]

De la figura 7, se destaca que los valores de difusión del H en el material Excel son superiores a los medidos en el material Zr-2,5Nb.

El hidrógeno en aleaciones de circonio

Cuando se alcanza en el material el límite de solubilidad de hidrógeno a una determinada temperatura, el hidrógeno en exceso forma precipitados conocidos como hidruros. Entre los materiales formadores de hidruros podemos nombrar el circonio y sus aleaciones, el titanio [KPP95] y otros como el vanadio y el niobio [HAM73].

En particular para el circonio y sus aleaciones, en condiciones apropiadas pueden presentarse fallas inducidas por formación y fractura de hidruros [BER01]. La formación del hidruro tiene asociado un incremento importante del volumen, deformando la matriz que lo contiene (Capítulo II de Solubilidad), en consecuencia, ante la ausencia de esfuerzos externos, los hidruros se encuentran sometidos a compresión. En general se observa que mientras que los hidruros son frágiles, la solución sólida de hidrógeno en el metal mantiene su ductilidad; por lo tanto, los hidruros pueden actuar como iniciadores de fisuras sin conducir necesariamente a una rotura por mecanismo frágil o con baja tenacidad. Los hidruros al igual que un precipitado frágil, reducen la resistencia a la rotura por disminución de la sección efectiva de la probeta.

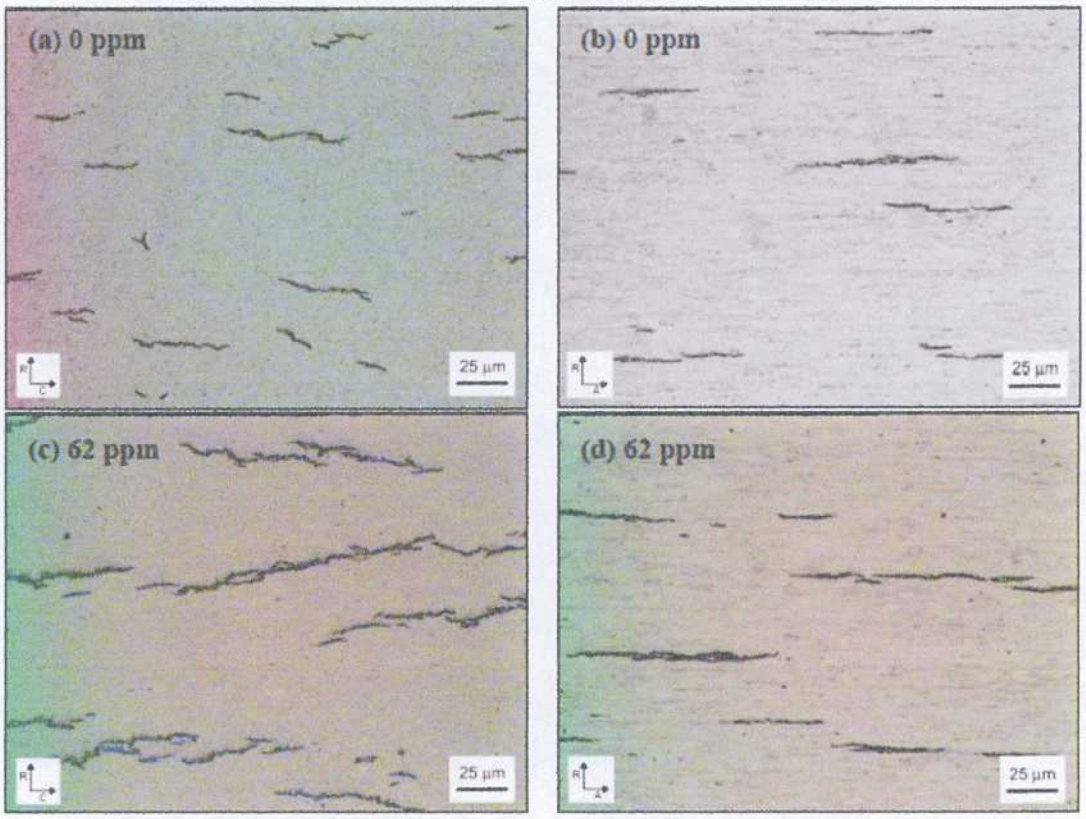


Figura N°8. Micrografías ópticas del material Excel *as received* estudiado en esta tesis, mostrando los hidruros en los planos Radial-Axial (b y d) y Radial-Circunferencial (a y c),[CSV14]. Las figuras a y c corresponden a una concentración de hidrógeno 28µg/g (concentración de hidrógeno suministrada[3]) y 0 ug/g de carga gaseosa, mientras que las figuras c y d corresponden a una concentración de hidrógeno total de 90 µ/g, 62 µ/g por carga gaseosa y 28 µ/g del material inicial. Los valores representados en las imágenes corresponden a las cargas gaseosas.

[CSV14] quien estudió los hidruros del material Excel empleado en esta tesis, encontró que los hidruros se observan nítidamente con el

[3] La concentración de hidrógeno del material en las condiciones suministradas (*as received*) fue medida en el capítulo de Rotura Diferida Inducida por Hidruros, sin embargo [CSV14] hace referencia a las concentraciones de hidrógeno encontradas en bibliografía que son un poco superiores.

microscopio óptico como placas simples o formando arreglos más grandes, debido a que el hidrógeno incorporado durante la fabricación del tubo es suficiente para inducir la formación del hidruro. La figura 8 muestra los hidruros en el material con concentraciones totales de hidrógeno de 28 μg/g y 90 μg/g, en los planos Radial-Axial y Radial-Circunferencial.

[CSV14] encontraron también que en los planos Radial-Axial, los hidruros se alinean respecto a la dirección axial con un tamaño de entre 2 μm y 83 μm, en cambio en el plano Radial-Circunferencial no siguen una dirección definida y los hidruros son más pequeños con tamaños de entre 1 μm y 53 μm.

Importancia de la reorientación de hidruros

La tecnología para producir tubos de presión es tal que bajo condiciones normales (sin tensiones externas aplicadas) la mayoría de los hidruros (tal como se observan en microscopio óptico) se presentan como placas [SHM04, CHU00, AMB84, SSY07], ubicadas en el plano axial/circunferencial; a estos hidruros se los designa usualmente como circunferenciales, figura 9.

Observando a los hidruros con microscopia de transmisión se demostró que las placas están conformadas por el apilamiento de microplaquetas de hidruros δ (FCC), que precipitan con la siguiente relación de orientación entre planos y direcciones respecto de los granos de fase α (HCP): Planos $(111)_{\delta(FCC)\text{-Hidruro}}//(001)_{\alpha(HCP)\text{-Matriz}}$ y direcciones $[1\text{-}11]_{\delta(FCC)\text{-Hidruro}}//[110]_{\alpha(HCP)\text{-Matriz}}$, [NOG78, WEF62].

Este comportamiento no escapa al tubo de presión experimental de Excel estudiado en esta tesis.

Para el desarrollo de la RDIH (Ver Capítulo Rotura Diferida Inducida por Hidruros) en las direcciones radial o axial del tubo, los hidruros se deben encontrar en el plano Radial-Axial del tubo. Por lo tanto, el

problema en los tubos de presión está asociado con la formación de hidruros orientados en la dirección radial [SHM04, MIE09].

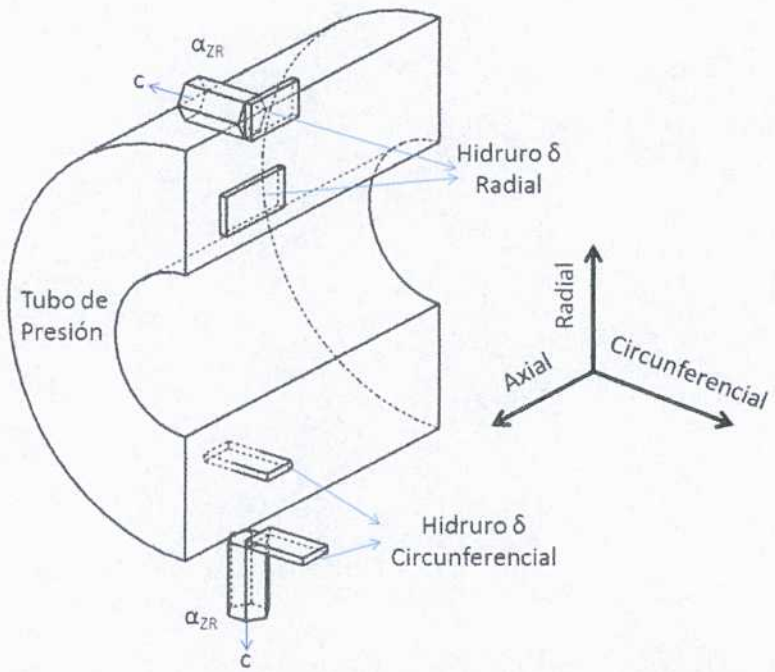


Figura N°9. Relación entre la microestructura del tubo de presión y la orientación de los hidruros.

En una muestra lisa sin grietas/fallas que es traccionada, se producirá una reorientación de los hidruros con sus normales paralelas a la tensión aplicada cuando se supere una tensión umbral, que es una proporción de la tensión de fluencia del material. En los tubos de presión, la aplicación de una tensión circunferencial (superior al umbral) produce la precipitación de hidruros sobre el plano radial-axial, conocidos como hidruros radiales, figura 9. En particular, para el material Excel, se requiere una tensión en la dirección circunferencial (*hoop*) mucho mayor que en el material Zr-2,5Nb para la reorientación de los hidruros en el plano radial/axial del tubo. La tabla 4 muestra los valores de tensión de reorientación del material Excel respecto del

material Zr-2,5Nb. Esto puede ser la razón de la alta resistencia a la propagación de la fisura.

Característica	Excel	Zr-2,5Nb
Tensión Circunferencial para reorientar los hidruros en el plano Axial/Radial	400 *MPa*	280 *MPa*

Tabla N°4. Comparación de los valores de tensión para reorientar los hidruros en el material [IBC85].

En este sentido, [ECC95] también hizo mediciones de reorientación de hidruros en un tubo Excel en diferentes condiciones termo-mecánicas a partir de ensayos de tracción uniaxial, con la tensión orientada en la dirección circunferencial del tubo de presión y diferentes ciclos térmicos comparándolas con el material Zr-2,5Nb. [ECC95] encontró que es necesario una tensión circunferencial de alrededor de 300 MPa y varios ciclos térmicos a 275-375°C para reorientar los hidruros en el material Zr-2,5Nb de un tubo de presión en el plano radial/axial. En cambio una tensión circunferencial de 400 MPa fue requerida para producir una reorientación similar en los tubos Excel recocidos y cerca de 700 MPa para los tubos de presión del material Excel con 5% de trefilado en frio.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Estudio del material Excel con diferentes Tratamientos Térmicos y su justificación

El material fue estudiado en tres condiciones térmicas, que serán designadas a continuación y que se respetará su nomenclatura a lo largo de esta tesis. Las condiciones térmicas son:

1) **STT**: *as received*[4] o **S**in **T**ratamiento **T**érmico, que sólo recibió el tratamiento de homogenización de hidruros y los ciclos correspondientes a los ensayos de RDIH. Para identificar el material con esta condición térmica se presentarán las curvas en color **negro.**

2) **TT750°C/0,5h**, al cual después del tratamiento de homogeneización se le realizó un **T**ratamiento **T**érmico a **750°C** por **0,5 h**oras y los ciclos correspondientes a los ensayos de RDIH. Para identificar el material con esta condición térmica se presentarán las curvas en color **magenta.**

3) **TT500°C/168h** al cual después del tratamiento de homogenización se le realizó un **T**ratamiento **T**érmico a **500°C** durante **168 h**oras y los ciclos correspondientes a los ensayos de RDIH. Para identificar el material con esta condición térmica se presentarán las curvas en color **verde**.

[4] Condiciones suministradas

Los tratamientos fueron realizados dentro de un tubo de cuarzo, con un vacío estático de $1x10^{-3}$ Torr dentro de un horno eléctrico y enfriados dentro del mismo.

La decisión de estudiar estas tres condiciones térmicas en el material está basada en los siguientes criterios:

STT: Para obtener información sobre las propiedades del material en las condiciones suministradas que prácticamente no está estudiado, careciendo de datos en bibliografía.

TT750°C/0,5h: En la bibliografía se considera que ésta es la condición óptima para su uso en tubos de presión, [IBC85, CHF82, CHHPAT, ECH95, ELE81, NOR85] por tener mejores respuestas a la estabilidad dimensional dado por el creep y crecimiento por irradiación.

TT500°C/168h: En esta condición la aleación se encuentra en un estado muy envejecido, opuesta a las condiciones suministradas, que hace factible estudiar el comportamiento del material luego de haber sufrido una gran descomposición de la fase β_{Zr-Nb}.

Cuando se presenten datos para su comparación, los datos encontrados en bibliografía correspondientes al material Excel se presentarán en color **rojo,** mientras que datos pertenecientes al material Zr-2,5Nb se presentaran en color **azul.**

Esta nomenclatura presentada aquí se respetará a lo largo de toda la tesis.

SECCION I

Medición de la composición química del material estudiado en esta Tesis

Se realizaron mediciones de los elementos aleantes principales en el laboratorio de servicios analíticos del CAC-CNEA [INF-SER] del tubo experimental Excel estudiado. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Elemento	Fracción % en peso	Técnica empleada
Sn	3,8 ± 0,7	FRX
Nb	1,0 ± 0,2	FRX
Mo	0,97± 0,09	ICP-OES

Tabla N°5. Composición química de la aleación estudiada en esta tesis.

La sigla FRX corresponde a las siglas de la técnica Fluorescencia por Rayos X, mientras que la referencia ICP-OES corresponde a la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma de Acoplado Inductivamente.

Las concentraciones de hidrógeno en el material en las condiciones *as received* fueron realizadas con un cromatógrafo LECO del laboratorio de Compuestos de Uranio del CAC-CNEA [INF-RAM]. Los valores medidos de oxígeno en diferentes muestras *as received* se encuentran presentados en el Capítulo II de Solubilidad, siendo la medición promedio de 1756 µg/g.

Medición del Hidrógeno

Las mediciones de hidrógeno se hicieron en seis muestras:

-Una de ellas se empleó como patrón de hidrógeno para la verificación de las mediciones, ya que su concentración se verificó en una intercomparación entre laboratorios en el que participó nuestro laboratorio y cuyos resultados se encuentran presentados en [IAEA-TECDOC-1609], siendo su valor de 61 μg/g de hidrógeno.

-Dos muestras *as received* de diferentes partes del tubo de presión recibido.

-Tres muestras provenientes de ensayos de RDIH (CCT-02, CCT-03 y CCT-05) con cargas gaseosas realizadas en el laboratorio mediante el proceso descripto en el Capítulo IV de RDIH.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6 y de ellos se desprende que la concentración de hidrógeno en el material *as received* es de 28 μg/g. Se observa que la medición del hidrógeno incorporado por carga gaseosa concuerda satisfactoriamente con los resultados medidos en el cromatógrafo LECO.

Identificación de Muestra	**CH medida [μg/g]**	**Incorporación de hidrógeno por Carga gaseosa [μg/g]**
Patrón	66±7	61
as received	28±3	0
as received	28±3	0
CCT-02	62±6	62
CCT-03	52±5	28
CCT-05	53±5	29

Tabla 6. Valores de medición de hidrógeno realizadas en muestras *as received* y cargadas con hidrógeno gaseoso.

A partir de estas mediciones, de ahora en adelante, siempre que hagamos referencia a la concentración inicial de hidrógeno en el material *as received*, nos estaremos refiriendo a un valor medio de 28 µg/g.

La concentración de hidrógeno total de cada muestra corresponde al valor *as received* más la concentración adicionada por carga gaseosa.

Por otro lado, estos valores son similares a los encontrados en la bibliografía para la sección final del tubo de presión y presentados anteriormente en la tabla 1.

Variaciones de oxígeno e hidrógeno en el material Excel por los tratamientos térmicos.

Para evaluar la posibilidad de desorción de hidrógeno durante el tratamiento térmico (en vacío estático 10^{-3} Torr) se muestra a continuación una tabla que contiene para las probetas CCT y el volumen de la cámara empleada los valores, en µg/g, de eventual pérdida de hidrógeno de las muestras. En el caso real se espera que las muestras tengan una capa de óxido superficial luego de la carga de hidrógeno, que actuaría como barrera para la desorción (o absorción) de hidrógeno. En el caso de los tratamientos térmicos a 500°C/168h y 750°C/0,5h, el oxígeno podría eliminarse de la superficie por absorción hacia el interior siendo esta la condición más desfavorable a contemplar para la desorción/absorción de hidrógeno.

La tabla 6A muestra la disminución en la concentración de hidrógeno, suponiendo que durante el tratamiento térmico se llega a la presión de equilibrio de hidrógeno por desgasado de la muestra. Hay dos presiones para cada temperatura debido a que para una temperatura de 750°C se estima entre 0,1 y 1 Torr la presión de equilibrio, mientras que para 500°C, la presión de equilibrio se encuentra entre 0,001 y 0,01 Torr, valores con concentraciones de 150-200 µg/g de hidrógeno [GUA55].

Vol. de Cámara [ml]	Tipo de Muestras	Presión de equilibrio [Torr]	Temperatura [°C]	Pérdida de Hidrógeno [µg/g]
0,36	CCT	1	750	0,82
		0,1		0,08
		0,01	500	0,01
		0,001		0,001

Tabla N°6.A Pérdida de hidrógeno en caso de alcanzar la presión de equilibrio de hidrógeno durante los tratamientos térmicos.

Como se puede ver en la última columna de la tabla, la pérdida de hidrógeno es despreciable (comparada con la concentración de hidrógeno inicial y cargada en forma gaseosa) para las temperaturas empleadas en los tratamientos térmicos en caso de alcanzarse la presiones de equilibrio para las temperaturas de 750°C y 500°C.

Ahora bien, para evaluar el incremento posible de oxígeno durante los tratamientos térmicos, se realizó mediciones relativas de oxígeno con EDS[5] del MEB[6] en el material Excel con las tres condiciones metalúrgicas estudiadas (STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h). Para ello se obtuvieron los espectros de la línea K del oxígeno en iguales condiciones (altura de la muestra, tamaño de la ventana de medición y tiempo). Los valores relativos indican que el oxígeno encontrado en las tres condiciones metalúrgicas es similar, con un aumento del 15% en promedio de las mediciones hechas en la muestras 750°C/0,5h y 20% en las 500°C/168h respecto del material en condiciones STT, tabla 6B. Comparando con los valores medidos mediante el Cromatógrafo LECO

[5] Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

[6] Microscopio Electrónico de Barrido

en muestras STT (tabla 5, capítulo II), el incremento sería del orden de 300 µg/g sobre 1500 µg/g de hidrógeno que tiene el material Excel STT. De acuerdo a los resultados de [ERH64], este incremento no sería suficiente para modificar la solubilidad del hidrógeno en el material tratado térmicamente. Tampoco se verían afectadas las propiedades mecánicas por un efecto de solución solida intersticial, [LAB89].

Trat. Térmico	**Medición**	**Cuentas**	**Oxígeno Estimado [µg/g]**
STT	A	2218	
	B	1743	
	C	1945	
Promedio	**1968,7±238,4**		**1572±221**
TT750°C/0,5h	A	2415	
	B	2196	
Promedio	**2305,5±159,9**		**1844,4±221**
TT500°C/168h	A	2528	
	B	2150	
Promedio	**2339,0±267,3**		**1871,2 ± 221**

Tabla N°6B. Mediciones relativas de oxígeno en el material Excel luego de los tratamientos térmicos.

Microestructura *as received* del tubo de presión estudiado

En la figura 10 se observa una micrografía MET[7] de la rodaja del tubo de presión estudiado en esta tesis. Se aprovechó esta imagen para medir en la misma los anchos de los granos α y β en el plano Radial-Circunferencial "R/C" del tubo.

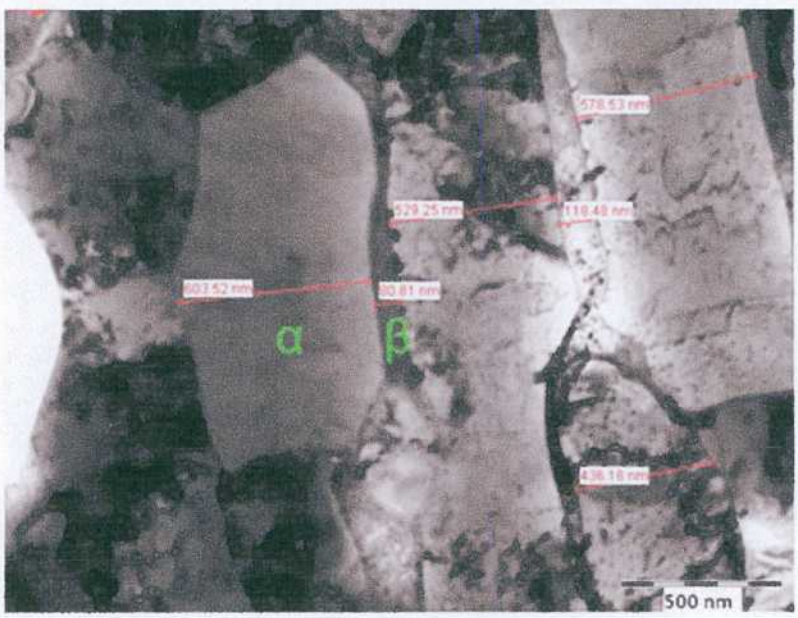


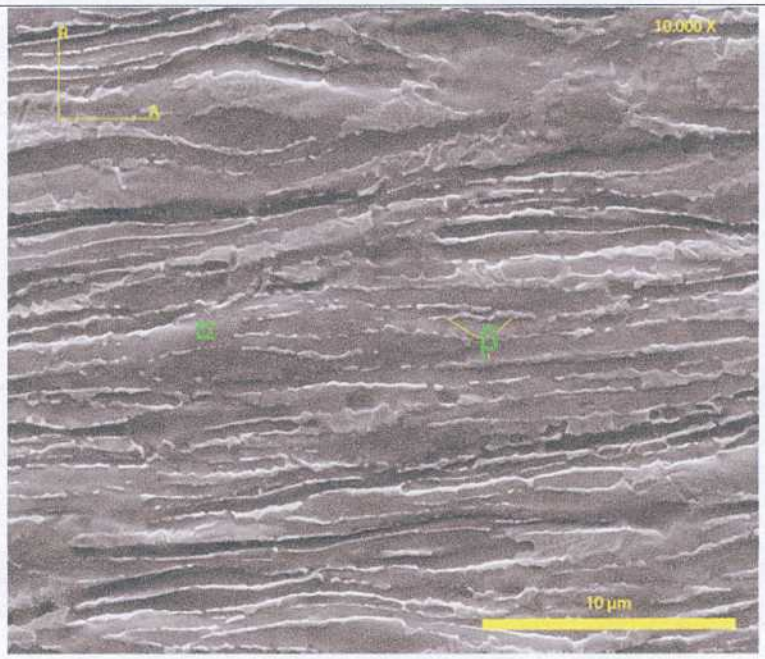
Figura N° 10. Micrografía MET del tubo Excel estudiado en esta tesis, mostrando el espesor de los granos α y β en el plano Radial-Circunferencial "R/C" . [INF-CEL]

En principio, la aleación Excel tiene similitudes con las aleaciones Zircaloy y Zr 2,5 Nb, teniendo más similitudes con esta última. El Excel tiene dos fases estables (α y β), la fase α es similar a la de Zircaloy porque tiene Sn, mientras que la fase β tiene morfología similar a la del Zr 2,5 Nb y además porque son ricas en Nb.

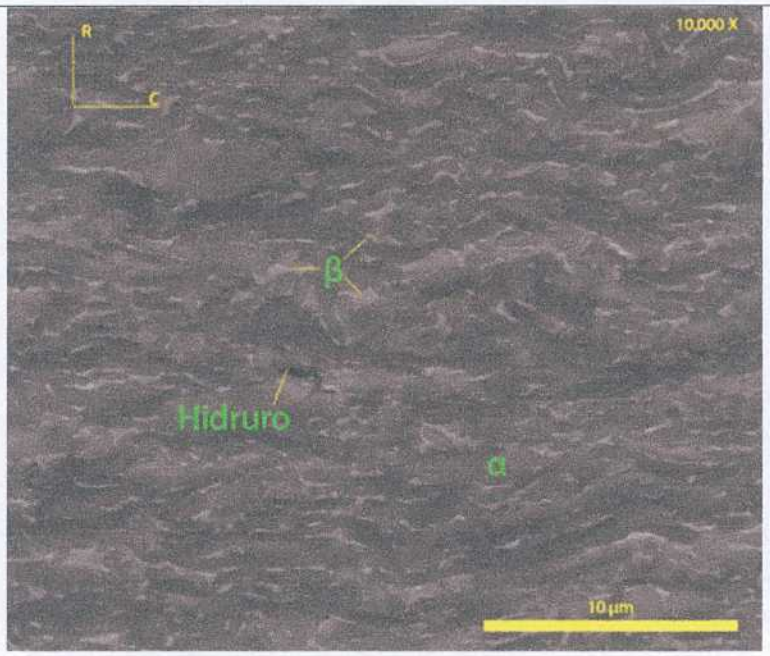
La figura 11 muestra la distribución y morfología de las fases α y β en los planos radial/axial y radial/circunferencial del tubo de presión

[7] Microscopio Electrónico de Transmisión.

experimental Excel estudiado en esta tesis en las condiciones suministradas. Se puede ver en el plano radial/circunferencial la presencia de un hidruro.



Plano Radial/Axial "R/A"



Plano Radial/Circunferencial "R/C"

Figura N°11. Imágenes MEB del material Excel *as received* obtenidas en los planos R/A y R/C del tubo.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

En colaboración con el grupo de Microscopia Electrónica y Difracción del CAC-CNEA, se ha encontrado la composición de las fases α y β del material en las condiciones suministradas (*as received*). La tabla 7 muestra la composición, y la figura 12 muestra un EDS de los granos α y β del material Excel *as received* obtenidos con el uso del MEB.

Elemento	Fase α	Fase β
Zr % en Peso	95,99±0,41	87,57 ± 1,18
Sn% en Peso	4,01±0,41	1,92 ± 0,55
Nb % en Peso	-	3,83 ± 0,58
Mo % en Peso	-	6,68 ± 0,71

Tabla N° 7 composición de las fases α y β del material Excel *as received.*

La figura 13 muestra una imagen obtenida por MET, donde se observa la fase ω (HCP) con tamaños de unas pocas decenas de nm precipitada dentro de la fase β, producida por la descomposición parcial de β_{Zr}, siendo muy rica en Zr y pobre en Nb y Mo.

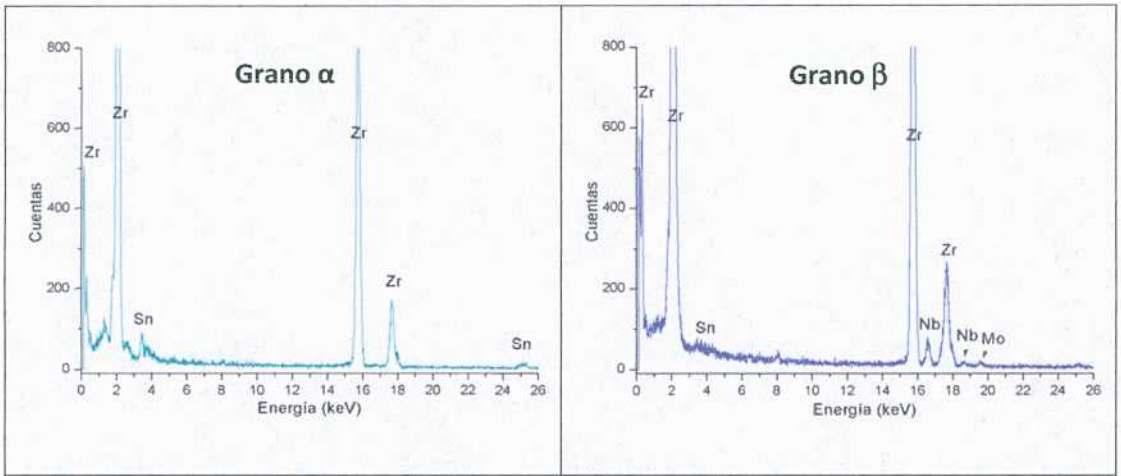


Figura N°12. EDS obtenido con el MEB de los granos α y β de la aleación Excel *as received.* [INF-CEL]

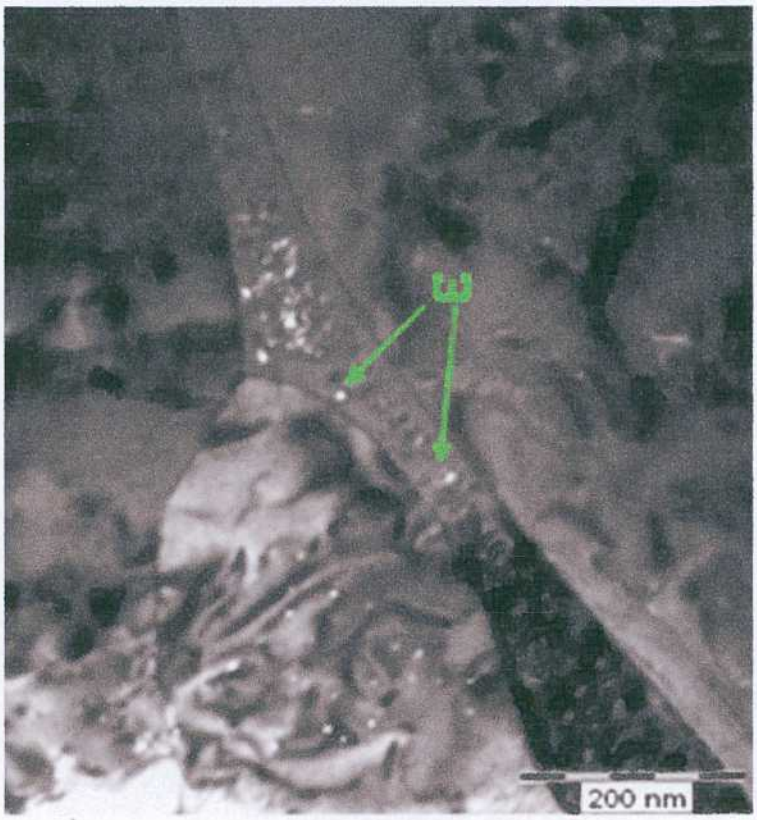


Figura N°13. Presencia de la fase ω precipitada en el interior de la fase β de material Excel *as received.* [INF-CEL]

Microestructura del tubo de presión en condición TT500°C/168h

En las figuras 14 (MEB) y 15 -16 (MET) se observa la microestructura del material **TT500°C/168h** en comparación con el tubo *as received*. Se observa el grado de descomposición de la fase β (fase minoritaria) luego del tratamiento térmico de 500°C por 168 horas. Claramente se observa que la fase β se encuentra entrecortada/esferoizada y en menor fracción volumétrica que en las condiciones *as received* del material.

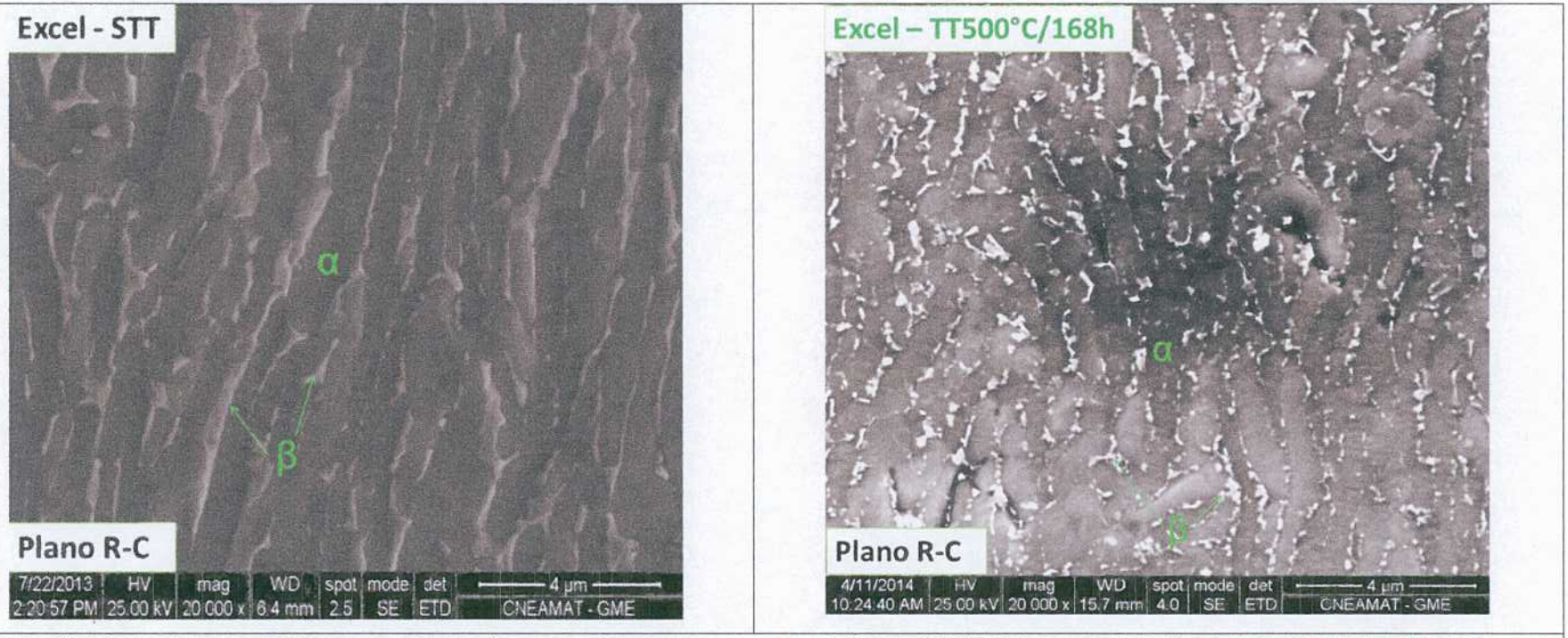
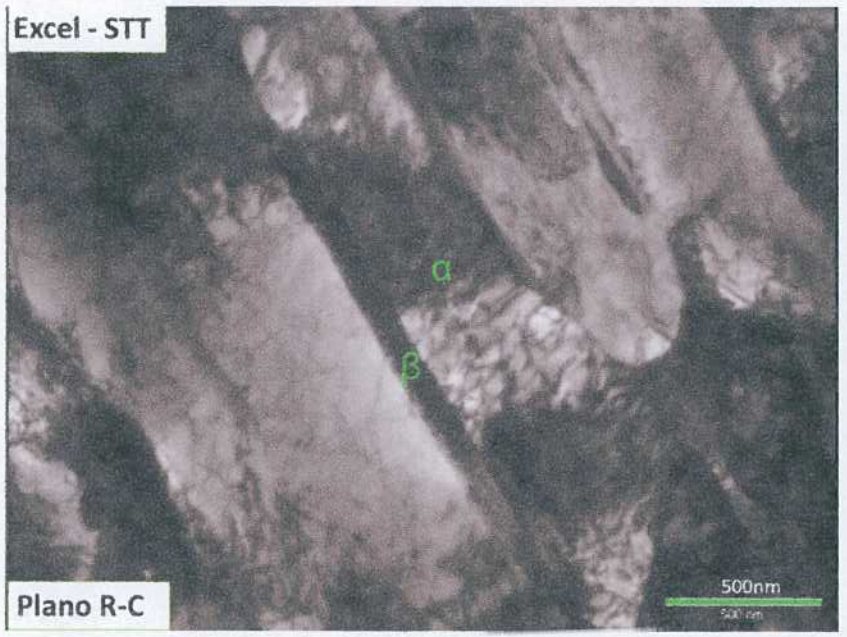


Figura N°14. Imágenes MEB mostrando la morfología en el material **Excel STT** (*as received)* y **TT500°C/168h**



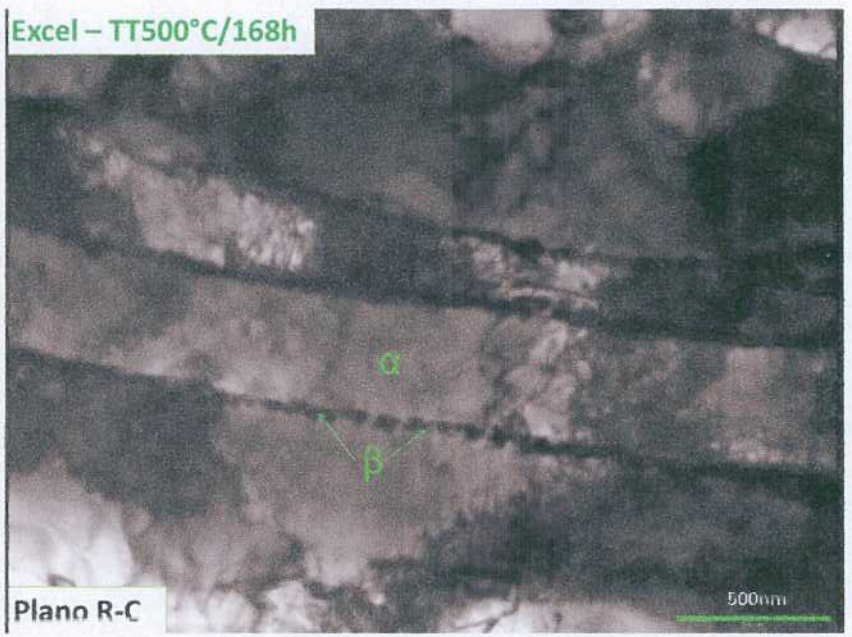
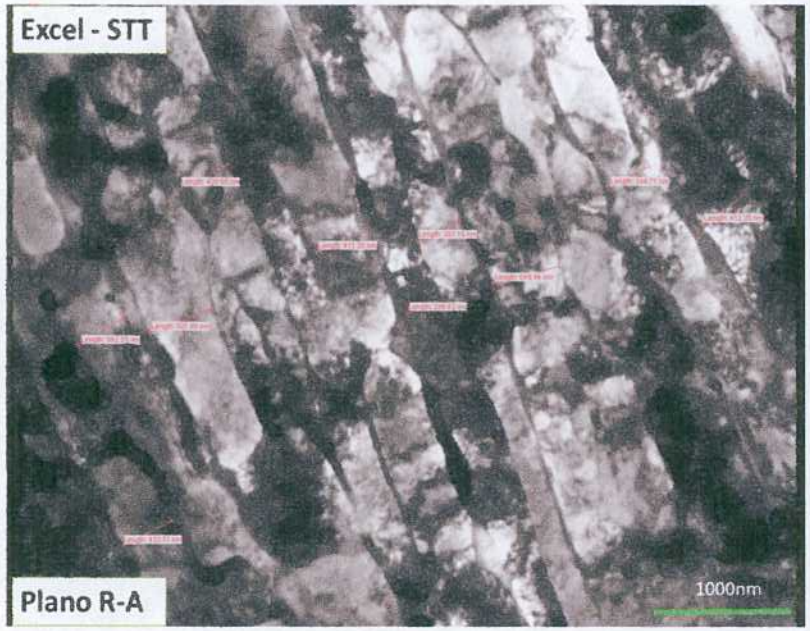


Figura N°15. Envejecimiento del material luego del tratamiento térmico de 500°C por 168 horas. Comparación con el material *as received*, plano radial-circunferencial. [INF-CEL]



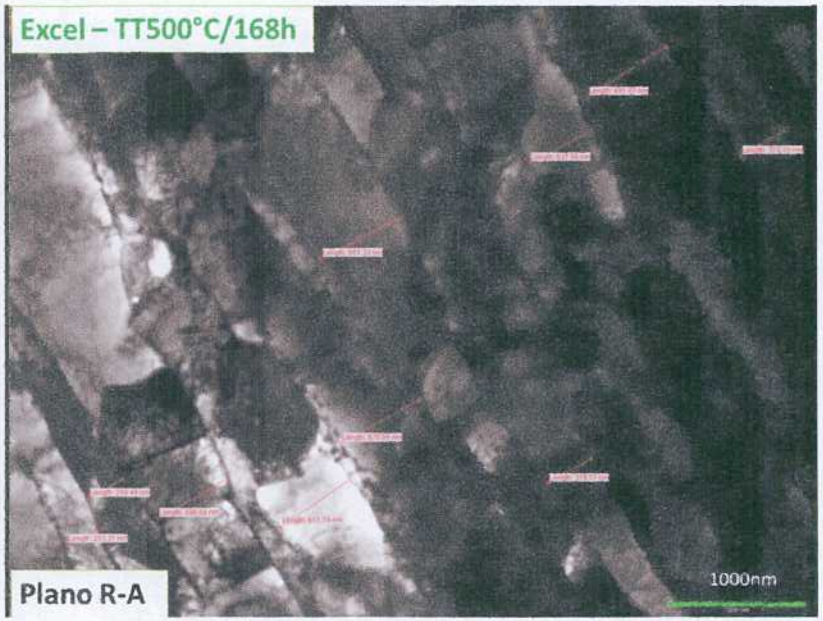


Figura N°16. Imágenes MET del material Excel con diferentes tratamientos termicos mostrando la morfologia y tamaño de grano del material. Plano Radial-Axial. [INF-CEL]

Microestructura del tubo de presión en condición TT750°C/0,5h

En las figuras 17 (MEB) y 18 (MET) se observa la microestructura del material **TT750°C/0,5h** en comparación con el tubo *as received,* mostrando que la fase β luego del tratamiento térmico de 750°C/0,5h no sufrió una esferoidización como sucedió con el tratamiento de 500°C/168h.

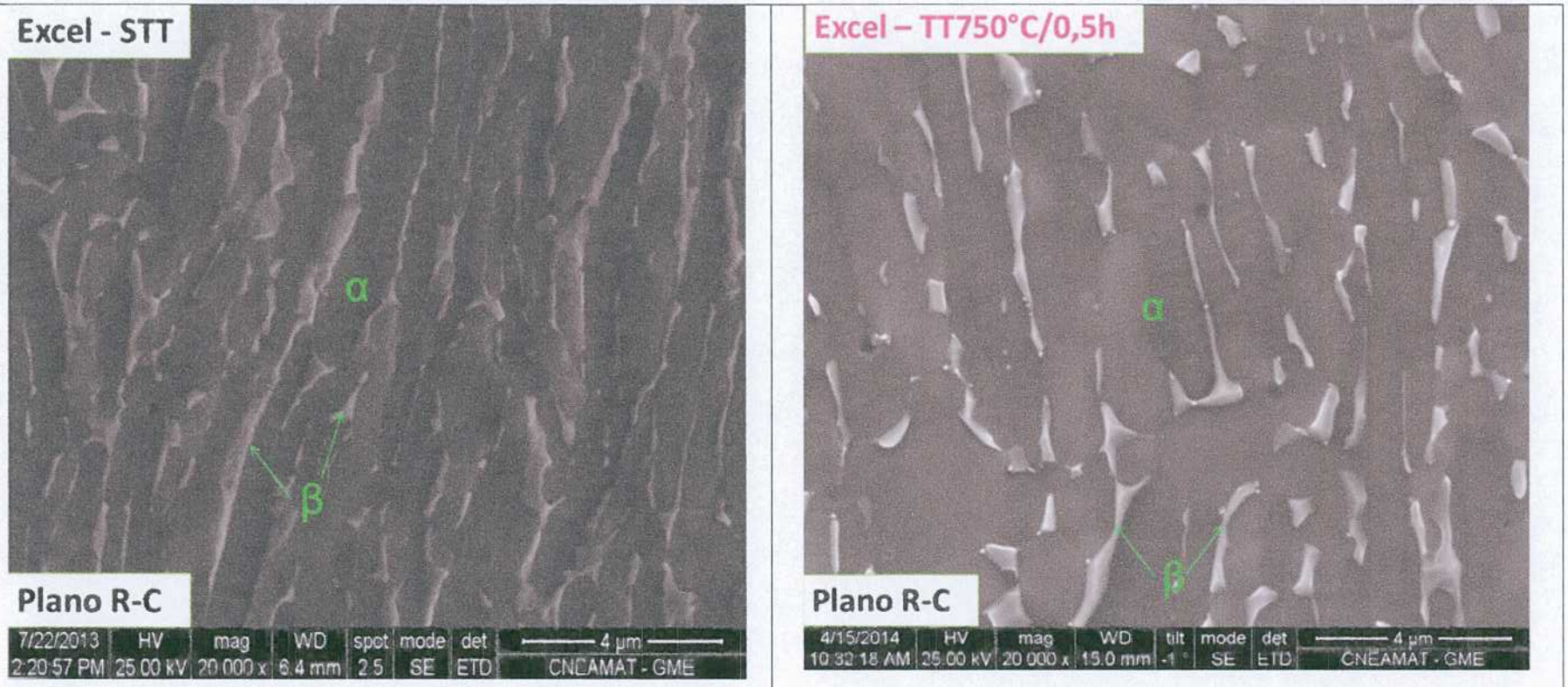


Figura N°17. Imágenes MEB mostrando la morfología en el material **Excel STT** (*as received)* y **TT750°C/0,5h**

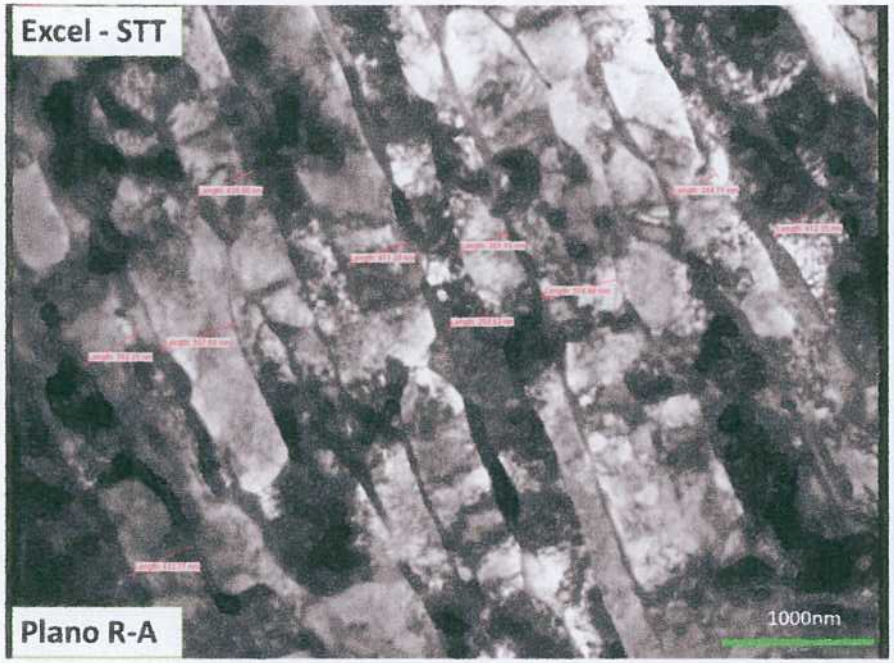


Figura N°18. Imágenes MET del material Excel con diferentes tratamientos termicos mostrando la morfologia y tamaño de grano del material. Plano Radial-Axial. [INF-CEL]

Medición de la fracción volumétrica de la fase β del material Excel con diferentes tratamientos térmicos

Como se verá más adelante en los Capítulos II de Solubilidad y IV de RDIH, es muy importante conocer la morfología y la fracción de volumen de la fase β. Esto hizo necesario medir las fracciones de β en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

Para ello, (en colaboración con el grupo de Microscopia Electrónica y Difracción del CAC-CNEA) se emplearon imágenes MEB[8], y usando el procedimiento especificado en la Norma ASTM E562-02 se determinó la fracción de β, en el material Excel con las condiciones térmicas STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h.

Los resultados se muestran en la tabla 8.

Material	Fracción de β [%]
Excel STT	**17,35 ± 1,12%**
Excel TT750°C/0,5h	**17,40 ± 1,08%**
Excel TT500°C/168h	**8,48 ± 0,90%**

Tabla N°8. Valores medidos de fracción β para el material Excel con diferentes tratamientos térmicos. [INF-CEL]

Las mediciones de porcentajes de β en el material Excel TT750/0,5h dieron valores similares al medido en el material STT (*as received*). En el material TT500/168h, en cambio, se obtuvieron valores menores a la mitad. Esta diferencia se pueden ver claramente en la figura 15, donde queda claro que en el material Excel luego del tratamiento térmico de 500°C por 168 horas, la fracción de la fase β remanente se encuentra entrecortada (descompuesta) y en menor cantidad que en la condición *as received*.

---

[8] Microscopio Electrónico de Barrido.

Este efecto de descomposición de la fase β, pasando de una morfología laminar a partículas, es muy similar al mostrado por [JME97, GIV09] a partir de imágenes MET realizadas en el material Zr-2,5Nb.

Es importante mencionar, a fin de comparar las fracciones de β de la aleación Excel con diferentes tratamientos térmicos, que la fracción volumétrica de fase β de un tubo tradicional de presión de Zr-2,5Nb es alrededor de 10% [KHA99, JME97, KHL97, KPP95].

Comparación de la microestructura α+β del material Excel con diferentes tratamientos térmicos

Se puede ver de las imágenes MET (Figura 16 y 18), que el espesor de la fase α en dirección radial del tubo del material Excel TT750°C/0,5h es un poco superior al obtenido en el material Excel TT500°C/168h. Esto es confirmado a partir del valor promedio del tamaño de grano α para cada una de las condiciones térmicas (TT750°C/0,5h y TT500°C/168h) obtenidos con el programa iTEM TEM IMAGING PLATFORM vinculado al MET. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tamaño de grano	STT	TT750°C/0,5h	TT500°C/168h
Promedio [nm]	407,03	603,45	506,00
Mínimo [nm]	288,62	186,98	255,21
Máximo [nm]	518,46	897,61	691,07
Desvío Estándar [nm]	70,17	196,07	163,58

Tabla N°9. Valores de espesor de la fase α en dirección radial del tubo en el material Excel con diferentes tratamiento térmicos. [INF-CEL].

De estos resultados preliminares, se desprende que el tamaño de grano medio fue superior en el material Excel TT750°C/0,5h respecto de las otras dos condiciones térmicas. Estos resultados están de acuerdo a los

encontrados por [CHF82,IBC85,CHHPAT] quienes muestran que los tubos Excel trefilados en frio alrededor de un 5% y recocidos a 1023 K por 0,5 horas tienen un grano equiaxial de mayor tamaño (~740nm a ~800nm, [CHF82]) a los tubos que no tuvieron ese tratamiento térmico (~620nm, [CHF82]). Las mediciones de tamaño de grano, como se aclara, son preliminares y se hicieron sobre una lámina delgada por lo cual la estadística pudo ser insuficiente. Por otro lado, la deformación en frio recibida durante el trefilado del tubo estudiado (3-4%) parece ser muy baja como para inducir recristalización del material, sin embargo en las imágenes MET (Figura 18) correspondientes al material TT750°C/0,5h se observan granos equiaxiales libres de dislocaciones (algunos con más de 6 lados indicando crecimiento) junto con granos alargados que si poseen dislocaciones. Esto podría ser una indicación de deformación, y en consecuencia recristalización y crecimiento. Por último, como se ve más claramente en las imágenes MEB (Figuras 17), el material TT750°C/0,5h hay coalescencia de la fase β y esto colabora a dar una apariencia de mayor grano α en zonas donde en realidad no hay un único grano. Una medición con otra técnica, por ejemplo EBSD[9], sería más apropiada para medir el grano con mayor precisión.

Respecto de la morfología y distribución de las fases, se puede decir que la fase β en el material STT (*as received*) y TT750°C/0,5h, Figura 17) tiene una morfología similar encontrándose la misma en los bordes de granos α, y de acuerdo a los valores presentados anteriormente las fracciones volumétricas también son similares (~17%). Respecto de la condición TT500°C/168h se ve que la morfología de la fase β se encuentra entrecortada en forma de partículas y en menor cantidad que la observada en los materiales STT y TT750°C/0,5h (~8,5%, Figura 14).

Una de las observaciones que no se debe pasar por alto, es que en los materiales tratados térmicamente (TT750°C/0,5h y 500°C/168h) no se ha encontrado la fase metaestable ω mientras que sí fue identificada en

---

[9] Electron BackScatter Diffraction

el material STT, figura 13. En principio, para el material Excel TT750°C/0,5h la razón sería que el tratamiento de alta temperatura (por encima de la transformación monotectoide) el material recupera todo envejecimiento previo que haya recibido, desapareciendo todo rastro de descomposición (fase ω) lo que coincide con lo observado por [CHF82, SHD13, SHD14] quienes trabajaron con el material Excel con un tratamiento térmico final de 750°C/0,5h y no encontraron la fase ω en el material. Por otro lado, en el material TT500°C/168h tampoco se encontró ω, la razón aquí sería que las altas temperaturas (por debajo de la transformación monotectoide) y los mayores tiempos (168h) fueron suficientes para descomponer las fases metaestables ω y β_{ZR} generando una fase entrecortada β rica en Nb y Mo ($\beta_{Nb.Mo}$) producto de la descomposición de la misma por el tratamiento térmico y que se encuentra presente en una fracción volumétrica menor (~8,5%) luego del tratamiento térmico. En consecuencia, la mayor descomposición del material hace difícil encontrar la fase ω metaestable, muy probablemente ya inexistente luego de la descomposición completa de la fase β_{ZR}. Por último, en el material STT, la presencia de la fase ω se presenta como un caso intermedio a los comentados, donde la fase ω se encuentra presente por descomposición parcial de la fase β luego del tratamiento de relevado de tensiones de 400°C/24hs.

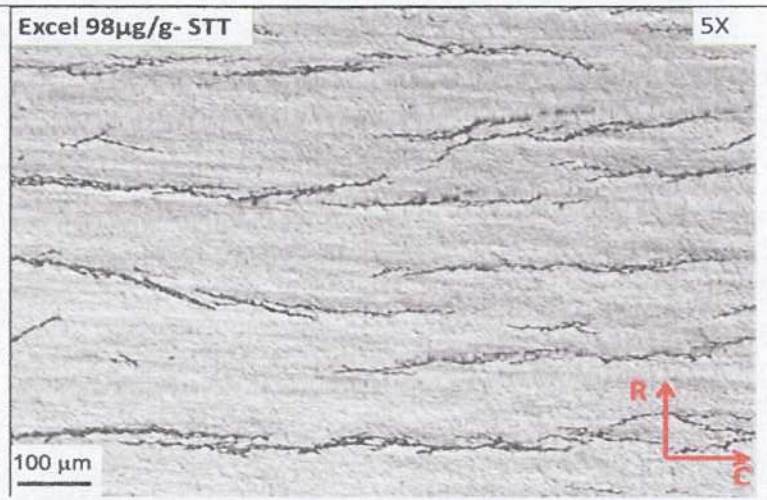
Existe una relación importante entre la presencia de la fase ω y el incremento de la dureza del material. De acuerdo a [ALC72] quien trabajó con el material Zr-2,5Nb, encontró que la aleación Zr-2,5Nb cuando era enfriada en horno o aire desde el campo bifásico α+β y luego era sometida a envejecimientos en el rango de 300°C a 500°C incrementaba la dureza. El comienzo del incremento de la dureza coincidía con la aparición de la fase ω durante el envejecimiento del material, esta relación también fue comentada por [JME97] para explicar sus resultados en el material Zr-2,5Nb con diferentes grados de envejecimiento.

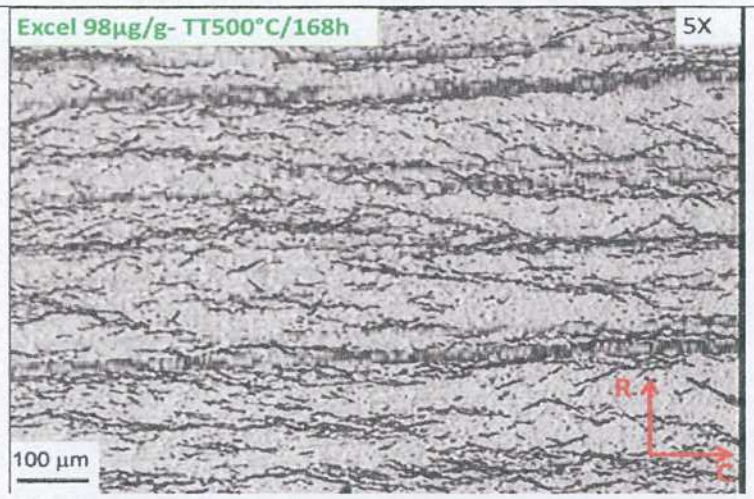
Hidruros en la aleación Excel con los diferentes tratamientos térmicos.

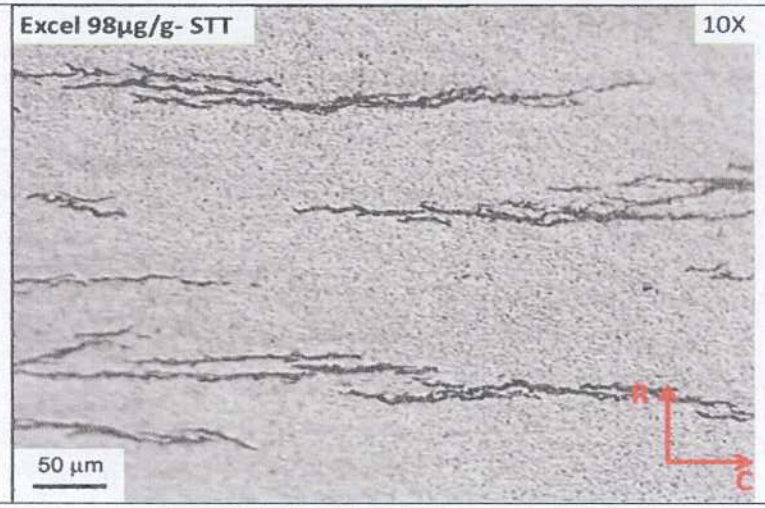
El hidrógeno en la aleación Excel forma hidruros cuando la concentración de hidrógeno alcanza la solubilidad solida terminal de precipitación. Como se verá en el Capítulo II de Solubilidad, el límite de solubilidad depende del grado de envejecimiento del material, es decir del grado de descomposición la fase β que es metaestable por debajo de 900K como se dijo anteriormente en introducción teórica. En consecuencia, la cantidad de hidruros en el material puede cambiar sin necesidad de cambiar la concentración total de hidrógeno en el material. Evidencia de esto se muestra en las imágenes de los hidruros obtenidas con microscopio óptico y presentadas en la figuras 19 y 20.

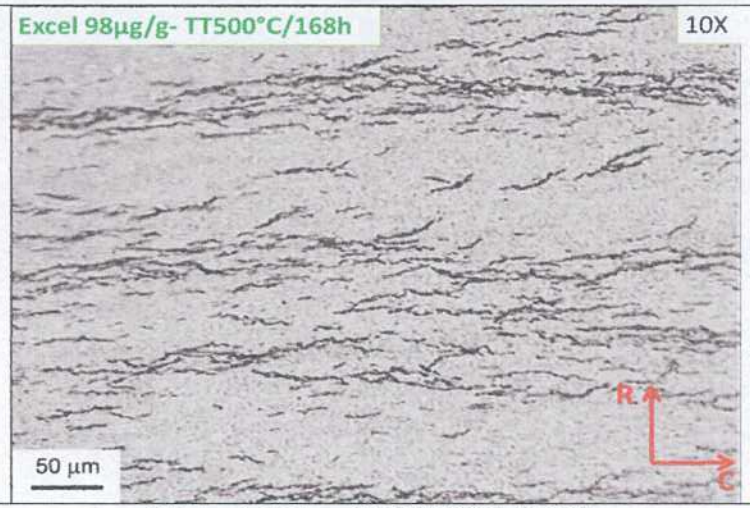
Puede verse desde las imágenes (figura 19) que en el material con un contenido de hidrógeno total de 98 μg/g luego del tratamiento térmico de 500°C la cantidad de hidruros que se observan precipitados es mucho mayor que en el material antes de sufrir el tratamiento.

En la figura 20 se muestra el material Excel con una concentración de hidrógeno total de 118 μg/g en condiciones STT y luego del tratamiento térmico de 750°C/0,5h. Se puede ver que la cantidad de hidruros precipitados en el material luego del tratamiento térmico de 750°C/0,5 horas es similar a la cantidad de hidruros encontrados en el material STT. Al igual que antes, la razón de esto se debe a que la facción de β no varió luego del tratamiento térmico, siendo antes y después del mismo la fracción de ~17%, figura 17. Esto está en coincidencia con los resultados encontrados de solubilidad de H en la aleación y que se serán discutidos en profundidad en el Capítulo II de solubilidad.







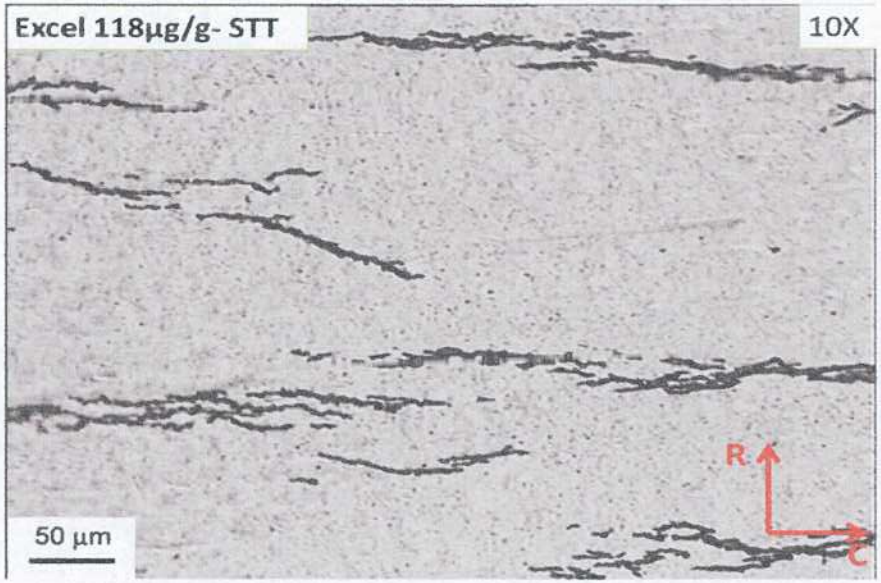


Material Excel STT (*as received*)

Material Excel TT500°C/168h

Figura N°19. Material Excel con una concentracion de hidrógeno de 98µg/g. Todas las imágenes corresponden al plano Radial-Circunferencial.

De las imágenes de las figuras 19 y 20 se puede ver que los hidruros en el plano Radial-Circunferencial tienen un espesor y longitud mayor a la encontrada por [CSV14]. Una posible explicación de esto, podría ser que la muestras observadas tienen concentraciones de hidrógeno superiores a las analizadas por [CSV14], (28μg/g y 90μg/g), ya que al igual que lo encontrado por [SRS04, SMA05] en el material Zr-2,5Nb, la longitud de los hidruros crece en proporción a la cantidad de hidrógeno del material. Respecto del espesor de los hidruros, [JME97] encontró que en material Zr-2,5Nb luego de ser envejecido 1000 horas a 400°C el espesor del hidruro se incrementaba en la dirección radial al doble, asociando este efecto a la descomposición de la fase β.



Material Excel STT (*as received*) .

Material Excel TT750°/0,5h

Figura N°20. Comparación de los hidruros precipitados en el material Excel antes y después del tratamiento térmico de 750°C/0,5h. Plano Radial-Circunferencial

Por último, en la figura 21 se muestra la distribución de hidruros en el plano Radial-Circunferencial de una muestra de Zr-2,5Nb Nb con 108 µg/g de hidrógeno empleada en los tubos de presión de centrales CANDU.

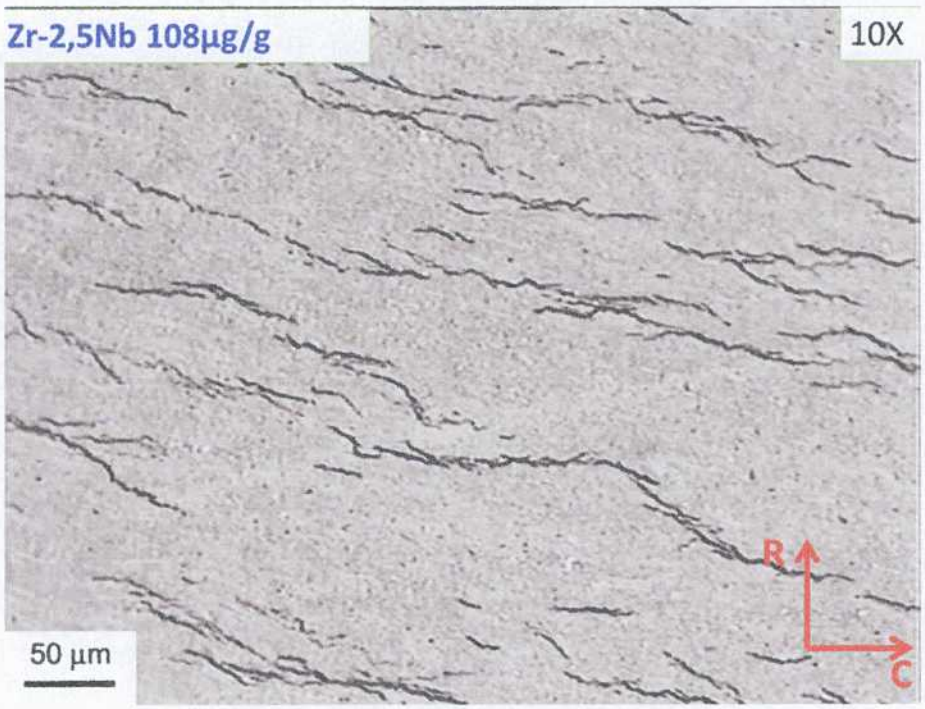


Figura N°21. Hidruros en el material Zr-2,5Nb con 108µg/g en el plano Radial-Circunferencial.

Se puede ver que la cantidad de hidruros precipitados en el material Zr-2,5Nb es superior a la que se observa en el material Excel STT con una concentración de hidrógeno superior (118 µg/g), figura 20. Esto que parece una contradicción deja de serlo cuando se parte de que las solubilidades de ambos materiales son diferentes, siendo superior la del material Excel respecto del Zr-2,5Nb. Esto será demostrado en el Capítulo II de Solubilidad y está en coincidencia con lo encontrado por [KPP95].

SECCION II

Propiedades Mecánicas

Como se dijo anteriormente, las propiedades mecánicas son muy importantes para calificar los tubos de presión en su uso en centrales nucleares CANDU. A continuación se mostrarán los resultados obtenidos de tensión de fluencia y microdureza del material Excel con diferentes tratamientos térmicos y su comparación con la aleación Zr-2,5Nb. En principio, la tensión de fluencia como la dureza son parámetros para determinar la resistencia de un material, en consecuencia usaremos estos parámetros en combinación para explicar los resultados obtenidos en el Capítulo IV de RDIH.

Medición de la tensión de fluencia en el material estudiado en esta Tesis

A fin de encontrar una expresión de la tensión de fluencia en función de la temperatura para el material estudiado en esta tesis y que será requerida más adelante en el Capítulo IV de RDIH, se hicieron ensayos para medir la tensión de fluencia en el material Excel en condiciones STT (*as received*) y TT750/0,5h en una máquina de tracción uniaxial marca Shimadzu modelo AG-100kNG perteneciente al CAC-CNEA, figura 22. Los ensayos fueron realizados a una velocidad de 0,2 mm/min a temperatura ambiente.

Las probetas fueron construidas a partir de secciones de tubos de presión, figura 23, con la dirección de tracción coincidente con la dirección circunferencial de los tubos, que es en la cual se concentran las mayores tensiones producidas por la presurización interna durante el servicio del tubo. La curvatura del tubo fue eliminada por rectificado por lo cual el espesor fue reducido a 2 mm en la dirección radial. Las dimensiones de las probetas se muestran en la figura 24.

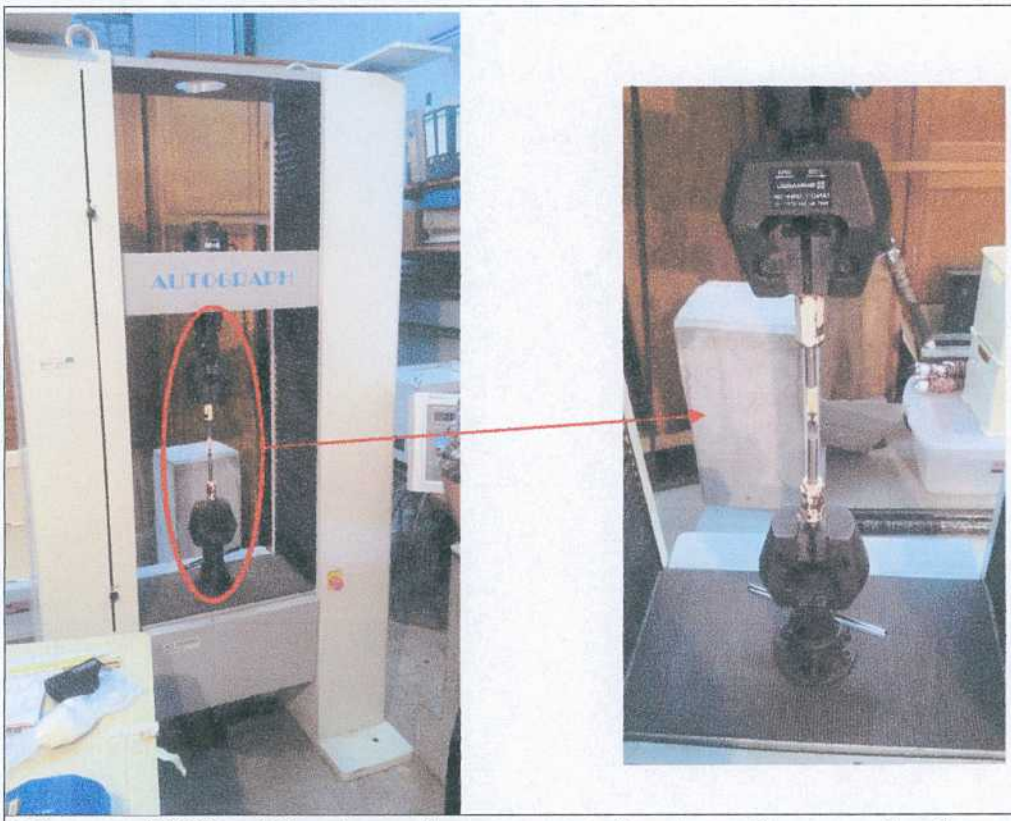


Figura N°22. Máquina de ensayo de tracción empleada en las mediciones de tensión de fluencia.

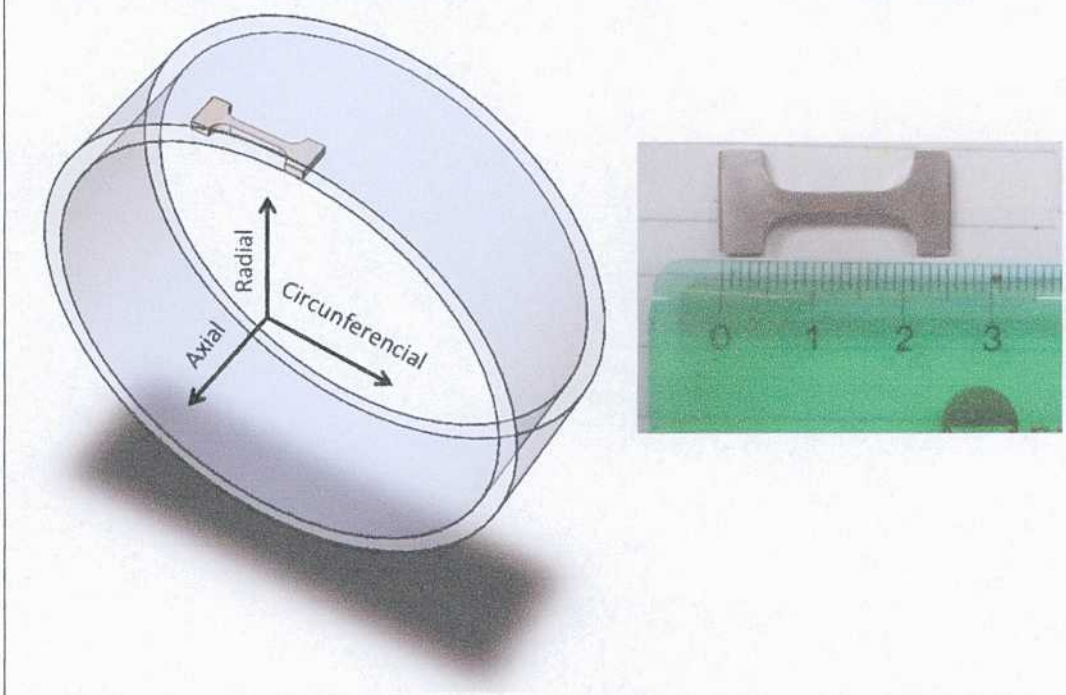


Figura N°23. Extracción, dimensiones y geometría de la probeta empleada en los ensayos de tracción.

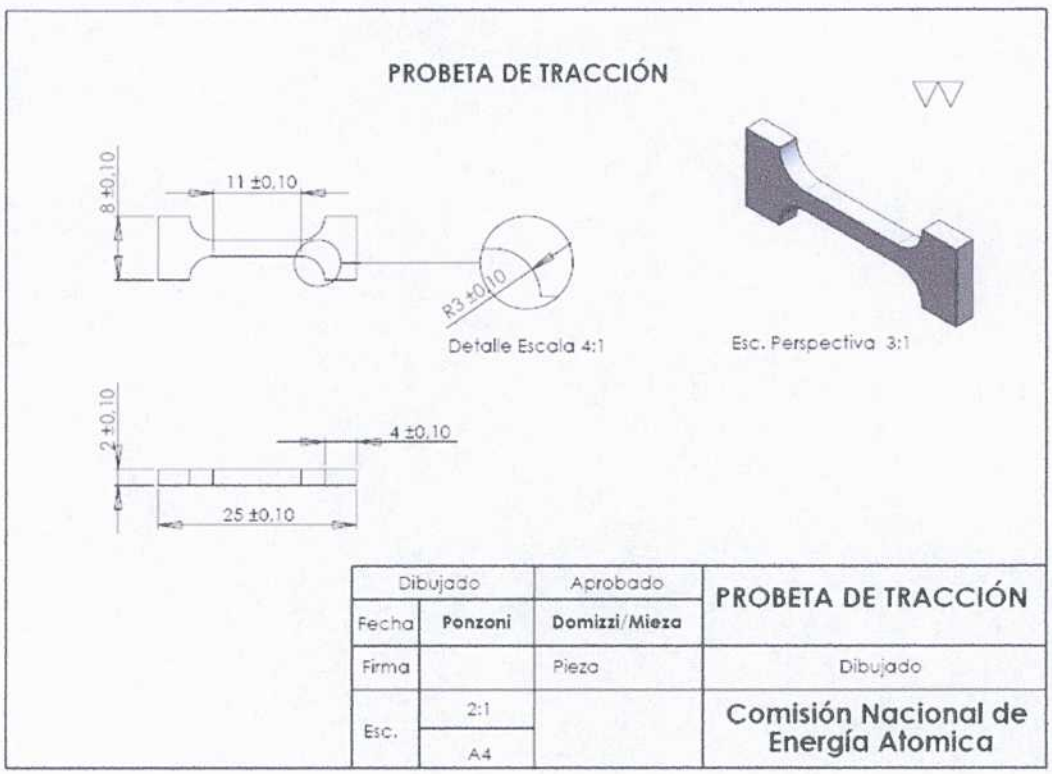
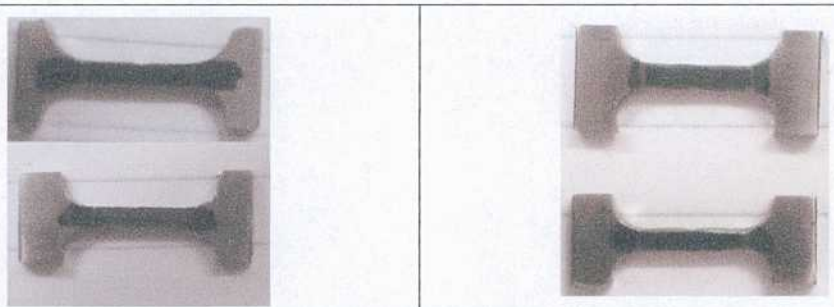


Figura N°24. Plano de la probeta de tracción empleada para la determinación de la tensión de fluencia del material en la dirección transversal.

Se hicieron en total cuatro probetas de tracción, figura 25, dos (A y B) correspondientes al material en condiciones *as received* y dos (A y B) en condición TT750°C/0,5h.

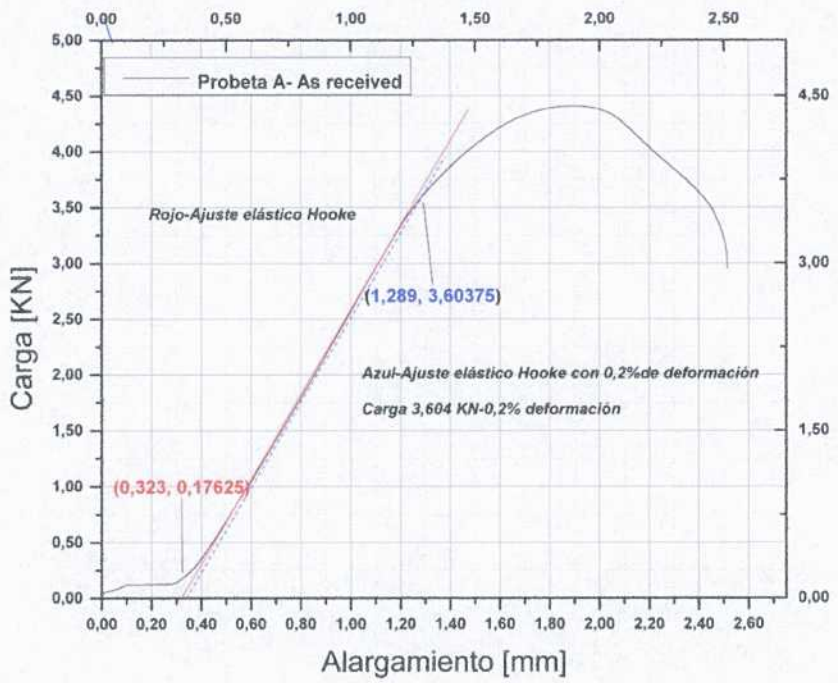


STT (*as received*) Probetas A y B	TT750°C/0,5h Probetas A y B

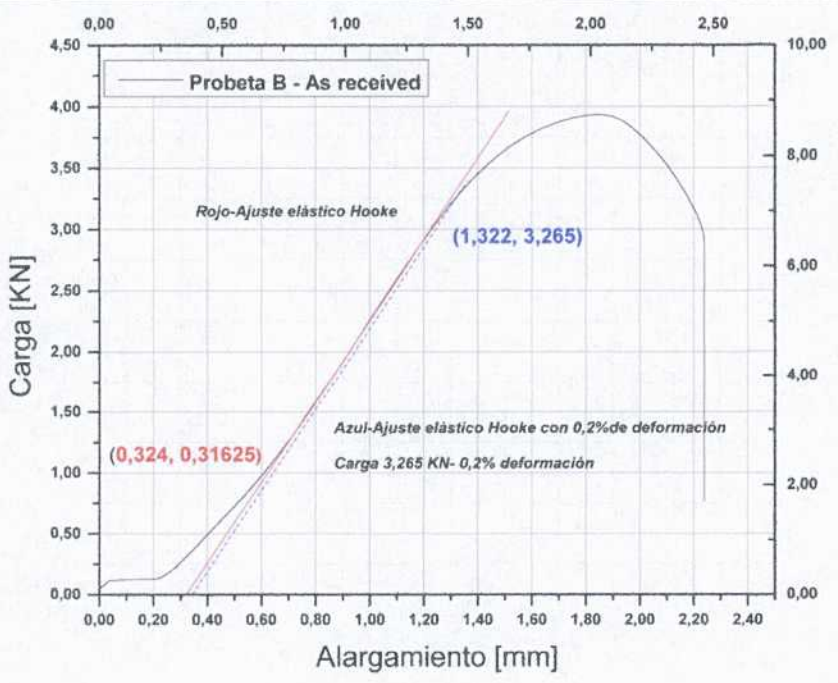
Figura N°25. Imagen de las cuatro probetas empleadas en los ensayos de tracción.

Las curvas de tensión en función de alargamiento obtenidos para el material STT (*as received*) se muestran en la figura 26, mientras que las curvas asociadas al material TT750°C/0,5h se muestran en la figura 27.

En los gráficos, la curva roja muestra el ajuste de deformación elástica obtenida del ensayo de tracción, mientras que la curva azul representa una recta paralela a la misma con una deformación plástica del 0,2%, de cuya intersección con la curva experimental se obtiene la carga máxima a partir de la cual comienza la fluencia del material, definida como $P_{0,2}$. A partir del valor de carga a la que comienza a fluir el material se calcula el valor de tensión de fluencia "$\sigma_{0,2}$", como el cociente entre $P_{0,2}$ y la sección transversal de la probeta normal a la carga aplicada. Estos valores se muestran en la tabla 10 para temperatura ambiente.

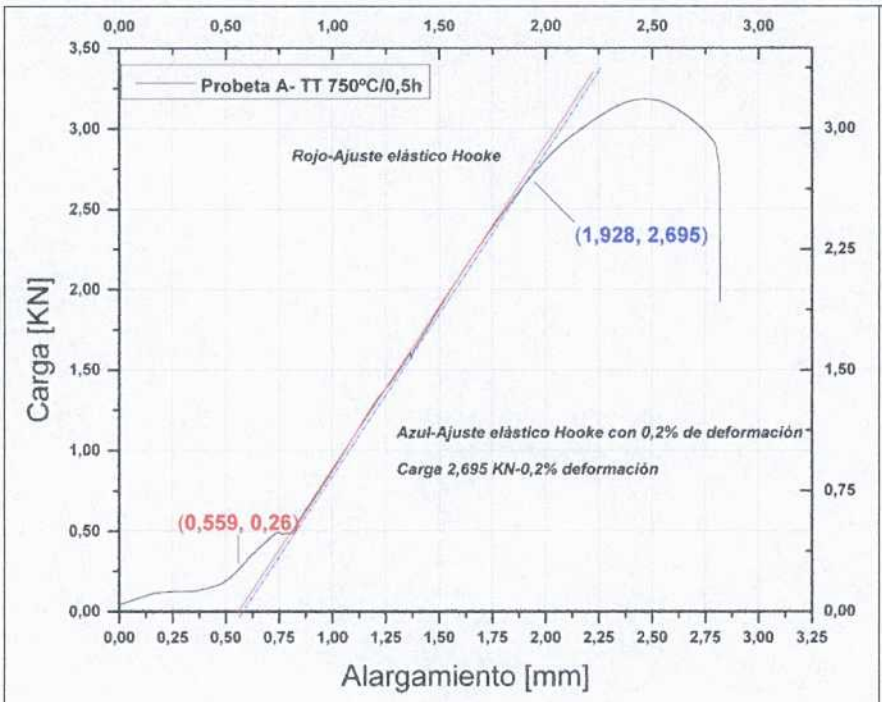


Probeta A

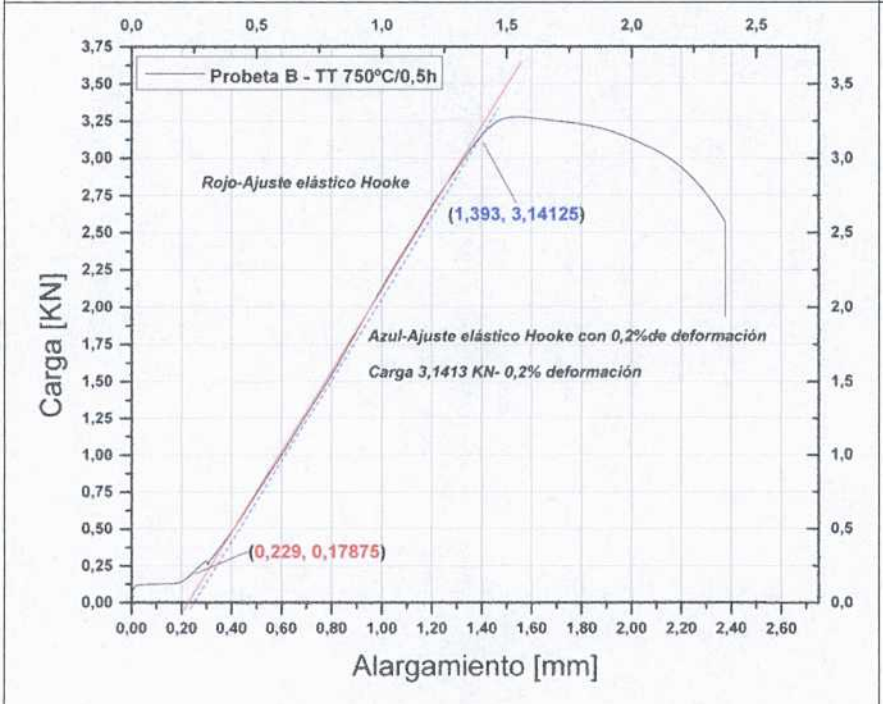


Probeta B

Figura N°26. Curvas obtenidas del ensayo de tracción uniaxial en el material en la condición *as received*.



Probeta A



Probeta B

Figura N°27. Curvas obtenidas del ensayo de tracción uniaxial en el material con condiciones TT750°C/0,5h.

La figura 28 muestra la probeta en dos mitades luego de ser ensayada en tracción uniaxial y la zona donde se originó la fractura.

Figura N°28. Probeta A, del material *as received* luego del ensayo de tracción.

Si bien solo se midió la $\sigma_{0,2}$ a temperatura ambiente (300K), considerando que para el material STT (*as received*) y TT750°C/0,5h los valores son próximos a los reportados en bibliografía (tabla 3) en condiciones similares para las temperaturas de 300K. A fin de encontrar un ajuste de la tensión de fluencia en ambas condiciones metalúrgicas, se usaron los valores experimentales encontrados a temperatura ambiente (300K) con los reportados en bibliografía a 575K para obtener una expresión de la tensión de fluencia con la temperatura. En la tabla 10 se muestran los datos empleados para realizar las rectas de ajuste, mientras que en la figura 29 se muestra el ajuste de ambas tensiones de fluencia en la dirección transversal.

Probeta	**Temperatura de ensayo**	**Tensión de fluencia "$\sigma_{0,2}$" en la dirección transversal [MPa]**	
		STT	**TT750°C/0,5h**
A	300K	948,2	708,9
B	300K	957,0	844,4
[CHHPAT,CHF82]	575	620	490

Tabla N°10. Valores de tensión de fluencia obtenidos a partir del ensayo de tracción a temperatura ambiente.

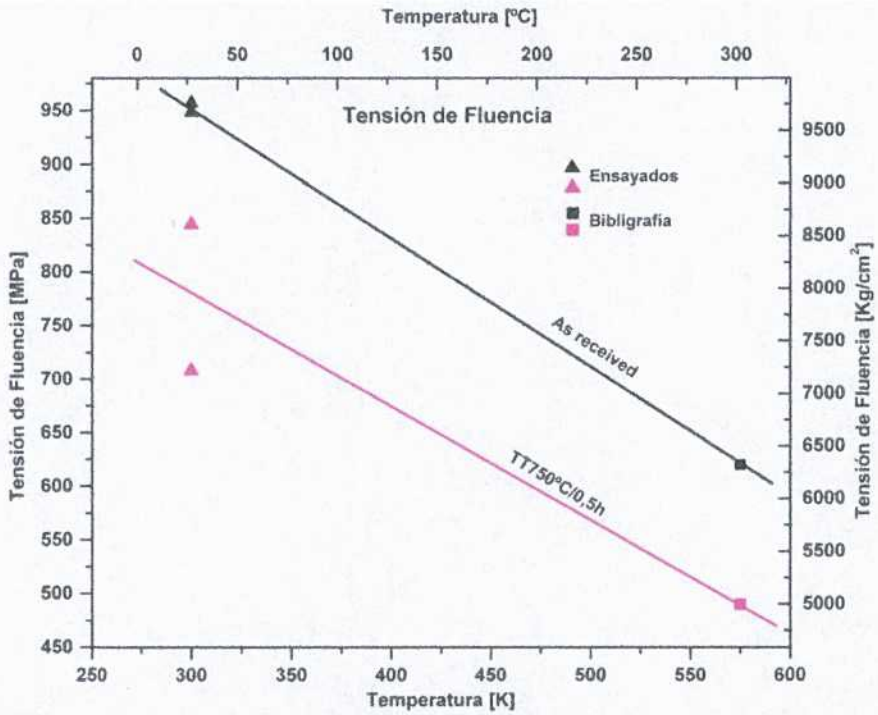


Figura N°29. Relación de la tensión de fluencia con la temperatura en la aleación Excel estudiada.

El ajuste para el material Excel *as received es:*

$$\sigma_{0,2} = -1{,}21.T + 1315{,}40 \qquad \text{E2}$$

Y su bondad[10] es: $R^2 = 0{,}9995$ E3

Para el material Excel TT750°C/0,5h

$$\sigma_{0,2} = -1{,}04.T + 1088{,}40 \qquad \text{E4}$$

[10] Los parámetros empleados para determinar la bondad del ajuste se muestran en el anexo general de la tesis.

Y su bondad es: $R^2 = 0{,}8544$ E5

Si introducimos las curvas de tensión de fluencia obtenidas para el material Excel ensayado en un gráfico y las comparamos con la tensión de fluencia de la aleación Zr-2,5Nb medida por [MIE09], obtenemos el gráfico de la figura 30:

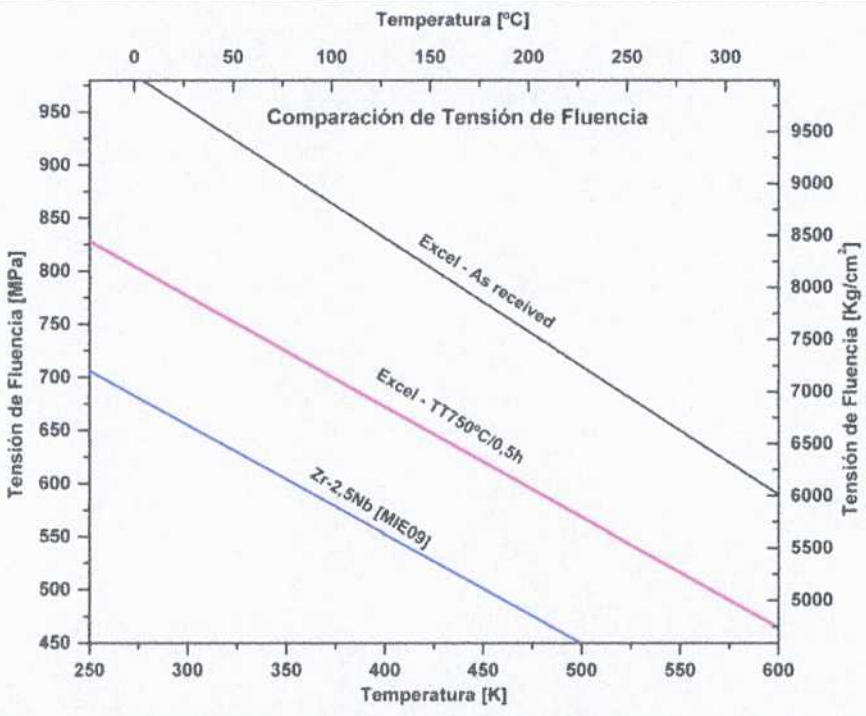


Figura N°30: Comparación de la tensión de fluencia del material Excel con diferentes tratamientos térmicos respecto de la aleación Zr-2,5Nb.

Puede verse claramente que la tensión de fluencia en el material Excel es siempre superior a la de la aleación Zr-2,5Nb, incluso luego del tratamiento térmico de 750°C/0,5h.

De la figura 30 se desprende que la relación entre las tensiones de fluencia en la dirección transversal en el material STT y TT750°C/0,5h es alrededor de 1,24, siendo esta relación superior a la presentada por [CHHPAT, CHF82].

Si comparamos ahora el material Excel STT y Zr-2,5Nb, esta relación se eleva a 1,52 veces, y por último, entre el material Excel TT750/0,5h esta relación decae a 1,23.

Estas relaciones se hicieron a una temperatura media de 423K, aunque varía muy poco con la temperatura, ya que las curvas tienen pendientes muy similares. En resumen, las relaciones entre las tensiones de fluencia en la dirección transversal tubo se encuentran en la tabla 11.

Relación de tensiones de fluencia en dirección transversal	
$\frac{\sigma_{0,2\ (Excel-As\ received)}}{\sigma_{0,2(Excel-TT750°C/0,5h)}}$	1,24
$\frac{\sigma_{0,2\ (Excel-As\ received)}}{\sigma_{0,2(Zr-2,5Nb)}}$	1,52
$\frac{\sigma_{0,2\ (Excel-TT750°C/0,5h)}}{\sigma_{0,2(Zr-2,5Nb)}}$	1,23

Tabla N°11. Relación de tensiones de fluencia entre el material Excel con diferentes tratamientos térmicos y su comparación con el material Zr-2,5Nb.

Las razones de la menor resistencia del material Excel TT750/0,5h respecto del STT pueden ser varias, algunas de las posibles explicaciones de este comportamiento puede estar dado por una o alguna combinación de las siguientes hipótesis:

-Disminución de la fracción precipitados en el volumen: La mayor resistencia del material Excel STT respecto del TT750°C/0,5h puede asociarse a la disminución de la fracción precipitados que podrían haberse formado en el material STT y que luego del tratamiento térmico de 750°C por media hora podrían haberse disuelto, ya que en observaciones en imágenes MET obtenidas el material Excel STT se encontraron precipitados muy finos ricos en Zr, Mo, Nb y Fe, mientras

que en el material TT750°C/0,5 h, resultaron ser difícil encontrarlos probablemente por su menor fracción en el volumen del material de acuerdo a [INF-CEL].

-Presencia de dislocaciones: Las altas temperaturas de recocido pueden llevar a remover las dislocaciones tal como lo han medido [CHF82, CHHPAT, IBC85] en el material Excel trefilado en frío y luego recocido, lo cual tiene como efecto una disminución de resistencia mecánica del material.

-Tamaño de grano: Un tamaño de grano mayor disminuye la resistencia del material [CHF82] pudiendo ser explicado esto por la ecuación empírica de Hall-Petch ($\sigma = \sigma_0 + K.d^{-\frac{1}{2}}$), siendo la σ la tensión de fluencia del material, σ_0 es una constante del material, K el coeficiente de endurecimiento y d el tamaño de grano. Un ejemplo de esta ecuación esta dado en el trabajo [FJZ15] quien trabajo con aleaciones de Zr con diferentes contenidos de Be. En nuestro caso, el mayor tamaño de grano encontrado en el material Excel TT750°C respecto del material STT, justificaría la menor resistencia del material.

A partir de los resultados presentados, queda claro que la aleación Excel es más resistente que la aleación Zr-2,5Nb. Muy probablemente esto se deba a la presencia de los elementos aleantes como Sn, Nb, Mo y la presencia de impurezas de Fe. Sin embargo, faltan estudios complementarios para poder hacer un análisis más riguroso del comportamiento de ambos materiales y dilucidar mejor los mecanismos actuantes de endurecimiento.

Microdureza

Para la medición de la microdureza se usó un microdurómetro marca Leitz, modelo Durimet mostrado en la figura 31 perteneciente al CAC-CNEA[11].

Figura 31. Microdurómetro empleado para la medición de la dureza en el material Excel.

La medición de microdureza de tipo Vickers se hizo con cargas de 200 g sobre el plano Radial-Axial y Radial-Circunferencial en muestras del material Excel en condiciones STT (*as received*), TT750°C/0,5h y TT500°C/168h.

A fin de obtener un valor representativo de la dureza en el material se hicieron cinco mediciones, tomando como valor representativo de la misma el promedio de las cinco mediciones, figura 32. Previo a

[11] Centro Atómico Constituyentes, perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica

realizarse las mediciones, el durómetro fue verificado con un patrón del equipo.

La obtención de la dureza se hizo con la expresión E6 empleando la carga "P" de 200 gr y la medición de la diagonal promedio D_{PROM} obtenida de la impronta dejada en el material, figura 33.

$$HV=1854xP/D^2_{prom} \qquad E6$$

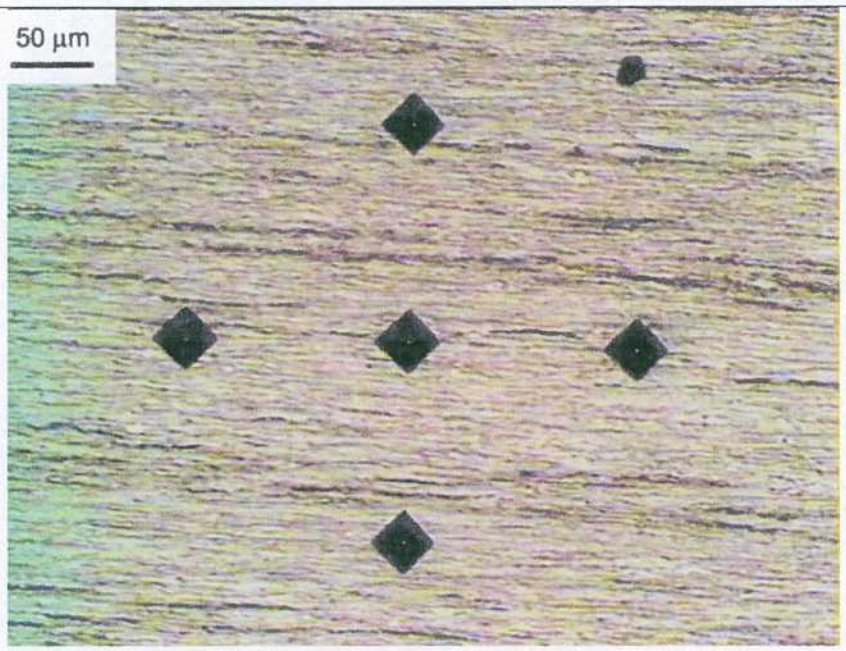


Figura 32. Improntas obtenidas en el material CCT-10 TT500°/168h.

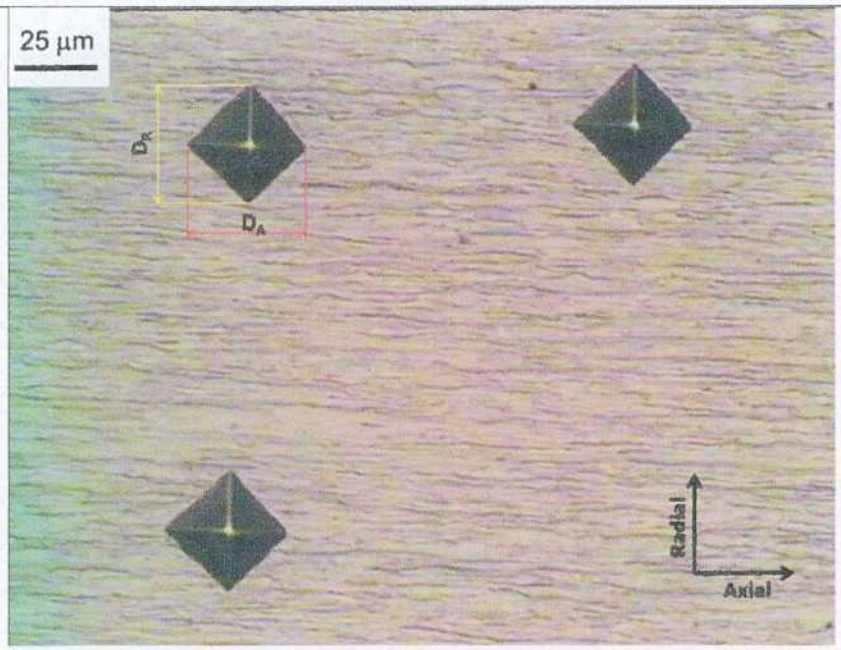
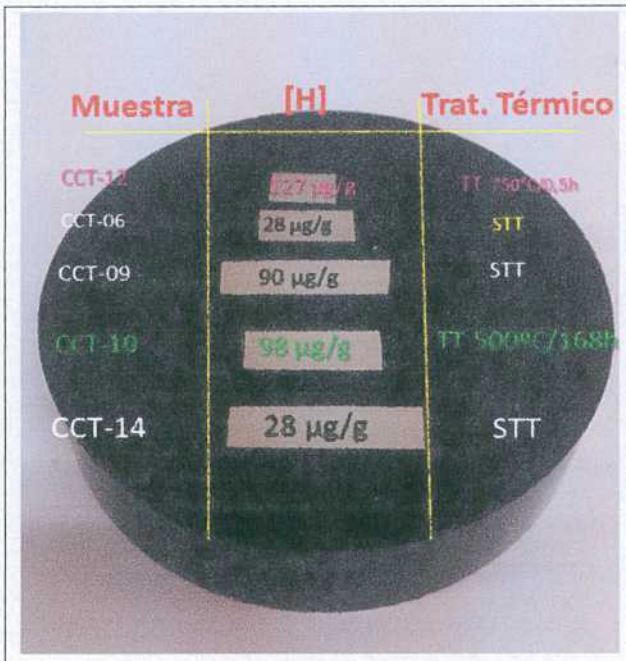
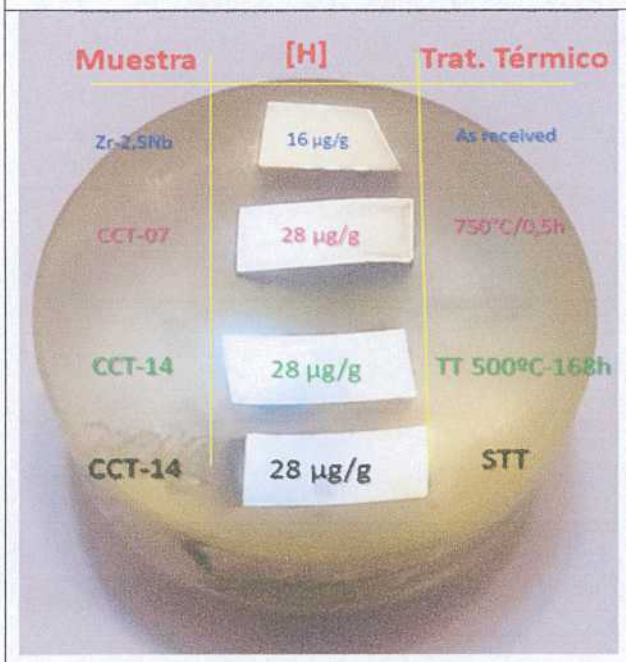


Figura 33. Obtención de las diagonales dejadas por la impronta.

En la figura 34 se muestran las probetas incluidas a las que se les midió la microdureza en el plano Radial-Axial (figura 34a) y en el plano Radial-Circunferencial (figura 34b) describiendo los tratamientos térmicos y concentraciones de hidrógeno de las mismas.



a-Plano Radial-Axial



b-Plano Radial-Circunferencial

Figura N°34. Descripción de las probetas de material Excel usadas para medir la microdureza Vickers.

Los valores obtenidos en el plano Radial-Axial de las mediciones de microdureza se muestran en la tabla 12 junto con el valor medio obtenido y su desvío estándar.

A fin de contrastar los valores obtenidos, se presentan en la tabla las únicas mediciones encontradas en bibliografía publicadas recientemente por [SHD14] en el plano Radial-Axial de un tubo Excel N°601, que tiene un tratamiento térmico de 750°C por media hora enfriado en horno seguido por un relevado de tensiones de 400°C por 24 horas.

Probeta TT CH	**Longitud de las diagonales [µm]**			**Microdureza Vickers [Kg/mm²]**	**Desvío Estándar [Kg/mm²]**
	D_A	D_R	$D_{PROM.}$	$HV=1854xP/D^2_{prom}$	
CCT-06/14 STT 28 µg/g	35,61	35,28	35,44	295,16	
	35,49	36,34	35,92	287,46	
	36,94	35,65	36,30	281,48	
	35,91	35,87	35,89	287,89	
	36,10	36,36	36,23	282,44	
Valor Medio	**36,01**	**35,90**	**35,96**	**286,88**	**5,45**
CCT-09 STT 90 µg/g	36,59	35,95	36,27	281,86	
	37,89	36,97	37,43	264,71	
	36,16	35,28	35,72	290,60	
	35,96	35,42	35,69	291,05	
	37,07	35,73	36,40	279,88	
Valor Medio	**36,73**	**35,87**	**36,30**	**281,62**	**10,71**
CCT-07 TT750°C/0,5h 127µg/g	39,38	39,05	39,22	241,10	
	39,15	38,30	38,72	247,26	
	38,75	39,45	39,10	242,54	

	39,86	39,86	39,86	233,38	
	39,60	40,24	39,92	232,71	
Valor Medio	**39,35**	**39,38**	**39,36**	**239,40**	**6,24**
CCT-10 TT500°C/168h 98 µg/g	36,85	37,36	37,11	269,29	
	37,39	37,36	37,37	265,46	
	38,68	37,65	38,17	254,56	
	37,92	37,24	37,58	262,55	
	38,81	36,94	37,88	258,48	
Valor Medio	**37,93**	**37,31**	**37,62**	**262,07**	**5,77**
Valor Medio [SHD14]	-	-	-	**232,00**	-

Tabla N°12. Valores de microdureza Vickers (200g) obtenidos en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos comparadas con datos de bibliografía. Valores correspondientes al plano Radial-Axial.

A partir de los resultados obtenidos con el microdurómetro en el plano Radial-Axial, es posible representar los datos obtenidos en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos en un gráfico de barras, donde se tomó la decisión de representar la microdureza del material STT como el promedio de todas las mediciones realizadas ya que como se vió, la cantidad de hidruros presentes en la muestra no influyó en la microdureza del material medido (probetas CCT-06, CCT-09 y CCT-14). La figura 35 muestra el gráfico de barras respetando los colores asociados con cada tratamiento térmico y material.

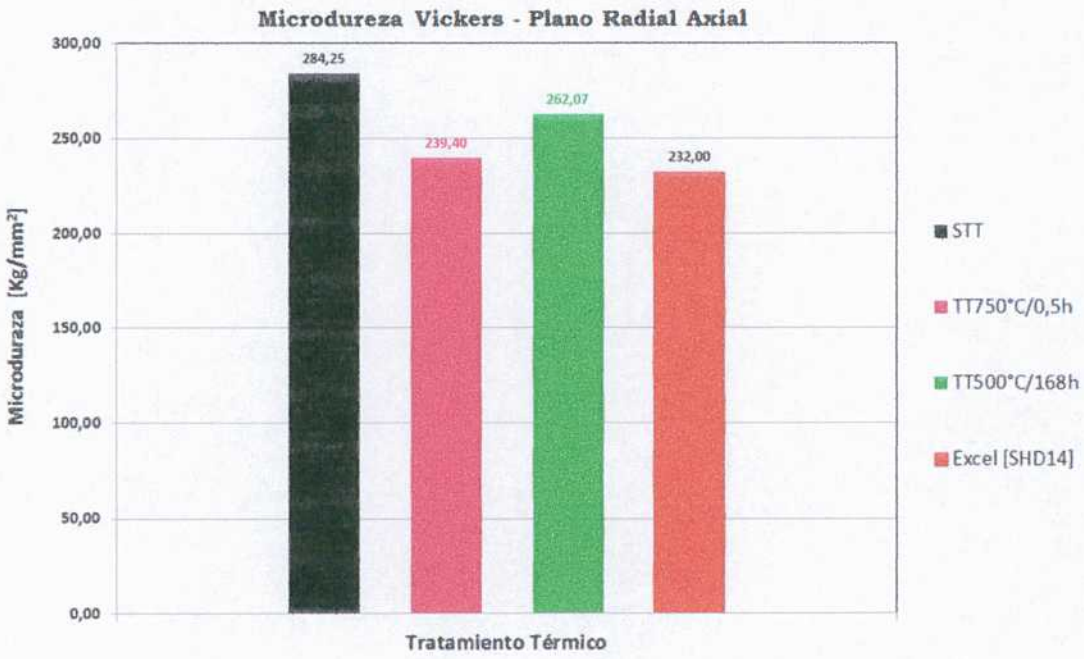


Figura N°35. Microdureza Vickers obtenida en la aleación Excel con diferentes tratamientos térmicos y su comparación con mediciones de bibliografía [SHD14]

Los valores de microdureza obtenidos en el plano Radial-Circunferencial se muestran en la tabla 13 junto con el valor medio obtenido y su desvío estándar. No se encontraron valores de microdureza en este plano en bibliografía. Sin embargo, se presentan al final de la tabla para su comparación los valores medidos de dureza en el material Zr-2,5Nb que fue usado en la comparación de la tensión de fluencia. Este material es mismo que el empleado por [MIE09, PAR14] y será empleado para su comparación en el resto de los capítulos de esta tesis.

Probeta TT CH	Longitud de las diagonales [µm]			Microdureza Vickers [Kg/mm²]	Desvío Estándar [Kg/mm²]
	D_R	D_C	$D_{PROM.}$	$HV=1854xP/D^2_{prom}$	
CCT-14 STT 28 µg/g	38,90	36,00	37,45	264,38	
	40,00	37,10	38,55	249,51	
	41,60	37,50	39,55	237,05	
	39,70	37,80	38,75	246,94	
	39,60	36,00	37,80	259,51	
Valor Medio	**39,96**	**36,88**	**38,42**	**251,48**	**10,77**
CCT-07 TT750°C/0,5h 127µg/g	42,60	39,20	40,90	221,66	
	42,20	38,50	40,35	227,75	
	42,40	40,40	41,40	216,34	
	41,80	39,80	40,80	222,75	
	41,00	39,60	40,30	228,31	
Valor Medio	**42,00**	**39,50**	**40,75**	**223,36**	**4,91**
CCT-14 TT500°C/168h 28 µg/g	40,75	37,00	38,88	245,36	
	40,20	38,50	39,35	239,47	
	40,40	37,20	38,80	246,31	
	40,10	37,80	38,95	244,41	
	40,10	37,60	38,85	245,67	
Valor Medio	**40,31**	**37,62**	**38,97**	**244,24**	**2,76**
Zr-2,5Nb	41,47	45,45	43,46	196,31	
	41,68	44,85	43,26	198,11	
	45,85	42,29	44,07	190,92	

	40,69	43,84	42,27	207,55	
	41,73	45,57	43,65	194,60	
Valor Medio	**42,29**	**44,40**	**43,34**	**197,50**	**6,22**

Tabla N°13. Valores de microdureza Vickers (200g) obtenidos en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos comparadas con en Zr-2,5Nb. Valores correspondientes al plano Radial-Circunferencial.

En la figura 36 se representan en un gráfico de columnas los valores de microdureza de la tabla 13.

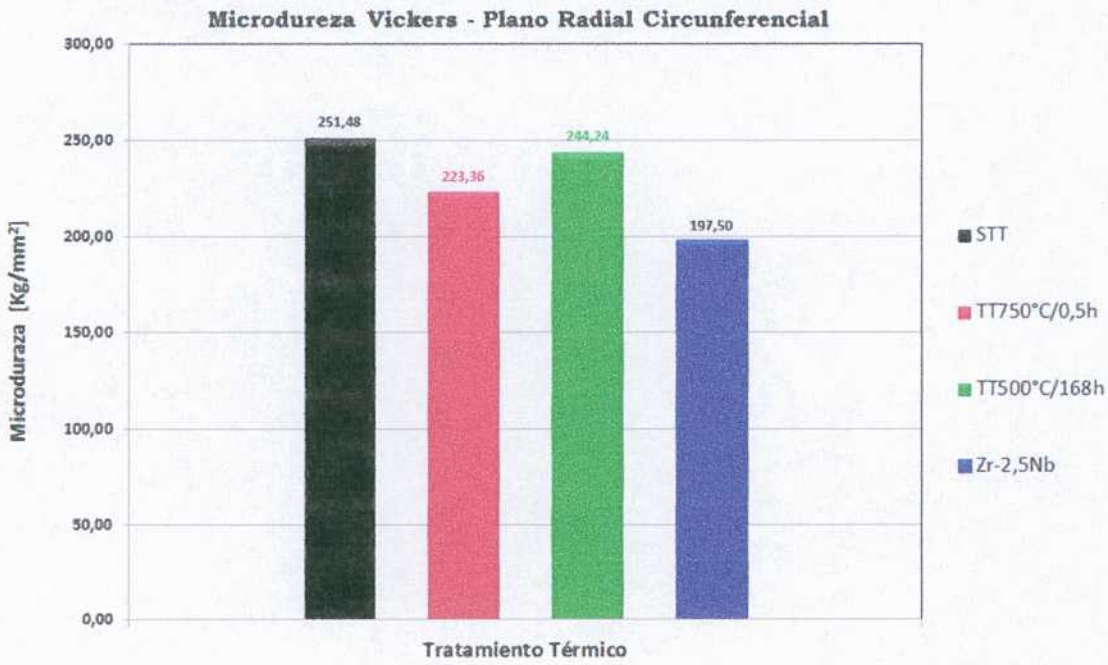


Figura N°36. Microdureza Vickers obtenida en la aleación Excel con diferentes tratamientos térmicos y su comparación con mediciones de obtenidas en Zr-2,5Nb.

De los resultados obtenidos de microdureza Vickers podemos hacer las siguientes apreciaciones:

- La dureza cambia moderadamente con el tratamiento térmico del material recibido. La menor dureza se alcanzó en el material Excel TT750°C/0,5h, mientras que la mayor dureza se obtuvo con el material Excel STT. No hubo un cambio importante de microdureza en el material luego del tratamiento térmico de 500°C/168h Este comportamiento se vio en ambos planos.

- El efecto de la cantidad de hidruros precipitados no parece tener una influencia en la dureza obtenida en el material, como se puede observar con las probetas CCT-12 ,CCT-06 y CTT-07, teniendo estas dos últimas una cantidad de hidruros precipitados muy inferior a los que contiene la muestra CCT-12.

-El valor de dureza obtenido en el plano Radial-Axial en el material Excel TT750°C/0,5h es muy similar al encontrado por [SHD14], esto puede ser entendido por el hecho que el tubo estudiado por [SHD14] tiene el mismo tratamiento térmico final.

-Los valores de dureza para el material Excel en todas las condiciones metalúrgicas ensayadas dieron superiores a la de la aleación Zr-2,5Nb, esto está de acuerdo a lo encontrado por [IBC85, CHF82, CHHPAT, ROD84].

-Los valores de microdureza obtenidos en el plano Radial-Axial fueron superiores a los del plano Radial-Circunferencial. Esta relación también fue encontrada en el material Zr-2,5Nb de acuerdo a los resultados de dureza obtenidos por [JME97] en los planos Radial-Axial y Radial Circunferencial. La diferencia en las durezas puede explicarse por la anisotropía del material que depende de la ruta de fabricación del mismo [REL72, CEE67].

- A fin de comparar el efecto de los tratamientos térmicos (como se hizo en la sección de la tensión de fluencia) respecto de la microdureza del material, en la tabla 14 se muestran las variaciones de microdureza tomando como parámetro el material de partida (*as received*). Al final

del cuadro también se muestra la comparación con el material Zr-2,5Nb.

Relación de microdureza Vickers	Plano Radial-Axial	Plano Radial-Circunf.
$\frac{\mu_{D\ (Excel-As\ received)}}{\mu_{D\ (Excel-TT750^{o}C/0,5h)}}$	1,19	1,13
$\frac{\mu_{D\ (Excel-As\ received)}}{\mu_{D\ (Excel-TT500^{o}C/168h)}}$	1,08	1,03
$\frac{\mu_{D\ (Excel-As\ received)}}{\mu_{D\ (Zr-2,5Nb)}}$	-	1,27

Tabla N°12. Relación de la microdureza Vickers en la aleación Excel *as received* con los diferentes tratamientos térmicos y con la aleación Zr-2,5Nb.

Por último, podemos decir que los resultados de microdureza indican, al igual que los ensayos de tensión de fluencia, que el material Excel STT es más resistente que el material TT750/0,5h y TT500°C/168h. También se desprende de la comparación con la aleación Zr-2,5Nb que los valores de microdureza en el material Excel STT, TT750°C/0,5h y TT TT500°C/168h son superiores.

La razón de este comportamiento puede ser explicada a partir de lo comentado en la sección de tensión de fluencia.

CONCLUSIONES

- La microestructura de la aleación Excel es similar a la del material Zr-2,5Nb en cuanto son bifásicas (α y β), con la fase β alargada en la dirección axial del tubo estando el Sn presente en la fase α mientras que el Mo y Nb presentes en la fase β.

- Se midió la composición química de la aleación, (elementos aleantes e impurezas) encontrando valores similares a los publicados en bibliografía.

- Se determinó la concentración de hidrógeno en el material *as received* y en muestras cargadas en forma gaseosa y se comprobó a partir de mediciones realizadas por cromatografía y contrastadas con un patrón, que el método de la carga gaseosa de hidrógeno es muy preciso.

- Se determinó la fracción de la fase β en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos, observando que el contenido de β en el material STT y TT750°C/0,5h es similar (~17%) mientras que con el TT500°C/168h la fracción de β disminuyó a la mitad (~8,5%) mostrando una morfología de partículas similar al encontrado en aleaciones Zr-2,5Nb envejecidas.

- A partir de imágenes de microscopio óptico y realizando un análisis cuantitativo, se puede ver que la cantidad de hidruros en el material Excel (para una muestra con una concentración de hidrógeno determinada) fue superior en el material Excel TT500°C/168h y similar en el material Excel STT y

TT750°C/0,5h. Este comportamiento se lo adjudicó al grado de descomposición de la fase β.

- Haciendo un análisis comparativo de la cantidad de hidruros precipitados (usando micrografías ópticas) en el material Excel con una concentración de hidrógeno superior a la de un material Zr-2,5Nb se encontró que la fracción de hidruros en el material Excel era inferior contrariamente a lo esperado, explicándose este comportamiento al hecho de la mayor solubilidad del H en el material Excel.

- Se encontró a partir de imágenes MET que el tamaño de grano del material Excel TT750°C/0,5h es superior al del material en condiciones STT y TT500°C/168h. También del análisis de las imágenes MET se encontró en el material STT la presencia de la fase metaestable ω de tamaño muy pequeño dentro de los granos β_{ZR}.

- La mayor microdureza en el material Excel se encontró en condición STT, mientras que la mayor disminución se obtuvo luego del TT750°C/0,5h. En el material muy envejecido (Excel TT500°C/168h) no disminuyó en gran medida la microdureza del material.

- No se observó cambios en los valores de microdureza en el material Excel STT con diferentes concentraciones de hidrógeno.

- La resistencia mecánica de la aleación Excel, en las tres condiciones estudiadas (STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h), es superior a la del material Zr-2,5Nb empleado en tubos de presión actuales. Esto fue comprobado a partir de ensayos de tracción uniaxial y de microdureza Vickers.

Finis coronat opus.....

REFERENCIAS

- [ABB82] J.P. Abriata, J.C. Bolcich, The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) system, Journal of Phase Equilibria 3, (1982), 34-44.

- [ALC72] S.A. Aldridge, B.A. Cheadle, Age hardening of Zr-2,5Nb slowly cooled from the (α+β) phase field, Journal of Nuclear Materials 42, (1972), 32-42.

- [AMB84] J.F.R. Ambler, Effect of Direction of approach to temperature on the Delayed Hydrogen Cracking Behavior of Cold-Worked Zr-2,5Nb. Zirconium in the Nuclear Industry; Sixth International Symposium STP824, (1984), 653-674.

- [AMC87] K,F. Amouzouvi, L.J. Clegg , Effect of Heat Treatment on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5 Wt Pct Nb. Metallurgical Transaction A 18, (1987), 1687-1694.

- [APD13] C.E. Ararat-Ibaruen., L. Ponzoni, R.A. Pérez, G. Domizzi, M. Iribarren, I. Mieza, Estudio de la difusión de H en aleaciones nucleares de base Zr por medio de la técnica de LIBS, Trabajo presentado en la reunión XL de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, (2009).

- [BAM07] S. Banerjee, P. Mukhopadhyay, Phase Transformation: Alloys, 1st ed., Elsevier Science, (2007).

- [BER01] G. Bertolino, Deterioro de las propiedades mecánicas de aleaciones base circonio por interacción con hidrógeno. Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, Universidad Nacional del Cuyo, Argentina (2001).

- [BEW69] I.T. Bethune, C.D. Williams, The α(α+β) boundary in the zr-nb system, Journal of Nuclear Materials 29, (1969), 129-132.

- [CEE67] B.A. Cheadle, C.E. Ells, W. Evans, The development of texture in zirconium alloy tubes, Journal of Nuclear Materials 23, (1967), 199-268.

- [CHF82] B.A. Cheadle, R.A. Holt ,V. Fidleris, A.R. Causey, V.F. Urbanic, High-Strength, Creep-Resistant Excel Pressure Tubes, Zirconium in the Nuclear Industry-Proceeding of the Fifth International Conference-STP 754, (1982).

- [CHHPAT)-B.A. Cheadle, R.A. Holt, Low in Reactor creep Zr-Base Alloy tubes, Canadian Patent N°1 163 120, (1984), 1-29.

- [CHK07] C. K. Chow, F. H. Khartabil, Conceptual fuel channel design for CANDU-SCWR, Nuclear Engineering and technology, Vol 40 No2, Special issue on the 3rd international symposium on SCWR, (2007), 139-146.

- [CHK99] Effect of Mo on recrystallization characteristics of Zr-NB-(SN)-Mo experimental alloys, Y.B.Chun, S.K. Hwang, M.H. Kim, S.I. Kwun, Y.S. Kim, Journal of Nuclear Materials 265, (1999), 28-37.

- [CHU00] H. M. Chung, Fundamental metallurgical aspects of axial splitting in zircaloy cladding, Work supported by the U.S. Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research, February (2000).

- [CSV14] Z. E. Celiz, M. L. Saumell, R.A. Versaci, P.B. Bozzano, Microstructural characterization of Excel zirconium alloy, Procedia Materials Science (2014). En proceso de publicación

- [DMH53] R. F. Domagala, D.J. McPherson, M. Hansen, Systems Zirconium-Molybdenum and Zirconium-Wolfram, Transaction Metals Society of AIME 197, (1953), 73-79.

- [ECC95] C.E. Ells, C.E. Coleman, B.A. Cheadle, S. Sagat, D. K. Rodgers, The behavior of hydrogen in Excel alloy, Journal of Alloy and Compounds 231, (1995), 785-791.

- [ELE81] C.E. Ells and W. Evans, The Pressure Tubes in the CANDU Power Reactors, The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, [AECL-7344], (1981).

- [FJZ15] Z.H. Feng, X.J. Jiang, Y.K. Zhou, C.Q, Xia, S.X. Liang, R. Jing, X.Y. Zhang, M.Z. Ma, R. P. Liu, Influence of beryllium addition on the microstructural evolution and mechanical properties of Zr alloys, Materials and Design 65, (2015), 890-895.

- [GIV09] J.P. Girold, P. Vizcaino, A. V. Flores, A. D. Banchik, Hydrogen terminal solid solubility determinations in Zr-2,5Nb pressure tube microstructure in an extended concentration range. Journal of Alloys and Compounds, 474 (2009), 140-146.

- [GUA55]-E. A. Gulbransen and K.F. Andrew, Solubility and decomposition pressures of hydrogen in alpha-zirconium. Transactions AIME. Journal of Metals 7, (1955), 136-144.

- [HAM73] D. Hardie, P. McIntyre, The low-temperature embrittlement of niobium and vanadium by both dissolved and precipitated hydrogen, Metallurgical transactions, volume 4, may (1973), 1247-1254.

- [HUN70] C.E.L. Hunt, P. Niessen, The effect of oxygen on the equilibrium $\beta/\alpha+\beta$ transformation temperature of zirconium-niobium alloys, Journal of Nuclear Materials 35, (1970), 134-136.

- [IAEA-TECDOC-1609] Intercomparison of Techniques for Inspection and Diagnostics of Heavy Water Reactor Pressure Tubes: Determination of Hydrogen Concentration and Blister Characterization, IAEA-TECDOC-1609 (ISBN:978-92-0-100809-1) (2009).

- [IBC85] E.F. Ibrahim, V.A. Cheadle, Development of zirconium alloy for pressure tubes in CANDU Reactors, Canadian Institute of Metallurgy 24, (1985), 273-281.

- [INF-CEL], Informe interno, Z. Celiz, Centro Atómico Constituyentes, División Microscopia Electrónica y Difracción, (2014).

- [INF-RAM] Informe de Ensayo, Determinación de Hidrógeno, Centro Atómico Constituyentes, Laboratorio de Compuestos de uranio, operador J. L. Ramella, (2011).

- [INF-SER] Informe de Análisis, Determinación de composición química mediante técnicas de análisis ICP, FRX Disp., Centro Atómico Constituyentes, División de Servicios Analíticos, Jefe de departamento R.E. Servant, (2014).

- [JME97] M. T. Jovanovic, Y. Ma, R. L. Eadie, An SEM study of β-phase decomposition during the annealing of Zr-2,5% Nb alloy. Journal of Nuclear Materials 244, (1997), 141-146.

- [KHA99] D. Khatamian, solubility and partitioning of hydrogen in metastable Zr-based alloys used in the nuclear industry, Journal of Alloys and Compounds 293-295, (1999), 893-899.

- [KHL97] D. Khatamian, C. Ling, Hydrogen solubility limits in α- and β-zirconium, Journal of Alloys and Compounds 253-254,(1997), 162-166.

- [KPP95] D.Khatamian,Z.L.Puls,C.D.,Cann, Hydrogen solubility limits in Excel, an experimental zirconium-based alloy, Journal of Alloys and Compounds 231,(1995), 488-493.

- [KRA81] R. Krishnan and M.K. Asundi, Zirconium alloys in nuclear technology, Academy Proceedings in Engineering Sciences 4, (1981), 41-56.

- [LAB89] P. Lancombe, F. Beranger, Efecto comparado del oxígeno intersticial sobre las propiedades físicas y mecánicas del titanio α y del circonio α (h.c.), Metalurgia moderna 5, (1989), 19-42.

- [MIE09] J. I. Mieza, Rotura Diferida Inducida por hidruros en la aleación Zr-2,5Nb, Tesis Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2009).

- [NOR85] D.O. Northwood, The development and applications of zirconium alloys, Materials & Design Vol. 6 N°2, April/May (1995), 58-70.

- [OKA10] H. Okamoto, Sn-Zr (Tin-Zirconium), Journal of Phase Equilibria and Diffusion 31, (2010), 411-412.

- [PAR14] S. Parodi, Determinación de la temperatura máxima de propagación de fisuras por rotura diferida inducida por hidruros en Zr-2.5Nb, Trabajo final de ingeniería, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2014).

- [PPW93] A. Perovic, V. Perovic, G.C. Weatherly, G.R. Purdy, R.G. Fleck, A study of the distribution of Nb and Fe in two-phase Zr-2.5 wt% Nb alloys, Journal of Nuclear Materials 199, (1993), 102-111.

- [PWS83] V. Perovic, G.C. Weatherly, C. J. Simpson, Hydride Precipitation in α/β Zirconium Alloy, Acta Metallurgica 31, (1983), 1381-1391.

- [REL72] P.A. Ross-Ross, W. Evans, W. J. Langford, Experience with zirconium-alloy pressure tubes, Atomic Energy of Canada Limited, III Inter-American Conference on Materials Technology Rio de Janeiro, Brazil, (1972).

- [ROD84] A.S. Rodríguez, Anisotropy Mechanical Behavior of a Zr-Sn-Nb-Mo Alloy, Master Thesis, McGill University Canada, (1984).

- [SAT12] M. Sattari, Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Excel Alloy Pressure Tube Material, Doctoral Thesis, Queen`s University, Canada, (2012).

- [SHD13] M. Sattari, R.A. Holt, M. R. Daymond, Phase transformation temperatures of Zr alloy Excel, Journal of Nuclear Materials 435, (2013) 241-249.

- [SHD14] M. Sattari, R. A. Holt, M. R. Daymond, Aging response and characterization of precipitates in Zr alloy Excel pressure tube material, Journal of Nuclear Materials,452, (2014), 265-272.

- [SHM04] A. A. Shmakov, Critical length and thickness of hydride plates with delayed hydride cracking in zirconium alloys, Atomic Energy, Vol 97 N° 4, (2004), 707-712.

- [SJS96] G.K. Shek, M.T., Javanovic, H. Seahra, .Ma, D.Li, R.L. Eadie, Hydride Morphology and striation formation during delayed hydride cracking in Zr-2,5%Nb, Journal of Nuclear Materials 231, (1996), 221-230.

- [SMA05] R.N. Singh, S. Mukherjee, Anuja Gupta, S. Banerjee, Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials, Journal of Alloys and Compounds 389, (2005), 102-112.

- [SRS04] R.N. Singh, S. Roychowdhury, V.P. Sinha, T.K. Sinha, P.K. De, S. Banerjee, Delayed hydride cracking in Zr-2,5Nb pressure tube material influence of fabrication routes. Materials Science and Engineering, 374, (2004), 342-350.

- [SSY07] A. A. Shmakov, R. N. Singh, D. Yan, R. L. Eadie ,Y .H. Mayvienko, A combined SIF and temperature model of delayed hydride cracking in zirconium materials, Computational Materials Science 39, (2007), 237-241.

- [WED72] C. D. Williams, C. E. Ells, P. R. Dixon, Development of high strength zirconium alloys, Canadian Metallurgical Quaterly,N°11, (1972), 257-271.

- [ZIM02] M. Zinkevich, N. Mattern, Thermodynamic assessment of the Mo-Zr system, Journal of Phase Equilibria 23, (2002), 156-162.

TRABAJOS GENERADOS

- Estudio de la difusión de H en aleaciones nucleares de base Zr por medio de la técnica de LIBS, Ararat-Ibarguen C. E., Ponzoni L., Pérez R.A., Domizzi G., Iribarren M., Mieza I. Reunión Argentina de Tecnología Nuclear, 9- 13 de diciembre,(2013)

TRABAJOS FUTUROS.

- En forma conjunta se viene trabajando con el Departamento de Transformaciones y Propiedades en la preparación de muestras extraídas del tubo de presión con diferentes cargas de hidrógeno a fin de que se pueda obtener el coeficiente de difusión de hidrógeno en el material Excel por medio de la adquisición reciente de un equipo LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), figura 37. Lamentablemente no se ha alcanzado a obtener resultados finales para su presentación en esta tesis, sin embargo se ha presentado un trabajo [APD13], donde se muestra los avances y resultados preliminares obtenidos y su comparación con el Zr-2,5Nb. Una cuestión pendiente y de mucho interés sería determinar el coeficiente de difusión de la aleación Excel de este material *as received* y con diferentes tratamientos térmicos.

Figura N°37. Equipo LIBS del Departamento de Transformaciones y Propiedades, CAC-CNEA.

- Seguir trabajando en combinación con la División Microscopia Electrónica y Difracción en la caracterización de la microestructura del material Excel, a fin de clarificar temas asociados con la formación de precipitados, tamaño de grano orientación de hidruros, etc.

- Realizar ensayos de tensión de fluencia en la dirección longitudinal e intentar encontrar una relación empírica entre la microdureza y la tensión de fluencia.

CAPITULO II

Solubilidad del Hidrógeno en la Aleación Excel

"Hermoso es lo que vemos, más hermoso es lo que sabemos, pero mucho más hermoso es lo que no conocemos"

Niels Steensen

(1638-1686)

Por Lucio Ponzoni

INDICE

RESUMEN DEL CAPITULO 106
INTRODUCCIÓN 108
Fuentes de Hidrógeno en los tubos de presión 108
Corrosión y *Pick-Up* en la aleación Excel 109
Breve observación sobre la corrosión en la aleación Excel 111
Sistema Zr-H 112
Solubilidad Sólida Terminal 115
Complejidad de la SSTp 116
Uso de un Calorímetro diferencial de barrido para la determinación de la SST 119
Área debajo del pico en las curvas obtenidas en el CDB 121
Efecto del envejecimiento 122
Efecto de los elementos aleantes/impurezas y morfología de grano 124
EXPERIMENTAL: 126
Equipo utilizado 126
Muestras 128
Consideraciones Previas 131
Variación del oxígeno durante los ensayos del CDB 140
RESULTADOS Y DISCUSIONES 142
Solubilidad Sólida Terminal de disolución del Excel STTd 142
Solubilidad Sólida Terminal de precipitación del Excel STTp 148
Determinación las ecuaciones de ajuste de SSTd para el material Excel 155
Ajuste de Td para Excel STT 155
Ajuste de Td para Excel TT750°C/0,5h 158
Ajuste de Td para Excel TT500°C/168h 160
Determinación de las ecuaciones de ajuste de SSTp para el material Excel 162
Ajuste de Tp para Excel STT 162
Ajuste de Tp para Excel TT750°C/0,5h. 165

Ajuste de Tp para Excel TT500°C/168h. 168
Determinación de la Solubilidad Sólida Terminal del material Excel TT750°C/0,5h con las condiciones de Khatamian [KPP95]. 172
Inhomogeneidad de la concentración de hidrógeno 181
Ajustes de las curvas 183
Análisis de Solubilidad Sólida Terminal del Excel 185
Variación de la SST con el tiempo de permanencia, temperatura máxima y recuperación de β 193
Efecto del tiempo de permanencia a Tmáx en la SSTd 193
Efecto del tiempo de permanencia a Tmáx en la SSTp: 194
Efecto de la temperatura máxima debajo de los 600°C en la Tp.. 197
Efecto de la temperatura máxima debajo de los 600°C en la Td.. 200
Efecto de la temperatura máxima encima de los 600°C en la Td y Tp 201
Efecto de recuperación de β. 203
Efectos combinados tiempo de permanencia, envejecimiento y recuperación de β y temperatura máxima en la Tp 207
Análisis de las curvas de solubilidad 213
Efecto de la velocidad de enfriamiento en la Tp 224
Conclusiones 226
Referencias 228
Trabajos Generados 236
Trabajo Futuro. 237

RESUMEN DEL CAPITULO

Durante su vida en servicio, los tubos de presión están sometidos a un proceso de corrosión que conduce al ingreso (*pick-up*) de hidrógeno en el tubo. Los tubos son susceptibles al fenómeno conocido como Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH). Para evitar el fenómeno de RDIH, es necesario conocer la Solubilidad Sólida Terminal del hidrógeno en la aleación (SST) en función de la temperatura.

Existe muy poca información de la aleación Excel para hacer una calificación de su uso en tubos de presión. En este capítulo se midió la SST del hidrógeno en la aleación Excel utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido (CDB) del Centro Atómico Constituyentes perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Se hicieron alrededor de 90 ensayos con concentraciones de hidrógeno que varían desde 28 μg/g (*as received*) hasta 237 μg/g. Se determinó la solubilidad del hidrógeno en tres condiciones metalúrgicas diferentes identificadas como STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h (descriptas en el Capítulo de Materiales) con el fin de evaluar su comportamiento y compararlo con el de la aleación Zr-2,5Nb.

Las mediciones de solubilidad se hicieron en una atmósfera de argón dinámica con velocidades de calentamiento/enfriamiento de 10 K/min y un tiempo de permanencia de 10 minutos a la temperatura máxima. En forma complementaria se midió la solubilidad con velocidades de 30 K/min usando una muestra de Excel de referencia de bajo contenido de hidrógeno.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los escasos valores encontrados en bibliografía del material Excel [KPP95] y con la aleación Zr-2,5Nb empleada en los actuales tubos de presión de las centrales CANDU.

Los resultados indican que la solubilidad del H en el material Excel es muy superior a la del material Zr-2,5Nb disminuyendo el riesgo de fragilización del material por la formación de hidruros.

Por último se hicieron ensayos en el CDB con diferentes condiciones de temperatura máxima, tiempos de permanencia y velocidades de cambio de temperatura con la intención de estudiar su efecto sobre la SST.

Los datos aportados en este capítulo tienen gran relevancia, ya que no existe información publicada de solubilidad del material ensayado y debido a que solo se fabricaron unos pocos tubos de presión experimentales del material Excel para su estudio, los datos aquí presentados marcan un inicio en el estudio de este material desde el punto de vista de la solubilidad para su discusión como potencial uso en el área nuclear.

INTRODUCCIÓN

Como ya se mencionó, la aleación Excel Zr-3,5%Sn-0,8%Mo-0,8%Nb fue desarrollada por AECL con el objetivo de aumentar la vida útil de los tubos de presión a partir de su mayor resistencia mecánica respecto del Zr-2,5Nb y del Zircaloy.

Durante su vida en servicio, los tubos de presión están sometidos a un proceso de corrosión que conduce al ingreso (*pick-up*) de hidrógeno en el tubo. Los tubos son susceptibles al fenómeno conocido como Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH). Para evitar el fenómeno de RDIH, es necesario conocer la Solubilidad Sólida Terminal del hidrógeno en la aleación (SST) en función de la temperatura.

Para ello, en este capítulo haremos un estudio exhaustivo sobre la solubilidad de H en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos. Se utilizará para su medición un Calorímetro Diferencial de Barrido, obteniendo las curvas de solubilidad del material con diferentes tratamientos térmicos. En forma complementaria se estudiará el efecto que tiene en la solubilidad la temperatura máxima, tiempo de permanencia, velocidad de calentamiento/enfriamiento, envejecimiento de la aleación, cerrando el capítulo con el análisis de las energías que entran en juego en la solubilidad (pendientes de las curvas de solubilidad).

Empecemos de una vez.....

Fuentes de Hidrógeno en los tubos de presión

Al igual que para otras aleaciones de circonio empleadas en los tubos de presión, en el material Excel, las fuentes de hidrógeno dentro de un reactor son:

- El deuterio del agua pesada (D_2O) usada en la refrigeración.

Durante la vida en servicio, los tubos de presión sufren corrosión en la superficie interior. Si bien la capa de óxido actúa como barrera al ingreso de deuterio[1], parte del deuterio liberado en la reacción de oxidación, $Zr+2D_2O \rightarrow ZrO_2+2D_2$, es absorbido por el circonio [ZIS11]. Esta es una de las fuentes de hidrógeno más importantes de los tubos de presión y los datos en el material Excel serán presentados más adelante.

- La descomposición radiolítica del D_2O del refrigerante [IAEA-TECDOC-667,REL72]
- El hidrógeno presente como impureza en los gases anulares (N_2 y CO_2) [KUM11].
- El hidrógeno remanente de la etapa de fabricación.

Corrosión y *Pick-Up* en la aleación Excel

Durante su vida en servicio, los tubos de presión están sometidos a un proceso de corrosión que conduce al ingreso (*pick-up*) de hidrógeno en el tubo. Existen muy pocos estudios sobre la corrosión y el *pick-up* en la aleación Excel.

En la figura 1 se resumen los datos obtenidos por [CHF82] quienes investigaron la corrosión y el *pick-up* de tubos de Excel y la compararon con Zr-2,5Nb y Zircaloy-2. Algunas muestras fueron ensayadas dentro de un reactor con y sin flujo de neutrones, haciendo en forma adicional ensayos fuera del reactor en autoclave. Observaron que la corrosión en las muestras en autoclave (recocidas y trefiladas en frío) era similar a las del reactor; ajustándose la velocidad de corrosión a una relación lineal con un incremento de 0,4 mg/dm^{2}día después de un tiempo de 50 días. Los ensayos en probetas dentro del reactor estuvieron

[1] Deuterio (conocido como hidrógeno pesado) es un isótopo del Hidrógeno y tienen un comportamiento similar, de modo que nos referiremos al Deuterio o Hidrógeno en forma indistinta en este capítulo.

limitados a menos de 150 días de duración y temperaturas de 575K, mostrando que los valores de muestras sin irradiar dentro del reactor eran similares a los obtenidos fuera del reactor, marcando que la radiólisis del agua no tiene efecto significativo en la corrosión de los tubos ensayados. Por otro lado, probetas irradiadas dentro del reactor, tampoco mostraron un incremento significativo en la corrosión de los tubos de Excel. Proyectando este valor en 30 años de vida de un reactor, se requiere un margen de corrosión de los tubos de Excel de 0,2 mm.

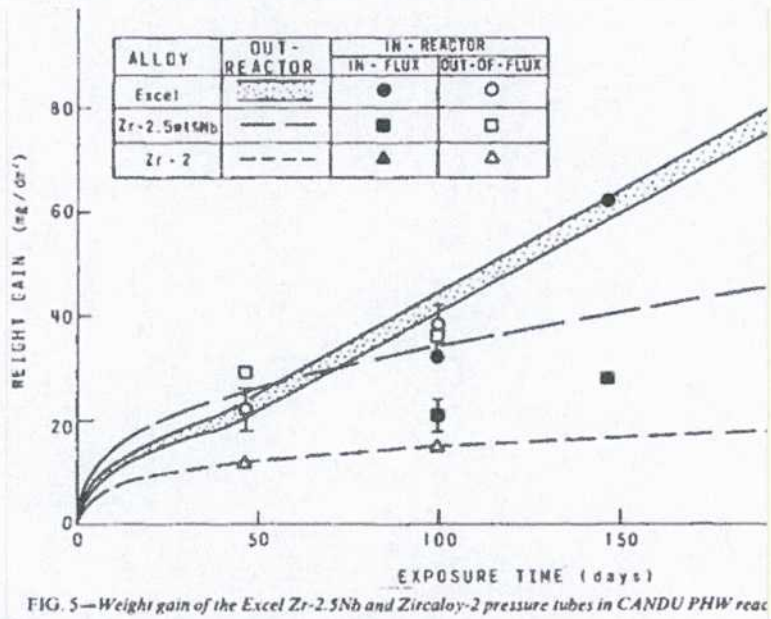


FIG. 5—*Weight gain of the Excel Zr-2.5Nb and Zircaloy-2 pressure tubes in CANDU PHW reac*

Figura N°1: Corrosión en el material Excel comparado con el Zr-2,5Nb y Zircaloy 2 [CHF82].

[IBC85] quien también trabajó con Excel, hizo ensayos a temperatura de 535K durante 348 días. En estos se refleja que la corrosión en tubos de Excel recocido es alrededor del doble que en Zr-2,5Nb trefilado en frío. Esto podría relacionarse con el contenido de Nb y Mo de la aleación. Ensayos de corta duración realizados en aleaciones de composiciones similares al Excel como "EL" (Zr-3,9%Sn-0,9%Mo-

0,6%Nb) y "CX" (Zr-3,2%Sn-1,1%Mo-1,2%Nb) mostraron que la aleación "CX" tenía una velocidad de corrosión un 25% más alta que "EL", pudiendo inferir que el mayor contenido de molibdeno y niobio va en un detrimento de la resistencia a la corrosión. En la tabla 1 se muestran los datos obtenidos por [IBC85].

Material	**Capa de óxido (mg/dm²)**						***Pick-up* de H luego de 192 días [µg/g]**
	Con flujo			**Sin flujo**			
	156 días	192 días	348 días	156 días	192 días	348 días	
Excel recocido	36	36	60	21	19	39	3,5
Zr-2,5% Nb trefilado en frío	20	23	35	27	29	67	2
Zircaloy-2 trefilado en frío	27	21	30	18	15	21	7

Tabla N°1. Datos de *pick-up* de H en aleaciones de Zr [IBC85].

Breve observación sobre la corrosión en la aleación Excel

En la figura 2 se representan los datos obtenidos por [CHF82] y [IBC85] de tubos de Excel y su comparación con Zr-2,5% Nb y Zircaloy-2.

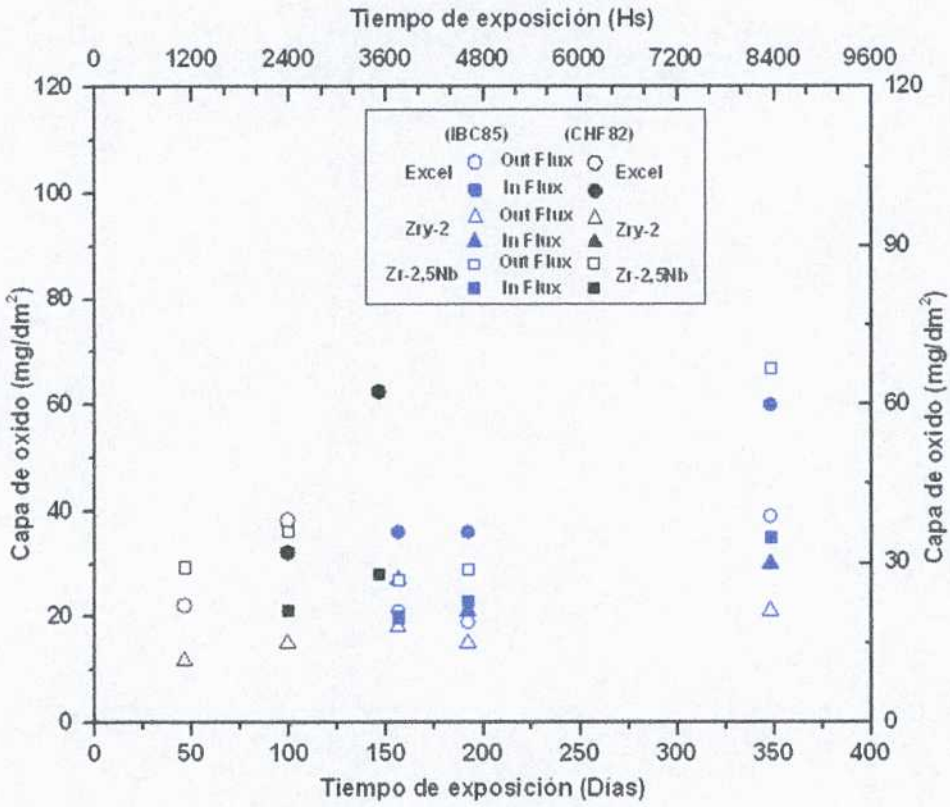


Figura N°2. Resumen de valores de corrosión en Excel.

A diferencia de [CHF82], [IBC85] obtuvo en Excel mayores valores de corrosión en muestras sin irradiación, aunque no existen grandes diferencias entre los valores medidos por ambos. Esta diferencia podría estar asociada con la temperatura y condiciones de los ensayos y flujos empleados por cada uno, dado que [COX05] mostró experimentalmente que la irradiación incrementa la capa de óxido.

Respecto del *pick-up* o el factor de *pick-up* tanto [IBC85] como [CHF82] y [CHHPAT] mostraron valores en la aleación Excel que son similares a las del Zr-2,5Nb.

Sistema Zr-H

En la figura N°3 se observa el diagrama de fases Zr-H [ZAS00].

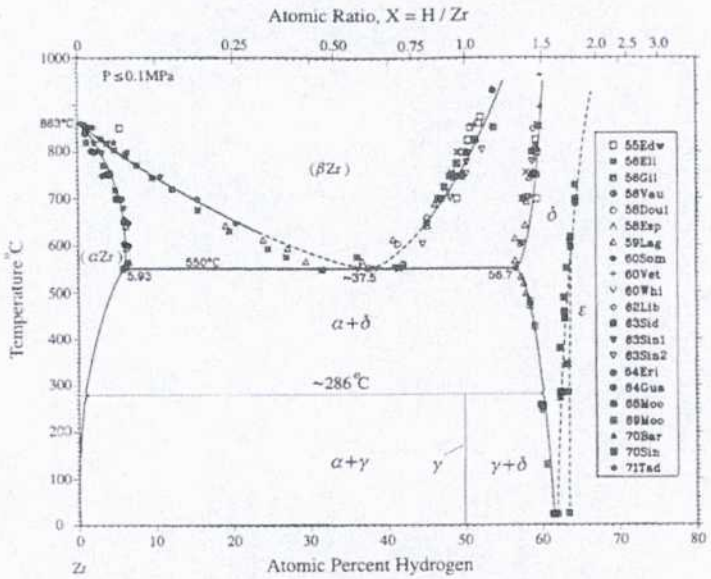


Figura N°3. Diagrama de fases Zr-H [ZAS00].

El diagrama de equilibrio del sistema Zr-H consiste de dos fases de circonio alotrópicas *a* (hexagonal compacta HCP) y β (cúbica centrada en el cuerpo BCC), dos fases de hidruros estables *δ* (cúbica centrada en las caras FCC) y ε (tetragonal centrada en las caras FCT) y una fase metaestable γ (FCT), que puede existir a baja temperatura en la región bifásica (*a*+*β*). Por debajo de la reacción eutectoide (550°C y 41at% de H) se encuentran los tres tipos de hidruros (ε, δ, γ) cuyas características se muestran en las tabla 2:

Fase de Hidruro	Estructura	Composición % at de H	Expansión Vol. en fase *a* (%)	Parámetro de Red (nm)	
				a	*c*
δ	FCC	63	17,2	0,47783	-
ε	FCT	65,5	-	0,49689	0,4497
γ	FCT	50	12,3	0,45920	0,4970

Tabla N°2. Características de los hidruros [ZAS00] y [DCM09].

La composición y grupo espacial de los hidruros se muestran en la tabla 3:

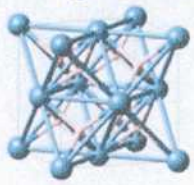
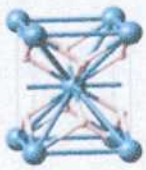
δ-ZrH_2 *Fm-3m*	ε-ZrH_2 *I4/mmm*	γ-ZrH *I-4m2*
		

Tabla N°3. Composición y grupo espacial de los hidruros [CWF13]

Existen en la bibliografía resultados contradictorios con respecto al hidruro γ [BTD13], algunos lo reportan como metaestable [LAR04] [ZYM08] mientras que otros autores lo consideran como estable por debajo de los 255°C [MSA72].

Por otro lado, el hidruro δ, es considerado una fase que se forma durante enfriamientos lentos y es estable por debajo de la temperatura de la Solubilidad Sólida Terminal del hidrógeno por disolución [TKD12], mientras que el hidruro ε se forma con altas concentraciones de hidrógeno mayores a 63 at% de H [NOK83]. En general, bajando la velocidad de enfriamiento, por ejemplo enfriando en horno o en aire y con contenidos bajos de hidrógeno, se favorece la formación de hidruros δ, mientras que aumentando la velocidad de enfriamiento, templando en agua/aceite se favorece la formación de hidruros γ [TKD12], [ZAS00], [ZYM08], [NST03].

La morfología de los hidruros está asociada con el proceso que da lugar a su formación. Para velocidades de enfriamientos altas, la fase hidruro precipita en forma transgranular e intergranular con morfología de agujas (hidruros γ). Para enfriamientos lentos, la difusión tiene mayor peso dando origen a hidruros en forma de plaquetas (hidruros δ) que crecen a partir de los bordes de grano.

[DCM09] muestra que los hidruros γ y δ presentan un incremento porcentual de volumen respeto de la fase α de 12,3 y 17,2 respectivamente, siendo los hidruros δ los predominantes en los componentes fabricados con aleaciones de circonio.

[CSV14], quien ha estudiado un material análogo al de este trabajo, ha encontrado la precipitación de hidruros del tipo δ, mostrando que los hidruros observados mediante microscopía (óptica y electrónica) presentan tamaños que oscilan entre unos pocos a decenas de micrones y se alinean respecto a la dirección axial del tubo con una relación de orientación preferencial (0002) Zr(α)//(111) ZrH(δ), estando en concordancia a lo presentado por [TKD12].

Solubilidad Sólida Terminal

La máxima cantidad de hidrógeno que puede ser retenida en solución sólida sin la formación de hidruros precipitados se llama Solubilidad Sólida Terminal (SST) [SMA05]. La SST del hidrógeno en aleaciones de circonio se incrementa con la temperatura; a temperatura ambiente la SST es muy baja en el circonio, estando la mayoría del hidrógeno precipitado en forma de hidruros. Cuando una aleación de circonio tiene hidruros precipitados y es calentada, la SST aumenta con el resultado de la disolución de los mismos. La precipitación de los hidruros está asociada con un cambio positivo de volumen (como se mencionó en el punto anterior). Una de las consecuencias de este cambio de volumen es la deformación local de la matriz por la acomodación de los hidruros precipitados. Basándose en la energía de deformación asociada con la deformación elasto-plástica de la matriz [PUL90], [PUL08] desarrolló un modelo teórico para la SST del hidrógeno en aleaciones de circonio. Experimentalmente se observa que los valores de SST muestran una importante histéresis entre las curvas obtenidas por calentamiento/disolución (referida como SSTd o TSSd en

la bibliografía en inglés) y las de enfriamiento/precipitación, (referida como SSTp o TSSp en la bibliografía en inglés), figura 4.

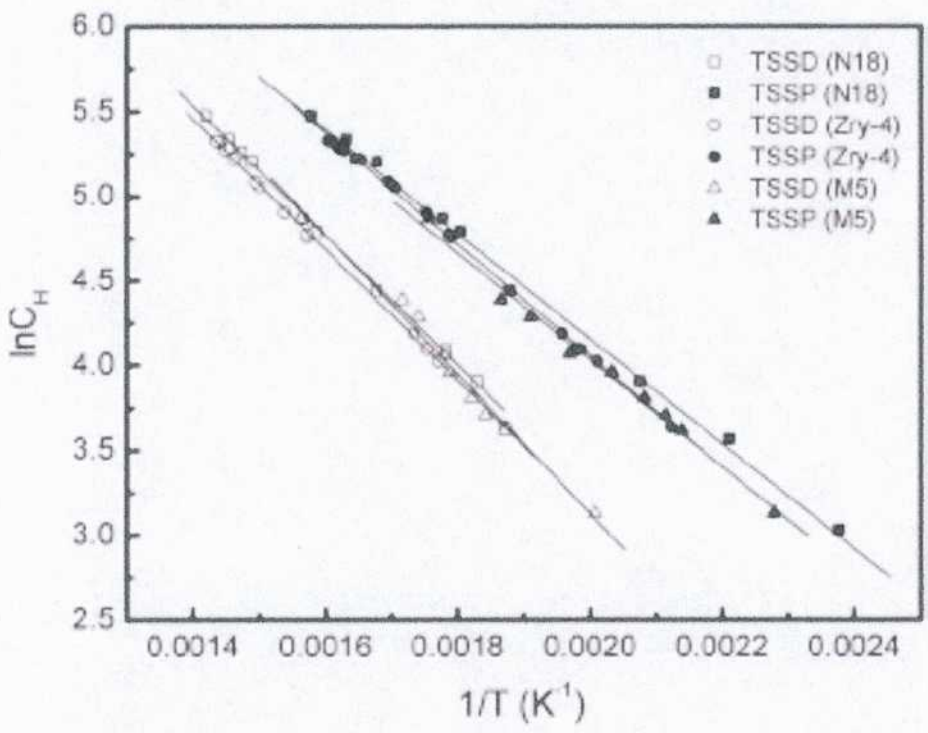


Figura N°4. Histéresis entre SST de disolución (TSSd) y precipitación (TSSp) para distintas aleaciones de circonio [TAY09].

Complejidad de la SSTp

Muchas publicaciones se refieren al comportamiento más complejo de la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación con respecto a la de disolución en las aleaciones de circonio [MDS00], [PRP96] [KPP95] [PAP00], [KHL97], [ECC95], [SMA05], [PRP96],[SSP95]. Es sabido que la SSTp es sensible a la historia térmica. En particular, cuando se realiza un ciclo de calentamiento y enfriamiento, la temperatura de precipitación o Tp (dada por la curva SSTp) disminuye con el aumento de la Temperatura Máxima (Tmax) alcanzada durante el calentamiento previo, con la disminución en la velocidad de enfriamiento, y con el

incremento del tiempo de permanencia a la Tmax. La explicación de estos fenómenos está vinculada al relevamiento de las dislocaciones (producidas por la precipitación previa) y que facilitan la nucleación y crecimiento de los nuevos hidruros. Al precipitarse los hidruros deforman plásticamente la matriz debido a su aumento de volumen y forman una red de dislocaciones alrededor. Cuando estos hidruros son sometidos a un calentamiento, el hidrógeno queda en solución, desapareciendo los hidruros pero las dislocaciones permanecen. En un enfriamiento subsiguiente los hidruros volverán a precipitarse preferentemente en zonas donde ya hubo hidruros (zona con dislocaciones), este efecto se conoce como "efecto memoria". El efecto memoria fue observado claramente por [CAD77] en el material Zr-2,5Nb.

Ahora bien, si la temperatura anterior a la precipitación fue suficientemente alta para eliminar las redes de dislocaciones, los hidruros que precipiten necesitarán mayor energía, un mayor sub-enfriamiento para poder nuclear y crecer. Cuanto mayor sea la Tmax alcanzada previamente a la precipitación, mayor será la energía disponible para relevar defectos. De igual forma, podemos decir que cuanto mayor sea el tiempo de permanencia a esa temperatura máxima, mayor será la cantidad de relevamiento de dislocaciones y por lo tanto disminuirá la Tp. En tal sentido, la velocidad de enfriamiento afecta la Tp, ya que menores velocidades de enfriamiento implican mayores tiempos disponibles para el relevado de defectos, haciendo disminuir la Tp [PRP96]. En la figura 5 tomada de [KPP95] se puede ver el efecto de la temperatura máxima alcanzada en la SSTp en el material Excel proveniente de un tubo de presión designado por AECL con el número 598. La curva de solubilidad de trazo continuo, designada TSSp1, se obtuvo para una temperatura máxima de 670K y la curva de trazos, designada como TSSp2, se obtuvo para temperaturas máximas por debajo de 670K.

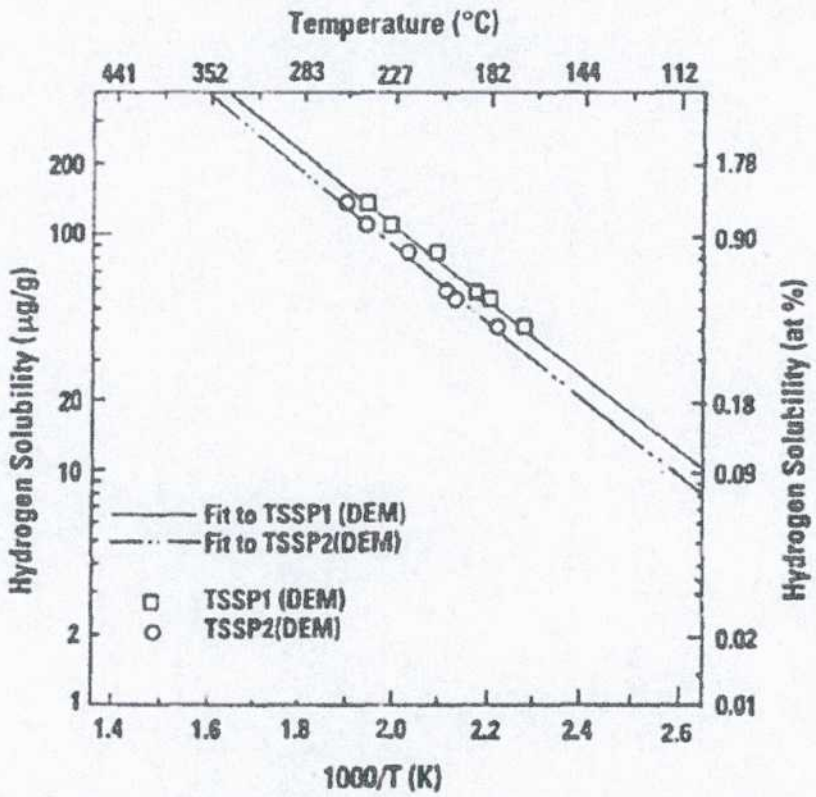


Figura N°5. Efecto de la temperatura máxima en la SSTP [KPP95].

La figura 6 obtenida de [MDS00], muestra el efecto del tiempo de permanencia en la SST para el Zircaloy-2. Las curvas obtenidas por [MDS00] no muestran un cambio en la temperatura (referida en adelante como Td) correspondiente a la curva de disolución SSTd con respecto al tiempo, en cambio si se observa una caída de la temperatura correspondiente a la curva SSTp (Tp) siendo más importante el efecto en los primeros minutos de permanencia.

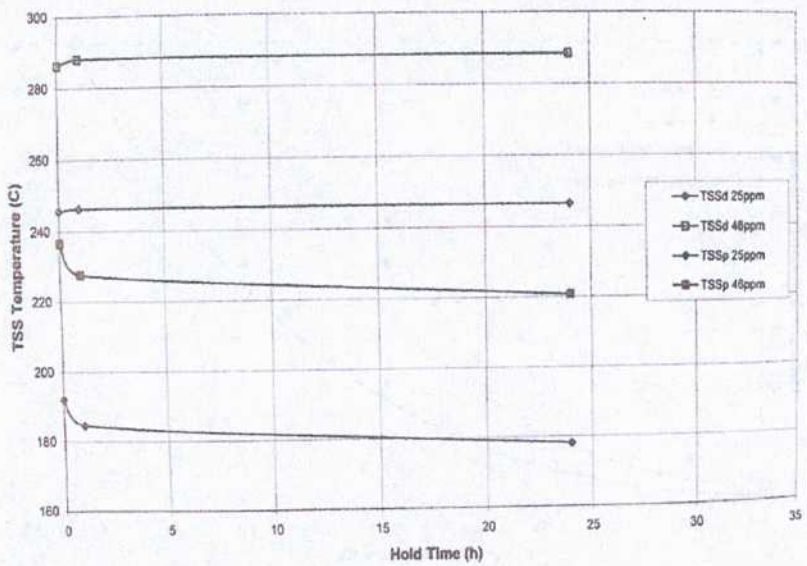


Figura N°6. Efecto del tiempo de permanencia en las temperaturas correspondientes a las curvas SSTd y SSTp [MDS00].

Uso de un Calorímetro diferencial de barrido para la determinación de la SST

La Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB, o sus siglas en inglés DSC) es una de las técnicas más ampliamente usadas en los análisis térmicos, debido a su simplicidad, versatilidad y buenos resultados verificados en una amplia gama de investigaciones. El principio básico de la CDB es detectar los cambios térmicos en una muestra por comparación (diferencia) con una referencia que no sufre cambios, cuando ambas son simultáneamente sometidas a un ciclo de calentamiento/enfriamiento.

Existen básicamente dos modelos de calorímetros:

-De compensación de potencia: ambas muestras son calentadas/ enfriadas por fuentes de calor separadas pero idénticas, manteniéndose las temperaturas de la muestra y de referencia iguales. La diferencia de potencia usada por las fuentes para mantener a la muestra y a la referencia a igual temperatura es usada como señal de salida del CDB. Figura 7a.

-De flujo de calor: La muestra y la referencia son calentadas/enfriadas por una única fuente de calor y la diferencia de temperatura es usada como señal de salida del CDB. Figura 7b.

La gran mayoría de los CDB son del tipo de flujo de calor, así es el que se usó en esta tesis.

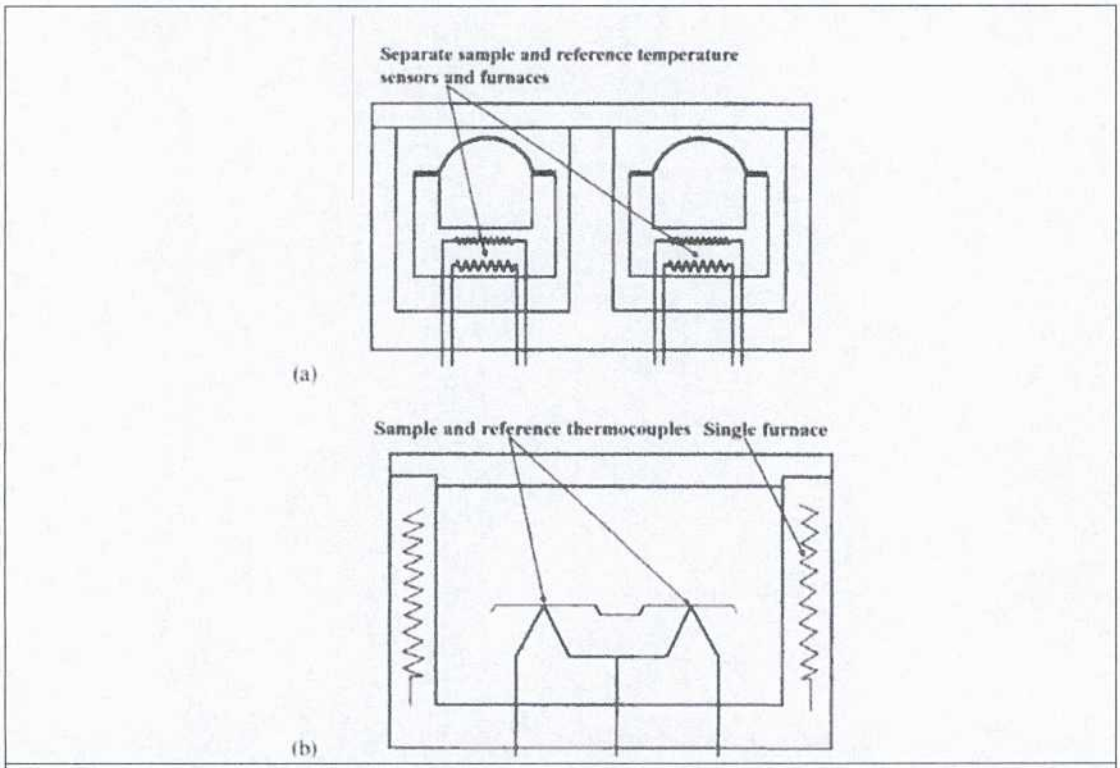


Figura N°7. Diferentes modelos de Calorímetros Diferenciales de Barrido. a) Compensación de potencia. b) Flujo de Calor [HAI02].

La muestra de referencia/comparación usada en el calorímetro puede ser de material inerte de similar masa a la muestra en estudio y colocada en un crisol de referencia, o puede ser usado como referencia el crisol vacío. La muestra y referencia son sometidas a un programa de rampas de calentamientos y enfriamientos. Los datos del CDB son usualmente presentados en flujo de calor en función de la temperatura o del tiempo, figura 8.

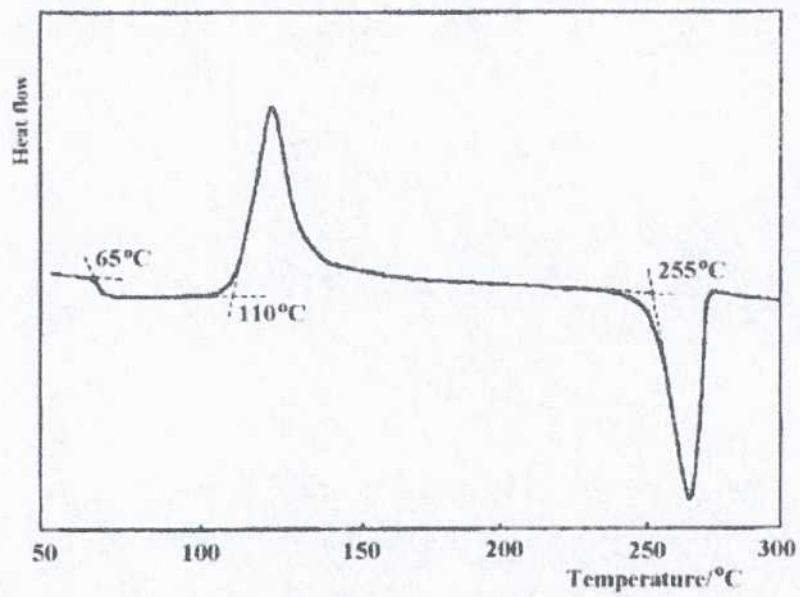


Figura N°8. Curva obtenida con un CDB mostrando una transformación exotérmica y otra endotérmica [HAI02].

Esta técnica es rápida, con buena reproducibilidad y los efectos de inhomogeneidad del material son minimizados debido al pequeño tamaño de las muestras, con masas inferiores a 200 mg, además de ser una técnica no destructiva. Sumado a lo anterior, esta técnica es muy sensible y puede ser empleada para la determinación de la disolución y precipitación de hidruros en aleaciones de circonio, incluso con concentraciones de hidrógeno menores a 10 µg/g [MDS00].

Área debajo del pico en las curvas obtenidas en el CDB

La determinación del calor de transformación de una muestra se puede realizar a partir del área encerrada por el pico de una curva de flujo de calor en función del tiempo, está dada por la expresión [VIZ03]:

$$\Delta H.m = K.A \qquad \text{E1}$$

Donde ΔH es el calor o entalpía de transformación, m es la masa de la muestra, A es el área del pico y K un coeficiente de calibración que se relaciona con la geometría y conductividad térmica del crisol, obteniéndose generalmente durante la calibración del equipo con materiales cuyo calor de fusión es bien conocido.

Para el caso de la transformación de los hidruros el área encerrada por el pico durante la disolución o precipitación de los mismos, representa la energía/entalpía absorbida o entregada por la muestra para la disolución o precipitación de los hidruros respectivamente.

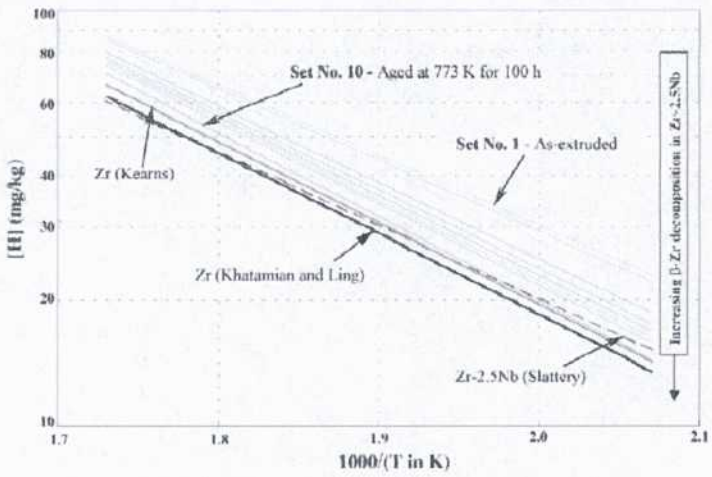
Efecto del envejecimiento

Como se dijo en el capítulo I (Caracterización del material Excel), la fase βZr es metaestable para temperaturas por debajo de los 900K, descomponiéndose gradualmente hasta alcanzar los elementos constituyentes α_{Zr} y β_{Nb} y β_{Zr} enriquecido en niobio. A continuación se muestra la ecuación que usaremos más adelante para explicar nuestros resultados.

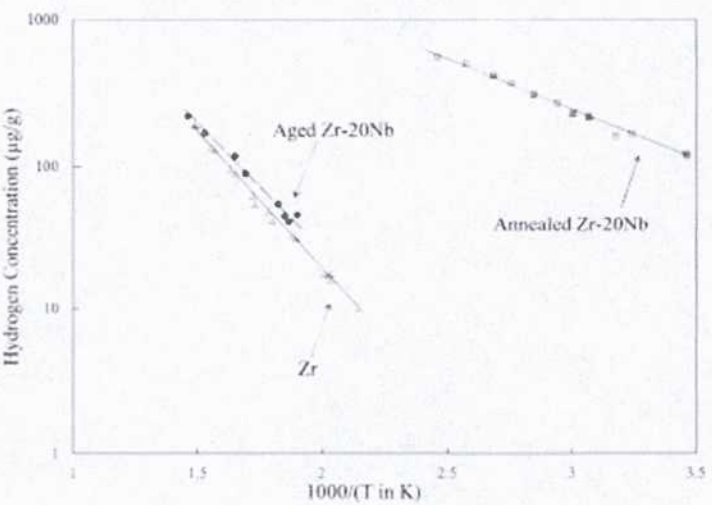
$$\beta Zr \rightarrow \left(\underset{enr}{\beta Zr} + \omega \right) \rightarrow \left(\alpha r + \underset{enr}{\beta Zr} + \omega \right) \rightarrow \left(\alpha Zr + \underset{enr}{\beta Zr} \right) \rightarrow \left(\alpha Zr + \underset{enr}{\beta Zr} + \beta Nb \right) \qquad \text{E2}$$

[KHL97] y [KHA03], [KHA99] mostraron que la solubilidad de aleaciones circonio con distintos porcentajes de Nb disminuye con el grado de descomposición de la fase β-Zr por altas temperaturas (Ver figura 9), acercándose a la solubilidad a la del zirconio puro (una sola fase) cuando la fase β está totalmente descompuesta. [BBA13] encontró que la solubilidad de la fase β de la aleación Zr-20%Nb es siempre mayor a la de la fase α, aumentando considerablemente por encima de los 100°C. Atribuyó este comportamiento al tamaño y número de sitios tetraédricos en las estructuras α-HCP y β-BCC. En este sentido [KHL97] comparó el límite de solubilidad del hidrógeno en niobio puro (BCC) con la fase βZr (BCC) de una aleación Zr-20%Nb, obteniendo una SST en el niobio cuatro veces más alta a la del βZr. En tanto la solubilidad del βZr

es dos órdenes de magnitud más grande que la del αZr, indicando que el límite de solubilidad depende más fuertemente de la estructura cristalina que de la composición química de la aleación.



Efecto del envejecimiento en la aleación Zr-2,5Nb mostrado a partir de las curvas TSSD [KHA03]. A medida que aumenta el envejecimiento la solubilidad de la aleación Zr-2,5Nb se acerca a la del Zr puro.



Solubilidad de la aleación Zr-20 Nb en condición recocida y envejecida. La aleación envejecida tiene una solubilidad similar a la del Zr puro[KHL97].

Figura N°9. Efecto del envejecimiento mostrado en la en la TSSD de aleaciones de circonio con distintos contenidos de niobio.

Efecto de los elementos aleantes/impurezas y morfología de grano

[SMI05] quien estudió los efectos del Fe, Sn, Ni y Cr sobre la SST de hidrógeno en Zircaloy-2 y Zr puro encontró que el Sn y el Cr aumentan la solubilidad, mientras que el Fe y Ni no la afectan. Concluye que la solubilidad del Zircaloy-2 es mayor que la del Zr puro debido a que el Sn decrece la energía libre de la fase α-Zr.

[MDS00] encontró para Zircaloy-4 un incremento en la solubilidad con el incremento del oxígeno como impureza, aunque no encontró una explicación clara para ello. [ERH64] encontró para aleaciones bifásicas de zirconio que el oxígeno y los elementos estabilizadores de la fase α, como el plomo, indio, antimonio, ytrio y hafnio, incrementan la solubilidad de la fase α por encima del punto eutectoide. En tanto que la solubilidad decrece (por encima del eutectoide) por los elementos estabilizadores de la fase β como el niobio, molibdeno y titanio. Por debajo del eutectoide, no encontró una influencia marcada del cambio de solubilidad de la aleación con los elementos aleantes.

[SHI97] en su estudio de solubilidad del hidrógeno en aleaciones de circonio, mostró que la estabilidad de la fase α se incrementa con la presencia de elementos como Sn, Fe, Cr, Ni y Nb, aunque no pudo determinar el efecto de cada elemento. [KHA99] trabajando con aleaciones de Zr y Nb, encontró un incremento de la solubilidad de la aleación que estaba asociado con el aumento de niobio. En este sentido [IMU07] haciendo ensayos de solubilidad en Zr puro, Zr-0,3 Nb y Zr-1Nb y Zr-2,5Nb, encontró que la solubilidad se incrementaba con el contenido de Nb.

[SIN76] observó que el titanio y niobio tienen efecto desestabilizante en la formación de hidruros δ en aleaciones de Zr-2,5%Nb, siendo más importante el efecto para el titanio.

En un trabajo reciente [CWF14], usando simulaciones *ab-initio* para explicar el efecto de los principales elementos aleantes (como el Sn, Fe, Cr, Ni y Nb en aleaciones de circonio) encontró que el Sn es el que tiene mayor fuerza desestabilizante desde el punto de vista de la formación de hidruros, aumentando la solubilidad de la aleación.

Con respecto a la morfología [KHA03] menciona en su trabajo que aleaciones Zr-2,5Nb con diferente morfología de grano no mostraron cambios en la SSTd.

EXPERIMENTAL:

Equipo utilizado

Para las experiencias desarrolladas en este capítulo se usó un Calorímetro Diferencial del Barrido (CDB) marca SETARAM modelo LABSys evo TGA-DTA. Este calorímetro diferencial de barrido, es del tipo de flujo de calor. En la figura 10 se muestra una vista del equipo junto con un corte transversal del mismo mostrando los componentes principales. La alta sensibilidad del CDB permite usar esta técnica para detectar las señales de precipitación y disolución de los hidruros en aleaciones de circonio, pudiendo entonces determinar el límite de solubilidad del hidrógeno en la aleación de circonio ensayada.

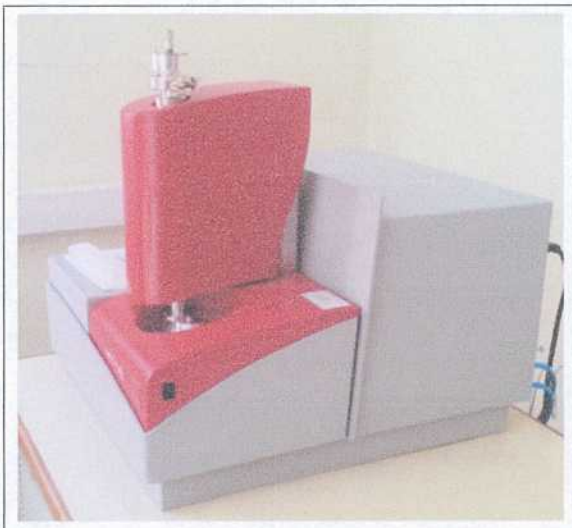
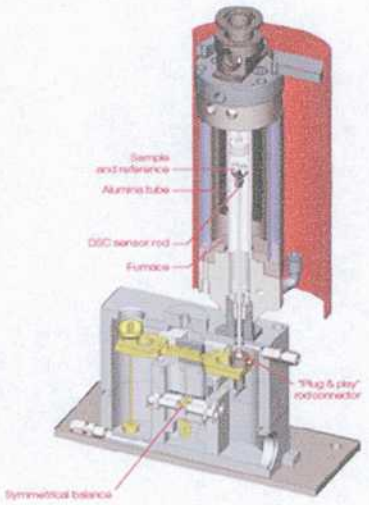


Imagen exterior



Corte transversal

Figura N°10. Calorímetro Diferencial de Barrido empleado en los ensayos de medición de solubilidad.

El equipo posee dos crisoles de alúmina, uno de ellos para colocar la muestra a medir y el otro para una muestra de referencia. El equipo tiene la posibilidad de usar atmósfera controlada, ya sea usando un gas inerte/reactivo, o vacío, con posibilidad de mezclar hasta tres gases en forma simultánea.

El equipo viene provisto con un *software* que permite registrar y trabajar con las señales obtenidas del CDB.

Las características del equipo se muestran en la figura 11

SPECIFICATIONS

Temperature range	Ambient to 1 600 °C
Isothermal temperature accuracy	+/- 1 °C
Programmable temperature scanning rate (heating and cooling)	0.01 to 100 °C.min^{-1}
Furnace cooling	32 min (1 600 °C to 50 °C)
Maximum balance capacity	20 g
Weight range	+/- 1 000 mg; +/- 200 mg
Weighing precision	+/- 0.01 %
TG Resolution	0.2 µg; 0.02 µg
Auto Sampler	30 samples and 6 references 4-prong gripper
DSC rod - Resolution	0.4 µW / 10 µW dependent on sensor
3D Cp rod - Cp Accuracy	< 2 %
Vacuum	< 10^{-3} mbar
Evolved gas	simultaneous MS, FTIR couplings (option)
Gases	• Two inlets for gas scanning (inert or reactive) or • 3 carrier gases (option) (MFC from 4 to 200 ml/min) + 1 auxiliary or reactive gas (MFC from 0.3 to 16 ml/min)*
Weight	55 kg / 121 lbs
Dimensions (Height / Width / Depth)	56 closed, 76 opened / 53 / 58 cm (22.0 closed, 29.9 opened / 20.8 / 22.8 in)
Power requirements	230 V - 50/60 Hz

*MFC = Mass Flow Controller

Figura N° 11. Especificaciones del Calorímetro Diferencial de Barrido SETARAM- LABSys.

Muestras

Las muestras empleadas para los ensayos en el calorímetro diferencial de barrido provienen de un tubo experimental designado por AECL con el N° 254 caracterizado en el capítulo I de caracterización del material Excel. Las probetas ensayadas tienen geometría de disco con un diámetro aproximado de 3,70 mm, espesor de 1,75 mm, y masas de 80 mg como las mostradas en la Figura 12.

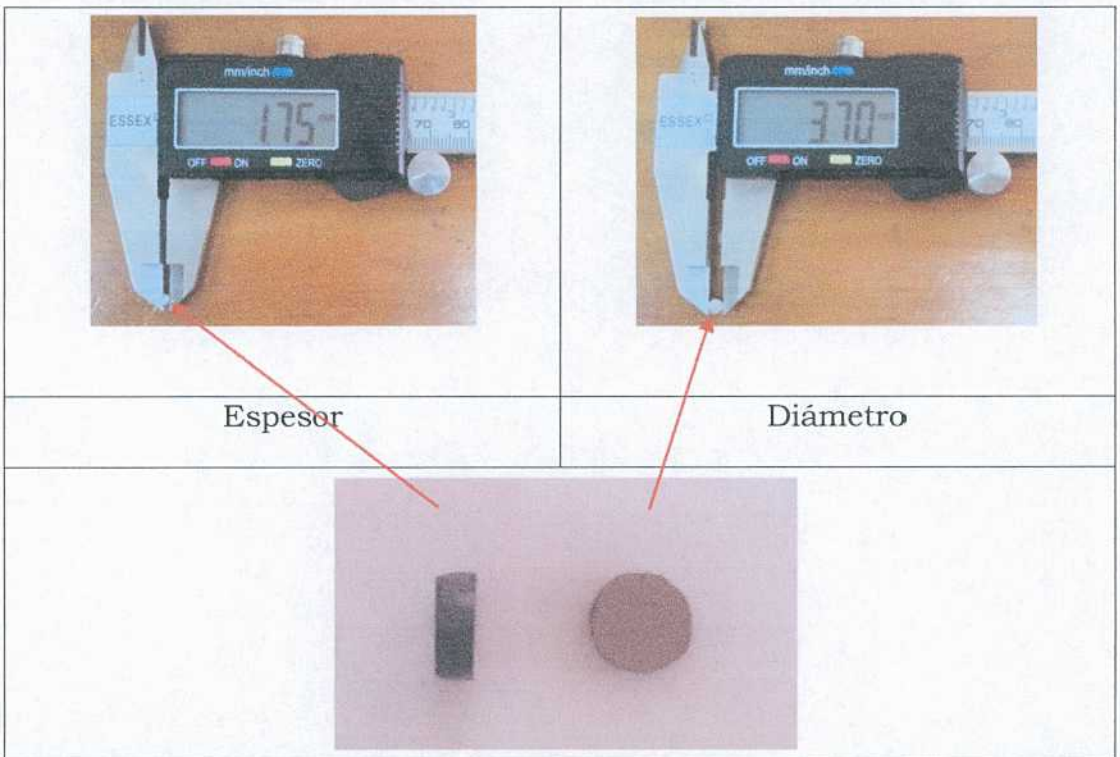


Figura N°12. Geometría y dimensiones de las muestras usadas en el calorímetro diferencial de barrido.

Las muestras de CDB fueron extraídas de las probetas de rotura diferida (Ver Capítulo IV, RDIH) en zonas apartadas de las superficies de fractura y puntos de soldadura con el fin de evitar inhomogeneidades en las concentraciones de hidrógeno y efectos de tensiones residuales.

Se designaron los ensayos en el CDB con la misma nomenclatura usada en los ensayos de K_{IH}[2] (probetas CB) y de velocidad[3] (probetas CCT), con el fin de facilitar su identificación y trazabilidad. De este modo las probetas ensayadas en el CDB designadas CB-XX, provienen de la muestra CB-XX ya ensayada en el experimento de K_{IH} y las CCT-XX provienen de las ensayadas para velocidad.

De esta forma las concentraciones de hidrógeno y tratamientos de homogenización fueron heredadas de los ensayos de K_{IH} y Velocidad de propagación de la fisura por RDIH.

El material se ensayó en tres condiciones metalúrgicas que fueron descriptas en el capítulo I de caracterización del material Excel y que son:

1) **STT**: *as received*

2) **TT750°C/0,5h**

3) **TT500°C/168h**

La historia térmica recibida por las muestras previamente a los ensayos CDB, se pueden ver en el la figura 13, donde se observa la microestructura final y las fracciones de β medidos para cada tratamiento.

Las temperaturas máximas asociadas a los ciclos térmicos empleados en los ensayos de velocidad y de K_{IH} se eligieron por debajo de los 390°C con tiempos de 1 hora, temperatura y tiempo insuficientes para modificar la microestructura del material *as received* de acuerdo a los resultados obtenidos por [SHD13] en combinación con los diagramas de equilibrio presentados en el capítulo I de caracterización del material. Esto podrá ser verificado más adelante cuando se muestren los resultados, indicando que no hay cambios debido a la microestructura

---

[2] Factor de Intensidad de Tensiones umbral en RDIH

[3] Velocidad de propagación de fisura por RDIH

para temperaturas por debajo de los 450°C y tiempos inferiores a 2 horas.

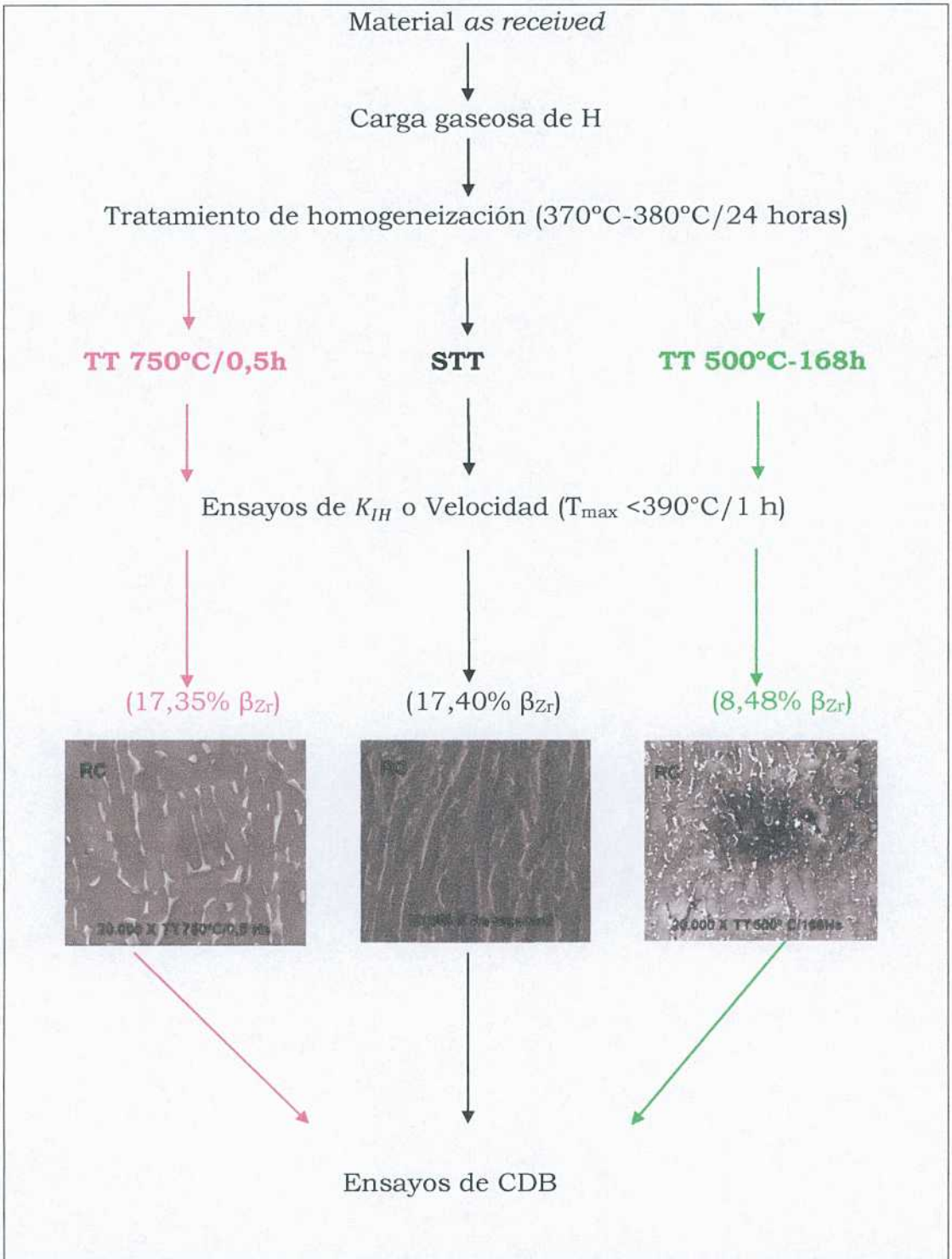


Figura N° 13. Historia térmica recibida por las muestras previamente a los ensayos CDB.

La preparación de la muestra de referencia se hizo cortando una muestra del material Excel del tubo *as received*, al que se le efectuó un tratamiento térmico a 1000°C en vacío dinámico, manteniendo la muestra por 4 horas con el fin de extraer el hidrógeno de la muestra usando el procedimiento de [BGJ02]. Las metalografías hechas luego del desgasado de la muestra no mostraron hidruros precipitados en el material. La referencia tenía similar masa e igual geometría que la utilizada en las muestras a medir.

Consideraciones Previas

En la parte de discusión/resultados, haremos referencia a la solubilidad como una medida de la afinidad de un sólido con el hidrógeno. En cambio se hablará de Límite de Solubilidad o Solubilidad Sólida Terminal haciendo referencia a la línea de solvus del diagrama de equilibrio Zr-H, representando la máxima capacidad de hidrógeno en solución en la fase sólida.

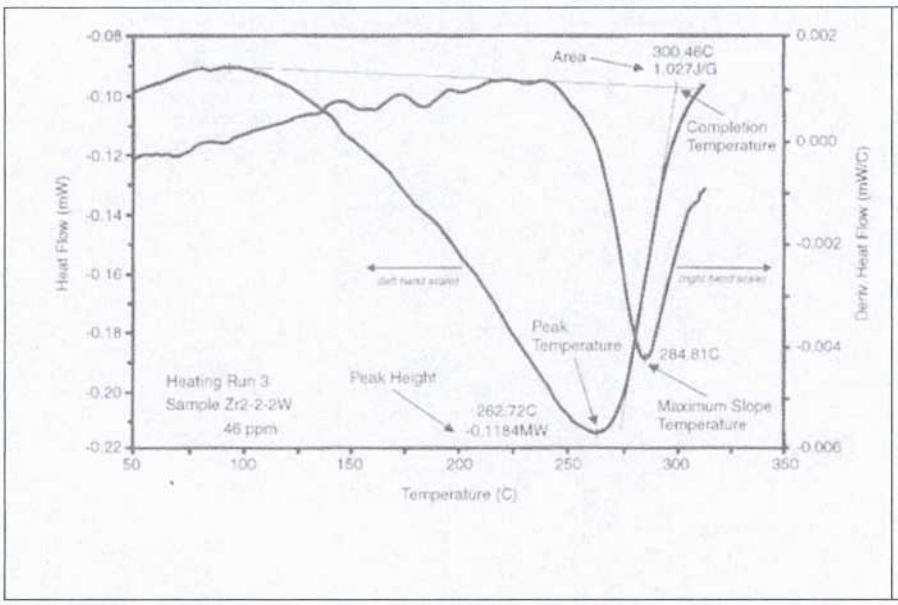
La atmósfera usada durante los ensayos fue de argón con flujo constante de 25 ml/min a fin de evitar el ingreso de oxígeno.

Los ciclos térmicos programados consistieron en 3 calentamientos y enfriamientos consecutivos iguales. Las temperaturas máximas (Tmáx) seleccionadas fueron 450°C y 385°C con tiempos de permanencia de 10 minutos a dichas temperaturas máximas y con velocidades de 10K/min. No obstante, se repitieron ensayos con ciclos y temperaturas máximas de 300°C y 420°C y velocidades de 5 y 10 K/min, con el objetivo de determinar los efectos de la temperatura máxima y la velocidad en las curvas de solubilidad.

La decisión de usar velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min está influenciada por la gran cantidad de datos existentes en bibliografía con esa velocidad en distintas aleaciones de circonio. Por igual razón, se adoptó un tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 10 minutos. En la mayoría de los ensayos se usó el crisol

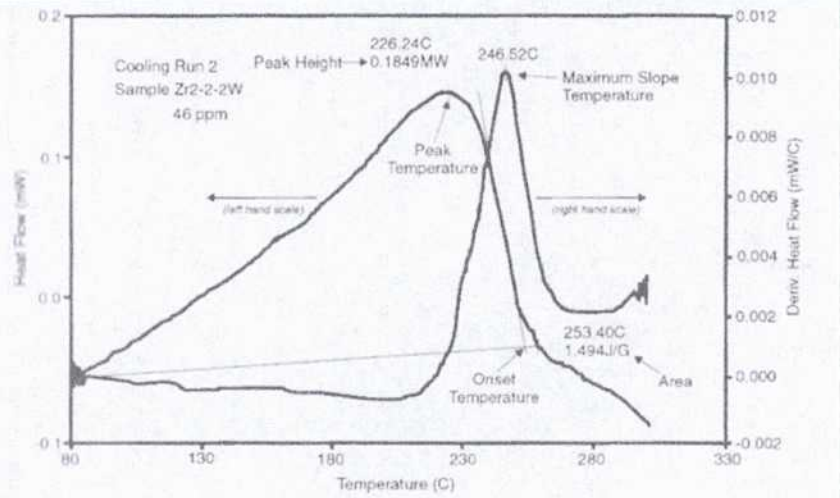
vacío como referencia, aunque en algunos casos se repitió el mismo ensayo con una muestra de referencia de similar masa que la muestra a medir, con el fin de determinar variaciones/modificaciones en las mediciones realizadas. En forma complementaria, se hicieron ensayos a velocidades de 30 K/min y 5 min de permanencia con muestra de referencia, a fin de comparar en iguales condiciones el material de esta tesis con el trabajo de Khatamian [KPP95] quien estudió el límite de solubilidad del Excel proveniente de un tubo de presión diferente al de esta tesis. Por último, se hicieron ensayos en muestras con diferentes tiempos de permanencia, temperatura máxima y velocidades para estudiar y comparar su comportamiento con otras aleaciones más conocidas.

Como ya se vió en la figura 8, durante el calentamiento, la disolución de los hidruros genera una señal de forma de pico endotérmico, mientras que en el enfriamiento la señal es un pico exotérmico. En la figura 14 (a y b), se muestra un detalle de dichos picos para caracterizar algunos puntos de interés.



a.

Disolución de hidruros



b. Precipitación de los Hidruros

Figura N°14. Señales asociadas al calorímetro diferencial de barrido mostrando las TC, TP y TMP [MDS00].

La señal obtenida en el eje de las ordenadas representa el flujo de calor en mili-watts, mientras que en las abscisas se representa el tiempo del ciclo en segundos.

A partir de los análisis de las curvas obtenidas en el CDB, se pueden obtener tres valores diferentes de temperatura asociadas al límite de solubilidad de la aleación, que son detallados a continuación:

Temperatura de Pico (TP): Es la temperatura asociada con la máxima desviación del flujo de calor a lo largo de una perpendicular trazada sobre la línea base.

Temperatura de Compleción (TC): Es la temperatura asociada a la intersección de la línea base y la tangente de la curva de flujo de calor durante la recuperación de ésta.

Temperatura de Máxima Pendiente (TMP): Es la temperatura asociada al extremo (máximo/mínimo) de la derivada de la curva de flujo de calor.

Todos los valores de límites de solubilidad en este capítulo están referidos a la *Temperatura de Máxima Pendiente* (TMP). Esta decisión fue tomada por las diferencias que hemos encontrado de

reproducibilidad de las temperaturas pico y de compleción en ciclos consecutivos de los ensayos, además de encontrar en nuestras experiencias que las mismas eran fuertemente afectadas por la extracción de la línea base, modificando los valores de acuerdo al criterio adoptado. Esta razón, junto con el hecho de que la TMP se encuentra entre TP y TC, es decir sería un promedio entre ambas, ha inclinado nuestra decisión para que la TMP sea elegida como la mejor aproximación del límite de solubilidad de la aleación. Además, es la temperatura adoptada por muchos autores para la representación de los resultados de solubilidad en aleaciones de circonio [MDS00, KIK14, RXY09, KPP95, KHL97] y eso permite una mejor comparación de resultados.

En la figura 15 se muestran una curva de calentamiento y enfriamiento para el material TT 750°C/0,5hs, mostrando los valores asociados a la *Temperatura de Máxima Pendiente* (TMP), *Temperatura de Compleción* (TC) y *Temperatura Pico* (TP). Para representar los diferentes criterios obtenidos por calentamiento y enfriamiento, en color rojo están asociados los parámetros al calentamiento, mientras que en azul están representados los enfriamientos. La curva anaranjada representa el flujo de calor sobre el sistema, mientras que la curva azul es una aproximación del flujo de calor sobre la muestra ya que la misma se obtiene de extraer la línea base (no representada en el gráfico) al flujo de calor del sistema. Por último, la curva violeta representa la derivada del flujo de calor sobre la muestra. Todas las curvas están representadas en función de la temperatura.

Las áreas debajo de las curvas (región amarilla) de flujo representan la energía asociada con la transformación de los hidruros. Como se observa en la figura, las áreas son diferentes para la disolución y precipitación, indicando que las energías para los procesos de disolución y precipitación de los hidruros en el material difieren. Esto se corresponde con el efecto de histéresis entre la SSTp y SSTd explicado más adelante en este capítulo.

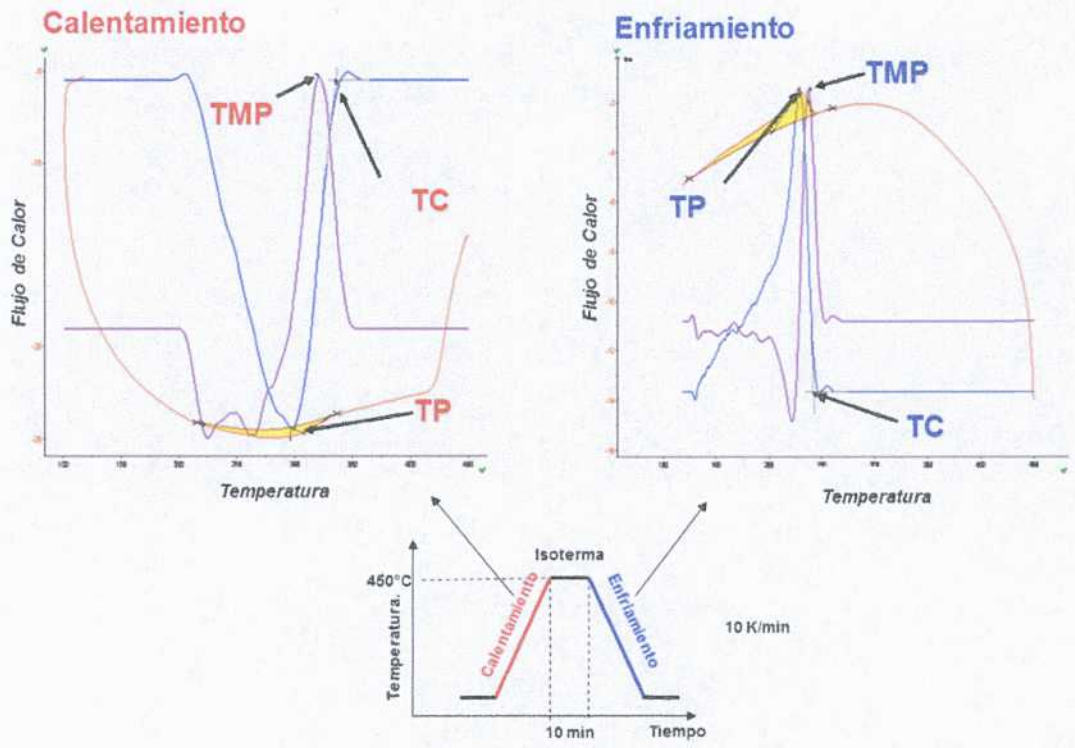


Figura N°15. Señales obtenidas durante el ciclo de calentamiento y enfriamiento de la muestra CCT-08 TT750°C/0,5h.

El primer ciclo de calentamiento para cada temperatura máxima evaluada fue descartado, con el fin de evitar cualquier efecto de las tensiones internas generadas durante la fabricación de las muestras y permitir un acomodamiento de los hidruros de la muestra adecuando el sistema para una óptima adquisición. Más allá de esto, cabe aclarar que sólo en pocas experiencias se vio una diferencia importante entre el primer ciclo y los subsiguientes.

Previamente a la medición de las temperaturas, el calorímetro se calibró en el laboratorio de Transformaciones de Fase del CAC-CNEA[4], a partir

[4] CAC-Centro Atómico Constituyentes perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica.

de la fusión de cuatro metales puros o patrones (In, Sn, Al, Fe, Ag). A partir de la calibración se obtuvo la ecuación de incerteza de la medición con la temperatura. Las incertezas en la medición para las temperaturas máximas de 450°C y 385°C son inferiores a 0,7°C, y cerca de la unidad para 1000°C, no siendo relevantes en los resultados obtenidos. En función de lo dicho y con el fin de no entorpecer la presentación de los resultados, se tomó la decisión de no representar los errores en los gráficos, aunque se presenta la curva de ajuste y la ecuación de incerteza con la temperatura del CDB (Figura 16).

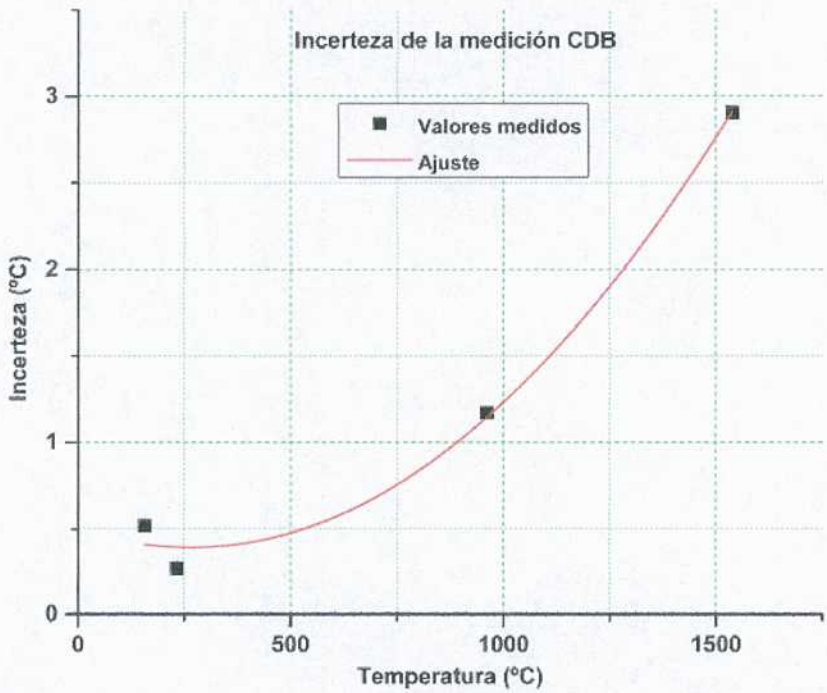


Figura N°16. Representación gráfica de la incerteza en la medición de la temperatura para el CDB.

El ajuste de la curva es cuadrático con los siguientes coeficientes:

Ajuste

$$I = 0{,}50 - 8{,}28.T + 1{,}56.T^2 \qquad \text{E3}$$

Bondad[5] del ajuste:

$$R^2 = 0{,}979 \quad S_e^2 = 0{,}029 \qquad \text{E4}$$

Siendo I la incerteza y T la temperatura, ambas medidas en °C.

Con el fin de determinar la dispersión de la concentración de hidrógeno en las muestras ensayadas, se hicieron mediciones con el CDB en 4 secciones obtenidas de las extremidades de una probeta compacta, como se ve en la figura 17. La razón por la cual se eligió una probeta compacta, se fundamenta por su mayor dimensión respecto de las probetas K_{IH} y por lo tanto mayor probabilidad de encontrar inhomogeneidad en la distribución de hidrógeno en la muestra. De las probetas compactas se eligió la CCT-11 de 92 µg/g, debido a que para esa concentración de hidrógeno se encontraron valores de solubilidad con mucha dispersión.

Las 4 secciones (A, B, C y D) de la muestra CCT-11 fueron ensayadas en el CDB empleando el mismo programa de ciclos para todas las secciones. El programa consistió de 6 ciclos, los tres primeros a Tmáx de 385°C y los tres restantes a 450°C, con una velocidad de 10 K/min. El tiempo de mantenimiento a Tmáx en todos los casos fue de 10 minutos, ver figura 18.

---

[5] Los parámetros empleados para determinar la bondad del ajuste se muestran en el anexo general de la tesis.

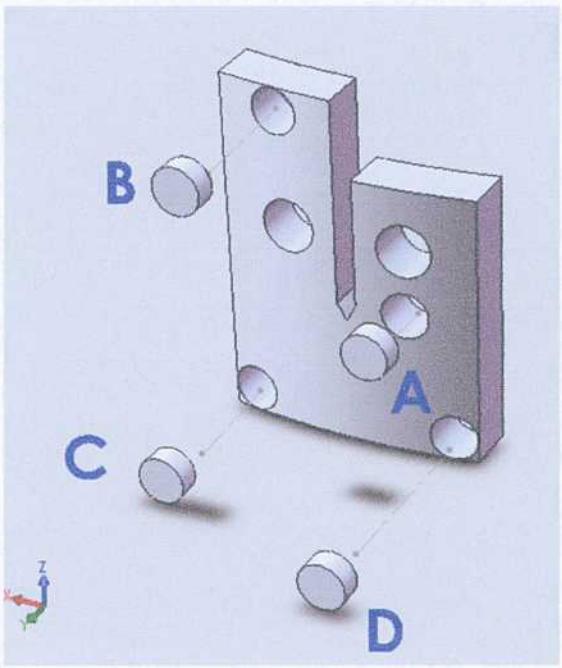


Figura N°17. Secciones extraídas de diferentes zonas de la probeta CCT.

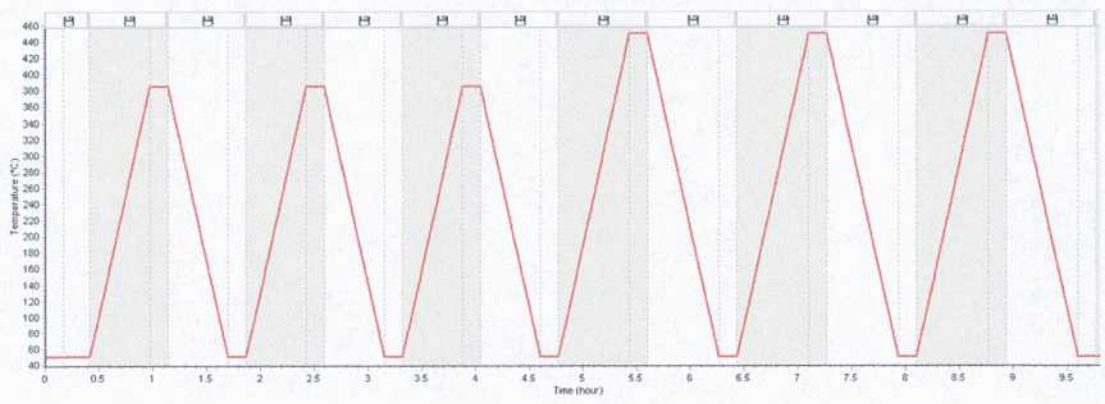


Figura N°18. Ciclo realizado en las 4 muestras extraídas de diferentes zonas de la probeta CCT-11.

Debido a que las señales de transformación fueron más nítidas en las temperaturas de 450°C, se usaron los resultados obtenidos a esas temperaturas para la comparación. En la tabla N° 4 se representan los valores correspondientes al 5° y 6° ciclo, descartando el 4° ciclo para

evitar los efectos de acomodación de los hidruros en el primer ciclo a 450°C.

Ciclo	**Temperatura medida en cada sección [°C]**							
	A		**B**		**C**		**D**	
	Td	Tp	Td	Tp	Td	Tp	Td	Tp
5°	310,1	226,2	306,4	221,1	308,9	231,9	313,1	233,1
6°	304,2	225,8	303,0	220,4	310,7	231,1	304,5	232,0
Promedio	307.2	226,0	304,7	220,8	309,8	231,5	308,8	232,6

Tabla N°4. Valores de Td y Tp obtenidos en 4 zonas diferentes de la probeta compacta CCT-11.

Dado que la desviación estándar es una medida de dispersión de los datos respecto del valor medio aritmético, se usó esa variable estadística para estimar el error asociado con concentración de hidrógeno en la muestra compacta a partir de la desviación estándar de la SST obtenidos en los ensayos de CDB de las 4 secciones. El desvío estándar para la Td, "σ_{Td}" y Tp, "σ_{Tp}" está definido en cada caso como:

$$\sigma_{Td=} \sum \frac{(Td-\overline{Td})^2}{n-1} \quad \text{E5}$$

$$\sigma_{Td=} \sum \frac{(Tp-\overline{Tp})^2}{n-1} \quad \text{E6}$$

Siendo n, el número de mediciones, $\overline{Td}$ y $\overline{Tp}$ los valores medios. Se obtuvieron los siguientes valores:

$$\sigma_{Td}= 4{,}32°C \quad \text{E7}$$

$$\sigma_{Tp} = 5{,}45°C \qquad E8$$

Podemos decir entonces que el error cometido en la medición de temperatura, debido a la dispersión de concentración de hidrógeno en la muestra, es de 5,45°C para la disolución y 4,32°C para la precipitación. Estos valores son superiores a la incerteza propia del equipo.

Variación del oxígeno durante los ensayos del CDB

Como se dijo anteriormente, el oxígeno es un estabilizador de la fase α, y aumenta la solubilidad de hidrógeno. A fin de descartar variables en el cambio de solubilidad de la aleación durante las corridas en el CDB se hicieron mediciones de oxígeno con un cromatógrafo LECO del laboratorio de Compuestos de Uranio del CAC [INF-RAM], en muestras que estuvieron en atmósfera de argón con flujo constante de 25 ml/min y muestras en atmósfera de vacío dinámico. Todas las muestras fueron sometidas a tres ciclos con Tmáx de 450°C y 10 min de permanencia con velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10K/min y comparadas con el material *as received.* Los resultados se muestran en la tabla 5.

Las mediciones se realizaron en el material en condiciones STT (*as received*). Se observó que el nivel de oxígeno en las muestras con atmósfera de argón se mantuvo similar a la concentración inicial del tubo *as received.* Para las muestras sin atmósfera, el nivel de oxígeno parece haber aumentado aunque no en un valor importante.

Por otro lado, [ERH64] encontró que la solubilidad del hidrógeno en α-Zr se incrementa con el contenido de oxígeno para temperaturas superiores al eutectoide del diagrama Zr-H-O y disminuye por debajo de esta. Sin embargo, para concentraciones de oxígeno inferiores a 3500 μg/g, la variación de la solubilidad del hidrógeno en circonio es inferior

a 200 µg/g para temperaturas superiores al eutectoide e inferior a 2 µg/g para temperaturas inferiores a la eutectoide.

Las curvas de solubilidad representadas más adelante en este capítulo, fueron obtenidas con muestras ensayadas en atmósfera de argón con temperaturas máximas de 450°C, 420°C y 385°C, de modo que podemos despreciar el efecto del incremento de oxígeno en los resultados obtenidos durante el los ensayos del CDB, como así también por el efecto de los tratamientos térmicos realizados en el material Excel, para obtener las diferentes condiciones metalúrgicas en que se estudió el material, como se mostró en la tabla 6A del capítulo I.

Muestra	Atmósfera	Oxígeno (µg/g)
as received	-	1946±195
as received	-	1862±186
as received	-	1462±146
CB-12 a	Argón	1649±165
CB-12 b	Argón	1792±172
CB-12 c	Argón	1565±156
CB-12 d	Vacío	1912±191
CB-12 e	Vacío	2336±234

Tabla N°5. Mediciones de oxígeno en muestras *as received* y luego de ser ensayadas en el CDB con diferentes atmosferas.

Si bien estas mediciones se realizaron en el material Excel en condiciones STT, podemos suponer a partir del hecho que los ensayos en el material en las otras condiciones metalúrgicas (TT750°C/05h y TT500°C/168h) fueron iguales, un comportamiento similar respecto al incremento de oxígeno.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se mostrarán los resultados de la Solubilidad Sólida Terminal del material Excel *as received* (Sin Tratar Térmicamente) y con los dos tipos de tratamientos térmicos realizados, TT750°C/0,5h y TT500/168h.

Primero se presentaran los resultados obtenidos de la Temperatura de Solubilidad Sólida Terminal de disolución "Td" y luego los de la Temperatura de Solubilidad Sólida Terminal de precipitación "Tp" para cada tratamiento térmico.

Presentados los resultados, se hará una breve discusión de ellos para luego pasar a graficar los mismos dando lugar al inicio del estudio de la solubilidad de la aleación Excel.

Con la intención de clarificar los gráficos se tomó la decisión de representar las curvas de disolución con línea llena, mientras que las de precipitación con temperaturas máximas de 450°C con líneas de trazos y la de precipitación con temperaturas máximas de 385°C con líneas de puntos. En todos los casos se respetará los colores asociados con cada tratamiento térmico de acuerdo a lo planteado en el capítulo I.

Solubilidad Sólida Terminal de disolución del Excel STTd

En las tablas 6, 7 y 8 se muestran los resultados de Td para el material Excel STT, Excel TT750°C/0,5h y Excel TT 500°C/168h respectivamente.

A fin de entender los resultados presentados en las tablas se hará una breve descripción por columna de los contenidos de las mismas:

1° columna: identificación de la muestra,

2° columna: concentración de hidrógeno total de la probeta ensayada en el CDB, designada como "CH".

3° columna: temperatura de Solubilidad Sólida Terminal de disolución usando el criterio de la máxima pendiente (TMP).

4° columna: ciclado térmico recibido por la muestra dentro del CDB e indica el número y temperatura del ciclo usado en la mediación. Por ejemplo el ciclo 320x2+450-3°, indica que los valores medidos están asociados al 3° ciclo que tiene como temperatura máxima 450°C, mostrando en forma adicional que la muestra tuvo hasta el momento tres ciclos, dos con temperaturas máximas de 320°C y uno de temperatura máxima de 450°C.

5° columna: masa de las muestras expresadas en miligramos.

6° columna: velocidad de calentamiento de la muestra.

7° columna: masa de la muestra de referencia usada. En el caso de que sea cero, la referencia es el crisol vacío.

Muestra	CH [µg/g]	Td [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-14	28	193,8	450x2-2°	116,2	10	0
CCT-15	28	197,0	300x2-2°	97,4	10	0
CCT-06	28	193,0	450x2-2°	57,7	10	0
CCT-06	28	192,8	320x2-2°	60,0	10	100,0
CCT-06	28	212,5	320x2+450x1-3°	60,0	10	100,0
CCT-06	28	--	320x2+450x2-4°	60,0	10	100,0
CCT-06	28	204,4	385x2-2°	170,0	10	0
CCT-06	28	210,2	385X3-3°	170,0	10	0
CCT-03	56	256,3	450x2-2°	55,7	10	0
CCT-03	56	258,0	450x3-3°	55,7	10	0
CCT-03	56	263,0	385x2-2°	110,0	10	0
CCT-04	59	261,8	385x2-2°	120,0	10	0
CCT-04	59	255,2	385X2+450x1-3°	120,0	10	0
CCT-04	59	256,6	385X2+450X2-4°	120,0	10	0
CCT-11	92	310,0	450x2-2°	65,3	10	0
CCT-11	92	304,2	450x3-3°	65,3	10	0
CCT-13	96	281,1	385x2-2°	150,0	10	0
CCT-13	96	276,7	385X2+450x1-3°	150,0	10	0
CCT-13	96	--	385X2+450X2-4°	150,0	10	0
CCT-10	98	--	320x2+450x1-3°	105,8	10	0
CCT-10	98	324,4	320x2+450x1-4°	105,8	10	0
CCT-10	98	318,0	320x2+450x1-3°	100,0	10	100,0
CCT-10	98	322,2	320x2+450x1-4°	100,0	10	100,0
CCT-08	113	301,6	450x2-2°	51,6	10	0
CCT-12	127	331,0	450X3-3°	67,2	10	0

CCT-12	127	334,1	450X2-2°	67,2	10	0
CCT-12	127	328,9	390x1-1°	--	10	0
CCT-12	127	334,0	450x1-1°	--	10	0
CB-17	150	308,9	385x2-2°	70,0	10	0
CB-17	150	317,0	450x2-2°	52,6	10	0
CB-17	150	308,5	450x3-3°	52,6	10	0
CB-02	196	343,0	450x2-2°	50,0	10	0
CB-02	196	345,0	450x3-3°	50,0	10	0
CB12	237	382,1	420x2-2°	171,0	5	0
CB12	237	383,6	420x3-3°	171,0	5	0
CB12	237	380,1	420x2-2°	31,3	10	0
CB16	205	376,0	400x2-2°	57,4	10	0

Tabla N°6. Resultados de Td obtenidos en el material Excel STT.

Muestra	CH [µg/g]	Td [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-06	28	--	385x2-2°	110	10	0
CCT-06	28	--	385x2+450x1-3°	110	10	0
CCT-06	28	--	385x2+450x2-4°	110	10	0
CCT-07	28	--	385x2-2°	180	10	0
CCT-07	28	--	385x2+450x1-3°	180	10	0
CCT-07	28	--	385x2+450x2-4°	180	10	0
CCT-03	56	280,5	385x2-2°	130	10	0
CCT-03	56	280,6	385x2+450x1-3°	130	10	0
CCT-03	56	283,8	385x2+450x2-4°	130	10	0
CCT-04	59	250,0	385x2-2°	120	10	0
CCT-04	59	252,3	385x2+450-3°	120	10	0
CCT-04	59	245,1	385x2+450x2-4°	120	10	0
CCT-13	96	301,3	385x2-2°	120	10	0
CCT-13	96	--	385x2+450x1-3°	120	10	0
CCT-13	96	292,2	385x2+450x2-4°	120	10	0
CCT-08	113	308,0	385x2-2°	80	10	0
CCT-08	113	309,0	385x2+450x1-3°	80	10	0
CCT-12	127	329,4	385x2-2°	110	10	0
CCT-12	127	324,0	385x2+450x1-3°	110	10	0
CCT-12	127	331,4	385x2+450x2-4°	110	10	0
CB-17	150	318,9	450x2-2°	130	10	0
CB-16	205	364,1	450x2-2°	160	10	0
CB-16	205	367,7	450x3-3°	160	10	0
CB-16	205	356,2	385x2-2°	100	10	0

Tabla N°7. Resultados de Td obtenidos con el CDB en el material Excel TT750°C/0,5h, con velocidades de 10k/min y sin referencia.

Muestra	CH [µg/g]	Td [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-14	28	--	385x2-2°	140	10	0
CCT-14	28	295,1	385x2+450x1-3°	140	10	0
CCT-14	28	292,1	385x2+450x2-4°	140	10	0
CCT-10	98	376,7	385x2+450x1-3°	120	10	0
CCT-10	98	378,0	385x2+450x2-4°	120	10	0
CCT-08	113	--	385x1-1°	110	10	0
CCT-08	113	--	385x2-2°	110	10	0
CCT-08	113	--	385x2+450x1-3°	110	10	0
CCT-08	113	392,7	385x2+450x2-4°	110	10	0
CCT-12	127	431,9	450x1-1°	80	10	0
CB-17	150	--	450x1-1°	--	10	0
CB-17	150	--	450x2-2°	--	10	0
CB-17	150	--	450x3-3°	--	10	0

Tabla N°8. Resultados de Td obtenidos con el CDB en el material Excel TT500°C/168h.

Como se comentó en la sección experimental, se tomó la decisión de descartar el primer valor obtenido de la disolución para evitar cualquier efecto previo asociado con las tensiones generadas durante el mecanizado de las muestras.

Se puede ver también en las tablas, que no se pudo medir la Td del material TT750°C/0,5h con concentraciones de hidrógeno de 28 µg/g, en cambio sí se pudieron medir en el material Excel STT y TT500°C/168 h. Esto lo podemos adjudicar al hecho que la solubilidad del Excel TT750°C/0,5h es mayor a la del material Excel con los otros tratamientos, como se verá más adelante.

Al igual que lo encontrado por otros autores en materiales como el Zircaloy y Zr-2,5Nb, no se encontraron cambios en la TSSD con la temperatura máxima del ciclo, siempre que la misma sea suficientemente alta como para disolver los hidruros precipitados y obtener una señal registrable en el CDB. Lo mismo podemos afirmar con la velocidad de calentamiento, no se observaron cambios para velocidades de calentamiento de 5 K/min y 10 K/min como queda en evidencia para la muestra CB-12 del material Excel STT. Los ensayos realizados con muestras de referencia y con crisoles vacíos no dieron diferencias importantes en los valores como se refleja en las muestras CCT-06 y CCT-10 del material STT.

Para las tres condiciones del material ensayadas, puede apreciarse que no hubo envejecimiento durante la evolución de las corridas dentro del CDB, ya que no se observaron cambios importantes en las solubilidades medidas en los sucesivos ciclos realizados en el CDB con temperaturas máximas de 385°C y 450°C y tiempos de 10 min. de permanencia. Podemos descartar entonces el envejecimiento del material para las temperaturas máximas de 450°C, 420°C y 385°C con tiempos de permanencias de 10 minutos a esas temperaturas.

Solubilidad Sólida Terminal de precipitación del Excel STTp

En las tablas 9, 10 y 11, se muestran los resultados de Tp para el las condiciones STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h, obtenidos con ciclos de enfriamientos desde 450°C, mientras que en las tablas 12, 13 y 14 se muestran los resultados obtenidos con temperaturas máximas de 385°C.

Muestra	CH [µg/g]	Tp [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-14	28	--	450x1-1°	116,2	10	0
CCT-14	28	--	450x2-2°	116,2	10	0
CCT-06	28	--	450x2-2°	57,7	10	0
CCT-06	28	--	320x2+450x1-3°	60,0	10	100,0
CCT-06	28	--	320x2+450x2-4°	60,0	10	100,0
CCT-03	56	175,6	450x1-1°	55,7	10	0
CCT-03	56	174,2	450x2-2°	55,7	10	0
CCT-03	56	173,7	450x3-3°	55,7	10	0
CCT-04	59	180,9	385X2+450x1-3°	120,0	10	0
CCT-04	59	180,2	385X2+450X2-4°	120,0	10	0
CCT-11	92	227,8	450x1-1°	65,3	10	0
CCT-11	92	226,2	450x2-2°	65,3	10	0
CCT-11	92	225,8	450x3-3°	65,3	10	0
CCT-13	96	191,3	385X2+450x1-3°	150,0	10	0
CCT-13	96	190,4	385X2+450X2-4°	150,0	10	0
CCT-10	98	244,6	320x2+450x1-3°	105,8	10	0
CCT-10	98	242,9	320x2+450x2-4°	105,8	10	0
CCT-10	98	247,8	320x2+450x1-3°	100,0	10	100,0
CCT-10	98	246,4	320x2+450x2-4°	100,0	10	100,0
CCT-08	113	228,6	450x1-1°	51,6	10	0
CCT-08	113	228,1	450x2-2°	51,6	10	0
CCT-08	113	227,4	450x3-3°	51,6	10	0
CCT-12	127	253,8	450x1-1°	67,2	10	0
CCT-12	127	252,7	450x2-2°	67,2	10	0
CCT-12	127	252,8	450x3-3°	67,2	10	0

CB-17	150	233,1	450x1-1°	52,6	10	0
CB-17	150	232,0	450x2-2°	52,6	10	0
CB-17	150	231,5	450x3-3°	52,6	10	0
CB-02	196	270,8	450x1-1°	50,0	10	0
CB-02	196	269,0	450x2-2°	50,0	10	0
CB-02	196	269,8	450x3-3°	50,0	10	0

Tabla N°9. Resultados de Tp obtenidos con el CDB en el material Excel STT con enfriamientos desde 450°C.

Muestra	CH [µg/g]	Tp [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-06	28	--	385x2+450x1-3°	110,0	10	0
CCT-06	28	--	385x2+450X2-4°	110,0	10	0
CCT-07	28	--	385x2+450x1-3°	180,0	10	0
CCT-07	28	--	385x2+450x2-4°	180,0	10	0
CCT-03	56	--	385x2+450x1-3°	130,0	10	0
CCT-03	56	--	385x2+450X2-4°	130,0	10	0
CCT-04	59	155,3	385x2+450x1-3°	120,0	10	0
CCT-04	59	154,1	385x2+450X2-4°	120,0	10	0
CCT-13	96	212,2	385x2+450x1-3°	120,0	10	0
CCT-13	96	210,1	385x2+450X2-4°	120,0	10	0
CCT-08	113	237,1	385x2+450x1-3°	80,0	10	0
CCT-12	127	244,3	385x2+450x1-3°	110,0	10	0
CCT-12	127	246,7	385x2+450x2-4°	110,0	10	0
CCT-17	150	237,5	450x1-1°	130,0	10	0
CCT-17	150	237,2	450x2-2°	130,0	10	0
CB-16	205	284,0	450x1-1°	160,0	10	0
CB-16	205	285,2	450x2-2°	160,0	10	0
CB-16	205	285,8	450X3-3°	160,0	10	0

Tabla N°10. Resultados de Tp obtenidos con el CDB en el material Excel TT750°C/0,5h con enfriamientos desde 450°C.

Muestra	CH [µg/g]	Tp [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-14	28	219,0	385x2+450x1-3°	140,0	10	0
CCT-14	28	218,7	385x2+450x2-4°	140,0	10	0
CCT-04	59	288,0	385x2+450x1-3°	90,0	10	0
CCT-04	59	288,9	385x2+450x2-4°	90,0	10	0
CCT-10	98	312,5	385x2+450x1-3°	120,0	10	0
CCT-10	98	313,1	385x2+450x2-4°	120,0	10	0
CCT-08	113	312,5	385x2+450x1-3°	110,0	10	0
CCT-08	113	313,1	385x2+450x2-4°	110,0	10	0
CCT-12	127	367,8	450x1-1°	80,0	10	0

Tabla N°11. Resultados de Tp obtenidos con el CDB en el material Excel TT500°C/168h con enfriamientos desde 450°C.

Muestra	CH [µg/g]	Tp [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-06	28	144,4	385x3-3°	170,0	10	0
CCT-03	56	193,8	385x1-1°	110,0	10	0
CCT-03	56	193,2	385x2-2°	110,0	10	0
CCT-04	59	205,5	385x1-1°	80,0	10	0
CCT-04	59	206,1	385x2-2°	80,0	10	0
CCT-13	96	211,3	385x1-1°	100,0	10	0
CCT-13	96	211,9	385x2-2°	100,0	10	0
CCT-12	127	276,1	385x1-1°	--	10	0
CB-17	150	246,7	385x1-1°	70,0	10	0
CB-17	150	245,8	385x2-2°	70,0	10	0

Tabla N°12. Resultados de Tp obtenidos con el CDB en el material Excel STT con enfriamientos desde 385°C.

Muestra	CH [µg/g]	Tp [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-06	28	--	385x1-1°	110,0	10	0
CCT-06	28	--	385x2-2°	110,0	10	0
CCT-07	28	--	385x1-1°	180,0	10	0
CCT-07	28	--	385x2-2°	180,0	10	0
CCT-03	56	--	385x1-1°	130,0	10	0
CCT-03	56	--	385x2-2°	130,0	10	0
CCT-04	59	174,7	385x1-1°	120,0	10	0
CCT-04	59	172,5	385x2-2°	120,0	10	0
CCT-13	96	226,7	385x1-1°	120,0	10	0
CCT-13	96	228,8	385x2-2°	120,0	10	0
CCT-08	113	259,4	385x1-1°	80,0	10	0
CCT-08	113	253,9	385x2-2°	80,0	10	0
CCT-12	127	263,7	385x1-1°	110,0	10	0
CCT-12	127	265	385x2-2°	110,0	10	0
CB-16	205	304,2	385x2-1°	100,0	10	0
CB-16	205	303,4	385x2-2°	100,0	10	0

Tabla N°13. Resultados de Tp obtenidos con el CDB en el material Excel TT750°C/0,5h con enfriamientos desde 385°C.

Muestra	CH [µg/g]	Tp [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-14	28	223,4	385x1-1°	140,0	10	0
CCT-14	28	224,8	385x2-2°	140,0	10	0
CCT-04	59	288,0	385x1-1°	90,0	10	0
CCT-04	59	288,9	385x2-2°	90,0	10	0
CCT-10	98	331,1	385x1-1°	120,0	10	0
CCT-10	98	329,4	385x2-2°	120,0	10	0

Tabla N°14. Resultados de Tp obtenidos con el CDB en el material Excel TT500°C/168h con enfriamientos desde 385°C.

La descripción de las tablas de arriba es idéntica a la presentada para la disolución, con la diferencia que en este caso la columna 4° representa la temperatura desde la cual se enfrió para obtener la Tp.

Es importante aclarar, que para la obtención de la Tp se incorporó la medición asociada al primer ciclo, pues se entendió que el material durante el primer calentamiento alcanzó a eliminar las tensiones internas generadas durante el mecanizado de las muestras. Lo que avala dicho procedimiento es que no se encontró diferencia entre la primera medición y las subsiguientes, como se aprecia en los resultados para las tres condiciones del material.

En correlación con lo planteado para la disolución, en la condición TT750°C/0,5h, se observó que para la precipitación no se pudieron medir las Tp para concentraciones de hidrógeno inferiores a 56 µg/g. Esto va de la mano con que el límite de solubilidad de la condición TT750°C/0,5h es mayor a la de los otros tratamientos térmicos, no pudiendo ser medibles las señales para las concentraciones de 28 y 56 µg/g.

A diferencia de la Td, la Tp es fuertemente afectada por la temperatura máxima previa alcanzada en el ciclo y desde la cual se enfría. Puede

verse que la Tp obtenida desde enfriamientos de 450°C es inferior a la obtenida desde 385°C para todas las concentraciones ensayadas. Este comportamiento está de acuerdo a los resultados obtenidos por otros autores en Zircaloy y Zr-2,5Nb. Las mayores temperaturas máximas, implican mayores energías máximas disponibles para relevar defectos en el material, necesitando mayores sub-enfriamientos para formar los hidruros y en consecuencia una disminución de la Tp del material.

Respecto del envejecimiento y acorde a lo observado para la disolución, durante la precipitación, tampoco se observó envejecimiento con el correr de los ciclos en el CDB para las temperaturas máximas de 450°C y 385°C en las tres condiciones.

Determinación las ecuaciones de ajuste de SSTd para el material Excel

A partir de la independencia observada en la Td respecto de la temperatura máxima, el número de repetición de ciclos y la velocidad de calentamiento (al menos para las condiciones ensayadas), se tomó la decisión de unificar los valores de Td para cada concentración de hidrógeno con objeto de tener un único valor de la Td (valor medio aritmético) en función de la concentración de hidrógeno. De esta forma se intentó buscar una relación entre la Td y la concentración de hidrógeno para cada condición metalúrgica.

Ajuste de Td para Excel STT

En la tabla 15 se muestra un resumen de los valores medios obtenidos para la Td en el material Excel STT para cada concentración de hidrógeno ensayada. Si se representan los valores medios obtenidos en un gráfico del tipo Van't Hoff, en donde en la ordenada están representados los logaritmos naturales de las concentraciones de

hidrógeno y en la abscisa las inversas de las temperaturas absolutas, obtenemos un ajuste del tipo lineal como el mostrado en la figura 19.

CH **[µg/g]**	$\overline{Td}$ **[°C]**
28	200,5
56	259,1
59	257,9
92	307,1
96	278,9
98	322,2
113	301,6
127	331,5
150	311,5
205	376,0
237	381,9

Tabla N°15. Valores medios de Td para la condición STT.

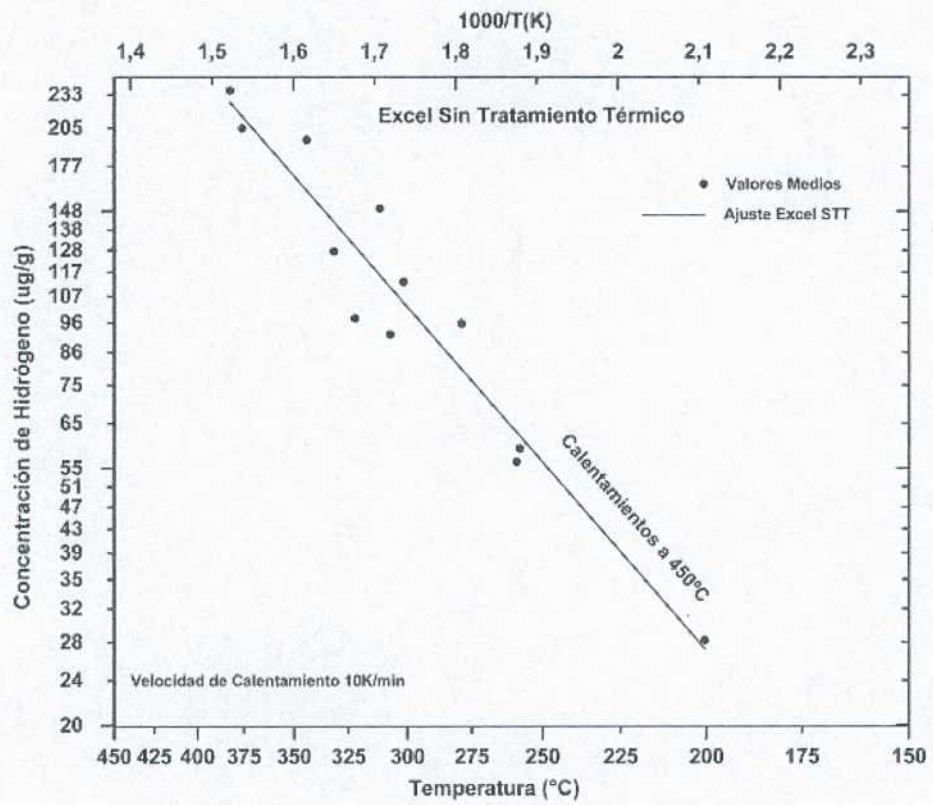


Figura N°19. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal de disolución media del material Excel STT.

La expresión de ajuste de la curva está dada por la siguiente relación:

Ajuste

$$Ln(CH_d) = 10{,}96 - \frac{3627{,}97}{T} \qquad \text{E9}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}924 \quad S_e^2.n = 0{,}290 \qquad \text{E10}$$

Siendo CH la concentración de hidrógeno en µg/g en el material y T la temperatura absoluta.

A partir de la expresión E9, podemos expresar la ecuación de solubilidad en la forma explícita de CH_d:

$$CH_d = A.e.^{\frac{Q_d}{R.T}} = 57526{,}44.e^{\frac{-30148{,}43}{R.T}} \qquad \text{E11}$$

siendo Q_d la energía de activación o la energía necesaria para la disolución de los hidruros, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta y A un factor pre-exponencial.

Ajuste de Td para Excel TT750°C/0,5h

En la tabla 16 se muestra un resumen de los valores medios obtenidos para la Td en el material Excel TT750°C/0,5h para cada concentración de hidrógeno ensayada. El gráfico del tipo Van't Hoff, está mostrado en la figura 20

CH **[µg/g]**	$\overline{Td}$ **[°C]**
28	--
56	--
59	249,1
96	296,8
113	308,5
127	328,3
150	318,9
205	362,7

Tabla N°16. Valores medios de Td para el material ExcelTT750°C/0,5h.

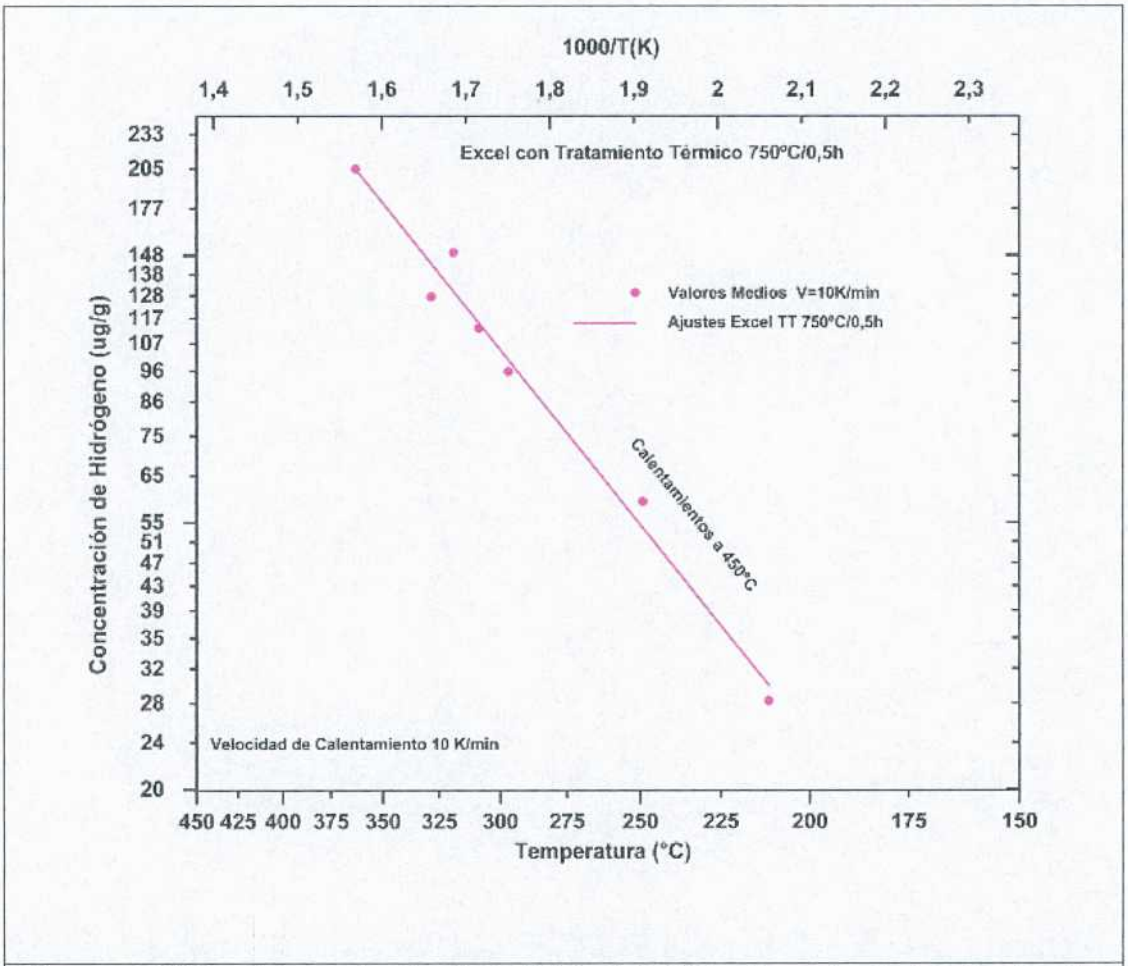


Figura N°20. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal de disolución media del material ExcelTT750/0,5 h.

La expresión de ajuste de la curva está dada por la siguiente relación:

Ajuste

$$Ln(CH_d) = 11{,}50 - \frac{1925{,}68}{T} \qquad \text{E12}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}976 \quad S_e^2.n = 0{,}050 \qquad \text{E13}$$

A partir de la expresión E12, podemos expresar la ecuación de solubilidad en la forma explícita de *CH*:

$$CH_d = 98715{,}77{,}06.\, e^{\frac{-32622{,}40}{R.T}} \qquad \text{E14}$$

siendo los parámetros los mismos que en la E11.

Ajuste de Td para Excel TT500°C/168h

En la tabla 17 se muestra un resumen de los valores medios obtenidos para la Td en el material Excel TT500°C/168h para cada concentración de hidrógeno ensayada. El gráfico del tipo Van't Hoff, está mostrado en la figura 21.

CH **[µg/g]**	$\overline{Td}$ **[°C]**
28	293,6
98	377,4
113	392,7
127	431,9

Tabla N°17- Valores medios de Td para el material ExcelTT500°C/168h.

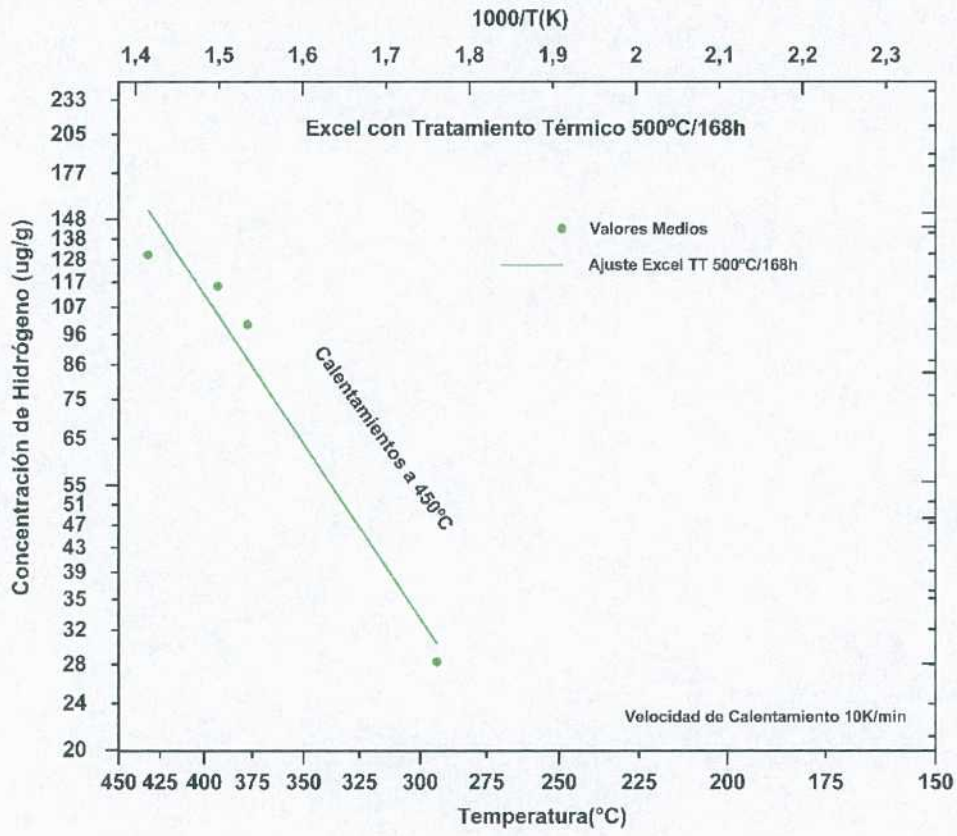


Figura N°21. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal de disolución media del material ExcelTT500/168 h.

La expresión de ajuste de la curva está dada por la siguiente relación:

Ajuste

$$Ln(CH_d) = 11{,}60 - \frac{4644{,}00}{T} \qquad \text{E15}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}939 \quad S_e^2.n = 0{,}059 \qquad \text{E16}$$

A partir de la expresión E15, podemos expresar la ecuación de solubilidad en la forma explícita de CH:

$$CH_d = 109097{,}80.\, e^{\frac{-38591{,}64}{R.T}} \qquad \text{E17}$$

siendo los parámetros los mismos que en la E11.

Determinación de las ecuaciones de ajuste de SSTp para el material Excel

Al igual que lo planteado para la Td, no se ha visto cambio con el avance de los ciclos en la Tp para una misma temperatura máxima de enfriamiento. Sin embargo, y a diferencia de la disolución, sí se observa un cambio importante de la Tp con respecto a la temperatura máxima desde la cual se produce el enfriamiento como ya fue mencionado.

Esto obliga a dividir y expresar la Tp media en dos clases, una asociada a la temperatura máxima de enfriamiento 450°C y la otra asociada a la temperatura máxima de enfriamiento de 385°C.

Ajuste de Tp para Excel STT

En la tabla 18 están representados los valores medios de Tp obtenidos con el CDB para las temperaturas máximas de 450°C y 385°C con 10 min de permanencia a esas temperaturas. El gráfico del tipo Van't Hoff, para la temperatura máxima de 450°C se muestra en la figura 22.

CH (µg/g)	$\overline{Tp}$
28	-
56	174,5
92	226,6
96	190,9
98	245,4
113	228,0
127	253,1
150	232,2
196	269,9

Enfriamientos desde 450°C

CH (µg/g)	$\overline{Tp}$
28	144,4
56	193,5
59	205,8
96	211,6
127	276,1
150	246,3

Enfriamientos desde 385°C

Tabla N° 18. Valores medios de Tp obtenidos con el CDB en el material Excel STT

El ajuste de la curva para los valores medios de Tp con enfriamientos desde 450 °C está dado por la siguiente expresión:

Ajuste

$$Ln(CH_p) = 9{,}84 - \frac{2571{,}07}{T} \quad \text{E18}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}737 \qquad S_e^2.n = 0{,}300 \qquad \text{E19}$$

Operando de igual manera que antes resulta:

$$CH_p = 18769{,}72.e^{\frac{-21365{,}59}{R.T}} \quad \text{E20}$$

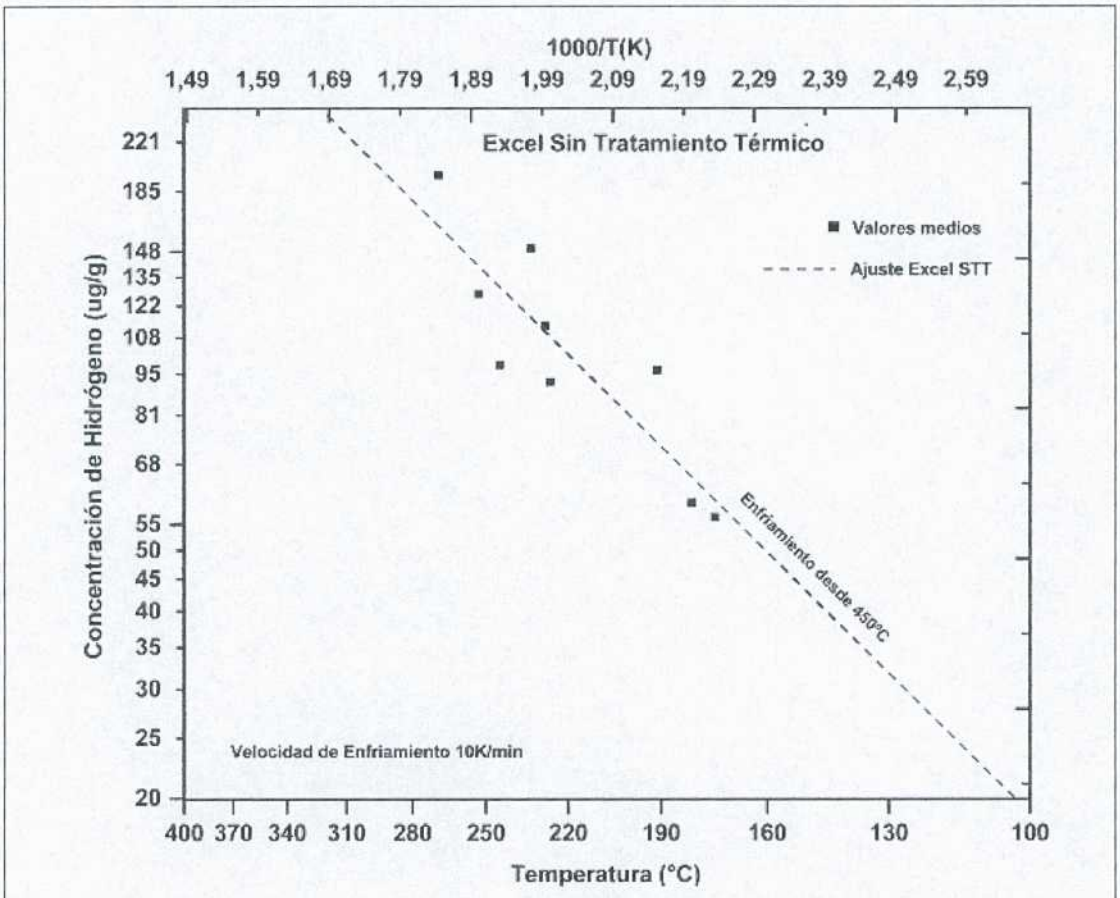


Figura N°22. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación media del material Excel STT con enfriamiento desde 450°C.

La representación gráfica de los valores medios de Tp para la temperatura máxima de 385°C se muestra en la figura 23.

La ecuación logarítmica para el caso de temperatura máxima de 385°C resulta:

Ajuste

$$Ln(CH_p) = 10{,}48 - \frac{2979{,}21}{T} \qquad \text{E21}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}866 \quad S_e^2.n = 0{,}207 \qquad \text{E22}$$

Operando de igual manera que antes resulta:

$$CH_p = 35596{,}41.\, e^{\frac{-24757{,}24}{R.T}} \qquad \text{E23}$$

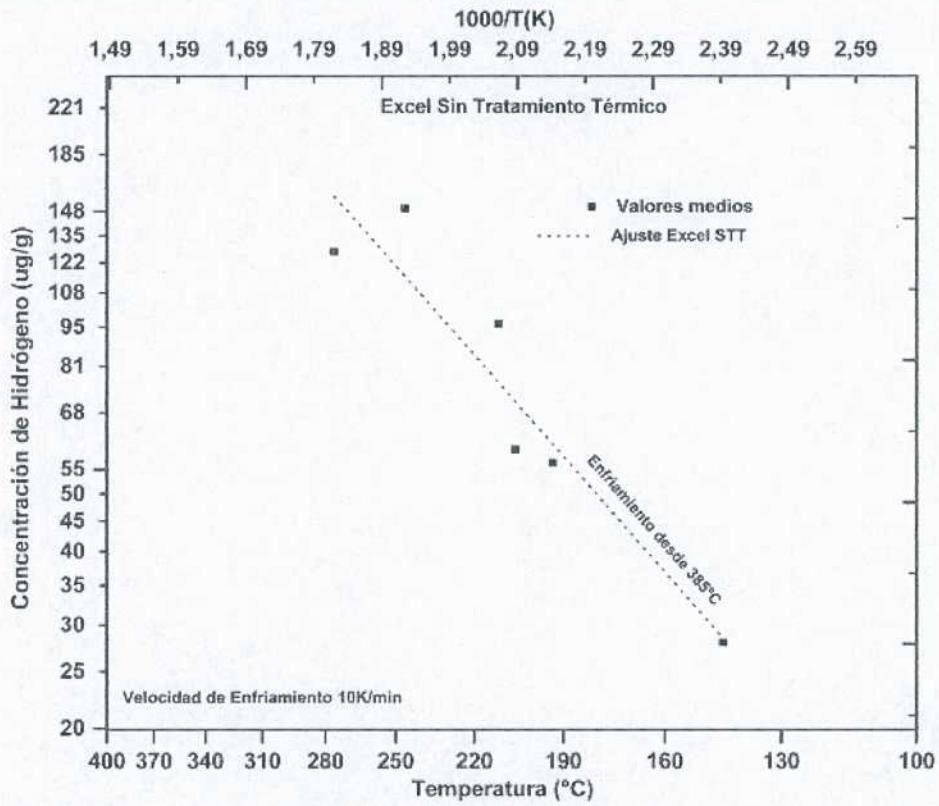


Figura N°23. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal media de precipitación del material Excel STT con enfriamientos desde 385°C.

Ajuste de Tp para Excel TT750°C/0,5h.

En la tabla 19 están representados los valores medios de Tp obtenidos con el CDB para las temperaturas de 450°C y 385°C con 10 min de permanencia a esas temperaturas. El gráfico del tipo Van't Hoff, para la temperatura máxima de 450°C se muestra en la figura 24.

CH [µg/g]	$\overline{Tp}$ [°C]
28	--
56	--
59	154,7
96	211,2
113	237,1
127	245,5
150	237,4
205	285

Enfriamientos desde 450°C

CH [µg/g]	$\overline{Tp}$ [°C]
28	--
56	--
59	173,6
96	227,8
113	256,7
127	264,4
205	303,8

Enfriamientos desde 385°C

Tabla N°19. Valores medios de Tp obtenidos en el CDB en el material Excel TT750°C/0,5h

El ajuste de la curva para los valores medios de SST_P con enfriamientos desde 450 °C está dado por la siguiente expresión:

Ajuste

$$Ln(CH_p) = 9{,}20 - \frac{2212{,}13}{T} \quad \text{E24}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}913 \qquad S_e^2.n = 0{,}062 \qquad \text{E25}$$

Operando de igual manera que antes resulta:

$$Ln(CH_p) = 9897{,}13 - \frac{18382{,}80}{T} \qquad \text{E26}$$

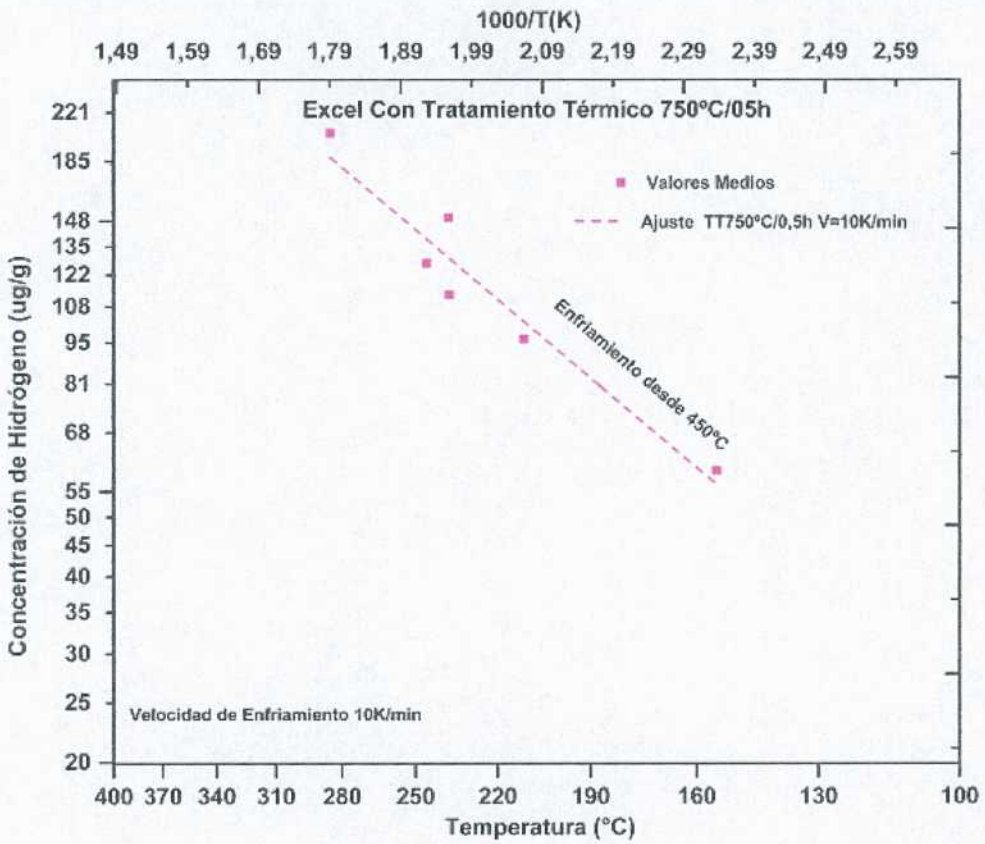


Figura N°24. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación media del material Excel TT750°C/0,5h, enfriado desde 450°C.

La representación gráfica de los valores medios de Tp para la temperatura máxima de 385°C se muestra en la figura 25.

La ecuación logarítmica para el caso de temperatura máxima de 385°C resulta:

Ajuste

$$Ln(CH_p) = 9{,}23 - \frac{2327{,}92}{T} \qquad \text{E27}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}943 \quad S_e^2.n = 0{,}035 \qquad \text{E28}$$

Operando de igual manera que antes resulta:

$$CH_p = 10198{,}54.\, e^{\frac{-19345{,}02}{R.T}} \qquad \text{E29}$$

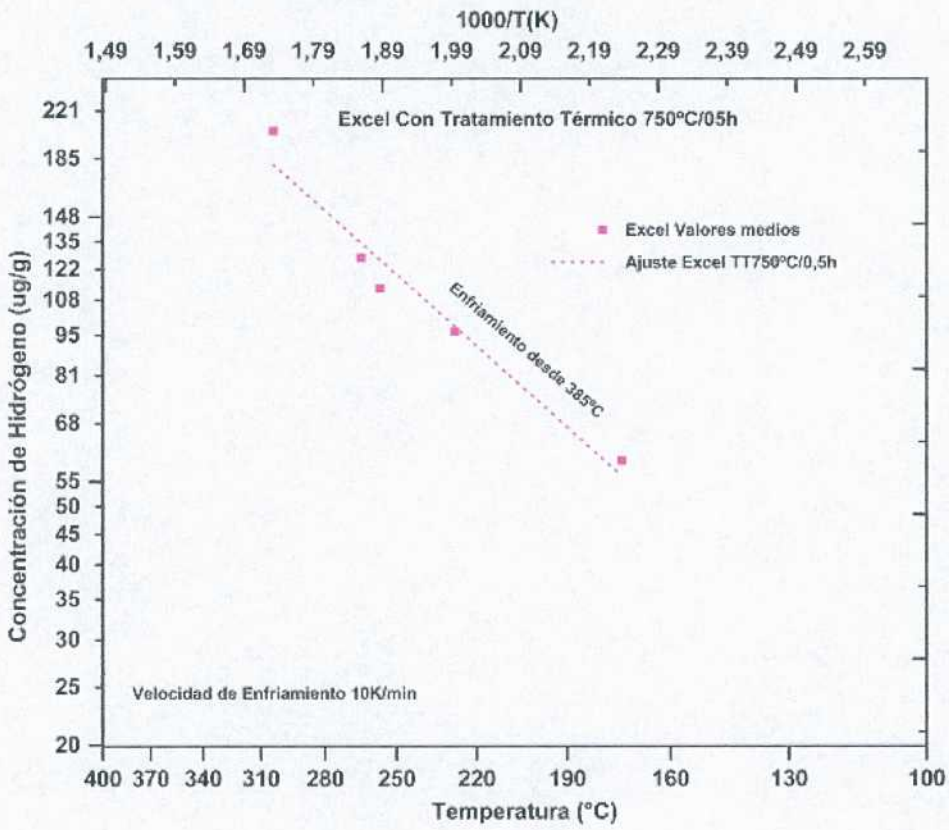


Figura N°25. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal media de precipitación del material ExcelTT750°C/0,5h, con enfriamientos desde 385°C.

Ajuste de Tp para Excel TT500°C/168h.

En la tabla 20 están representados los valores medios de Tp obtenidos con el CDB para las temperaturas de 450°C y 385°C con 10 min de permanencia a esas temperaturas. El gráfico del tipo Van't Hoff, para la temperatura máxima de 450°C se muestra en la figura 26.

CH [µg/g]	$\overline{Tp}$ [°C]
28	221,5
59	288,5
98	312,8
113	313,0
127	367,8

Enfriamientos desde 450°C

CH [µg/g]	$\overline{Tp}$ [°C]
28	224,1
59	288,5
98	330,3

Enfriamientos desde 385°C

Tabla N°20. Valores medios de Tp obtenidos con el CDB en el material ExcelTT500°C/168h

El ajuste de la curva para los valores medios de SST_P con enfriamientos desde 450 °C está dado por la siguiente expresión:

Ajuste

$$Ln(CH_P) = 10{,}51 - \frac{3533{,}53}{T} \qquad \text{E30}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}900 \quad S_e^2.n = 0{,}116 \qquad \text{E31}$$

Operando de igual manera que antes resulta:

$$CH_p = 36680{,}48.e^{\frac{-29363{,}63}{R.T}} \qquad \text{E32}$$

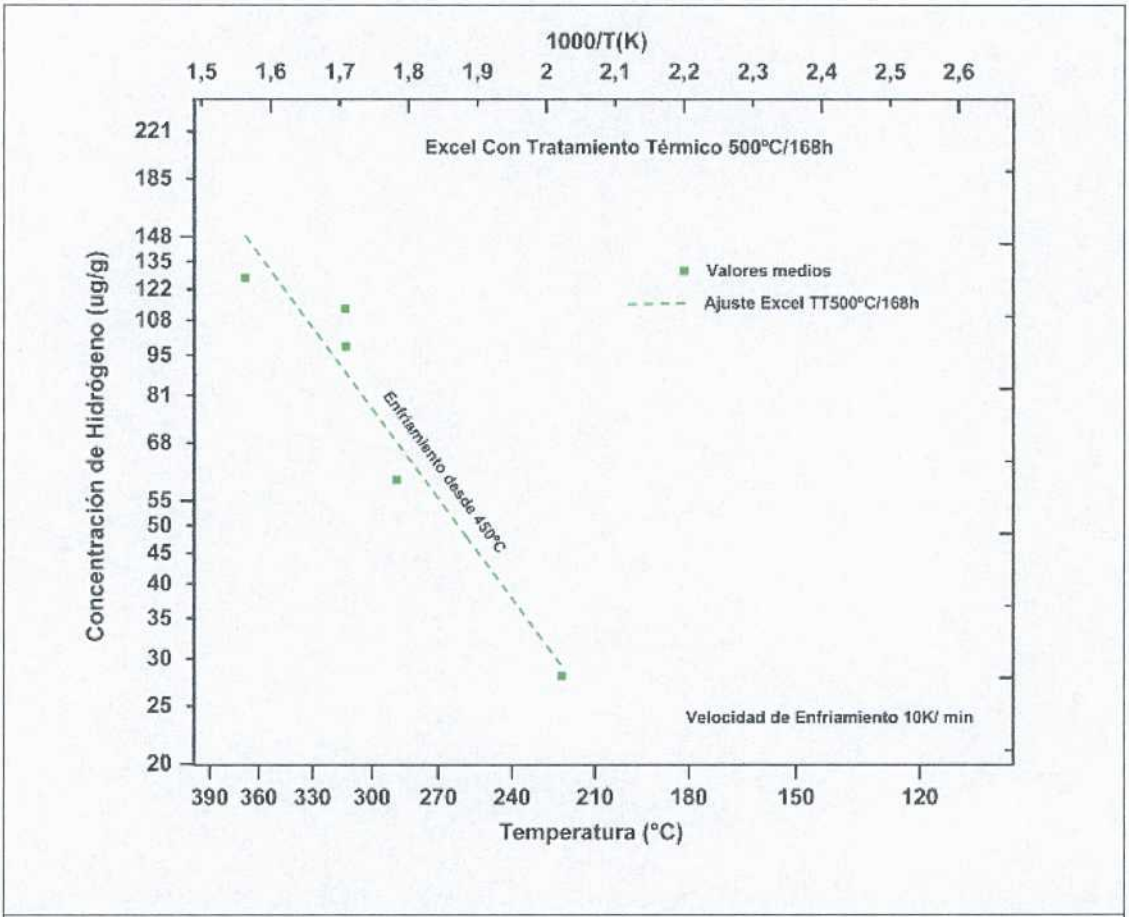


Figura N°26. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación media del material Excel TT500°C/168h enfriado desde 450°C.

La representación gráfica de los valores medios de Tp para la temperatura máxima de 385°C se muestra en la figura 27.

La ecuación logarítmica para el caso de temperatura máxima de 385°C resulta:

Ajuste

$$Ln(CH_P) = 10.36 - \frac{3501,80}{T} \qquad \text{E33}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}992 \quad S_e^2.n = 0{,}003 \qquad \text{E34}$$

Operando de igual manera que antes resulta:

$$CH_p = 31571{,}18.e^{\frac{-29099{,}96}{R.T}} \qquad \text{E35}$$

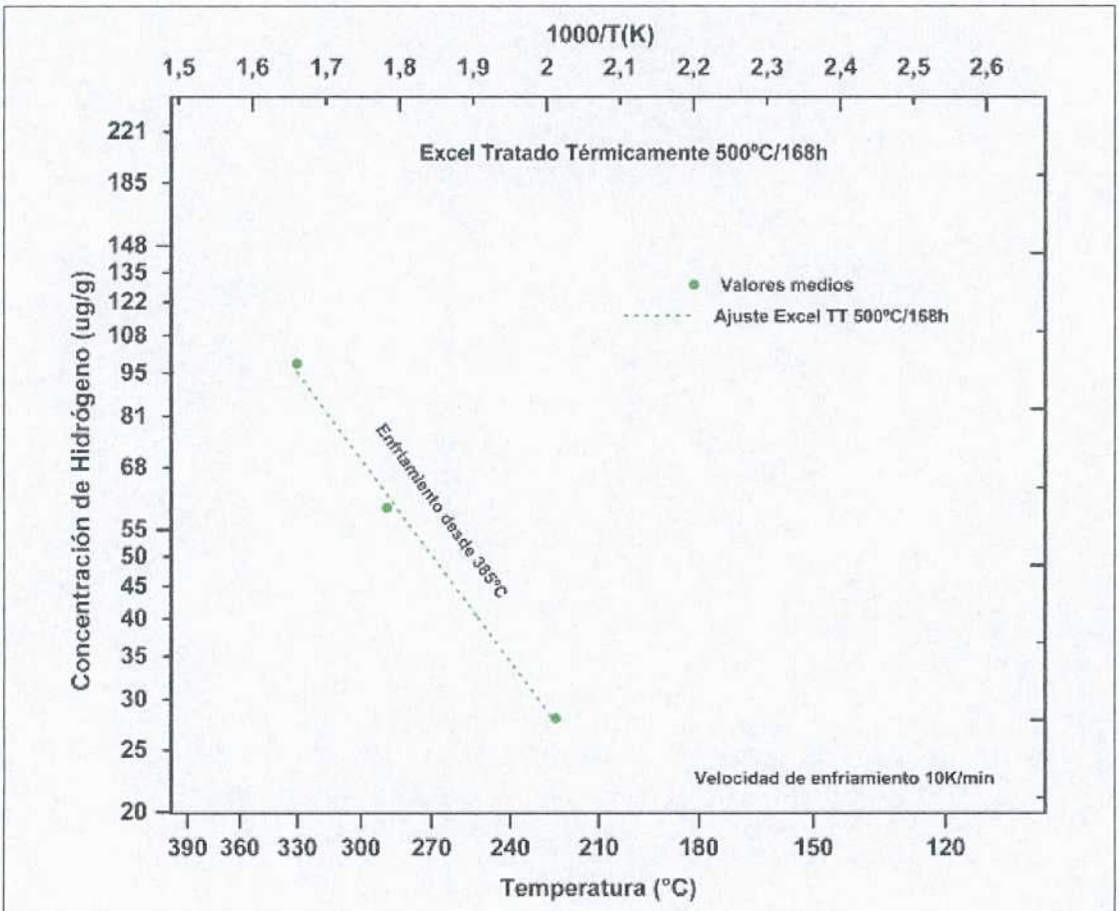


Figura N°27. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal media de precipitación del material Excel TT500°C/168h con enfriamientos desde 385°C.

Determinación de la Solubilidad Sólida Terminal del material Excel TT750°C/0,5h con las condiciones de Khatamian [KPP95].

Con la intención de comparar los escasos datos existentes en bibliografía, y a fin de disminuir los efectos en las mediciones con las condiciones experimentales, se tomó la decisión de medir la solubilidad del H en el material Excel de nuestro tubo en idénticas condiciones a las empleadas por Khatamian en su trabajo [KPP95] quien también usó un calorímetro diferencial de barrido del tipo de flujo de calor.

El tubo Excel ensayado por Khatamian, es el tubo N°598 que tiene un tratamiento térmico final de recocido de 750°C/0,5 h seguido por un relevamiento de tensiones de 400°C por 24h. Las concentraciones de hidrógeno para las que se midió la solubilidad fueron 50, 100 y 150 µg/g en probetas en forma de disco con masas de 50 mg.

Los ensayos se practicaron en un calorímetro diferencial de barrido marca TA Instruments modelo 2910 usando ciclos térmicos a temperaturas de 450°C y con velocidades de calentamiento/enfriamiento de 30K/min y empleando una muestra de referencia libre de hidrógeno.

Las curvas de ajuste encontradas por Khatamian son:

Para la disolución:

$$CH_d = 57200.e^{\frac{-30100}{R.T}} \qquad \text{E36}$$

Para la precipitación:

$$CH_p = 11200.e^{\frac{-18700}{R.T}} \qquad \text{E37}$$

Nuestro tubo Excel TT750°C/0,5h tiene un tratamiento térmico similar al tubo estudiado por Khatamian (aunque con otra ruta de fabricación). A partir de ello se tomó la decisión de hacer los ensayos con las mismas condiciones experimentales empleadas por Khatamian en el tubo Excel TT750°C/0,5h. La muestra de referencia usada fue una muestra de masa de 100mg que fue obtenida usando el procedimiento de [BGJ02] mencionado anteriormente. Para diferenciarla de los resultados obtenidos en el material TT750°C/0,5h con velocidades de calentamiento/enfriamiento de 10K/min y sin muestra de referencia, emplearemos el color **violeta** para representar resultados.

Las tablas 21 y 22 muestran los resultados obtenidos empleando idénticas condiciones a las usadas por Khatamian:

Muestra	CH [ug/g]	Td [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-06	28	--	450x1-1°	110,0	30	100,0
CCT-06	28	--	450x2-2 °	110,0	30	100,0
CCT-06	28	--	450x3-3°	110,0	30	100,0
CCT-04	59	--	450x1-1°	120,0	30	100,0
CCT-04	59	--	450x2-2°	120,0	30	100,0
CCT-04	59	--	450x3-3°	120,0	30	100,0
CCT-13	96	--	450x1-1°	120,0	30	100,0
CCT-13	96	299,8	450x2-2°	120,0	30	100,0
CCT-13	96	301,5	450x3-3°	120,0	30	100,0
CCT-08	113	--	450x1-1°	80,0	30	100,0
CCT-08	113	320,5	450x2-2°	80,0	30	100,0
CCT-08	113	317,4	450x3-3°	80,0	30	100,0
CCT-08	113	318,5	450x3+385x1-4°	80,0	30	100,0
CCT-08	113	320,5	450x3+385x2-5°	80,0	30	100,0
CCT-12	127	--	450x1-1°	110,0	30	100,0
CCT-12	127	331,8	450x2-2°	110,0	30	100,0
CCT-12	127	332,3	450x3-3°	110,0	30	100,0
CB-16	205	--	450x1-1°	130,0	30	100,0
CB-16	205	370,6	450x2-2°	130,0	30	100,0
CB-16	205	371,1	450x3-3°	130,0	30	100,0

Tabla N°21. Resultados de Td obtenidos con el CDB en el material Excel TT750°C/0,5h con velocidades de 30K/min y referencia.

Muestra	CH [ug/g]	Tp [°C]	N° de Ciclo Tmáx	Masa [mg]	Vel. Cal [K/min]	Referencia [mg]
CCT-06	28	--	450x1-1°	90,0	30	100,0
CCT-06	28	--	450x2-2°	90,0	30	100,0
CCT-06	28	--	450x3-3°	90,0	30	100,0
CCT-04	59	157,3	450x1-1°	120,0	30	100,0
CCT-04	59	158,5	450x2-2°	120,0	30	100,0
CCT-04	59	159,2	450x3-3°	120,0	30	100,0
CCT-13	96	213,4	450x1-1°	110,0	30	100,0
CCT-13	96	214,5	450x2-2°	110,0	30	100,0
CCT-13	96	214,5	450x3-3°	110,0	30	100,0
CCT-08	113	236,2	450x1-1°	80,0	30	100,0
CCT-08	113	236,5	450x2-2°	80,0	30	100,0
CCT-08	113	237,0	450x3-3°	80,0	30	100,0
CCT-12	127	247,4	450x1-1°	110,0	30	100,0
CCT-12	127	247,7	450x2-2°	110,0	30	100,0
CCT-12	127	249,1	450x3-3°	110,0	30	100,0
CB-16	205	288,4	450x1-1°	130,0	30	100,0
CB-16	205	288,3	450x3-3°	130,0	30	100,0
CB-16	205	289,2	450x3-3°	130,0	30	100,0

Tabla N°22. Resultados de Tp obtenidos con el CDB en el material Excel TT750°C/0,5h con velocidades de 30K/min y referencia.

Los valores medios para la Td y Tp se muestran en la tabla 23.

CH [µg/g]	$\overline{Td}$
28	--
59	--
96	300,7
113	319,2
127	332,1
205	370,9

Calentamiento a 450°C

CH [µg/g]	$\overline{Tp}$ [°C]
28	--
59	158,3
96	214,1
113	236,6
127	248,1
205	288,6

Enfriamientos desde 450°C

Tabla N°23. Valores medios de Tp y Td obtenidos con el CDB en el material Excel TT500°C/168h

La representación gráfica de los valores medios de SSTd y SSTp se muestra en las figuras 28 y 29 respectivamente.

La ecuación logarítmica para la disolución resulta:

Ajuste

$$Ln(CH_d) = 11{,}60 - \frac{4064{,}18}{T} \qquad \text{E38}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}980 \quad S_e^2.n = 0{,}012 \qquad \text{E39}$$

Operando de igual manera que antes resulta:

$$CH_d = 109097{,}80.\, e^{\frac{-33773{,}34}{R.T}} \qquad \text{E40}$$

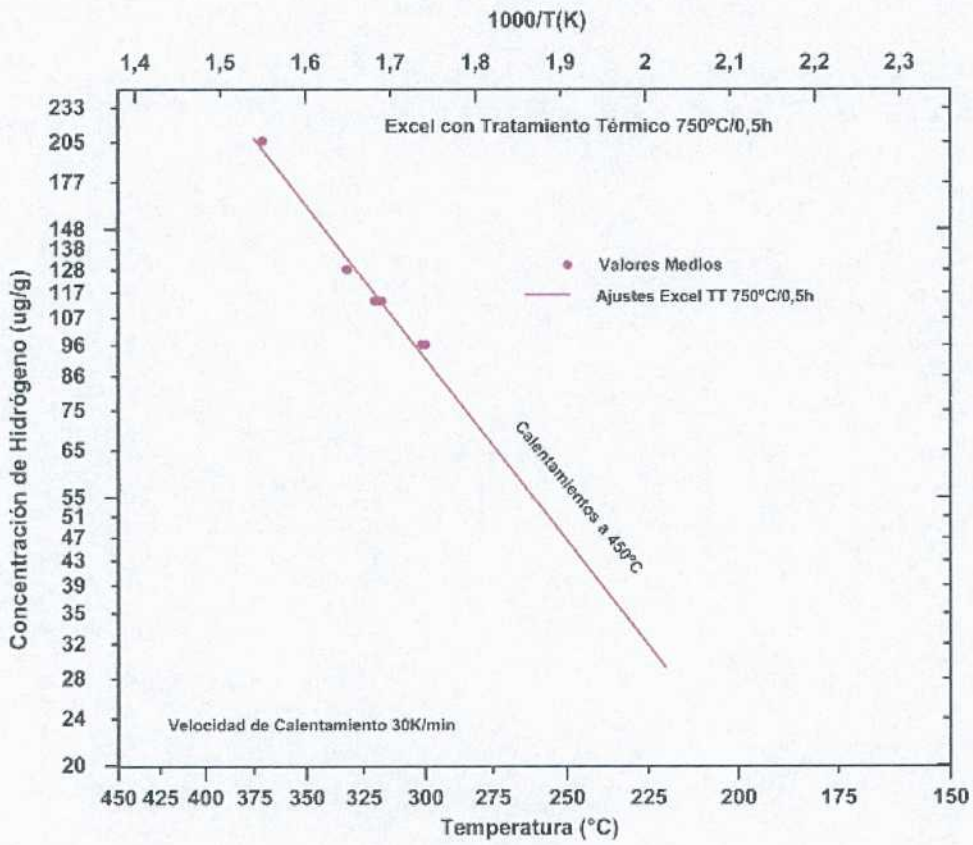


Figura N°28. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal media de disolución para el material Excel TT750°C/0,5h con las condiciones de Khatamian [KPP95].

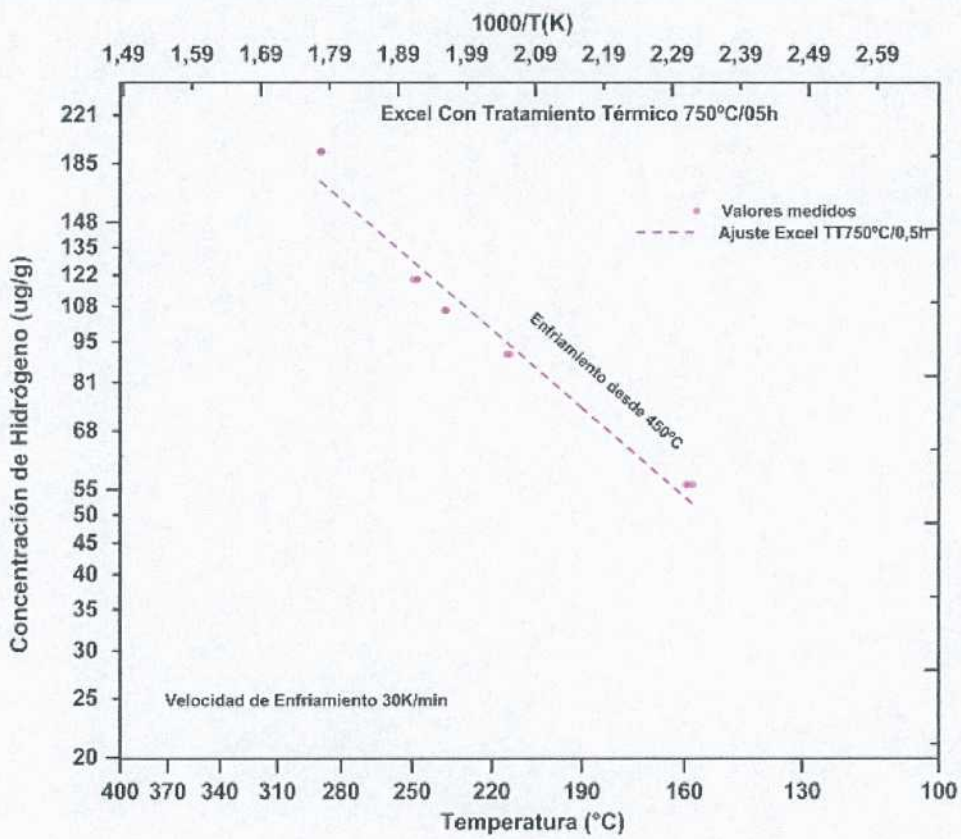


Figura N°29. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal media de precipitación para el material Excel TT750°C/0,5h con las condiciones de Khatamian [KPP95].

La ecuación logarítmica para la precipitación resulta:

Ajuste

$$Ln(CH_P) = 9{,}16 - \frac{2218{,}83}{T} \qquad \text{E41}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}963 \quad S_e^2.n = 0{,}084 \qquad \text{E42}$$

Operando de igual manera que antes resulta:

$$CH_p = 9509{,}06.\, e^{\frac{-18438{,}48}{R.T}} \qquad \text{E43}$$

En las figuras 30 y 31 se muestran los resultados obtenidos y su comparación con los resultados de Khatamian.

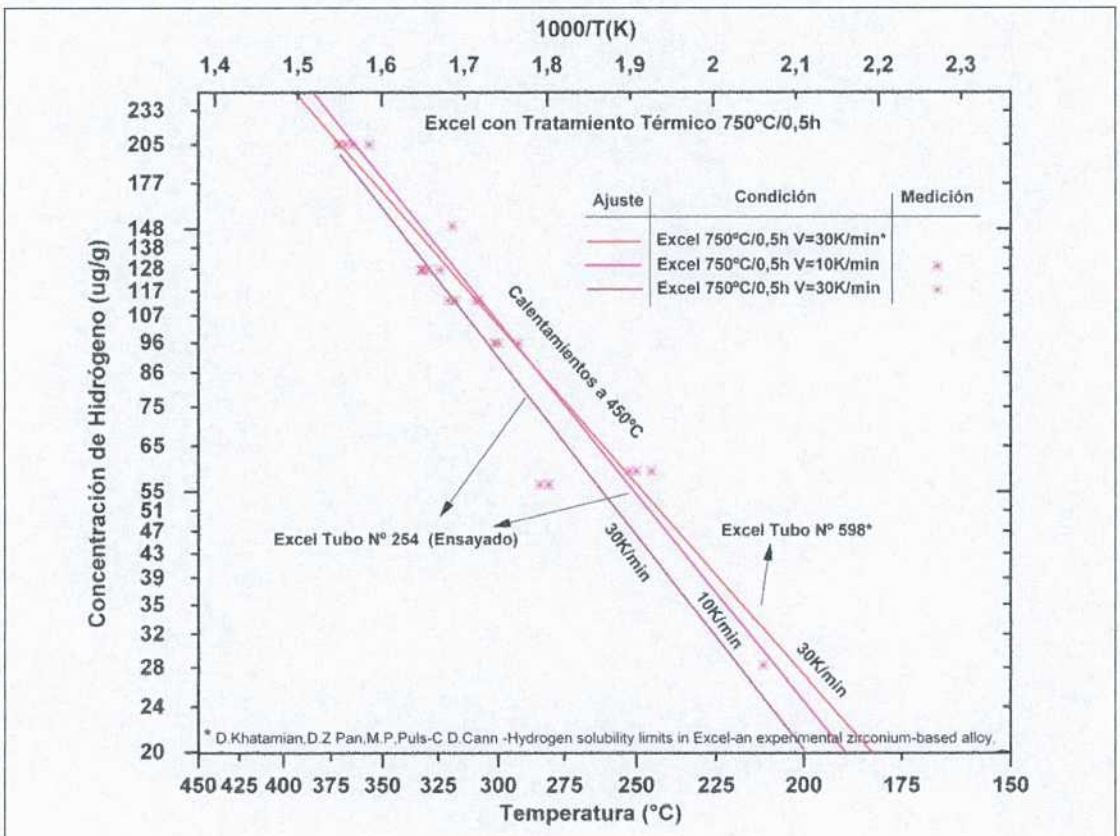


Figura N°30. Comparación de Solubilidad Sólida Terminal media de disolución para el material Excel TT750°C/0,5h con los resultados de de Khatamian [KPP95].

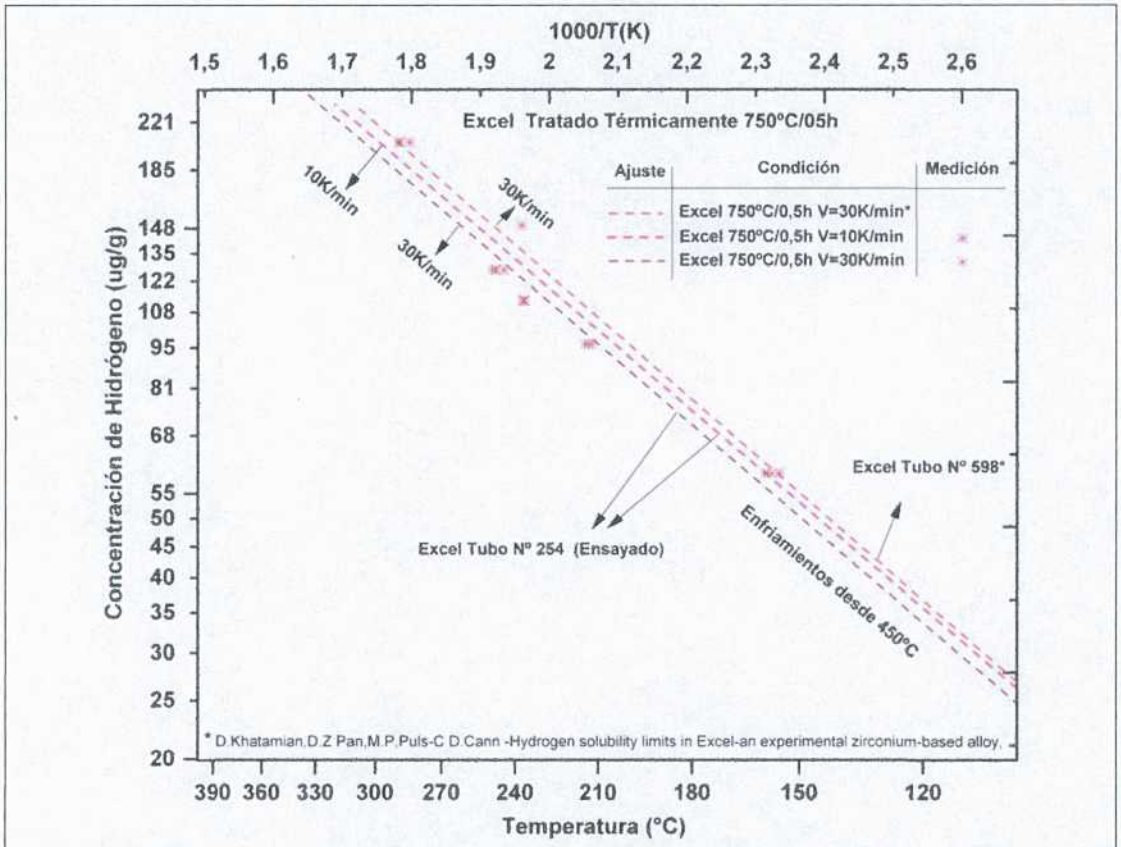


Figura N°31. Comparación de Solubilidad Sólida Terminal media de precipitación para el material Excel TT750°C/0,5h con los resultados de Khatamian [KPP95].

Se puede apreciar que los valores medidos en nuestro tubo Excel (tubo N°254) con el tratamiento de 750°C/0,5h con velocidades de calentamiento y enfriamientos de 30K/min y 10 K/min se encuentran dentro de la curva de ajuste obtenida por Khatamian [KPP95]. Esto puede entenderse a partir del hecho de que la muestras empleadas tienen un tratamiento térmico similar (750°C/0,5h) al de Khatamian, aunque la ruta de fabricación no sea la misma para ambos tubos de presión.

Inhomogeneidad de la concentración de hidrógeno

Anteriormente se determinó en el apartado de consideraciones previas, la dispersión en la temperatura de la muestra CCT-11 de 92 µg/g medida a partir de 4 secciones extraídas de la probeta compacta usando el CDB. Aplicando las ecuaciones de ajuste obtenidas, podemos hacer uso de esos datos para encontrar la dispersión de concentración de hidrógeno con la dispersión de temperatura medida.

En la tabla 24 se muestra la concentración de hidrógeno que corresponde a cada promedio de temperatura hallada en las 4 secciones (A, B, C y D). Para ello, se usaron las ecuaciones de disolución y precipitación encontradas a 450°C:

Para la disolución: $$CH_d = 57526{,}44.e^{\frac{-30148{,}43}{R.T}}$$ E44

Para la precipitación: $$CH_p = 18769{,}72.e^{\frac{-21365{,}59}{R.T}}$$ E45

Ciclo	**Muestra CCT-11**							
Secciones	A		B		C		D	
	Td	Tp	Td	Tp	Td	Tp	Td	Tp
Promedio Temp. (°C)	307,2	226,0	304,7	220,8	309,8	231,5	308,8	232,6
Promedio Conc.Hid. [µg/g]	110,72	108,59	107,77	102,85	113.86	114,86	112,64	116,14

Tabla N°24. Concentraciones de hidrógeno obtenidas en las 4 secciones a partir de las temperaturas de precipitación y disolución.

Al igual que se hizo con la temperatura, se usó el parámetro estadístico de desviación estándar para obtener la dispersión de la concentración de hidrógeno en la muestra CCT-11. El desvío estándar para la concentración de hidrógeno en disolución, "σ_{CHd}" y de precipitación "σ_{CHp}" resultó:

$$\sigma_{CHd} = \sum \frac{(CH_d - \overline{CH}_d)^2}{n-1} \qquad E46$$

$$\sigma_{CHp} = \sum \frac{(CH_p - \overline{CH}_p)^2}{n-1} \qquad E47$$

Siendo n, el número de mediciones, $\overline{CH}_d$ y $\overline{CH}_p$ los valores medios.

Operando se obtienen los siguientes valores:

$$\sigma_{CHd} = 2{,}65\ \mu g/g \qquad E48$$

$$\sigma_{CHp} = 6{,}14\ \mu g/g \qquad E49$$

En igual sentido a lo encontrado con la temperatura, la dispersión en la concentración para la precipitación fue mayor que la obtenida para la disolución en una relación de 2,31, siendo esta relación mayor a la de las temperaturas que fue de 1,26.

La mayor dispersión encontrada para la concentración de hidrógeno respecto de la temperatura, puede ser entendida por el hecho que la determinación de la concentración de hidrógeno fue obtenida a partir de las curvas (expresiones E44 y E45) que surgieron del ajuste de valores experimentales, ergo, tiene incorporado un error mayor al de la temperatura, ya que la misma fue medida directamente sin tener que usar una expresión para ello.

Ajustes de las curvas

Se puede apreciar que si bien hay dispersión de los datos, el ajuste lineal obtenido en la mayoría de los casos fue bueno. En el caso de los valores obtenidos en la condición STT, la dispersión de los puntos fue mayor respecto de la recta de ajuste que con respecto a la condición con TT. Esta dispersión encontrada puede ser debida al hecho de que las curvas obtenidas para la condición STT tuvieron una señal con mayor ruido, ya que la adquisición de datos fue cada 0,1 segundos, mientras que para las demás curvas se usó 1 segundo, obteniendo un señal menos clara.

En resumen, las ecuaciones del tipo Van't Hoff se muestran en la tabla 25 y los ajustes del tipo Arrhenius en la tabla 26. La tabla 27 muestra los ajustes obtenidos para Excel TT750°C/0,5h ensayado con las condiciones experimentales de Khatamian.

Ajuste Van't Hoff,	**STT (as received)**	**TT750°C/0,5h**	**TT500°C/168h**
Disolución.	$Ln(CH_d) = 10{,}96 - 3627{,}97 / T$	$Ln(CH_d) = 11{,}50 - 3925{,}68 / T$	$Ln(CH_d) = 11{,}60 - 4644{,}00 / T$
Precipitación. 385°C	$Ln(CH_{p-385}) = 10{,}48 - 2979{,}21 / T$	$Ln(CH_{p-385}) = 9{,}23 - 2327{,}92 / T$	$Ln(CH_{Tp-385}) = 10{,}36 - 3501{,}80 / T$
Precipitación. 450°C	$Ln(CH_{p-450}) = 9{,}84 - 2571{,}07 / T$	$Ln(CH_{p-450}) = 9{,}20 - 2212{,}13 / T$	$Ln(CH_{Tp-450}) = 10{,}51 - 3533{,}53 / T$

Tabla 25. Ajuste del tipo Van't Hoff para el material Excel con los tres tratamientos térmicos.

Ajuste Arrhenius	**STT (as received)**	**TT750°C/0,5h**	**TT500°C/168h**
Disolución.	$CH_d = 5752644e^{-30148,43/RT}$	$CH_d = 9871577e^{-32622,40/RT}$	$CH_d = 10909780e^{-38591,64/RT}$
Precipitación. 385°C	$CH_{p-385} = 35596,41e^{-24757,24/RT}$	$CH_{p-385} = 10198,54e^{-19345,02/RT}$	$CH_{p-385} = 3157118e^{-29099,96/RT}$
Precipitación. 450°C	$CH_{p-450} = 18769,72e^{-21365,59/RT}$	$CH_{p-450} = 9897,13e^{-18382,80/RT}$	$CH_{p-450} = 3668048e^{-29363,63/RT}$

Tabla 26. Ajuste del tipo Arrhenius para el material Excel con los tres tratamientos térmicos.

Ajuste	**TT750°C/0,5h**	
Disolución.	$Ln(CH_d) = 11{,}60 - 4064{,}18 / T$	$CH_d = 10909780e^{-33773,34/RT}$
Precipitación. 450°C	$Ln(CH_{p-450}) = 9{,}16 - 2218{,}83 / T$	$CH_{p-450} = 9509{,}06e^{-18438,48/RT}$

Tabla N°27. Ecuaciones de ajuste para el material Excel TT750-0,5h en las condiciones experimentales de Khatamian [KPP95].

Análisis de Solubilidad Sólida Terminal del Excel

En el figura 32 se muestran en conjunto los ajustes obtenidos anteriormente. Las líneas de trazos representan la SSTp y las líneas sólidas la SSTd. Estas curvas reflejan el hecho que la solubilidad del hidrógeno no es una función de estado, sino que depende de la trayectoria que se empleó para alcanzar dicho estado; por calentamiento es distinto que por enfriamiento.

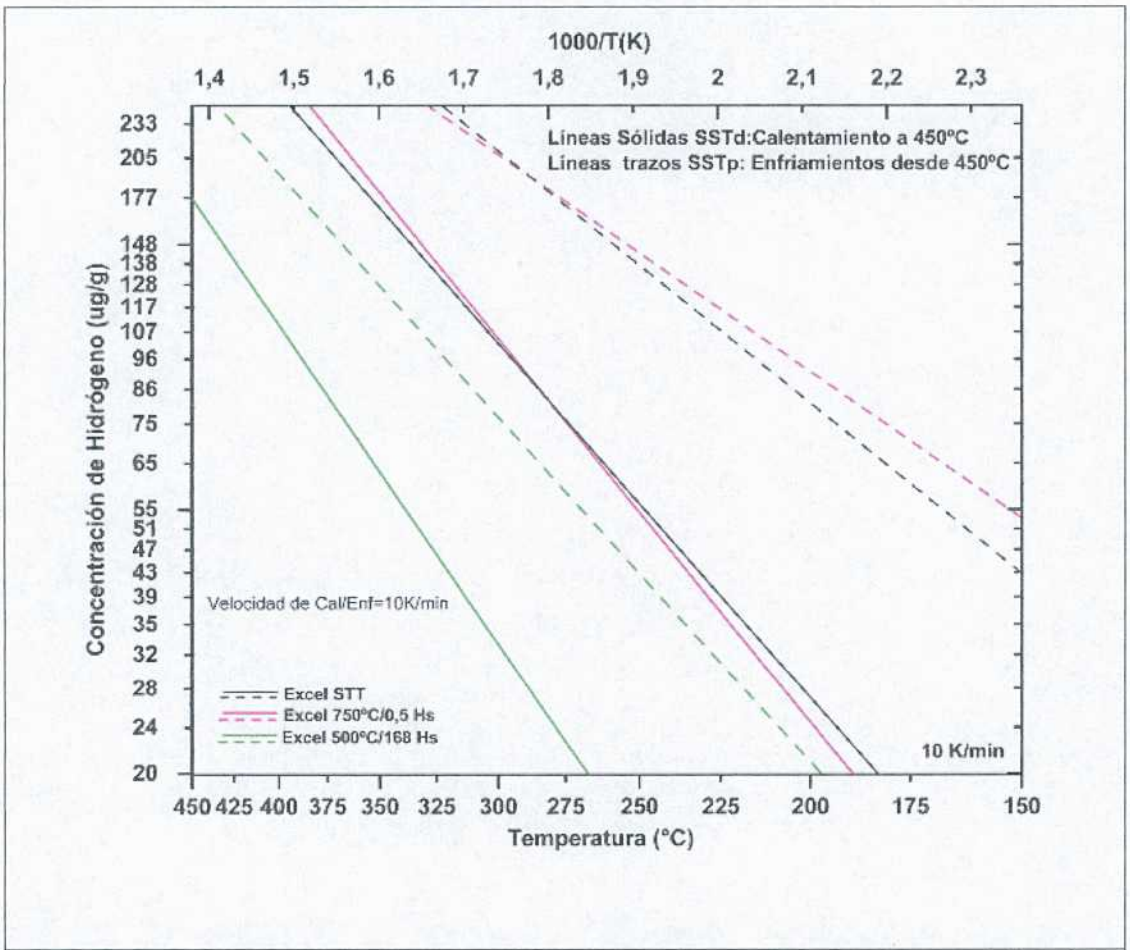


Figura N°32. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación (líneas de puntos) y disolución (líneas llenas) del material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

Puede verse que la solubilidad de la aleación Excel Sin Tratar Térmicamente –*as received*- "STT" y Tratada Térmicamente "TT" por

750°C/0,5h dieron valores de Temperatura de Solubilidad Sólida Terminal de disolución "TSSTd" y precipitación "TSSTp" similares. El material Excel TT 500°C/168Hs tiene una disminución considerable de la Tp y Td comparado con los otros tratamientos. A fin de simplificar la nomenclatura, reemplazaremos la "TSSTd" por "Td" y la "TSSTp" por "Tp" como se ha venido haciendo.

Introduciendo en la comparación a la aleación Zr-2,5Nb [PAR14], figura 33, se observa que la solubilidad de la aleación Excel es mucho mayor al menos en las condiciones STT y TT 750°C/0,5h.

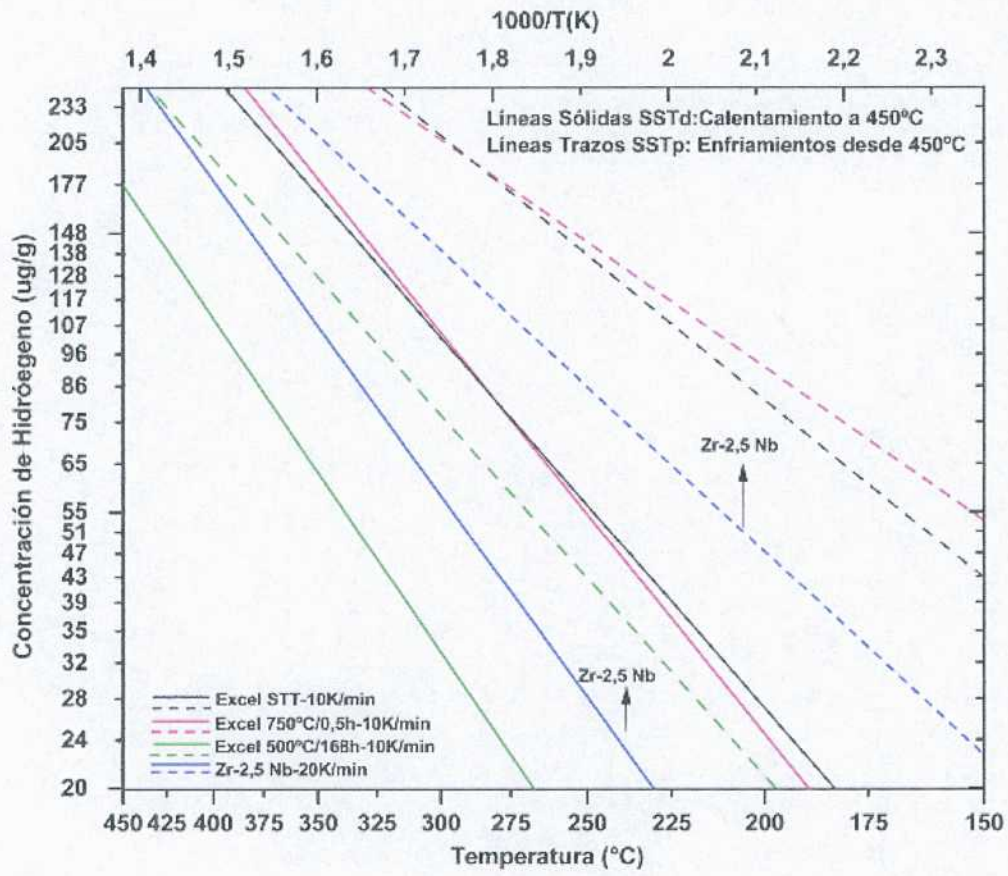


Figura N°33. Comparación entre la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación del material Excel con diferentes tratamientos térmicos y una referencia de Zr-2,5Nb, enfriados desde 450°C.

En la figura 34 se introduce la curva obtenida por Khatamian (tubo N°598) descripta anteriormente, se observa que los ajustes del Excel SST y TT 750°C/0,5h son los más próximos a la curva obtenida por Khatamian. Esta aproximación puede entenderse a partir de que el tubo N°598 estudiado por Khatamian tiene un tratamiento térmico similar al material Excel TT750°C/0,5h estudiado en esta tesis, y al hecho de que las fracciones de β en el material Excel STT y TT750°C/0,5h tienen un valor equivalente. Cabe aclarar que el tubo de esta tesis (N°254) tiene una relación de extrusión y reducción por trefilado en frío diferente, como se mostró en el capítulo I de caracterización del material.

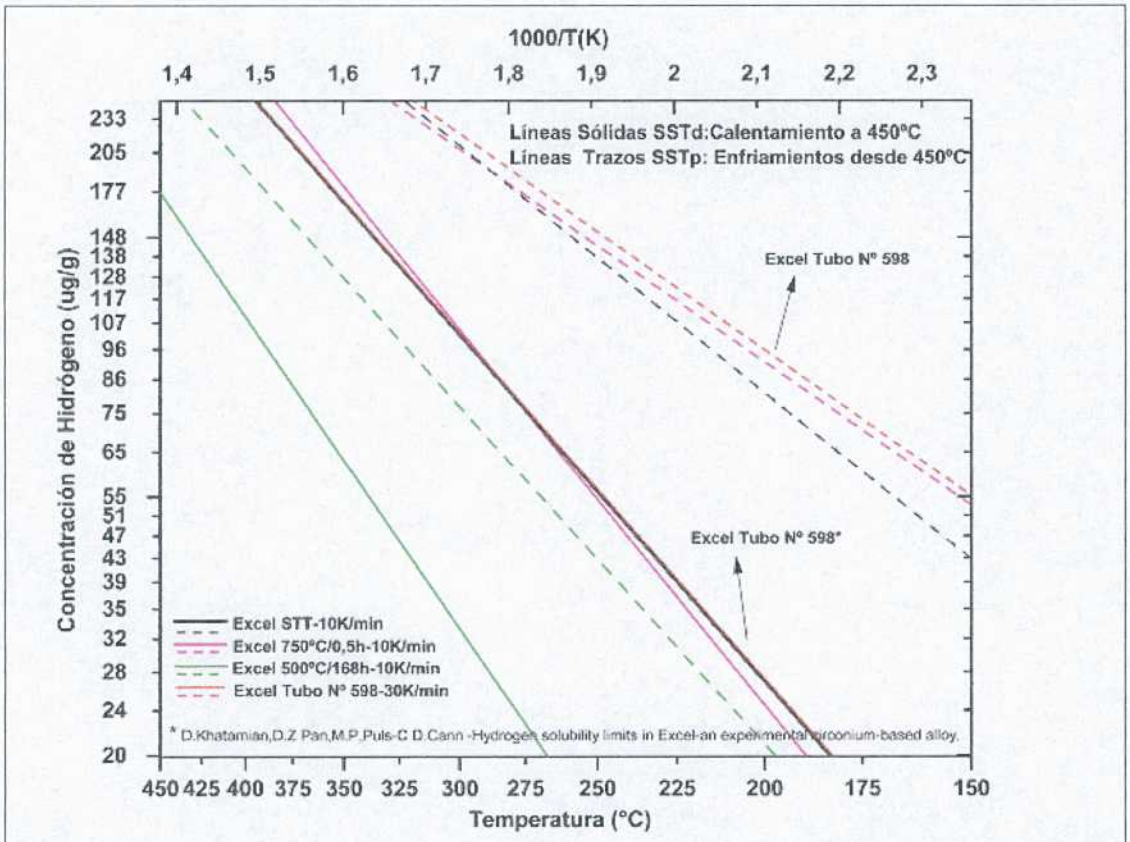


Figura N°34: Comparación entre la Solubilidad Sólida Terminal de disolución del material Excel con diferentes tratamientos térmicos de esta tesis y el tubo Excel N°598 (Khatamian).

Como ya se mencionó, la Solubilidad Solida Terminal depende de varios factores, entre ellos la microestructura, la composición química y el grado de envejecimiento. Se sabe además que la solubilidad de la fase β es mayor que la de α. Por lo tanto se puede atribuir el incremento de la solubilidad del Excel respecto del Zr-2,5Nb principalmente a dos factores, uno es la presencia de Sn en la aleación que hace aumentar la solubilidad de la aleación [SMI05, YMK97] y el otro factor es la mayor fracción volumétrica de la fase β presente en la aleación. También es factible pensar que el efecto del Mo en la fase β puede jugar un rol fundamental en la solubilidad, mejorando la afinidad del hidrógeno en esta fase, como ya se ha discutido en [KPP95].

Se observa que la aleación Excel TT500°C/168h disminuyó considerablemente la solubilidad respecto de TT750°C/0,5h y STT. El efecto de descomposición se ha observado en aleaciones de circonio con diferentes porcentajes de niobio [KHA03], [KHA99], [KHL97], mostrando que la solubilidad del H disminuye a medida que se descompone β alcanzando la solubilidad del Zr puro para muestras totalmente envejecidas. Este mismo efecto se observó en el material Excel tratado térmicamente donde la solubilidad del H disminuyó considerablemente en el material TT500°C/168 que tiene la fase β muy descompuesta, figura 35. En la misma figura se muestran dos metalografías de una misma muestra, en la condición STT y luego de ser tratada térmicamente por 500°C/168 horas. La muestra denominada CCT-10 tiene una concentración de 98 μg/g de hidrógeno. Claramente se observa un incremento del contenido de hidruros luego del tratamiento térmico.

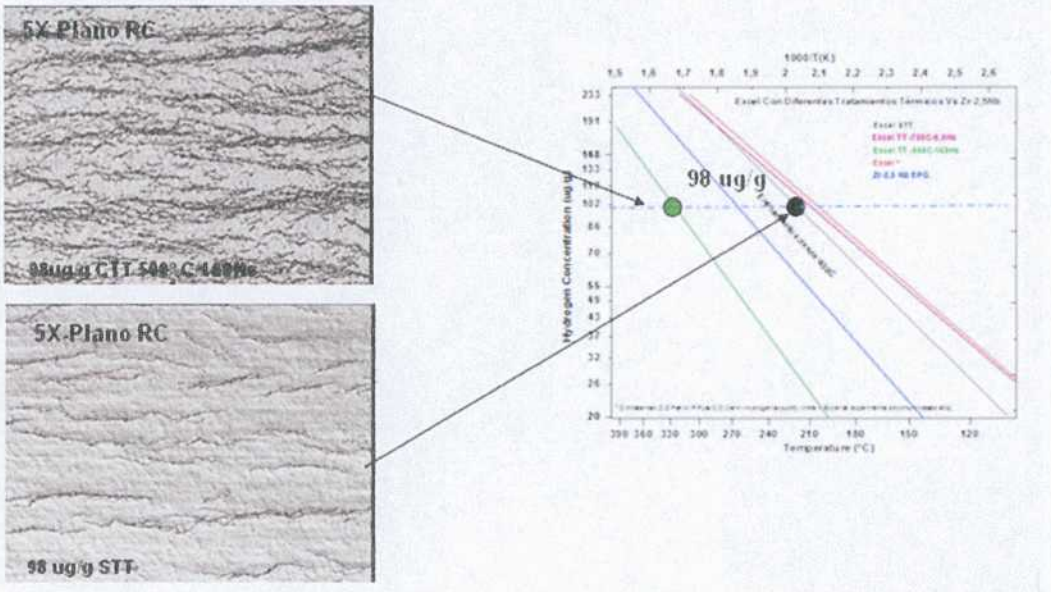


Figura N° 35. Hidruros precipitados (temperatura ambiente) en la muestra Excel CCT-10.

La figura 36 muestra la concentración de hidruros obtenidos en la muestra CCT-08 con 113 µg/g, STT y tratada térmicamente por 750°C/0,5 hs, donde la concentración de hidruros encontrados en la metalografía fue similar en cantidad y tamaño.

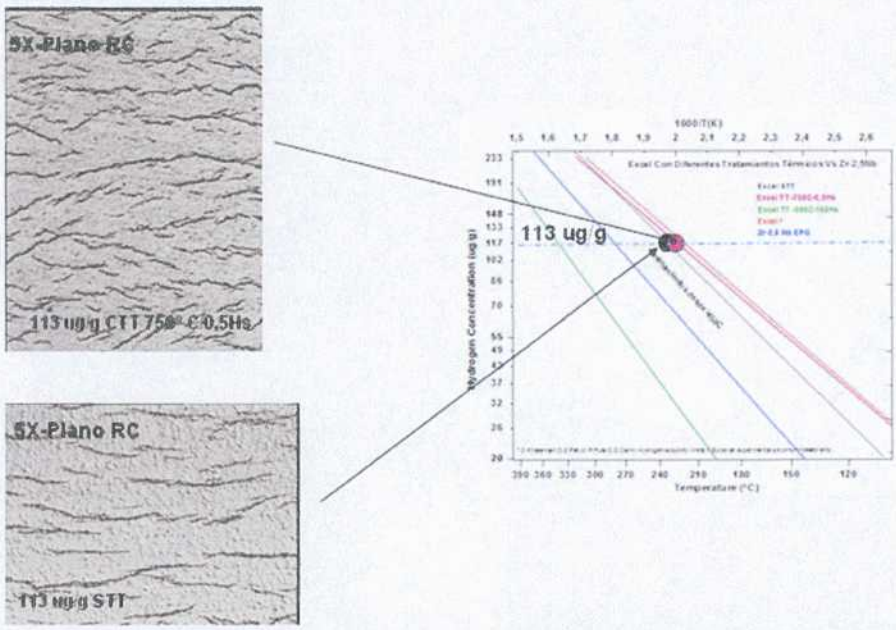


Figura N° 36. Hidruros precipitados en la muestra Excel CCT-08.

En la figura 37, se muestra a partir de imágenes MEB que la fase β de la aleación Excel TT 500°C/168 hs se encuentra entrecortada y en menor fracción de volumen que la muestras STT y TT 750°C/0,5 h. La morfología y fracción de β en estas últimas es similar, y la solubilidad sólida terminal de disolución obtenida con el CDB también fue parecida.

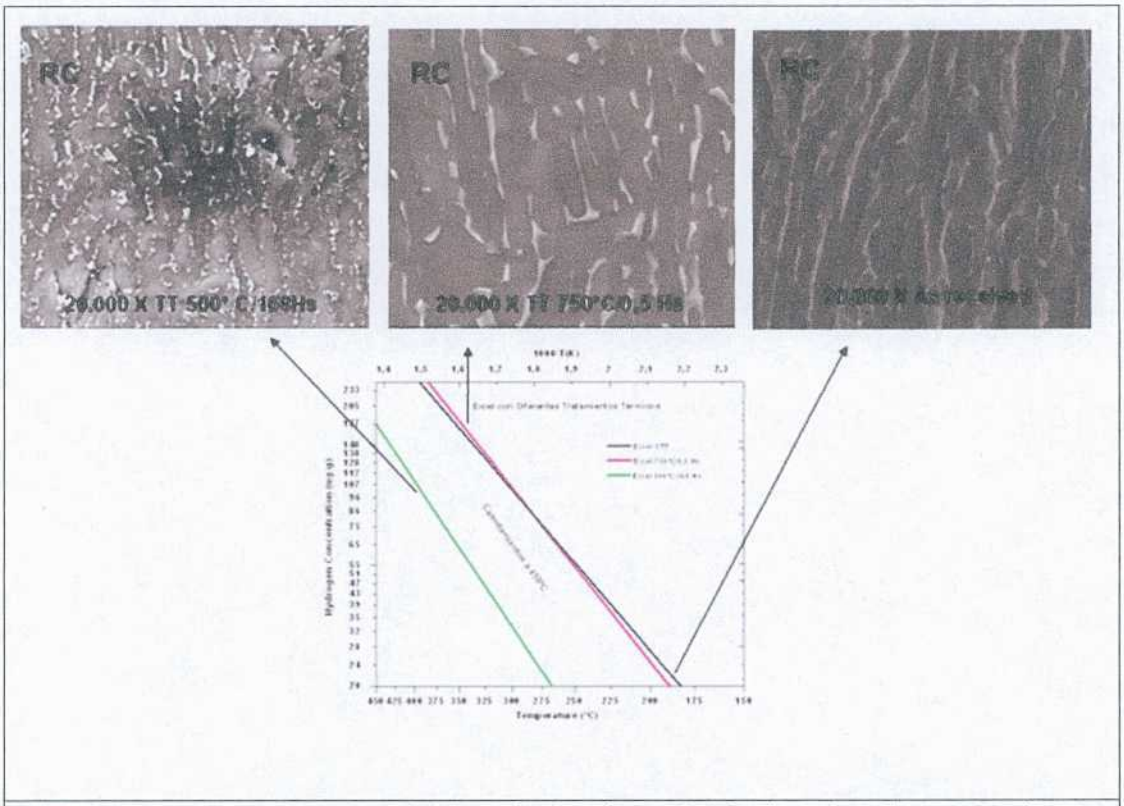


Figura N°37. Descomposición de la fase β de la aleación Excel con distintos tratamientos térmicos.

En la figura 38 se puede comparar la cantidad de hidruros precipitados de una muestra de Excel STT con 92 µg/g de hidrógeno y otra de 72 µg/g de material Zr-2,5Nb. Se puede ver claramente que la cantidad de hidruros precipitados en la muestra Excel es menor que la del Zr-2,5Nb, aunque la concentración de hidrógeno de esta última sea mayor, siendo esto evidencia de la mayor solubilidad de la aleación Excel respecto de la del Zr-2,5Nb.

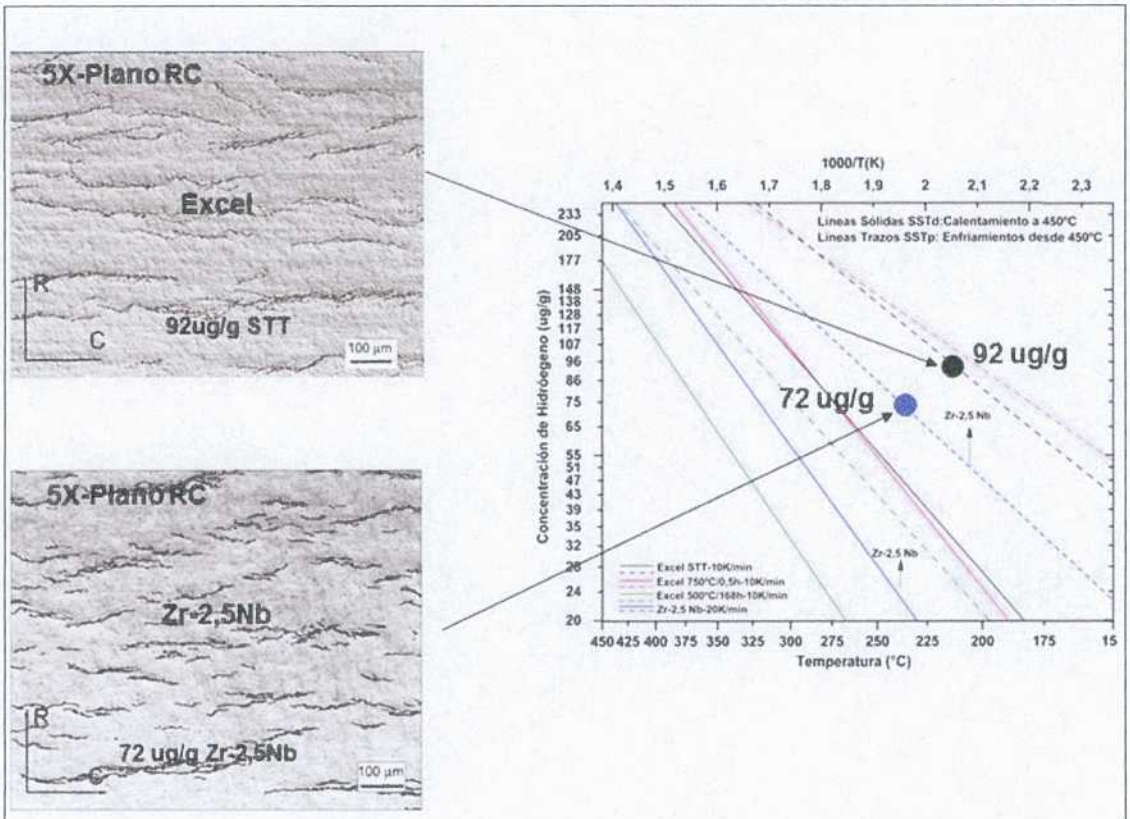


Figura N°38. Comparación de hidruros precipitados entre Zr-2,5Nb y Excel *as received* con concentraciones de 72 y 92 µg/g respectivamente.

Una explicación a estos resultados es que las fases β y ω se han descompuesto en gran medida en la muestra TT500°C/168h disminuyendo su fracción volumétrica y segregando el hidrógeno hacia la fase α, que no podría contener ese hidrógeno en solución, precipitando el exceso en forma de hidruros, ergo, aumentando la cantidad de hidruros presentes en la fase α.

Esto está de acuerdo con las imágenes MET mostradas en el capítulo I. En las muestras de Excel STT, se ha encontrado que la fase β formaba láminas continuas mientras que la fase ω se encontraba muy pequeña dentro de la fase β, figura 13 del Capítulo I. En cambio en el material Excel TT500°C/168h la fase β se encontraba muy entrecortada y en menor fracción volumétrica y con morfología de partículas, figura 15 del

Capítulo I, mientras que la fase ω no fue detectada. A partir de esto, podría pensarse que la fase β del Excel podría descomponerse junto con la fase a partir del tratamiento térmico de 500°C/168h

Variación de la SST con el tiempo de permanencia, temperatura máxima y recuperación de β

Efecto del tiempo de permanencia a Tmáx en la SSTd

La figura 39 muestra el efecto del tiempo de permanencia a Tmáx sobre la Td para una temperatura máxima de 450°C. El tiempo representado es el correspondiente a cada ciclo (no acumulado). Se observa que para la disolución no hay cambio en la Td para las muestras Excel con tratamientos térmicos (TT), pero si en la muestra STT, aumentando la Td para tiempos superiores a los 70 min (disminución de la solubilidad de la aleación). Una explicación de estos resultados podría ser atribuida al envejecimiento de la aleación (descomposición de las fases β_{Zr} y ω) en el material STT. Para la muestra TT500°C/168hs que se encuentra muy envejecida, los tiempos de permanencia de hasta 120 min a 450°C no modificaron el grado de envejecimiento inicial del material, de igual forma podemos pensar que no hubo efecto de envejecimiento en la muestra TT750°C/0,5h. Cabe aclarar que la muestra TT750°C/0,5h tiene una límite de solubilidad mayor a la del material STT por encontrarse la misma por debajo de esta (figura 39), y los efectos de envejecimiento asociados para esos tiempos no fueron suficientes para envejecer la aleación. Tal vez, sumado un tiempo de 400°- 24 horas, el efecto hubiera sido similar al del material STT.

Por otro lado el material TT 500°C/168h, se encuentra en un grado de descomposición importante debido al tratamiento que tiene de 500°C por 168 horas.

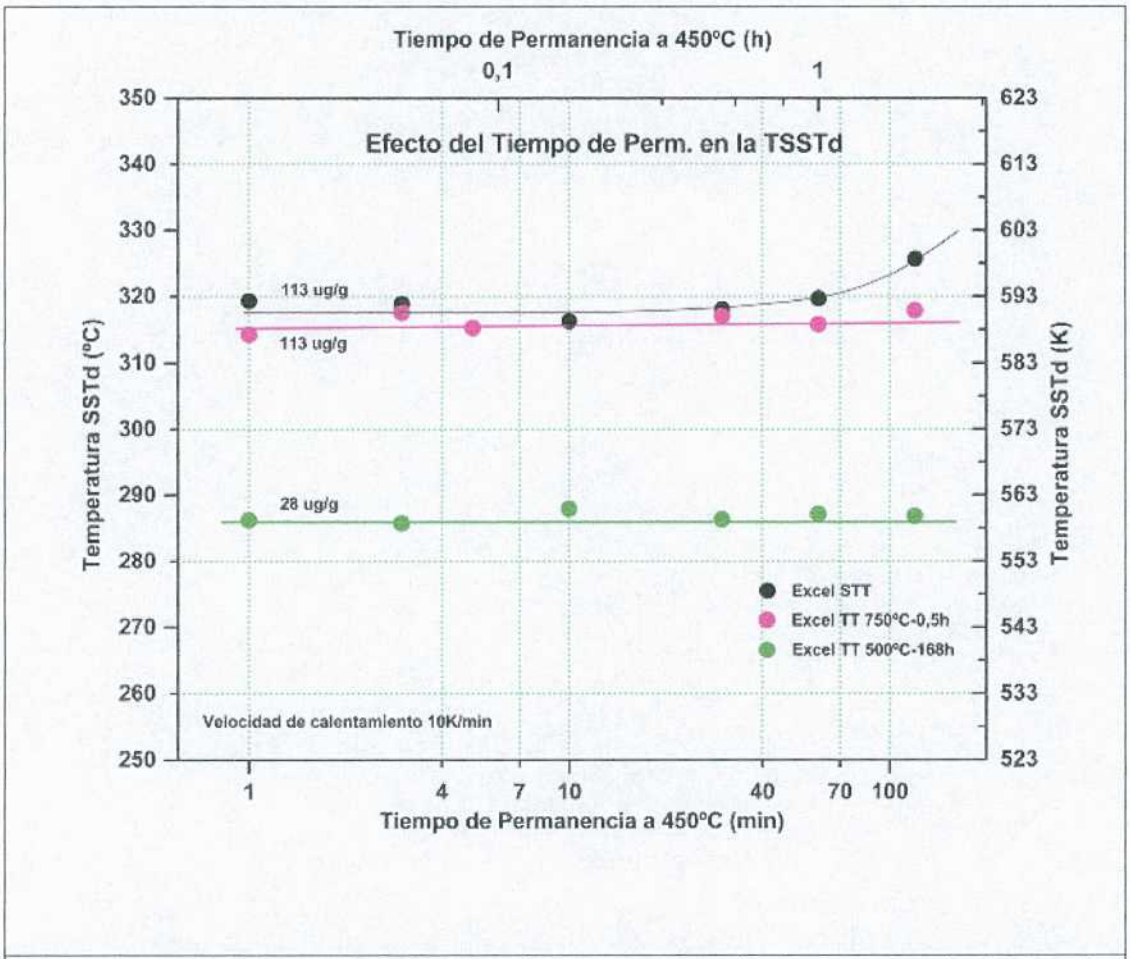


Figura N°39. Efecto del tiempo de permanencia (no acumulado) en la Solubilidad Sólida Terminal de disolución del material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

Efecto del tiempo de permanencia a Tmáx en la SSTp:

La figura 40 muestra los efectos del tiempo de permanencia (tiempos no acumulados) a Tmáx sobre la Tp. Se observa que en las muestras STT de 127 y 113 µg/g la Tp tiene un ajuste parabólico en función del tiempo de permanencia, estando la de 113 µg/g desfasada hacia abajo por su menor concentración de hidrógeno. Ambas parábolas tienen un mínimo cerca de los 20 minutos de permanencia. Este efecto puede entenderse por la competencia de dos fenómenos que están ocurriendo en forma simultánea y que tienen diferentes pesos con el progreso del

tiempo. El relevamiento de dislocaciones/defectos tiene un peso mayor hasta los 20 minutos donde la curva tiene un pendiente negativa (rama decreciente) haciendo disminuir la Tp por el efecto de relevamientos de dislocaciones. Para tiempos por encima de los 20 min de permanencia, la descomposición de la aleación (β y ω) toma mayor peso haciendo disminuir la solubilidad de la aleación y en consecuencia aumentando la Tp (rama de crecimiento).

La muestra de 113 μg/g TT tiene una Tp mayor a la de 113 μg/g STT hasta los 20 min, y menor luego de los 20 min. En principio, se ve que tiene el ajuste de un polinomio de 3er orden de pendiente negativa, indicando que siempre disminuye la Tp con el tiempo de permanencia. Como se vio en la Td, la muestra TT750/0,5h no sufre envejecimiento, por lo que la disminución de la Tp se debe exclusivamente al efecto de mayor relevamiento de dislocaciones con el incremento del tiempo, razón por la que siempre disminuye la Tp para los tiempos evaluados. La disminución de la Tp es de alrededor de 13°C.

La mayor pendiente inicial del ajuste cúbico indica que el fenómeno de relevamiento de dislocaciones es mayor inicialmente y luego decrece hasta a un valor constante para tiempos por encima de los 70 min. Esto tiene similitud con los resultados encontrados en Zircaloy por [MDS00].

Este comportamiento se observó también en la muestra TT500°C/168h con 28 μg/g que tuvo el mayor envejecimiento, aunque la disminución de la Tp fue de solo de 5°C. Este menor salto de temperatura podría deberse al hecho de que la muestra TT500°C/168h tiene una microdureza mayor (Capítulo I) y una menor densidad de dislocaciones generadas por los hidruros precipitados debido a la menor cantidad hidruros presentes en la matriz, lo que hace que la cantidad de dislocaciones disponibles en el material y la energía necesaria para relevarlas sea superior a la del material TT750°C/0,5h, de modo que a igual tiempo y temperatura, la cantidad de dislocaciones para relevar es menor, haciendo caer la Tp en menor medida.

La muestra de 28 µg/g de hidrógeno TT500°C/168h no tuvo cambio en la Tp para los tiempos evaluados con Tmáx de 320°C. Esto en parte se debe a que la temperatura de 320°C no fue suficiente para relevar la cantidad de dislocaciones necesarias para hacer disminuir la Tp.

Por último, se puede observar que a iguales tiempos de permanencia pero con menores temperaturas máximas se observa un aumento de la temperatura de precipitación y esto se asocia a un menor relevo de defectos/dislocaciones en el material que favorecen la reprecipitación de los hidruros.

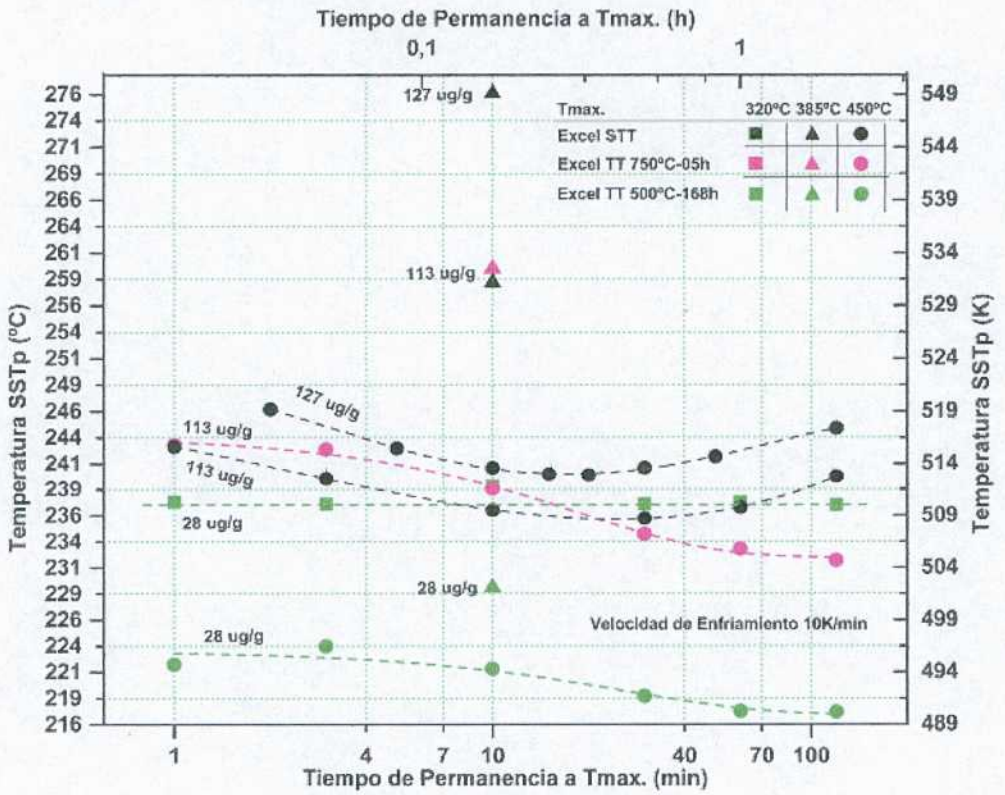


Figura N°40. Efecto del tiempo de permanencia (no acumulados) en la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación del material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

Efecto de la temperatura máxima debajo de los 600°C en la Tp

Se puede ver en la figura 41, que la Tp de las muestras de 113 μg/g tratadas térmicamente (TT) y sin tratar térmicamente (STT) son inicialmente iguales, y tienen un mínimo en 500°C en las TT y 470°C en la de STT. Este comportamiento indica (al igual que lo explicado con el tiempo de permanencia) la competencia de dos fenómenos que están ocurriendo en forma simultánea (envejecimiento y relevado de dislocaciones/defectos) y que tienen diferentes pesos con el aumento de la temperatura. Se observa que el mínimo en la TT se dio a una temperatura más alta, indicando que el envejecimiento se ve retardado por el efecto de TT de 750°C/0,5h que tuvo el material. Este efecto puede pensarse debido a que el material tiene menor grado de envejecimiento debido a que tiene como último tratamiento el de 750°C/0,5h que permitió recuperar la fase β e hizo desaparecer/disminuir la fase ω ya que no se encontraron restos de la misma en micrografías MET. Por otro lado, se observó que la Tp de la muestra de TT500°C/168h con 28 μg/g de hidrógeno decrece monótonamente a medida que se incrementa la temperatura máxima, efecto asociado exclusivamente al relevamiento de dislocaciones. También se puede apreciar que no se encuentra una Tp mínima, por el contrario, siempre se encontró una disminución de la Tp con el incremento de la temperatura máxima del ciclo. Este comportamiento es diferente al obtenido para otras aleaciones de circonio como por ejemplo el Zr-2,5Nb o el Zircaloy en que existe una Tp mínima límite [PAR14, PRP96, KIK14]. Este comportamiento podría explicarse pensando que el material Excel al tener una mayor tensión de fluencia, la energía necesaria (Temperatura Máxima) para relevar los defectos es mayor con respecto a otras aleaciones como el Zr-2,5Nb y Zircaloy.

Del gráfico también se desprende que la Td y la Tp en la muestra de 113 μg/g STT estuvo por encima de la muestra TT de igual concentración de hidrógeno para todas las temperaturas máximas inferiores a los 600°C. Esto se puede explicar a partir de una mayor fracción de β en el material TT y a un menor envejecimiento del material TT con la temperatura máxima.

La línea de trazos vertical representada en la figura indica la temperatura de transformación (α →α+β), por encima de la cual es posible la regeneración de la fase β.

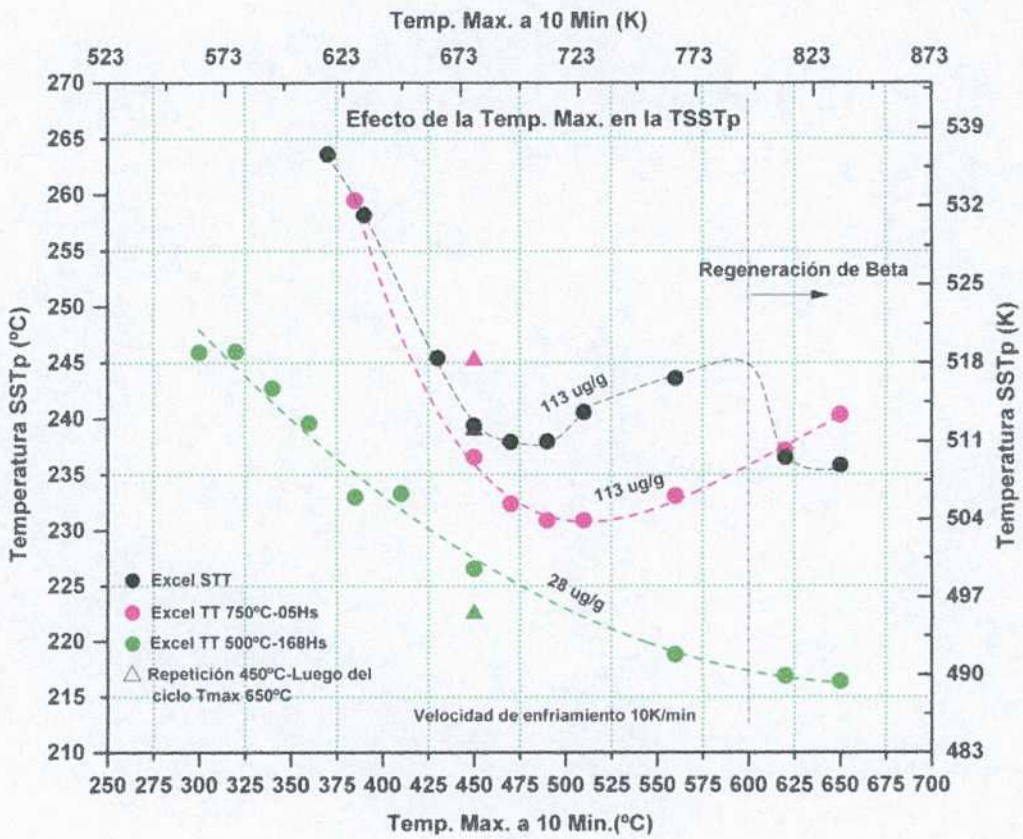


Figura N°41. Efecto de la temperatura máxima en la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación del material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

En la figura 42 se muestra el cambio de la temperatura Tp del material Excel con diferentes tratamientos térmicos, enfriado desde 450°C (líneas trazos) y desde 385°C (líneas de puntos).

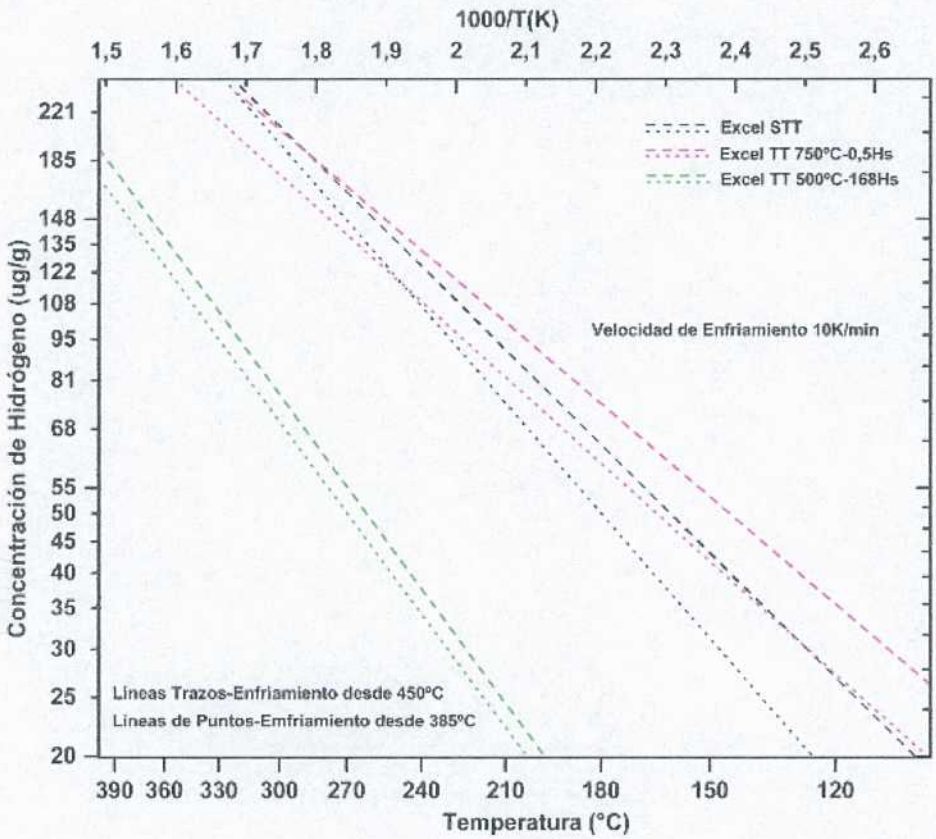


Figura N°42. Efecto de la temperatura máxima en la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

En todos los casos la temperatura Tp fue más alta para los enfriamientos desde 385°C, debido a la menor remoción de dislocaciones/defectos. Para las temperaturas máximas evaluadas (450°C y 385°C) y el tiempo a esas temperaturas (10 min) no hubo envejecimiento adicional de los materiales. Se observa que para una dada concentración de hidrógeno, en el material TT500°C/168h la

diferencia de temperaturas es menor. Esto puede entenderse a partir de que el material envejecido tiene una mayor cantidad de hidruros precipitados que los otros dos materiales para iguales concentraciones de hidrógeno y en consecuencia una mayor cantidad de defectos. Esto llevaría a pensar que para una dada energía entregada (asociada con temperatura máxima alcanzada en cada ciclo del CDB), en el material muy envejecido, la cantidad de defectos relevados es inferior a la de los otros dos materiales (o sea el efecto memoria es más difícil de relevar como se ve en las figuras 40 y 41), haciendo más fácil precipitar los nuevos hidruros. Esto también apunta a explicar por qué las curvas STT y TT 750°C/0,5h tienden a aproximarse para concentraciones de hidrógeno altas, la mayor cantidad de hidruros incorpora una mayor cantidad de defectos, por lo que al repetirse el ciclo en el CDB, se relevan menor cantidad de defectos. La pendiente de las curvas está asociada con la tensión de fluencia/microdureza del material, y las energías/tensiones producidas por los hidruros, tema que será desarrollado más adelante.

Efecto de la temperatura máxima debajo de los 600°C en la Td

Como se mostró en la figura 41, la Tp tiene un mínimo para la muestra STT de 113 μg/g cerca de los 470°C, y a partir de esa temperatura se vio un incremento asociado con el envejecimiento. Esto se puede ver también en la figura 43 donde a partir de los 470°C se observa un incremento de la Td. El mismo efecto se aprecia en la muestra de 113 μg/g TT 750/0,5 h, pero a partir de los 500°C.

Respecto de la muestra TT500°C/168 h por estar muy envejecida la Td no varía con la temperatura máxima.

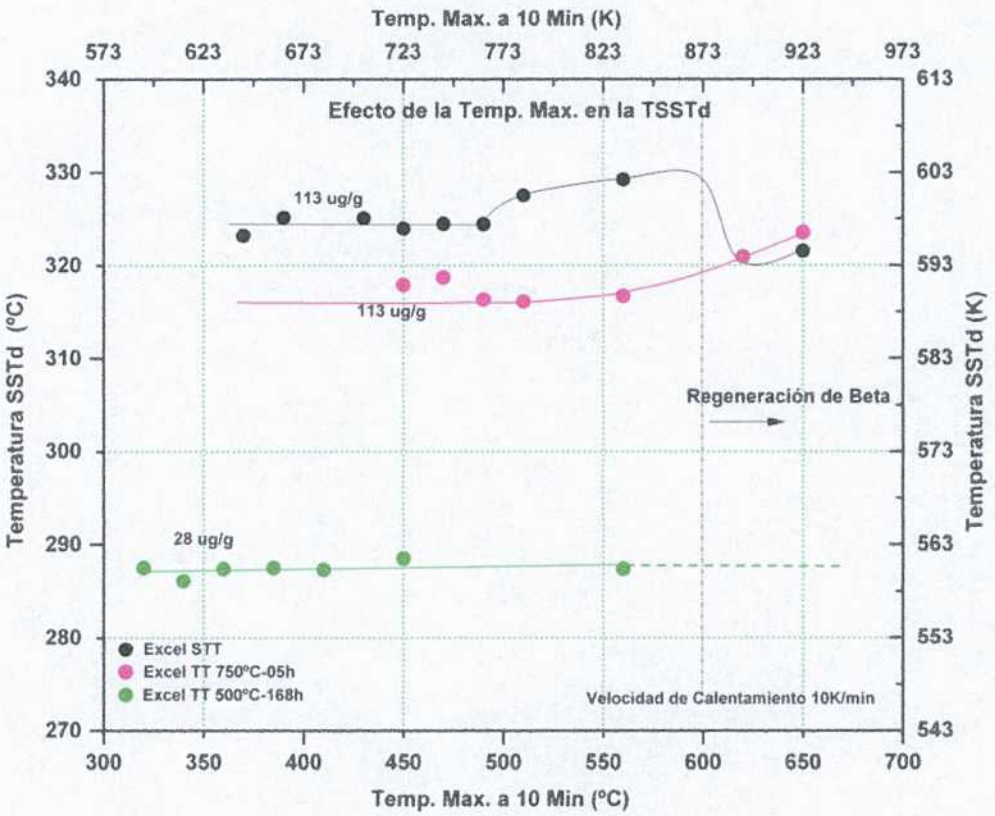


Figura N°43. Efecto de la temperatura máxima en la Solubilidad Sólida Terminal de disolución del material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

Cabe señalar, que no hemos encontrado diferencia alguna en las Td determinadas a 450°C y 385°C para el material Excel con los tres tratamientos térmicos.

Efecto de la temperatura máxima encima de los 600°C en la Td y Tp

A fin de aclarar el comportamiento del material para temperaturas altas (por encima de los 600°C), hablaremos de recuperación de la fase β, al efecto de la recuperación de la solubilidad del hidrógeno en la aleación por incremento de la fracción volumétrica de la fase β.

[SHD13] encontró que la fracción volumétrica de β en Excel se mantiene constante por debajo de los 600°C y luego se incrementa en forma progresiva con la temperatura, figura 44. Las mediciones fueron hechas en muestras mantenidas 2h a cada temperatura para lograr la transformación completa de βZr. El tiempo de permanencia a la temperatura máxima usado en nuestras muestras fue de 10 min.

A partir de la experiencia de [SHD13] y la falta de un diagrama cuaternario de la aleación (Zr, Nb, Mo, Sn) para determinar los puntos de transformación y el comportamiento de la misma con la temperatura, nosotros tomaremos la temperatura de 600°C, como la temperatura de regeneración de la fase β de la aleación Excel, ya que por encima de este valor la fracción volumétrica de la fase β se incrementa.

Esto explicaría la disminución de la Td en la muestra STT por encima de los 600°C, debido a una recuperación de la fase β. Un comportamiento similar debería darse en la muestra TT 750°C/0,5h con igual contenido de hidrógeno, pero por el contrario la Td aumentó para las temperaturas de 600°C y 650°C. Esto se puede explicar a partir de la figura 44 en donde se marcaron las fracciones de β para las temperaturas de 600°C (13%), 650°C (16%) y 750°C (25%) los que corresponden a los porcentajes en el equilibrio. En las muestras TT 750°C/0,5h representadas en las figuras 17 y 18 del Capítulo I de Caracterización, la fracción de β es próxima al 17% inicial. Cuando se realizaron los ciclos térmicos a 600°C y 650°C el material tiende a los valores de equilibrio a esas temperaturas (13% y 16% respectivamente), que son menores a la inicial del material, trayendo como consecuencia, un aumento en la Td. Para la muestra STT el porcentaje de β antes de los 600°C es inferior al 13% inicial porque ya recibió varios ciclos a temperaturas que produjeron envejecimiento. A 620°C el porcentaje de β sube al 13% del equilibrio bajando la Td.

En las muestras TT750°C/0,5h y STT con 28 ppm no fue posible medir Td porque la solubilidad es muy alta y hay pocos hidruros precipitados

cuya disolución no es detectada por la sensibilidad del equipo (un comportamiento similar fue registrado por [KPP95]). En la muestra TT 500°C/168hs con 28 ppm al estar muy envejecida hay una fracción importante de H en la fase α y se pudo medir la Td para temperaturas máximas inferiores a 600°C, no así cuando se superó esta temperatura poniendo en evidencia la recuperación en la fase β.

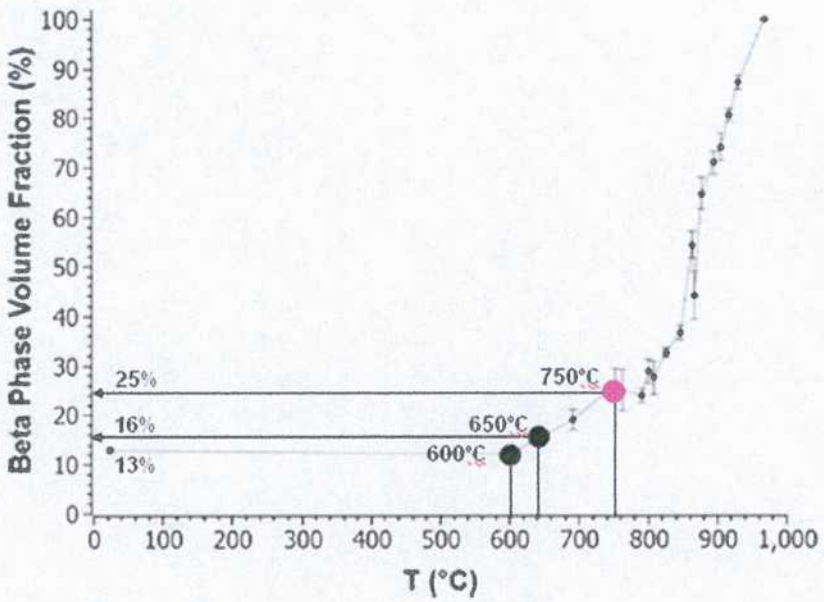


Figura N°44. Fracción en volumen de fase beta para diferentes temperaturas en el material Excel [SHD13]

Efecto de recuperación de β.

En la figura 45, se observa el cambio de solubilidad de la muestra CCT-12 tratada térmicamente por 500°C/168h, cuando es calentada a temperaturas por encima de los 600°C (inicio de recuperación de β) hasta los 1000°C, mostrando la recuperación de la solubilidad de la aleación envejecida.

La tabla 28 muestra los resultados obtenidos durante los enfriamientos y calentamientos para distintas temperaturas. Los tiempos de permanencia a cada temperatura alcanzada fueron de 10 min.

Muestra CCT-12 con 127 µg/g tratada térmicamente con 500°C/168hs		
Temp. Máxima °C (10 min)	Tp [°C]	Td [°C]
450	367,8	431,2
470	356,6	431,7
490	352,2	431,8
510	349,1	432,2
560	345,1	432,3
620	337,6	413,5
650	330,6	408,1
450	345,1 Referencia Roja	-
690	296,8	380,1
790	278,8	362,1
890	252,1	345
1000	179,5	279,5
450	189,9 Referencia Azul	-

Tabla N°28. Temperaturas de Solubilidad Sólida Terminal de precipitación (Tp) y de disolución (Td) de muestra CCT-12 llevada hasta 1000°C.

En la figura 45 también se muestran la distribución y microestructura de la muestra antes y después de la recuperación de la solubilidad. Se observa que la cantidad de hidruros inicial (metalografía superior) era muy superior a la cantidad de hidruros obtenidos luego de la recuperación de β (metalografía inferior). Los puntos cuadrados corresponden a la precipitación, mientras los puntos circulares corresponden a la disolución. Los puntos cuadrados rojo y azul corresponden a valores de Tp usados como referencia de aumento de solubilidad luego de los ciclos realizados a 650°C y 1000°C, enfriados desde 450°C .

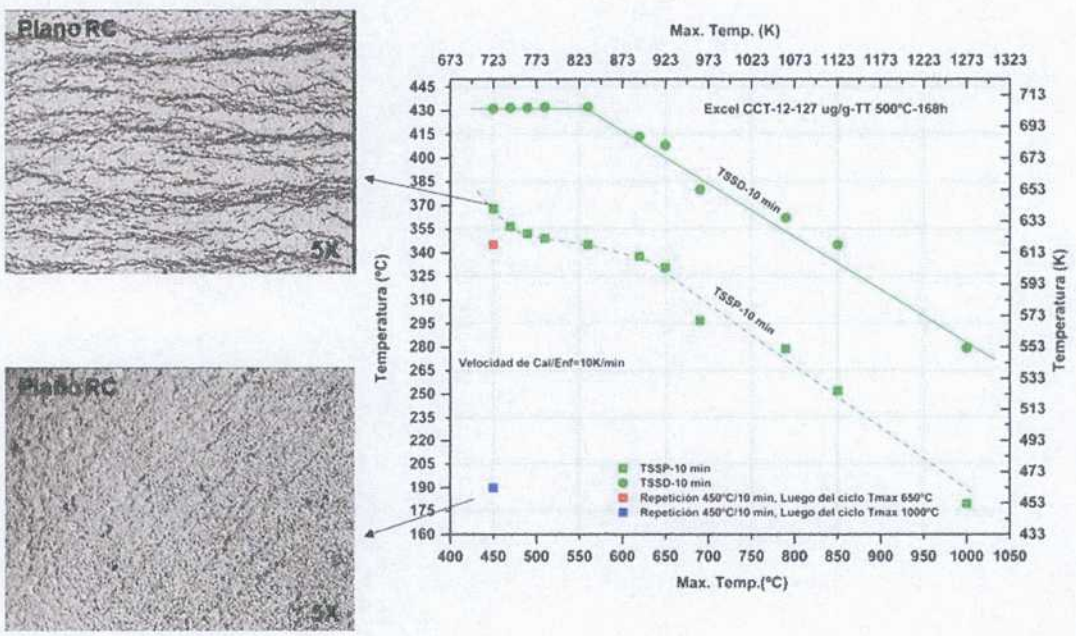


Figura N°45. Solubilidad Sólida Terminal de precipitación y disolución de la muestra CCT-12.

Como se dijo anteriormente, la fracción en volumen está representada en la figura N°44. Una aceleración del incremento de β parece darse a

partir de los 750°C. La explicación del aumento de solubilidad lo podemos asociar en principio al aumento de la fracción de β con el incremento de temperatura. Si bien la fracción de β representada es la medida a alta temperatura, podemos inferir que cuanto mayor sea la fracción de β a alta temperaturas una fracción de beta quedará retenida al enfriarse.

La disminución de la Tp respecto al valor inicial de la muestra envejecida (punto verde) luego del tratamiento a 650°C/10 min fue de 22,7°C (punto rojo) y de 177,9°C luego de alcanzar los 1000°C (punto azul). Esto indica que hubo un aumento considerable de recuperación de la solubilidad de la aleación envejecida por 500°C/168h luego de alcanzar los 650°C y 1000°C, siendo mucho más importante la recuperación para la temperatura alta, indicando que el incremento de βZr fue mayor , en consistencia con lo medido por [SHD13].

Otro factor que puede influenciar en el aumento de solubilidad de la aleación es el nivel de oxígeno, como se mencionó anteriormente en los efectos de los elementos aleantes en la solubilidad. Es posible que la muestra sometida a altas temperaturas, haya incrementado los niveles de oxígeno debido a los efectos de oxidación. Las mediciones de oxígeno se hicieron en muestras llevadas a temperaturas máxima de 450°C en atmosfera de argón, mostrando que no había un incremento del mismo para esas temperaturas, pero no se han medido niveles de oxígeno en muestras llevadas a más altas temperaturas como es el caso estudiado, por lo que faltarían datos para aseverar esta situación, planteándose como una posible causa adicional del aumento de solubilidad de la aleación.

Efectos combinados tiempo de permanencia, envejecimiento y recuperación de β y temperatura máxima en la Tp

Las figuras 47 y 48 representan los valores de Tp de la probeta CCT-08 con 113 ug/g con diferentes tratamientos térmicos mostrados en el plano y en el espacio.

Para la determinación de la variación de la solubilidad con el envejecimiento y con el grado de recuperación de la aleación se ensayaron 3 muestras de 113ug/g de hidrógeno, de las cuales 2 fueron sometidas a tratamientos térmicos, uno de 500°C/168h y la otra a 750°C/0,5h. Las tres muestras luego fueron ensayadas en forma individual en el CDB empleando un mismo programa de temperatura que se muestra en la figura 46.

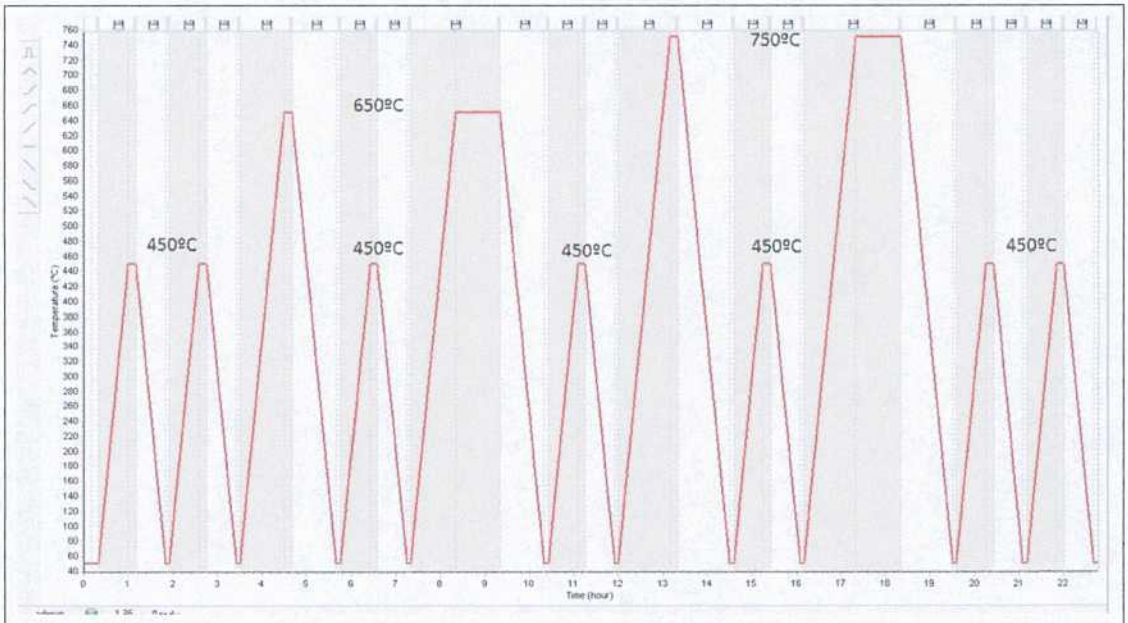


Figura N°46.Ciclado térmico realizado en probetas CCT-08 con el fin de determinar cómo varia la Solubilidad Solidad Terminal con la temperatura máxima, tiempo de permanencia y recuperación de la fase β.

El programa consta de 11 ciclos de temperatura que consisten en calentamientos, mesetas y enfriamientos, de 10 y 60 min. respectivamente, y enfriamientos, con temperaturas máximas de 450,650 y 750°C. Con este programa se evaluó la variación de la temperatura de Solubilidad Sólida Terminal de disolución y precipitación, para diferentes temperaturas máximas y tiempos de permanencia. En la figura 47 se muestra como varía la Tp con la temperatura y tiempo de permanencia, usando como referencia la Tp de partida de cada material.

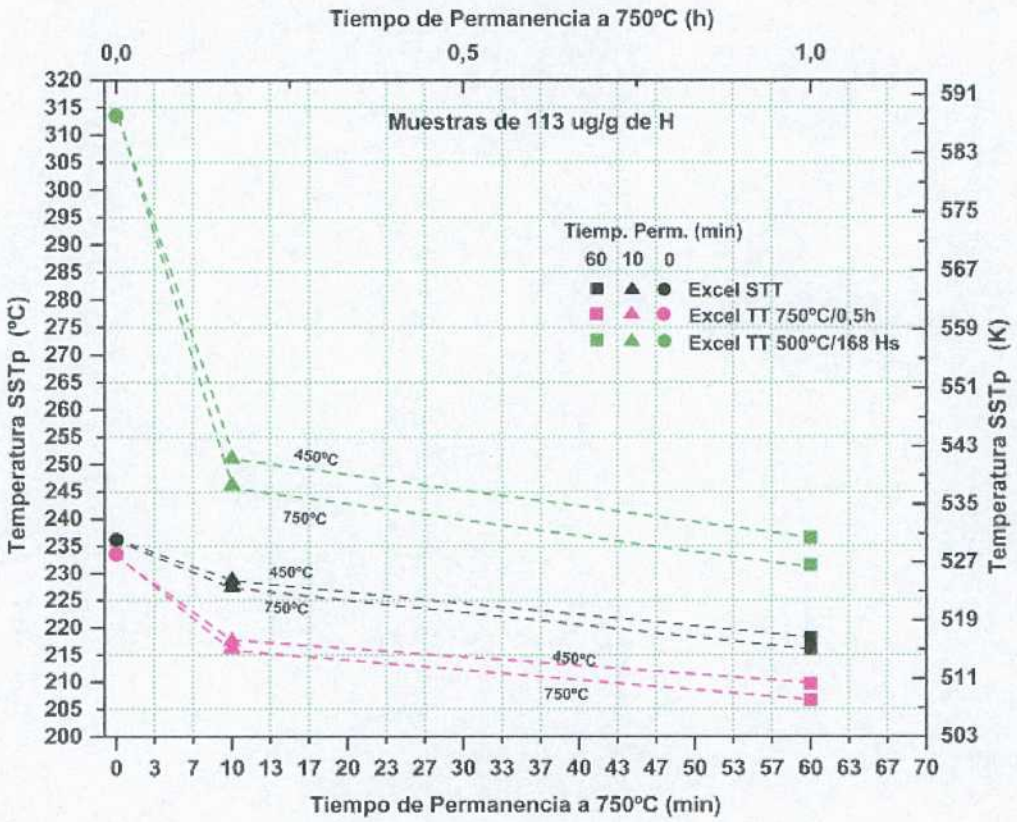


Figura N°47. Ciclado térmico en probetas de 113 µg/g mostrando variación de la SST de precipitación con la temperatura máxima, tiempo de permanencia y recuperación de la fase β.

Se puede ver que para las tres condiciones metalúrgicas, la Tp disminuyó respecto del valor inicial del mismo explicada por un incremento de la solubilidad. La mayor recuperación del límite de solubilidad se dio para el material TT500°C/168h que se encontraba muy envejecido, siendo esta recuperación mayor en su primer ciclo a 750°C con 10 min. Luego de ese ciclo la recuperación de la solubilidad del material con 750°C y 60 min no fue tan importante. Para el material Excel STT y TT750°C/0,5h la recuperación de la fase β y en consecuencia el incremento del límite de solubilidad se dio en las mismas proporciones para las temperaturas evaluadas y tiempos de permanencia. Cabe mencionar que la Tp del material Excel TT750°C/0,5h estuvo siempre por debajo de los otros dos tratamientos, indicando su mayor límite de solubilidad respecto de los otros dos tratamientos, estando de acuerdo con los experimentos llevados a cabos hasta el momento. Se puede decir que los materiales STT y TT750°C/0,5h tuvieron un comportamiento similar, siendo las curvas casi paralelas, esta similitud está asociada con una microestructura similar de partida, muy diferente a la del material TT500°C/168h, figuras 17 y 18 del Capítulo I de Caracterización del material.

Los círculos representan las condiciones iniciales de Tp del material (tiempo cero), los triángulos los valores a 10 min y los cuadrados a 60 min. La diferencia de altura entre 450°C y 750°C se debe básicamente al efecto de relevamiento de defectos por temperatura máxima alcanzada en el ciclo.

El efecto de temperatura máxima y tiempo de permanencia se puede apreciar mejor en la figura 48. Los datos ahora representados en una terna, muestran la Tp, la temperatura máxima y el tiempo de permanencia del material a 750°C. En este gráfico, la distancia vertical en el plano formado por la Tp y tiempo de permanencia representa el efecto de relevamiento de defectos por tiempo de permanencia a 750°C Cambiando el plano a Tp y Temperatura máxima, la distancia vertical representa ahora el relevamiento de defectos para temperatura máxima.

Claramente se ve que la aleación mayormente envejecida (TT500°C/168h) es la que tuvo mayor tasa de recuperación de la fase β, mejorando su límite de solubilidad, mientras que las otras dos muestras han disminuido la Tp, pero en menor medida y acorde con lo observado en la figura 47.

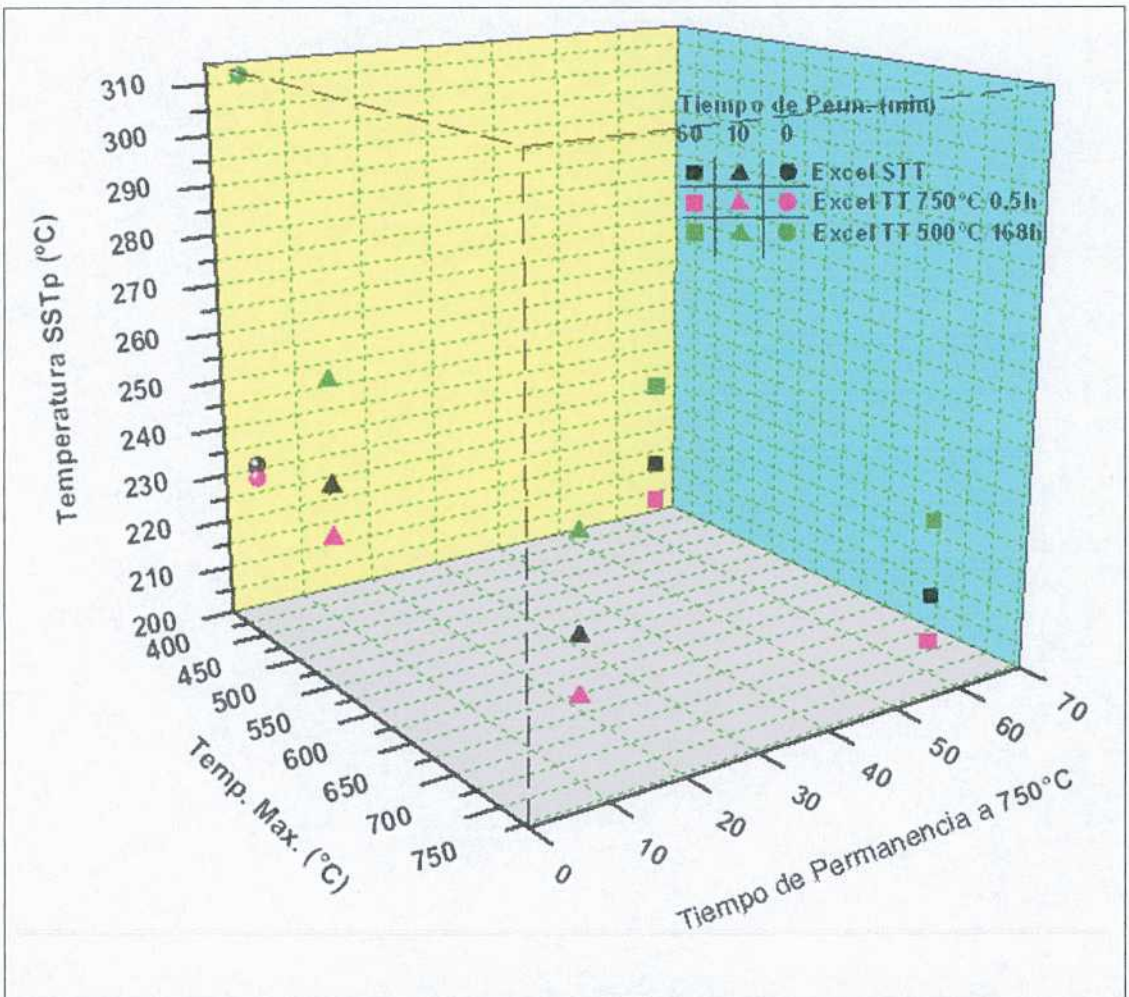


Figura N°48. Solubilidad Sólida Terminal de precipitación en función de la temperatura máxima y tiempo de permanencia.

La figura 49 muestra la TSSD para los materiales STT y TT750°C/0,5h. Como se viene observando, la ventaja de la Td respecto de la Tp, es que muestra el comportamiento del envejecimiento del material en una forma más evidente que la Tp, debido a que esta última se ve afectada

por la temperatura máxima y tiempo de permanencia, haciendo confusa la visualización de la recuperación de la fase.

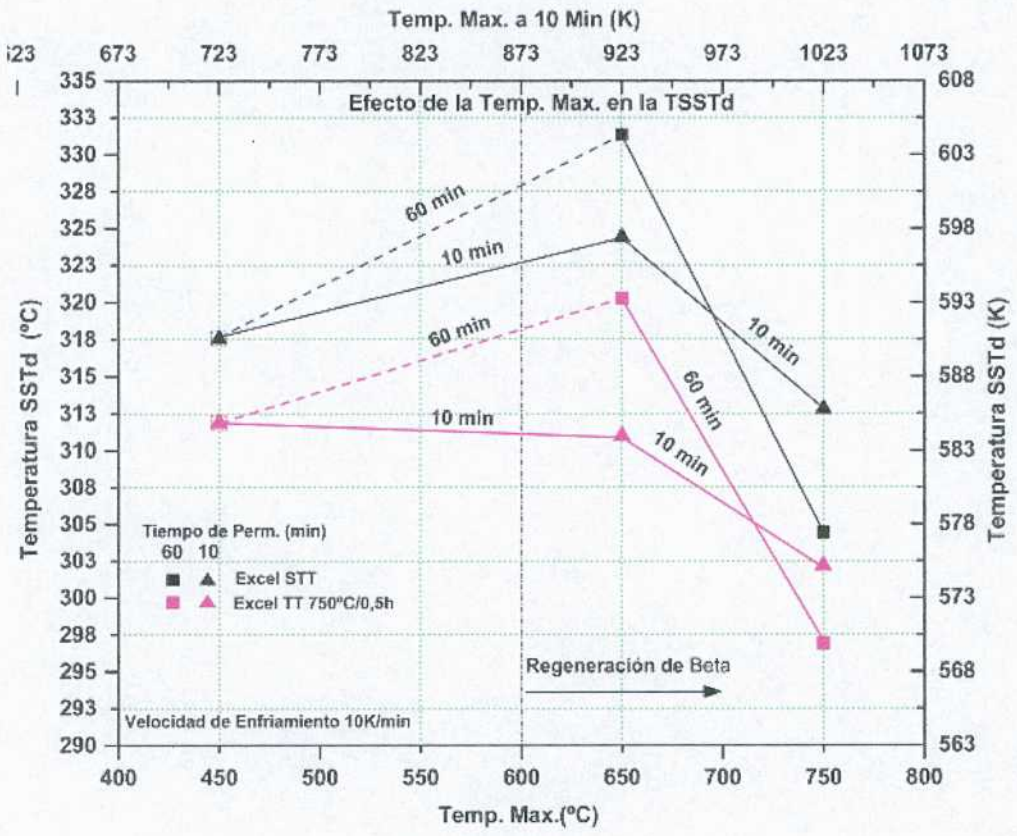


Figura N°49. Efecto combinados de temperatura máxima, tiempo de permanencia y recuperación de β en función de la Td.

Por último, y no por ello menos importante, se debe decir que los tiempos empleados para la transformación de 10 min y 60 min a las temperaturas ensayadas no fueron suficientes para alcanzar las condiciones de [SHD13] (equilibrio), pues, se vió que la Td y la Tp dieron valores diferentes para cada tiempo.

La figura 50 también representa los efectos combinados de tiempo de permanencia y temperatura máxima. En esta se muestra los ajustes de Tp del material TT500°C/168h para las temperaturas máximas de

450°C y 385°C con tiempos de permanencia de 10 min. En la figura también está representada la muestra CCT-14 TT500°C/168hs enfriada con diferentes temperatura máximas y tiempos de permanencia. Los puntos azules representan los valores de Tp de la muestra CCT-14 obtenidos con diferentes temperaturas máximas, mostrando que enfriando desde temperaturas altas, disminuye la Tp (efecto Tmáx) quedando este punto a la derecha de la curva 450°C/10 min para el caso de Tmáx 620°C y a la izquierda de la curva 385°/10 min para Tmáx 320°C.

Analizando los puntos rojos, el efecto es similar al obtenido con la temperatura máxima. Para el tiempo de permanencia a temperatura máxima de 450°C por 120 min, el punto se sitúa a la derecha de la curva 450/10 min, mientras que para el tiempo de permanencia de 1 min se situó a la izquierda de esta curva (efecto del tiempo de permanencia).

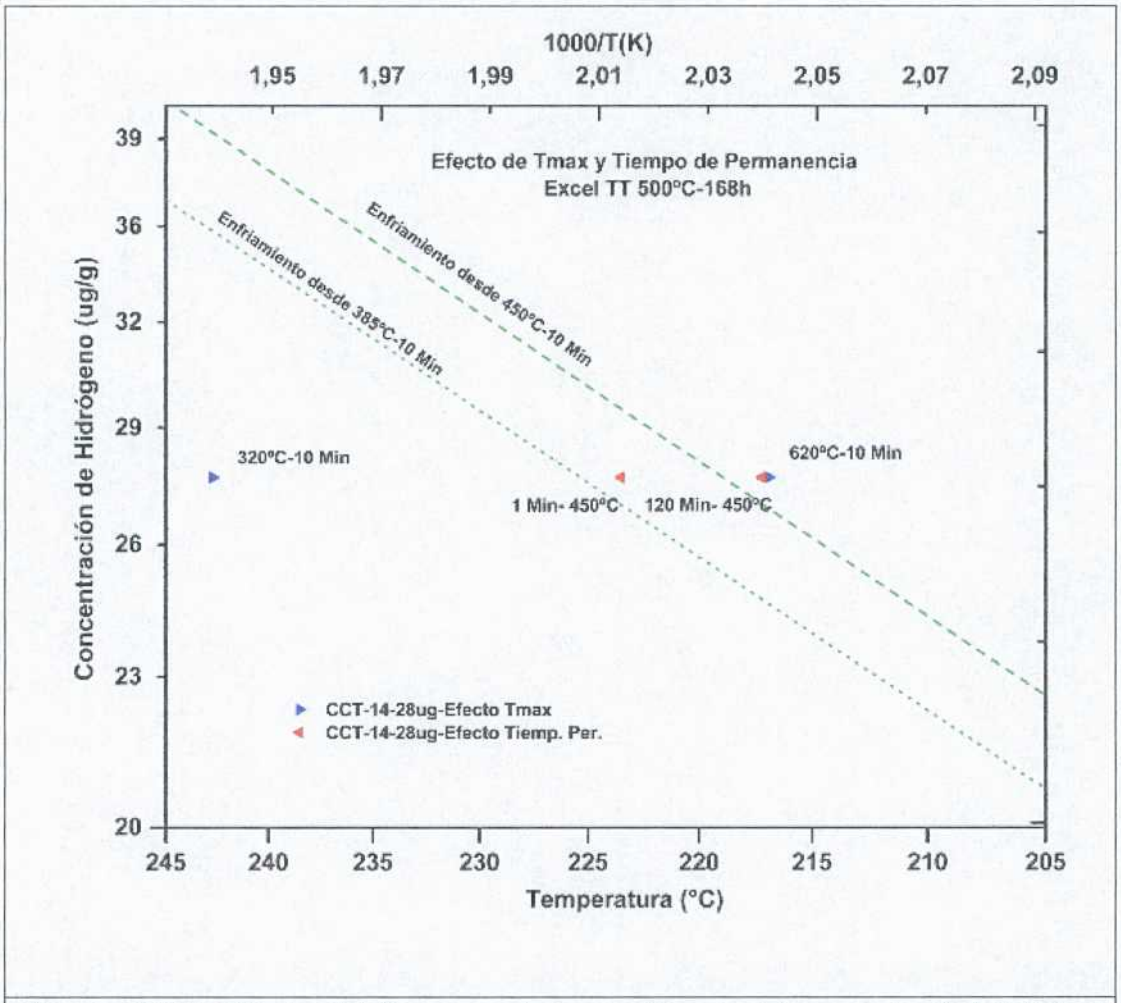


Figura N°50. Efecto del tiempo y temperatura máxima en la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación, usando Excel TT 500°C/168 horas.

Análisis de las curvas de solubilidad

[KHA03] estudió el comportamiento del envejecimiento de la aleación Zr-2,5Nb, encontrando una relación lineal creciente entre la pendiente de la curva de ajuste de CH_d y el grado de descomposición. [KHA03] no explica la razón de esta relación. En el mismo sentido, un trabajo reciente de [PPM14] mostró, para la aleación Zr-2,5Nb, un comportamiento similar cuando el material fue envejecido por un tratamiento térmico de 500°C por 168h.

En nuestro trabajo, también hemos encontrado que la pendiente de las curvas de solubilidad se incrementa con el grado de descomposición de la aleación, figuras 51 y 52.

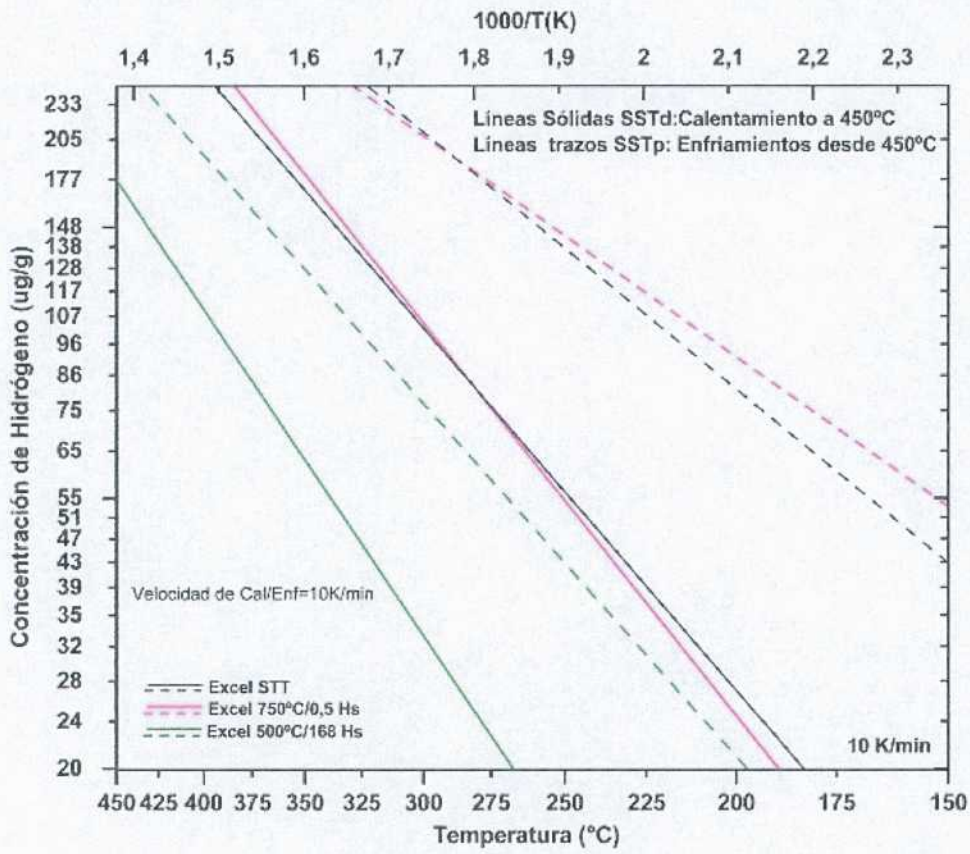


Figura N°51. Ajuste de la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación y disolución del material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

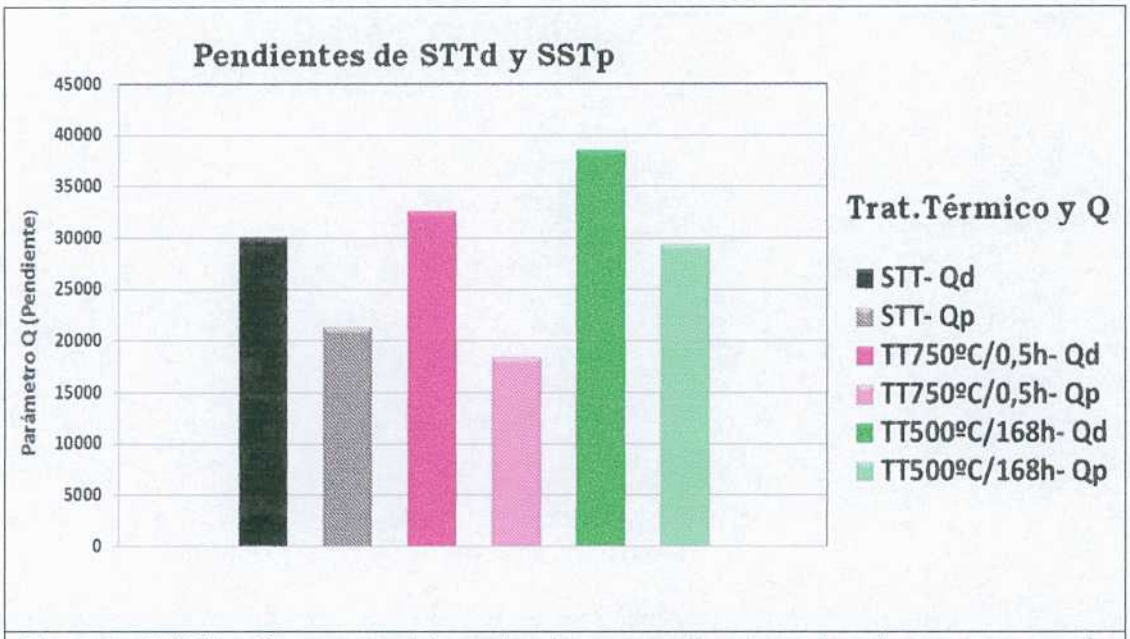


Figura N°52. Comparación de las pendientes de las curvas de solubilidad obtenidas con temperaturas máximas de 450°C, para el material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

La solubilidad de las muestras muy envejecidas TT 500°C/168h tuvieron una pendiente mayor a las del material STT y TT 750°C/0,5h. También se observa que si comparamos las pendientes respectivas de disolución y de precipitación de las rectas (valores Q_d y Q_p), las curvas de solubilidad asociadas a la disolución tienen mayor pendiente a las encontradas por precipitación en todos los tratamientos térmicos analizados.

Se observó que la histéresis entre Tp y Td es menor en el material Excel TT500°C/168h. Además, al igual que en los trabajos de [TAY09] y [BBA13], se vio que la histéresis disminuye a medida que se incrementa la temperatura.

Más aun, podemos decir a partir de los valores encontrados que las ordenadas al origen (parámetro A de las curvas de solubilidad) de las curvas de solubilidad asociadas a la disolución son mayores a los obtenidos en precipitación para un mismo estado metalúrgico (mismo tratamiento térmico), cumpliéndose además que los valores de A se

incrementan con el grado de envejecimiento del material como se puede ver en la figura 53, donde se observan representados en columnas los valores de A para el material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

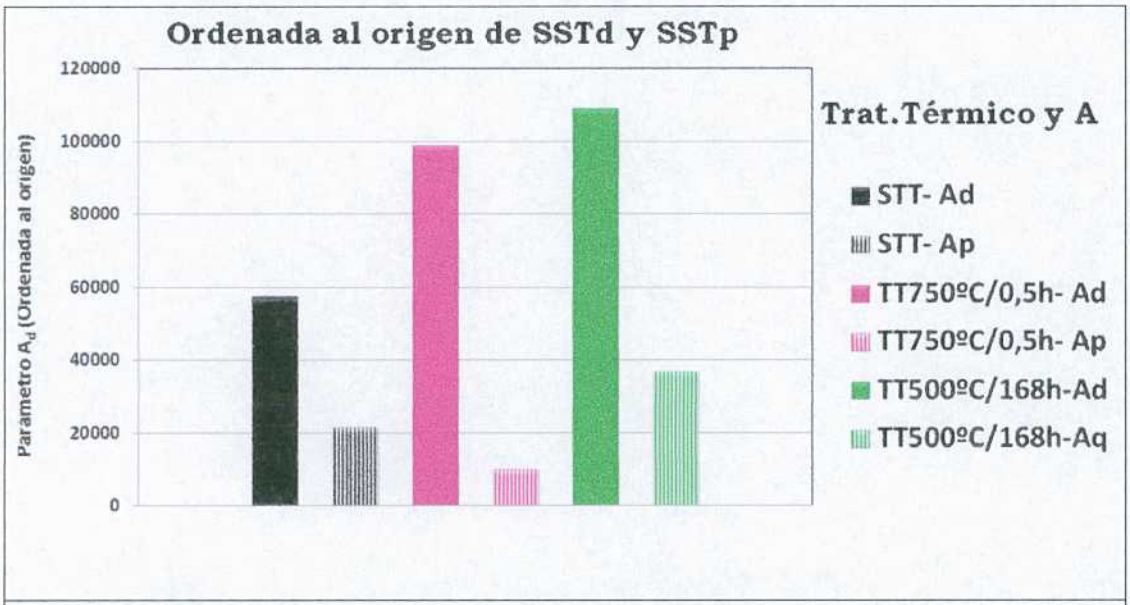


Figura N°53. Valores de ordenada al origen (parámetro A de las curvas de solubilidad) del material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

A partir de las figuras 52 y 53, podemos decir que tanto los valores de las pendientes de las curvas de solubilidad "Q" , como los valores de ordenada al origen "A" de las mismas, se incrementan con el grado de envejecimiento del material.

Como hemos repetido a lo largo del capítulo, la cantidad de hidrógeno en exceso de la solubilidad sólida terminal, precipita en forma de hidruros, figura 54.

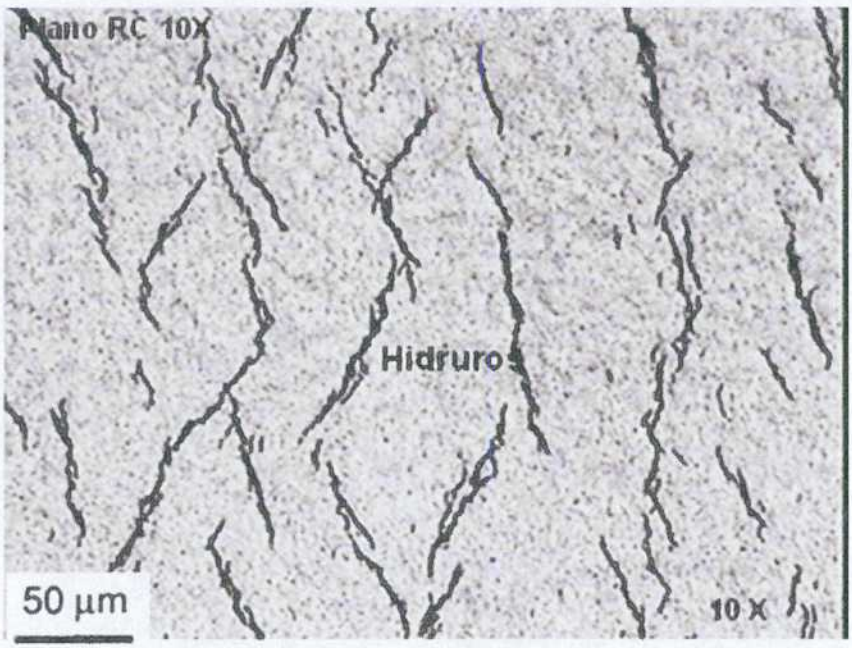


Figura 54. Hidruros en muestra Excel CCT-08 TT 750°C/0,5h con 113 µg/g de hidrógeno.

De forma similar a lo que ocurre con cualquier proceso de transformación de fase, la energía libre "ΔG" tiene tres componentes:

- Energía libre química ΔQ
- La energía interfacial
- La energía de deformación, compuesta por la energía de acomodación y la energía de interacción en caso de que haya tensiones externas.

La energía libre química, es la energía asociada con la transformación de matriz a hidruro y su signo es negativo. La energía interfacial es requerida para crear nuevas interfases y es de signo positivo. Los hidruros ocupan más volumen que el material base (hidruros δ 17,2% y γ 12,3%) por lo cual su precipitación genera elevadas tensiones internas de compresión y viene acompañada con una energía de deformación positiva. Dependiendo del tamaño de los hidruros, las tensiones internas podrían ser suficientemente grandes como para inducir deformación plástica localizada. La energía de deformación total

almacenada en el material como resultado de la acomodación del hidruro precipitado en la matriz es llamada energía de acomodación. Esta energía depende de la tensión de fluencia del material, de modo que a mayor tensión de fluencia mayor será este término. En caso de que el hidruro precipite bajo tensión externa, aparecerá una segunda componente en la energía de deformación llamada energía de interacción.

Nosotros a diferencia del modelo de [PUL90], [PUL08], introduciremos el término de la energía de interacción asociado con las tensiones debidas a la presencia de otros hidruros precipitados en la vecindad, que la llamaremos Energía de Interacción Interna, para diferenciarla de la planteada en el modelo que está asociada a tensiones externas de los hidruros. Este término estará dado por $E_{\underset{Int}{Hyd}}$, afectando solo la disolución del hidruro y no la precipitación, como se verá más adelante.

En condiciones de equilibrio, la concentración de hidrógeno cuando no hay energía de deformación es:

$$CH = A.e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \qquad \text{E50}$$

Donde A es un factor pre-exponencial y ΔH es la entalpía de formación del hidruro, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. El valor de CH se ve afectado por la deformación elasto-plástica generada por el hidruro precipitado en la matriz, dando valores de CH diferentes (histéresis) por disolución/calentamiento CH_d y precipitación/enfriamiento CH_P. En la etapa de nucleación del hidruro la energía de acomodación es netamente elástica al no generar grandes deformaciones, mientras que en la etapa de crecimiento es elasto-plástica. Por lo general, la energía interfacial es desechada, como también la energía de interacción para la precipitación [SHI99],[PUL90], pues a altas temperatura no tenemos hidruros precipitados, y por lo

tanto la energía química liberada debido a la transformación de fase debe proveer solo energía de deformación para deformar elasto-plásticamente a la matriz.

La expresión de CH_P, se puede escribir en caso de que no haya tensiones externas:

$$CH_p = CH.e^{\frac{(\overset{El,p}{\underset{Aco}{E}} + \overset{Pla}{\underset{Aco}{E}})}{RT}} \Rightarrow CH_p = A.e^{\frac{(-\Delta H + \overset{El,p}{\underset{Aco}{E}} + \overset{Pla}{\underset{Aco}{E}})}{RT}} \qquad \text{E51}$$

La energía almacenada en la deformación elástica es de compresión. La energía de interacción interna debido a las tensiones generadas por hidruros vecinos, puede actuar a favor de la disolución del hidruro en caso de que sean de compresión o en contra en caso de que sean de tracción, no así la energía usada en la deformación plástica durante el crecimiento del hidruro, debido a que esa energía fue gastada para expandir plásticamente la matriz y no es recuperable -responsable en combinación con la energía de interacción interna, de la histéresis encontrada entre las curvas de solubilidad-, de modo que para la disolución del hidruro, la expresión de resultante queda:

$$CH_{Td} = CH.e^{\frac{(\overset{El,p}{\underset{Aco}{E}} \pm \overset{Int}{\underset{Hyd}{E}})}{RT}} \Rightarrow CH_{Td} = A.e^{\frac{(-\Delta H + \overset{El,p}{\underset{Aco}{E}} \pm \overset{Int}{\underset{Hyd}{E}})}{RT}} \qquad \text{E52}$$

Esta ecuación difiere de la postulada por [PUL90], [PUL08] en que este autor considera un término negativo igual a la energía consumida en la deformación plástica $\overset{Pla}{\underset{Aco}{E}}$ bajo la suposición de que, durante la disolución, esa energía debe entregarse al sistema para recuperar la red a su estado inicial. Sin embargo las mediciones de Tp con diferentes temperaturas máximas y tiempos de permanencia a esa temperatura,

muestran que la deformación plástica no se ha relevado a la temperatura de disolución sino más bien continúa relevándose durante el período a Tmáx (figuras 40 y 41). O sea, si durante el calentamiento el término de deformación plástica hubiera sido entregado entonces no habría efecto de la Tmax y tiempo de permanencia sobre la TP. Por otro lado [PUL90], [PUL08] tampoco considera el término $\overset{Int}{\underset{Hyd}{E}}$.

Comparando las expresiones de CH_d y CH_p se puede ver que difieren en:

$$\frac{\overset{Pla}{\underset{Aco}{E}} \pm \overset{Int}{\underset{Hyd}{E}}}{R.T} \Rightarrow Histéresis \qquad E53$$

Esta diferencia conocida como "Histéresis" es la responsable de que el límite de solubilidad del hidrógeno difiera en un proceso de calentamiento o enfriamiento. Además puede verse que con el incremento de la temperatura, la histéresis disminuye. A su vez los términos $\overset{Pla}{\underset{Aco}{E}}$ y $\overset{Int}{\underset{Hyd}{E}}$ también pueden depender de la temperatura a través de la tensión de fluencia del material.

En este cálculo de la histéresis se presupone que el término pre-exponencial A es igual para las dos curvas, disolución y precipitación. Sin embargo, cuando se realizan los ajustes de los datos experimentales esto no se cumple.

Dicho esto y teniendo en cuenta la expresión E53, podemos decir que la diferencia entre las pendientes (columnas, figura 52) de las curvas de disolución y precipitación para un material en iguales condiciones metalúrgicas, no es otra cosa que la histéresis encontrada anteriormente afectada por el producto RT, suponiendo que los valores de A son iguales o similares para un mismo estado metalúrgico.

Las ecuaciones postuladas hasta el momento difieren un poco de las obtenidas por [PUL90], [PUL08] y otros [SMG05], [TAY09], [SHI99].

En la figura 51 los resultados obtenidos ya fueron graficados como Ln(C) vs 1/T (Ajuste Van't Hoff) para el material Excel con diferentes tratamientos.

Antes de iniciar el análisis de las pendientes, vamos a considerar que las energías de interacción internas generadas por los hidruros precipitados en el material son negativas, mientras que las energías de acomodación elasto-plásticas y plásticas son positivas.

Ahora bien, una posible explicación de la mayor pendiente de las curvas de solubilidad con mayor envejecimiento (Excel TT500°C/168h), puede ser que el tratamiento disminuyó la resistencia del material (capítulo I) en consecuencia las energías de acomodación elasto-plásticas como plásticas son menores (ambas positivas), esto justificaría el hecho de que las curvas de precipitación del material envejecido incrementen la pendiente. Por otro lado, en el caso de la disolución, la aparición de la energía de interacción en la disolución (negativa) es mayor en el caso del material envejecido por una mayor cantidad de hidruros precipitados (figura 52), en combinación con una disminución de la energía de acomodación elasto-plástica, tiene como efecto un incremento de la pendiente de las curvas de disolución por envejecimiento del material.

En consecuencia no podemos asociar a un solo tipo de energía el incremento o decremento de la pendiente con el envejecimiento del material.

Esto explicaría los resultados obtenidos en nuestro material con diferentes tratamientos térmicos (estados) y los resultados encontrados por [KHA03, PPM14].

Un análisis que no se debe dejar de lado, es el efecto de la tensión de fluencia del material, que afecta las energías de acomodación y el volumen de precipitados que afecta las energías de interacción internas.

En el capítulo I, se observó que el material Excel STT tenía una mayor tensión de fluencia respecto del material TT750/0,5h. Este efecto también fue encontrado en la relación de microdurezas medidas entre ambos materiales. En principio esto podría emplearse para explicar por qué el material TT750/0,5h tiene una pendiente más alta respecto del STT para la disolución. Como se observó en este capítulo, la solubilidad de H en ambos materiales es similar, por lo que la cantidad de hidruros precipitados en la matriz también fue similar (figura 20 del Capítulo I de Caracterización del material). En consecuencia, la menor tensión de fluencia del material Excel TT750/0,5h afectaría la energía de acomodación elasto-plástica, ya que los valores de estas energías disminuyen con la tensión de fluencia del material. Esto se traduce en un incremento de la pendiente en el material Excel TT750°C/0,5h respecto del STT, como se observa en la figura 51. En este caso suponemos que como la cantidad de hidruros precipitados en el material es similar, la energía de interacción interna de los hidruros es similar.

Por otro lado, una última observación que podemos hacer de la figura 51 es la disminución de la histéresis con el incremento de la temperatura. Esto podría entenderse porque a altas temperaturas tenemos una menor cantidad de hidruros y también tenemos menores tensiones de fluencia (Figura 29, Capítulo I), por lo que los términos de energía de acomodación plástica como de energía interna de interacción de hidruros son menores. Teniendo en cuenta esto y la expresión resultante de la histéresis, E53, se desprende que la histéresis disminuye con el incremento de la temperatura. Para el caso del material Excel envejecido, la mayor energía de interacción (por una mayor cantidad de hidruros presentes) hará que la disminución de la histéresis sea menor respecto de los otros dos menos envejecidos.

En la figura 55, se muestran los resultados obtenidos de la Tp y su ajuste para el material Excel TT 500°C/168h enfriando desde 385°C.

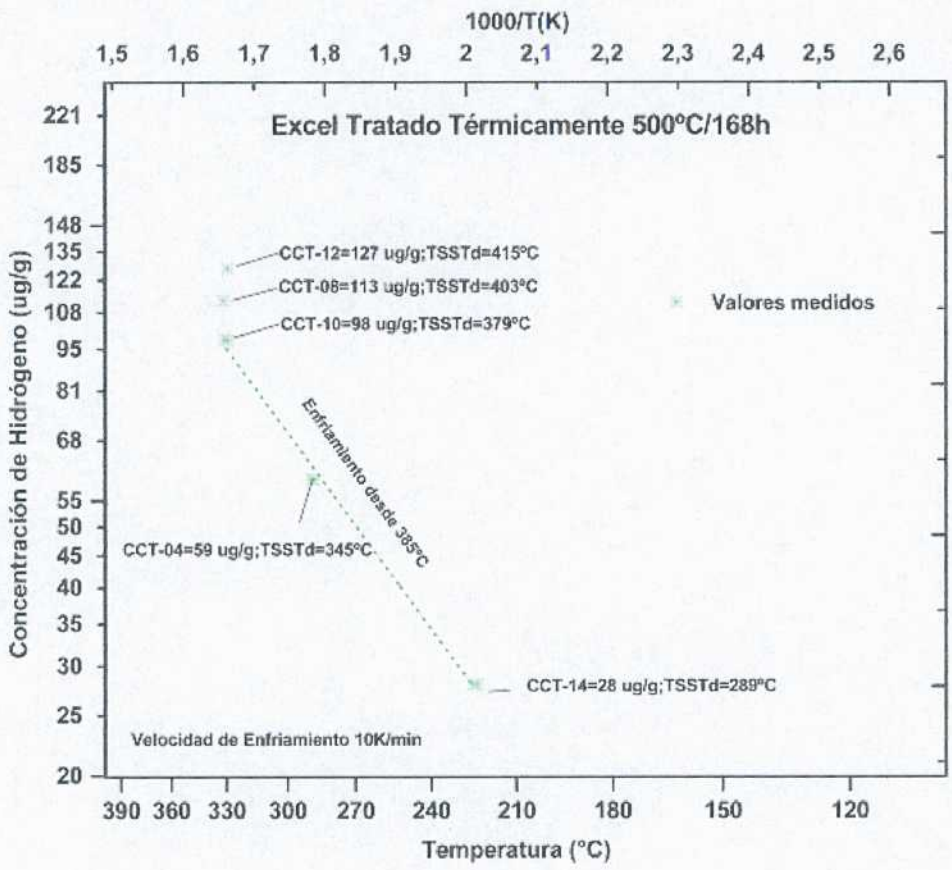


Figura N°55. Resultados de la Solubilidad Sólida Terminal de precipitación para el material Excel TT 500°C/168hs enfriado desde 385°C.

Se observa que las muestras que tuvieron concentraciones superiores a los 98 µg/g , como en el caso de las muestras CCT-08 de 113µg/g y CCT-12 de 127µg/g de hidrógeno que tienen temperaturas de disolución de 403 y 415°C respectivamente, la temperatura del ensayo de 385°C no fue suficiente para disolver todos los hidruros, de modo que al iniciar el enfriamiento de las muestras CCT-12 y CCT-08, las mismas ya contenían una concentración de hidruros precipitados de 15 µg/g y 29µg/g correspondientemente, que no pudieron ser disueltos, encontrándose en solución lo correspondiente a la temperatura de ensayo 385°C (98µg/g). La temperatura de transformación de los hidruros en esas muestras fue muy similar a la de la muestra CCT-10,

quedando en evidencia que los hidruros precipitados no jugaron un rol importante en la Tp, es decir la energía de interacción interna de los hidruros no afectó la SSTp. Este resultado está de acuerdo con la reconsideración hecha de las energías que afecta la precipitación como así también con los resultados obtenidos por [SHI99].

Efecto de la velocidad de enfriamiento en la Tp

En la tabla 30, se muestra la probeta CB-12-STT, en ella se observa que para velocidades menores la Tp del Excel disminuye 13°C cuando la velocidad baja de 10 K/min a 5 K/min. Esto podría ser explicado a partir del hecho que la menor velocidad de enfriamiento viene asociado con un mayor tiempo de permanencia a elevadas temperaturas que favorece el relevado de defectos (sitios de nucleación) y en consecuencia una menor temperatura de precipitación.

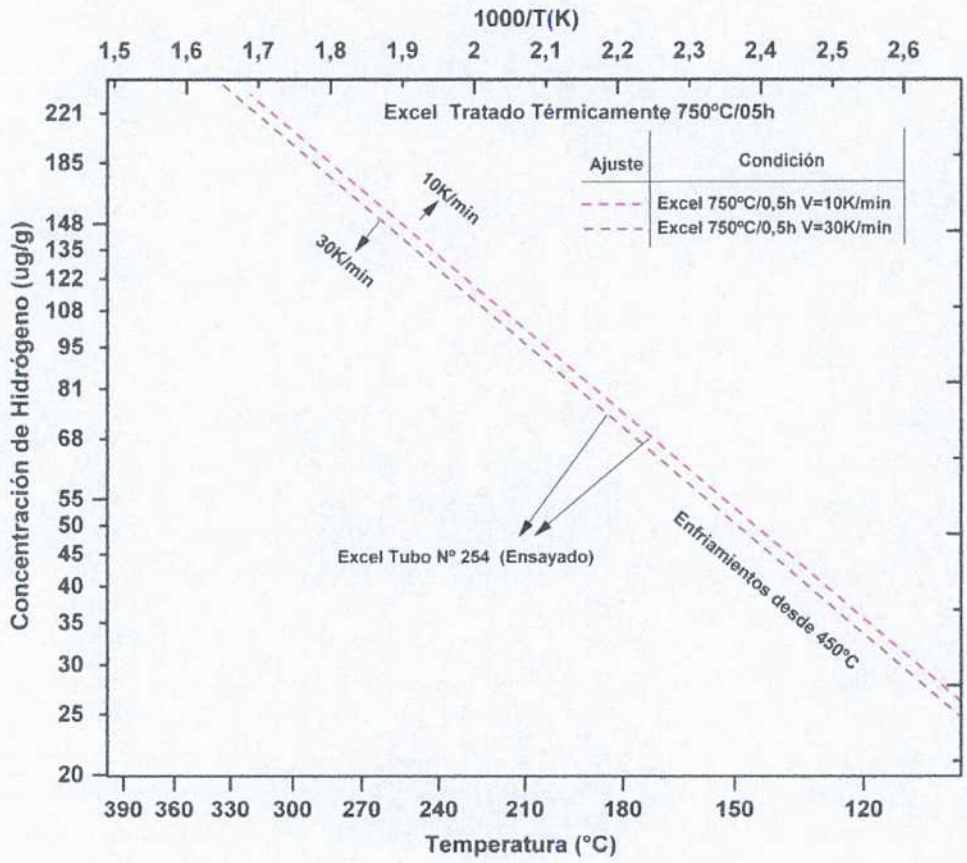
Muestra	CH (µg/g)	Ciclo enfriamiento	TMP (°C)	Velocidad (°C/min)
CB12	237	420x2°	335,7	10
CB12	237	420x2°	322,7	5

Tabla N°30. Efecto de la velocidad de enfriamiento

Este efecto también se observó entre las curvas de 10 K/min y 30 K/min como se muestra en la Figura 56, donde a fin de aclarar los resultados se pusieron solo las curvas de ajuste de los datos obtenidos con el CDB.

Se puede ver que para velocidades de enfriamiento de 30K/min, la temperatura de precipitación es mayor respecto de las velocidades de enfriamientos de 10K/min.

Esto indicaría que la solubilidad de la aleación se incrementa con la temperatura máxima empleada (por encima de la disolución de los hidruros) siempre que la misma no sea suficiente para producir un envejecimiento de la aleación.



N°56. Efecto de la velocidad en la Solubilidad Sólida Terminal del material Excel TT 750°C/0,5h, observado a partir de la temperatura de precipitación de los hidruros usando un CDB.

CONCLUSIONES

- Se determinó la solubilidad de la aleación Excel con diferentes tratamientos térmicos. Se encontró una buena relación de ajuste del tipo Arrhenius CH=A.exp(-Q/RT) para los tres tipos de tratamientos térmicos en el Excel.

- No se encontraron diferencias importantes de solubilidad en el material Excel *as received* y TT a 750°C por 0,5 horas. El material TT a 500°C por 168 horas, que sufrió un importante envejecimiento de la fase β, tiene una SST muy inferior a las dos anteriores. Las similitudes y diferencias están asociadas con la fracción presente de la fase β en la aleación: 17% *as received*, 17% tratado térmicamente a 750°C/0,5h y 8,3% tratado térmicamente a 500°C/168h.

- La aleación Excel tiene una mayor solubilidad que la aleación Zr-2,5Nb en condiciones *as received* y TT 750°C/0,5h, pero superior a la del Excel 500°C por 168 h. Esto también concuerda con la fracción de fase β que en tubos de Zr-2,5Nb es del orden del 10%. También podría existir un efecto de los aleantes ya que estudios previos indican que la presencia del Sn aumenta la solubilidad de la fase α. En tanto que el molibdeno puede jugar un rol fundamental en el aumento de la solubilidad de la fase β.

- Se verificó, como en otros trabajos, que la SSTd solo se vé afectada por el efecto de envejecimiento o sea con la descomposición de la fase β y ω de la aleación (aumento de la Td). Mientras que a la SSTp se le suma el efecto de relevamientos de defectos (el envejecimiento aumenta la Tp en tanto que el relevamiento de defectos la disminuye).

- El material TT/750°C fue más estable que el material STT a los efectos de envejecimiento del material, y se obtuvieron las mayores similitudes de solubilidad con el material estudiado por [KPP95] perteneciente a un tubo de presión de material Excel designado por AECL con el número 598.

- Para temperatura máximas inferiores a la transformación monotectoide, en el material Excel *as received* y el tratado térmicamente a 750°C por 0,5 horas la STTp presenta un mínimo debido al solapamiento de los efectos de envejecimiento y recuperación de defectos. Por encima de los 600°C la SSTp es afectada por la recuperación de la fase β.

- En el material muy envejecido por el tratamiento térmico a 500°C por 168 h la SSTp aumenta con el tiempo y la temperatura debido al relevado de defectos hasta la temperatura de transformación monotectoide. Por encima de ese valor, el incremento se debe a la recuperación de la fase β y el relevado de defectos.

- A partir de las consideraciones del modelo de solubilidad de [PUL90],[PUL08] y de los resultados obtenidos en las experiencias de solubilidad, se reevaluaron las energías intervinientes en los procesos de disolución y precipitación, incorporando un término de energía de interacción interna asociada con las tensiones generadas por lo hidruros vecinos. Las ecuaciones encontradas explican los resultados experimentales del material Excel estudiado en esta tesis, como también los resultados de [KHA03] y [PPM14].

Finis coronat opus.....

REFERENCIAS

- [BBA13] L. Barrow, A.T.W. Barrow, J. Almer, M. R. Daymond, The Zr20Nb-H phase diagram and the characterization of hydrides in β-Zr, Journal of Nuclear Materials 442, (2013), 292-297.

- [BEC62] R.L. Beck, Zirconium-hydrogen phase system, American Society Metallurgy 55, (1962), 542–555.

- [BGJ02] G.A. Bickel , L.W. Green, M.W.D. James, T.G. Lamarche, P.K. Leeson, H. Michel, The determination of hydrogen and deuterium in Zr–2.5Nb material by hot vacuum extraction mass spectrometry, Journal of Nuclear Materials 306, (2002), 21–29.

- [BTD13] A.T.W. Barrow, C. Toffolon-Masclet, J. Almer, M.R. Daymond, The role of chemical free energy and elastic strain in the nucleation of zirconium hydride, Journal of Nuclear Materials 441, (2013), 395-401.

- [CAD77] D. J. Cameron, R. G. Duncan, On the existence of a memory effect in hydride precipitation in cold-worked Zr-2,5Nb, Journal of Nuclear Materials 68, (1977), 340-344.

- [CAW80] M.P. Cassidy, C.M. Wayman, The crystallography of hydride formation in zirconium: I. δ-γ transformation, Metallurgical and Materials Transactions 11, (1980], 47-56.

- [CHF82] B.A. Cheadle, R.A. Holt, V. Fidleris, A.R. Causey, V.F. Urbanic, High-Strength, Creep-Resistant Excel Pressure Tubes, Zirconium in the Nuclear Industry-Proceeding of the Fifth International Conference-STP 754-(1982).

- [CHHPAT)-B.A. Cheadle, R.A. Holt, Low in Reactor creep Zr-Base Alloy tubes, Canadian Patent N°1 163 120, (1984), 1-29.

- [COU11] A. Couet, Hydrogen pick-up behavior in zirconium alloys, Thesis -The Pennsylvania State University, (2011).

- [COX05] B. Cox, Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials 336, (2005), 331-368.

- [CSV14] Z. E. Celiz, M. L. Saumell, R.A. Versaci, P.B. Bozzano, Microstructural characterization of Excel zirconium alloy, Procedia Materials Science (2014).

- [CWF13] M. Christensen, W. Wolf, C. Freeman, E. Eimmer, R. B. Adamson, L. Hallstadius, P. Cantoneine, E. V. Mader, ASTM Conference, (2013), Hyderabad India.

- [CWF14] M. Christensen, W. Wolf, C.M. Freemana, E. Wimmer , R.B. Adamsonb, L. Hallstadius, P.E. Cantonwine, E.V. Mader, Effect of alloying elements on the properties of Zr and the Zr–H system. Journal of Nuclear Materials 445, (2014), 241-250.

- [DCM09] R.S. Dauma, Y.S. Chub, A.T. Motta, Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction, Journal of Nuclear Materials 392, (2009), 453-463.

- [ECC95] C.E. Ells a, C.E. Coleman, B.A. Cheadle, S. Sagat, D.K. Rodgers, The behavior of hydrogen in Excel Alloy. Journal of Alloy and Compounds 231, (1995), 785-791.

- [ELE81] C.E. Ells, E. Evans, The pressure tubes in the CANDU power reactors, Canadian Institute of Mining, Metallurgy ab Petroleum, 74, 831, (1981), 105-110.

- [ERH64] H. Erickson, D. Hardue, The influence of alloying elements on terminal solubility of hydrogen in α-Zr, .Journal of Nuclear Materials 13, N°2, (1964), 254-26.

- [HAI02] P. J. Haines, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Royal Society of Chemistry, 2002.

- [IAEA-TECDOC-667] Coolant Technology of Water Cooled Reactors, Volume 1: Chemistry of Primary Coolant in Water Cooled Reactors. IAEA-TECDOC-667, (1992).

- [IBC85] E.F. Ibrahim, V.A. Cheadle, Development of zirconium alloy for pressure tubes in CANDU Reactors, Canadian Institute of Metallurgy 24, (1985), 273-281.

- [IMU07] Masato Ito, Kazuhira Ko, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka-Effect of Nb addition on the terminal solid solubility of hydrogen for Zr and Zircaloy-4. Journal of Alloys and Compounds 446-447, (2007), 451-454.

- [INF-RAM] Informe de Ensayo, Determinación de Oxigeno, Centro Atómico Constituyentes, operador J. L. Ramella, (2013).

- [KHA03] D. Khatamian, Effect of β-Zr decomposition on the solubility limits for H in Zr-2,5Nb, Journal of Alloys and Compounds 356-357, (2003), 22-26.

- [KHA99] D.Khatamian, solubility and partitioning of hydrogen in metastable Zr-based alloys used in the nuclear industry, Journal of Alloys and Compounds 293-295, (1999), 893-899.

- [KHL97] D. Khatamian, C. Ling, Hydrogen solubility limits in α- and β-zirconium, Journal of Alloys and Compounds 253-254, (1997), 162-166.

- [KIK14] J.S. Kim, Y.S. Kim, Effect of thermal history on the terminal solid solubility of hydrogen in Zircaloy, International Journal of Hydrogen Energy 39, (2014), 16442-16449.

- [KPP95] D. Khatamian, Z. L. Pan, M. P. Puls, C.D. Cann, Hydrogen solubility limits in Excel, an experimental zirconium-based alloy, Journal of Alloys and Compounds 231, (1995), 488-493.

- [KUM11] N.A.P.K Kumar, Hydride formation in zirconium alloys, PhD Thesis, McGill University, Canada. (2011).

- [LAR-04] L. Lanzani, M. Ruch, Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy, Journal of Nuclear Materials 324, (2004), 165-176.

- [MDS00] A. McMinn, E. C. Darby, J. S. Schofield, The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys, Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, (2000), 173-195.

- [MIE09] J. I. Mieza, Rotura Diferida Inducida por hidruros en la aleación Zr-2,5Nb, Tesis Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2009).

- [MSA72] S. Mishra, K.S. Sivaramakrishnan, M.K. Asundi, Formation of the gamma phase by peritectoid reaction in the zirconium-hydrogen system, Journal of Nuclear Materials 45, (1972), 235-244.

- [NOG78] D.O. Northwood, R.W. Gilbert, Hydrides in zirconium-2.5 wt.% niobium alloy pressure tubing, Journal of Nuclear Materials 78, (1978), 112-116.

- [NOK83] D.O. Northwood, U. Kosasih, Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys, International Metals Reviews 28, (1983), 92-121.

- [NST03] S. Neogy, D. Srivastava, R. Tewari, R.N. Singh, G.K. Dey , S. Banerjee Microstructural study of hydride formation in Zr–1Nb alloy, Journal of Nuclear Materials 322, [2003), 195-203.

- [PAP00] Z. L. Pan, M. P. Puls, Precipitation and dissolution peaks of hydride in Zr-2,5Nb during quasistatic thermal cycles, Journal of Alloys and Compounds 310, (2000), 214-218.

- [PAR14] S. Parodi, Determinación de la temperatura máxima de propagación de fisuras por rotura diferida inducida por hidruros en Zr-2.5Nb, Trabajo final de ingeniería, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2014).

- [PEW84] V. Perovic, G.C. Weatherly, The nucleation of hydrides Zr-2.5 wt.% Nb alloy, Journal of Nuclear Materials 126, (1984), 160-169.

- [PPM14] S. Parodi, L. Ponzoni, , J. I. Mieza, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Estudio de las variables que afectan la solubilidad de hidrógeno en Zr-2,5Nb, Trabajo presentado en el XL encuentro de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina. Diciembre, (2014).

- [PRP96] Z.I. Pan, I. G. Ritchie, M. P. Puls, The Terminal solid solubility of hydrogen and deuterium in Zr-2.5Nb alloys, Journal of Nuclear Materials 228, (1996), 227-237.

- [PUL08] M.P.Puls, The effect of external stress and phase composition on accommodation energies and solvi for the formation and dissolution of zirconium hydrides, international workshop on hydrogen embrittlement of metals; Mumbai India, 18-20 Feb (2008).

- [PUL90] M.P. Puls, Effects of crack tip stress states and Hydride-Matrix interaction stresses on delayed hydride cracking. Metallurgical Transactions A, Vol 21, (1990), 2905-2917.

- [PWS82] V .Perovic, G.C. Weatherly, C.J. Simpson, The role of elastic strains in the formation of stacks of hydride precipitates in zirconium alloys, Scripta Metallurgical 16, (1982), 409-412.

- [RED-TF] Reynoso P, Danon A.-Gerencia de Materiales-Departamento de Transformaciones de Fases. Centro Atómico Constituyentes. Comisión Nacional de Energía Atómica

- [REL72] P.A. Ross-Ross, W. Evans, W.J. Langford, Experience with zirconium-alloy pressure tubes, Conference on Materials Technology Rio de Janeriro, Brazil, August 14-17, (1972).

- [RXY09] R. Tuang, X. Yang, Dissolution and precipitation behaviors of hydrides in N18 Zry-4 and M5 alloys, International Journal Hydrogen Energy 34,(2009),7269-7274.

- [SHD13] M. Sattari, R.A. Holt, M. R. Daymond, Phase transformation temperatures of Zr alloy Excel, Journal of Nuclear Materials 435 (2013) 241-249.

- [SHI97] Shinsuke Yamanaka, Masanobu Miyake, Masahiro Katsura, Study on the hydrogen solubility in zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials 247, (1997), 315–321.

- [SHI99] S. Q. Shi, The effect of external stress on hydride precipitation temperature in zirconium for a given hydrogen concentration in solid solution. Scripta Materialia, 41, (1999), 1115-1121.

- [SIN76] V.K. Sinha, Effect of alloying elements on the solubility of hydrogen in the ZR-2,5Wt%Nb alloy. Journal of Nuclear Materials 59 (1976), 201-205.

- [SIS63] S. Sidhu, N.S. Satya Murthy, Neutron and X-ray diffraction studies of nonstoichiometric metal hydrides, Advances in chemistry 39, (1963), 87-98.

- [SMA05] R. N. Singh, S. Mukherjee, A. Gupta, S. Banerjee, Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials, Journal of Alloys and Compounds 389, (2005), 102-112.

- [SMI05] D. Setoyama, J. Matsunaga, M. Ito, H. Muta, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, K. Takeda, Y. Ishii, Influence of additive elements on terminal solid solubility of hydrogen for Zirconium alloy, Journal of Nuclear Materials 344, (2005), 291-294.

- [SSP95] S.Q .Shi, G.K. Shek, M.P. Puls-Hydrogen Concentration limit and critical temperatures for delayed hydride cracking in zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials 218, (1995),189-201.

- [TAY09] Rui Tang, Xiaoxue Yang. Dissolution and precipitation behaviors of hydrides in N18, Zry-4 and M5 alloys, International Journal of Hydrogen Energy 34, (2009), 7269 – 7274.

- [TKD12] E. Tulk , M. Kerr , M.R. Daymond, Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in Zircaloy-2 and Zr 2.5 wt% Nb, Journal of Nuclear Materials 425, (2012), 93-104.

- [VIZ03] P. Vizcaíno, Determinación de la temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno y la entalpía de disolución de la fase hidruro en Zircaloy-4 irradiado con neutrones, Tesis de doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin (2003).

- [YMK97] S. Yamanaka, M. Miyake, M. Katsura, Study on hydrogen solubility in zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials 247, (1997), 315-321.

- [ZAS00] E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San Martín, F. D. Manchester, H-Zr (Hydrogen –Zirconium), Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys, (2000), 309-322.

- [ZIS11] A. Zielinski, S. Sobieszczyk, Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications, International Journal of Hydrogen Energy 36, (2011), 8619-8629.

- [ZYM08] Z. Zhao, M. Blat, Yrieix, J., P. Morniroli, A. Legris, L. Thuinet,Y. Kihn, A. Ambard, and L. Legras, Characterization of Zirconium Hydrides and Phase Field Approach to a Mesoscopic-Scale Modeling of Their Precipitation, Journal of ASTM International 5, (2008), N°3, 1-20.

TRABAJOS GENERADOS

- Solubilidad sólida terminal de la aleación Excel, L. Ponzoni, S. Parodi, J. I. Mieza, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina. Diciembre, (2014).

- Determinación de la Solubilidad Solida Terminal en disolución y Precipitación de la Aleación Excel de potencial uso Nuclear. L. Ponzoni, S. Parodi, J. I. Mieza, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales-14°SAM-CONAMET-Santa Fé, Argentina. Octubre, (2014).

- Estudio de las variables que afectan la solubilidad de hidrógeno en Zr-2,5Nb, S. Parodi, L. Ponzoni, J. I. Mieza, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina. Diciembre, (2014).

TRABAJO FUTURO.

- Obtención de las temperaturas de precipitación y disolución de los hidruros en función de las energías asociadas (entalpias) a los procesos endotérmicos y exotérmicos a partir del área debajo de las curvas del CDB.

- Estudiar el efecto de las temperaturas máximas y tiempos de permanencia de la solubilidad del hidrogeno empleando los ciclos del CDB, teniendo como referencias las entalpias de disolución y de precipitación de los hidruros, a fin de encontrar una equivalencia entre tiempos de permanencias y temperaturas máximas para los efectos de envejecimiento y relevados de tensiones en el material.

- Verificación del efecto del oxígeno respecto de la solubilidad a altas temperatura (por encima del punto de regeneración de la fase β).

- Medición de las fracciones volumétricas de la fase β en el material Excel, luego de realizados los ensayos del "efecto de la temperatura máxima" y "tiempo de permanencia" a fin de verificar en envejecimiento la aleación.

- Estudiar la solubilidad de la aleación con diferentes grados de deformación plástica. Para medir este efecto en la solubilidad, sería conveniente hacerlo en el material con el tratamiento de 500°C/168h que se encuentra muy envejecido, a fin de evitar el efecto de la descomposición de la fase β en las mediciones de solubilidad.

CAPITULO III

Diseño y construcción de máquinas de K_{IH}

Pedes in terra ad sidera visus....

Por Lucio Ponzoni

INDICE

RESUMEN DEL CAPÍTULO. 240
ACLARACIONES PREVIAS 241
COLABORACION IAEA-CRA 241
INTRODUCCION 243
HARDWARE 244
Máquina de Ensayo de K_{IH} Modelo PAP (Paso a Paso) 244
Máquina de Ensayo de K_{IH} Modelo ELECTROVÁLVULA 248
SOFTWARE 251
Algoritmo del programa 251
Descripción del programa de control de las máquinas 251
Configuración de Puertos (Input) 252
Configuración del ensayo (Input). 253
Ensayo K_{IH} (Output). 253
Gráficos (Output) 254
Características de diseño de cada máquina 256
CONCLUSIONES 258
REFERENCIAS 260
TRABAJOS GENERADOS 261
TRABAJOS FUTUROS 262

RESUMEN DEL CAPÍTULO.

En este capítulo se describe el desarrollo de dos dispositivos (máquinas) con diferentes principios de funcionamiento y grados de automatización que fueron diseñados y construidos íntegramente como parte del plan de tesis del doctorado para el estudio del factor de intensidad de tensiones umbral (K_{IH}) del material Excel. Se muestran además las distintas partes que forman las máquinas, sus características principales de funcionamiento y las diferencias entre los diseños de las máquinas construidos.

ACLARACIONES PREVIAS

Es importante aclarar que el desarrollo y construcción de estas máquinas no fue simple, ya que para su construcción se debió desarrollar la parte mecánica (hardware) en combinación con la programación (software) a partir de un algoritmo *ad-hoc*, siendo esta interacción muy compleja, por lo que el diseño llevó alrededor de un año de trabajo.

Además de ser muy importante el desarrollo de estas máquinas para la presente tesis, fue de gran relevancia para la calificación de los tubos de presión de Zr-2,5Nb fabricados por la empresa CONUAR S.A. para la extensión de vida[1] de la Central Nuclear Embalse ya que las mismas fueron utilizadas en ese proceso.

Por otro lado, se debe mencionar que no se encontró información publicada respecto de máquinas/prototipos/patentes que sirvieran de guía en la construcción de una máquina de ensayo para la determinación del K_{IH}, lo que hizo que su desarrollo fuera más dificil.

Los detalles y desarrollos teóricos de las mismas se encuentran referenciados en dos documentos internos de la Gerencia de Materiales del CAC [IT-GMAT 43/14, IT-GMAT 44/14].

COLABORACION IAEA-CRA (Coordinated Research Activities)

La experiencia adquirida en estas máquinas permitió el diseño y fabricación de una máquina para la medición de K_{IH} en vainas de combustibles de Zry-2, como colaborador del proyecto "Evaluation of conditions for hydrogen-induced degradation of zirconium alloys during

1 El 25 de noviembre de 2009 la Cámara de Senadores de la Nación sancionó la Ley N°26.566 que respalda las actividades para la construcción de una cuarta central nuclear y el reacondicionamiento para prolongar la vida de la Central Nuclear Embalse.

fuel operation an storage" [2] perteneciente a un programa de Actividades de investigación coordinadas de la IAEA.

2 IAEA – CNEA Research Contract 16820. Inv. Científico en Jefe: R. Mizrahi. Participantes: R. Haddad, S. Fernandez, C. Lafont, G. Domizzi, E. De Las Heras, I. Mieza, L. Ponzoni. (2011-presente).

INTRODUCCION

En este capítulo se hablará sobre las dos clases de máquinas que se desarrollaron en el laboratorio de Hidrógeno en Materiales, perteneciente a la gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes (CAC), para la determinación del factor de intensidad de Tensiones Umbral (K_{IH}). Se describirán los mecanismos de cada máquina y luego el algoritmo de control, finalizando con una breve comparación entre las máquinas.

A *prima facie* las dos máquinas se diferencian en el método de aplicación de la carga, es por ello que se decidió designar a cada una de las máquinas con el nombre del mecanismo de control de carga, siendo en una de las máquinas un motor eléctrico PAP (Paso A Paso) que controla la carga aplicada por medio de un tornillo de potencia y en la otra una electroválvula que regula la carga aplicada a partir de la descarga de masa de un recipiente colgante. *Los gráficos presentados con fondo azul están asociados a la máquina de K_{IH} modelo PAP y el color beige a la máquina de K_{IH} modelo electroválvula.*

Se comenzará a describir primero la máquina de K_{IH} modelo PAP que fue desarrollada luego de fabricar la máquina de K_{IH} modelo electroválvula. La razón de este orden en la presentación de las máquinas, se debe a que la máquina modelo PAP fue más importante y la más empleada en la determinación de los ensayos de K_{IH} y de velocidad radial en esta tesis, dejando para el final la descripción del modelo electroválvula.

A fin de organizar la presentación de los resultados, primero se presentaran las máquinas (Hardware) mientras que al final del capítulo se presenta el algoritmo de control desarrollado ad-hoc junto con el programa de control (Software) de las máquinas.

HARDWARE

Máquina de Ensayo de K_{IH} Modelo PAP (Paso a Paso)

A partir de la experiencia alcanzada en el desarrollo de la máquina de ensayo de K_{IH} modelo electroválvula, se tomó la decisión de cambiar el sistema de carga, pensando en un sistema más avanzado, que permita una realimentación de la carga y un control más preciso de la misma. Luego de diferentes propuestas se decidió que la segunda máquina emplearía un sistema de carga formado por un mecanismo de tornillo de potencia comandado por un motor eléctrico de precisión, como lo es el motor Paso A Paso (PAP). En principio, este mecanismo de carga, podría ser realimentado teniendo un mayor control del ensayo de K_{IH}.

En consecuencia a lo antedicho, comenzaremos a describir el funcionamiento de la máquina de ensayo de K_{IH} modelo PAP.

Esta máquina, permite hacer ensayos de viga en voladizo (*Cantilever Beam*) a temperatura controlada, a partir de la aplicación de una carga en un extremo libre de la viga de carga y el uso de un horno eléctrico montado sobre su estructura. El sistema de carga está constituido por una cadena cinemática cerrada, siendo un eslabón intermedio de la cadena el que aplica la carga en la viga de carga (puntal). En figura 1 se muestra la máquina ensamblada, con la descripción de las partes fundamentales. El horno se muestra semitransparente para evitar entorpecer la visión de la ubicación y sujeción de la muestra. A fin de mejorar el montaje de la probeta en el interior del horno, se decidió emplear un horno del tipo libro/bisagra.

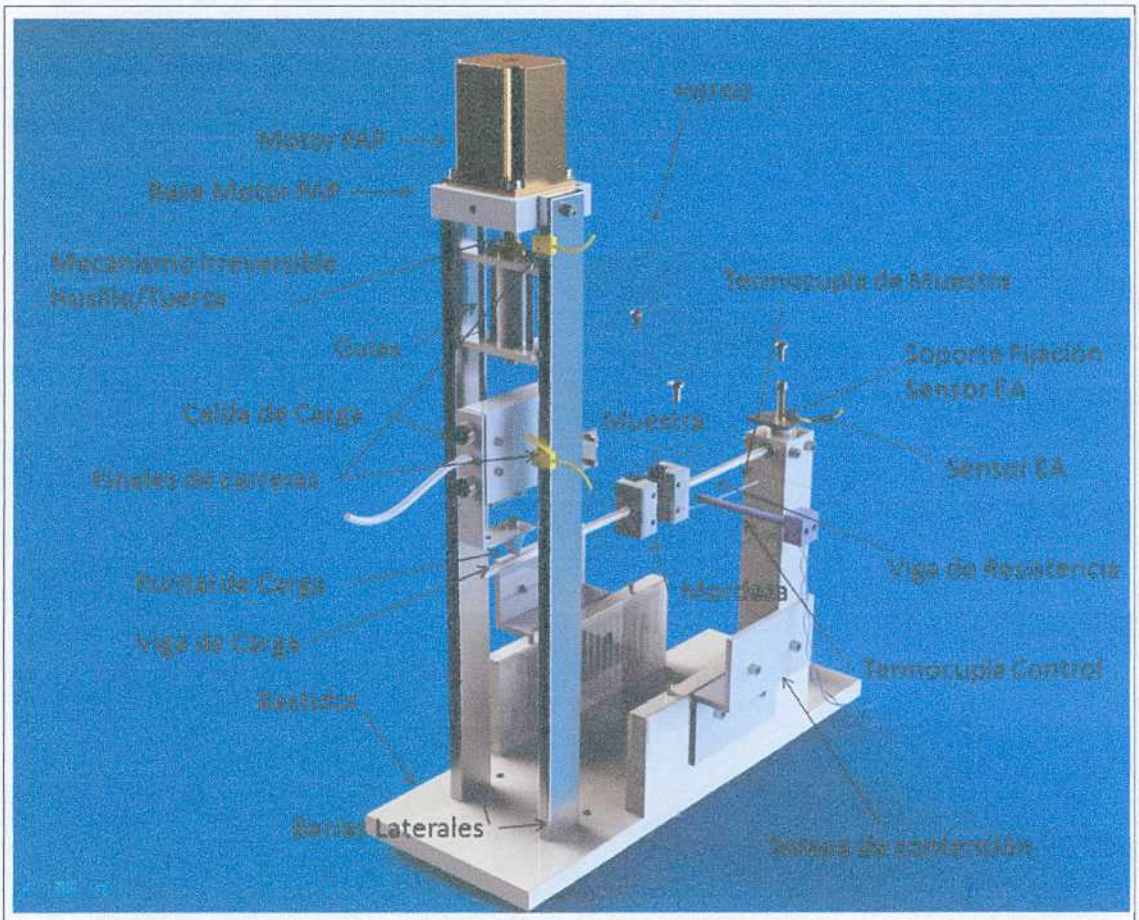


Figura 1.Máquina de K_{IH}-Modelo PAP con detalle de sus componentes.

El mecanismo principal de la máquina es un tornillo de potencia que fue diseñado de forma tal que el mismo tenga un buen ajuste con la tuerca, buen rendimiento y que sea auto-bloqueante. Para obtener estas propiedades, se diseñó un perfil de rosca ACME[3] que tiene un buen ajuste y rendimiento, y se buscó que cumpliera con la condiciones de auto-bloqueo, que se produce cuando la fuerza de fricción es suficiente para evitar que una carga se deslice descendiendo por el tornillo.

Como se muestra en el capítulo 4 de RDIH, es necesario conocer la carga aplicada para que el algoritmo desarrollado *ad-hoc*, pueda estimar el valor

[3] Rosca característica para la transmisión de esfuerzos de perfil trapecial.

de K_I aplicado en la punta de la fisura de la muestra y controlar el ensayo. Por esta razón, en la línea de carga del tornillo de potencia se interpuso una celda de carga, que registra en todo momento del ensayo la fuerza aplicada en la viga de carga. Esto permite tener una comunicación bidireccional *software/hardware*, que permite corregir las cargas y por lo tanto el factor de intensidad de tensiones aplicado en la punta de la fisura, logrando un control más preciso del ensayo. Para aumentar la confiabilidad de las mediciones de K_I, es necesario también determinar con la mayor exactitud posible el lugar de aplicación de la carga, para ello, en el cuerpo de la celda de carga se adosó un puntal que tiene una superficie de contacto mínimo con la viga de carga, lo que hace mejorar la estimación del K_I aplicado en la punta de la fisura a partir del aumento de resolución del punto de contacto puntal/brazo de carga.

El sistema de agarre de la probeta de ensayo K_{IH} se realiza por medio de mordazas rectangulares unidas a dos vigas. Uno de los extremos (viga de resistencia) se fija a un bastidor columna en tanto que el otro extremo de la viga queda libre (en voladizo/viga de carga) para la aplicación de la carga. Sobre el bastidor columna se coloca un sensor de emisión acústica, cuya función es detectar las señales de ultrasónicas generadas por la propagación de la fisura durante el ensayo.

Con este diseño se fabricaron dos máquinas (A y B) para el laboratorio de Hidrógeno en Materiales. En la figura 2 se muestran fotos de las dos máquinas construidas con este diseño y empleadas para los ensayos de K_{IH}.

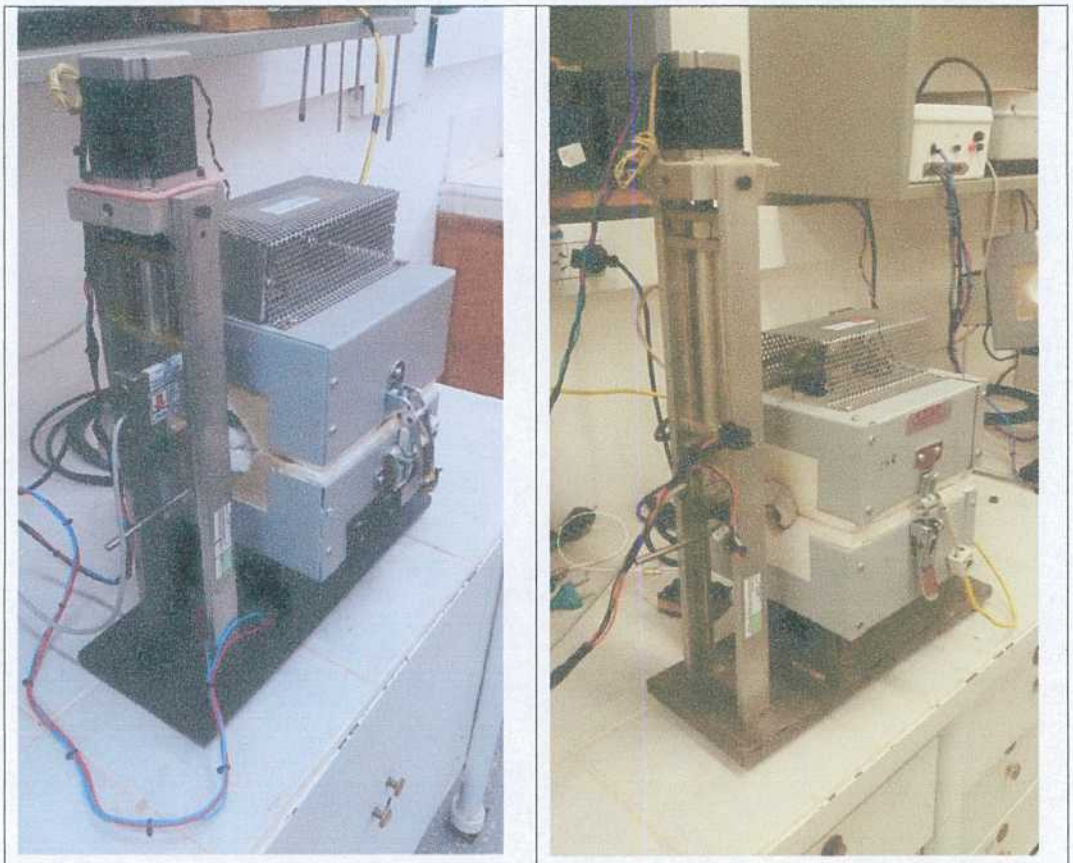


Figura 2. Máquina A y B, modelo PAP empleada en los ensayos de factor de intensidad de tensiones umbral (K_{IH}) y la velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial.

Máquina de Ensayo de K_{IH} Modelo ELECTROVÁLVULA

Al igual que se hizo anteriormente, se describirán ahora las características de la máquina de ensayo K_{IH} modelo electroválvula. Como se comentó en la introducción, ésta fue la primer máquina construida y empleada en los ensayos de K_{IH}, sin embargo, debido a su menor automatización y difícil control de la carga, se trasladaron los ensayos de K_{IH} de esta tesis a la máquina modelo PAP.
En la figura 3, se puede ver la máquina ensamblada con la descripción de sus componentes principales. En ésta figura se puede encontrar otra diferencia importante con el diseño anterior, el mecanismo de carga está formado por una cadena cinemática abierta, lo que permite un desarme más simple del sistema de carga.

Como se dijo anteriormente, el sistema de carga de este diseño está formado por un peso muerto de masa variable, constituido por un recipiente contenedor de agua adosado en el fondo del mismo por una electroválvula que regula la descarga de agua. La masa principal de la carga está formado por el agua que contiene el recipiente, de modo que a partir de realizar un balance de energías y masas es posible encontrar una expresión de la descarga de masa respecto del tiempo[4]. Esto permite introducir en el software de control la ecuación de variación de masa en función del tiempo y a partir de ello estimar la fuerza aplicada en el brazo de carga por medio del tiempo de apertura de la electroválvula. Es importante mencionar, que en esta máquina, el programa de control de carga es unidireccional, por lo que el programa no puede medir en forma directa la fuerza que se esté aplicando en el brazo de carga, sino más bien, estimarla a partir de los tiempos de descarga.

[4] En el Anexo General, se encuentra detallado el análisis hidráulico empleado para la determinación de la variación de la carga aplicada con la descarga del fluido.

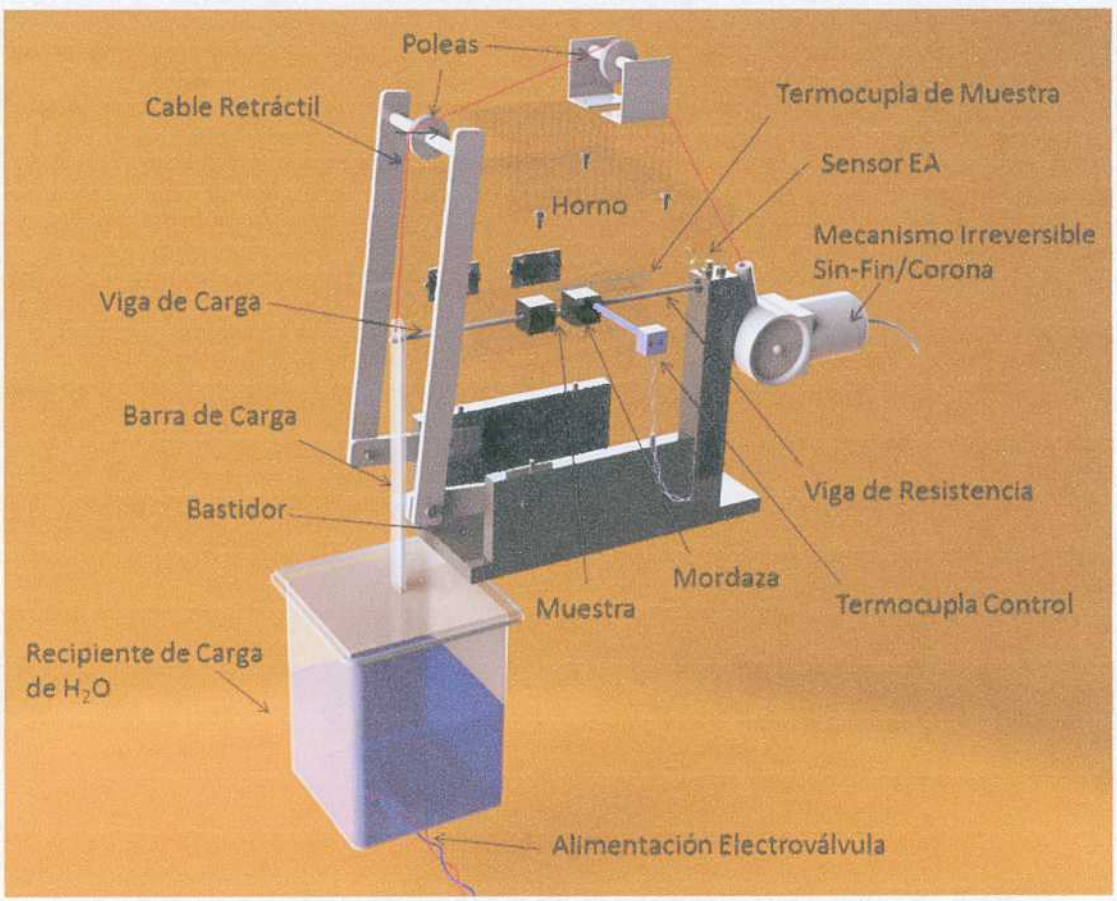


Figura 3. Perspectiva de la máquina de ensayo de K_{IH} modelo electroválvula

El sistema de sujeción de las probetas y la ubicación del sensor de emisión son muy similares a lo descripto para el diseño PAP.

El ancho y largo son similares al modelo PAP, pero debido al peso muerto colgante, la altura es un poco superior. Este diseño tiene ciertas desventajas respecto al control y estimación de la carga durante el ensayo, como así también limitaciones para alcanzar valores de cargas que se encuentren por debajo del peso muerto en condiciones de recipiente vacío que se requieren en algunos ensayos para aproximaciones del valor de K_{IH}.

Sin embargo una de las ventajas que se le puede adjudicar a este diseño es una mayor intervención en el ensayo por parte del usuario para su control. Las diferencias principales de ambos diseños serán (desde el punto de vista del ensayo) presentadas brevemente al final de este capítulo.

En la Figura 4 se muestran fotos de la máquina construida modelo electroválvula.

Figura 4. Máquina de ensayo K_{IH} modelo electroválvula empleada en los ensayos.

SOFTWARE

Algoritmo del programa

Las variables del ensayo son controladas por un algoritmo escrito *ad-hoc* e implementado en una computadora que vincula las señales acústicas con la variación de carga necesaria para el ensayo. Luego de cada detección de propagación, la unidad de control calcula la longitud del hidruro precipitado que se suma a la fisura previa para determinar el largo real de la fisura. Con este valor se calcula el nuevo valor de K_I aplicado a partir de la expresión E22 del capítulo IV de RDIH. Este proceso se repite en forma sucesiva hasta alcanzar un tiempo sin detección de señales acústicas asignado en el input del programa, que da origen a la finalización del ciclo, finalizando el programa.

Descripción del programa de control de las máquinas

El programa que se desarrolló para el control de las máquinas se hizo con el lenguaje de programación LabView[5] (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench), lo que permitió obtener una interfaz gráfica amigable con el usuario. En la figura 5, se muestra la pantalla principal del software. El programa consta de siete pantallas/solapas que son: Configuración de Puertos, Configuración de Ensayo, Configuración del Informe, Posicionamiento, Ensayo K_{IH}, Gráficos, Registro. Se puede dividir las pantallas/solapas del programa mencionadas anteriormente en dos grupos, las pantallas de entrada de información "input" y las pantallas de salida "output".

[5] Plataforma y entorno de desarrollo para diseñar sistemas, con un lenguaje de programación visual gráfico.

A continuación se muestra una descripción de las pantallas más importantes del software junto con una imagen de las mismas.

Configuración de Puertos (Input)

El programa usa dos tipos de puertos para comunicarse con la computadora (sin tener en cuenta la Emisión Acústica), ellos son el puerto paralelo (LPT) y el puerto serie (COM). El puerto paralelo de la computadora (LPT) es utilizado para el control del motor paso a paso o el control de la electroválvula, mientras que el puerto serie (COM) es empleado para la adquisición de la carga mediante la celda de carga en el diseño PAP. En el diseño electroválvula, el puerto serie de la computadora no es usado. Figura 5

Figura 5. Solapa "Configuración de Puertos" del Software de control de la máquina PAP

Configuración del ensayo (Input).

En esta solapa, el usuario debe cargar los datos necesarios antes de iniciar el ensayo. Entre ellos podemos encontrar datos de Control de ensayo, Datos del material, Datos de Carga y Datos de la probeta. Esta pantalla es una de las más importantes, ya que una vez iniciado el ensayo los datos ingresados aquí no pueden ser modificados, figura 6.

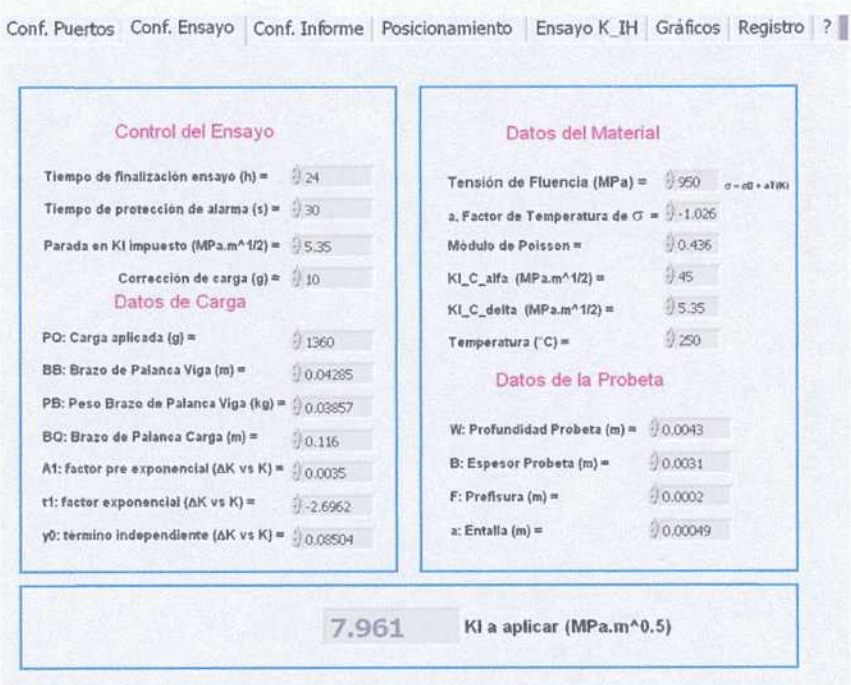


Figura 6. Solapa "Configuración del Ensayo" del Software de control. Máquina PAP

Ensayo K_{IH} (Output).

En esta solapa, el usuario puede observar las condiciones de arranque del programa como carga aplicada y el tiempo de inicio. También permite ver las condiciones durante el desarrollo del experimento (carga actual

aplicada, K_I actual aplicado, tiempo sin detección de señales, decremento de K, etc.). En la figura 7 se muestra esta pantalla.

Figura 7. Solapa de "Ensayo de K_{IH}" del Software de control. Máquina PAP

Gráficos (Output).

En esta pantalla, se observa en forma gráfica, la evolución de los parámetros como factor de intensidad de tensiones, su decremento en la punta de la fisura, las señales de emisión acústica emitidas por la propagación de la fisura y la disminución de la carga. Figura 8.

CARACTERÍSTICAS DE DISEÑO DE CADA MÁQUINA

Las características principales de ambas máquinas se encuentran detalladas en la tabla 1:

Característica	Máquina de ensayo de K_{IH}	
	Modelo PAP	**Modelo Electroválvula**
Comunicación Software-Hardware	Bidireccional	Unidireccional
Intervención del usuario en el ensayo	Baja	Alta
Precisión de carga	Alta	Baja
Cadena cinemática	Cerrada	Abierta
Automatización	Alta	Media
Variación de carga	Discreta	Continua
Aislación de ruidos	Baja	Alta
Complejidad del sistema de carga	Alta	Baja
Limitación de carga	Baja	Alta
Sistema de carga	Tornillo de potencia	Peso Muerto
Número de piezas	Elevado	Bajo
Complejidad de fabricación/ensamblado	Alta	Mediana
Fijación de la probeta	Alta	Baja
Dimensiones (mm)	150x400x534	150x564x720

Tabla N°1. Características principales de los dos tipos de máquinas construidas.

A partir de las comparaciones realizadas arriba, y por lo descripto hasta el momento de ambas máquinas, se puede decir que el diseño de la máquina PAP es superior al diseño de la máquina electroválvula. Las ventajas como un mayor grado de automatización, mayor control del ensayo, menores limitaciones de cargas, etc, hicieron que decidamos usar la segunda máquina para estimar los valores de K_{IH} en el material Excel, empleando solo la máquina electroválvula en condiciones especiales donde la propagación de la fisura era inestable y se requería el control manual de la carga para evitar una propagación desmedida de la fisura que lleve a la fractura transversal de la probeta. Por ejemplo, en los ensayos que se hicieron a alta temperatura (300°C), donde se obtuvieron altas velocidades de propagación de la fisura, se requirió el uso de esta máquina para obtener los valores de K_{IH}, a fin de tener el control de avance de la fisura.

También es noble decir, *magis esse quam videri oportet,* que los ensayos de K_{IH} fueron calificados a partir de un inter-laboratorio [AECL09] realizado con AECL[6] empleando una muestra enviada por ellos, dando una diferencia del orden del 5%, lo que permitió que los ensayos y los procedimientos empleados fueran aprobados por AECL, siendo esto un logro alcanzado por el laboratorio.
Estos ensayos también están contemplados dentro del sistema de calidad del laboratorio de materiales del CAC[7] que tiene certificación ISO 9001:2008.
Esto permitió además la participación del laboratorio en la calificación de tubos de presión fabricados por CONUAR S.A.

---

[6] Atomic Energy of Canada Limited
[7] Centro Atómico Constituyentes-Comisión Nacional de Energía Atómica.

CONCLUSIONES

- Se diseñaron con éxito dos máquinas de ensayos de K_{IH} con diferentes sistemas de cargas y se construyeron en total tres máquinas en el laboratorio de Hidrógeno en Materiales del CAC. Una de las máquinas diseñadas utiliza un sistema de carga formado por un peso muerto de masa variable con un grado de automatización medio (modelo electroválvula), mientras que el diseño empleado en la construcción de las otras dos máquinas (modelo PAP) utiliza un sistema de carga por medio de un tornillo de potencia comandado por un motor PAP que permite un control más preciso del ensayo, con un grado de automatización mayor.

- Las máquinas fabricadas se emplearon para la medición en el material Excel de K_{IH} y la velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial.

- Estas máquinas se emplearon en la calificación de K_{IH} de los tubos de presión de Zr-2,5Nb fabricados por CONUAR para la extensión de vida de la Central Nuclear Embalse.

- Los ensayos y procedimientos empleados en estas máquinas fueron aprobados por AECL. También se encuentran dentro del sistema de calidad del laboratorio de materiales del CAC que tiene certificación ISO 9001:2008.

- El desarrollo de estas máquinas generó la escritura de dos documentos internos de la Gerencia de Materiales del CAC [GIT-43/14, GIT-44/14] referidos a las máquinas de ensayos de K_{IH}.

- Se usó la experiencia adquirida en la fabricación de estas máquinas para el diseño y construcción de una máquina de ensayo de K_{IH} en vainas de combustibles de Zry-2.

Finis coronat opus.....

REFERENCIAS

- [ASTM 1681] Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials, (1999).

- [AECL09] A. Douchant y M Resta Levi. Acceptance of K_{IH} Results produced by CNEA. AECL Note 153-128000-401-000, December (2009)

- [IT-GMAT- 43/14] Mieza, J. Ignacio, Ponzoni, Lucio M. E. Domizzi, Gladys, Diseño y construcción de una máquina semiautomática para determinación de K_{IH}; Gerencia Materiales. CAC. CNEA, (2014).

- [IT-GMAT- 44/14] Ponzoni, Lucio M. E., Mieza, J. Ignacio, Diseño y construcción de una máquina automática para determinación de K_{IH}; Gerencia Materiales. CAC. CNEA, (2014).

TRABAJOS GENERADOS

- Diseño e Implementación de dispositivos para la determinación del factor K_{IH} en ensayos de rotura Diferida Inducida por Hidruros. L. Ponzoni, J. I. Mieza, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina. Noviembre, (2010).

- Variación del factor K_{IH} con la temperatura en la aleación Excel de uso nuclear, L. M. E. Ponzoni, J.I. Mieza, E-De las Heras, G. Domizzi, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Diciembre (2012)

- Determinación del factor K_{IH} en dos aleaciones de circonio de uso nuclear, L. Ponzoni, J. I. Mieza, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales-11°SAM-CONAMET-Santa Fé, Argentina. Octubre, (2011).

- [IT-GMAT 43/14] Informe técnico interno de carácter reservado .de la Gerencia de Materiales del CAC, asociado al desarrollo de un dispositivo semiautomático del tipo hidráulico para la determinación del K_{IH} ,(2014)

- [IT-GMAT 44/14] Informe técnico interno de carácter reservado de la Gerencia de Materiales del CAC, asociado al desarrollo de un dispositivo automático del tipo eléctrico con un motor paso a paso (PAP) para la determinación del K_{IH} , (2014).

TRABAJOS FUTUROS

- Se encuentra en desarrollo una cuarta máquina (actualmente en la etapa de construcción), que tiene un sistema de carga similar a las empleadas en las máquinas modelo PAP, pero con una longitud de tubo separador mayor, lo que permitirá tener un desplazamiento superior asociado con un incremento de la capacidad de carga y comodidad para el montaje del ensayo. Esta cuarta máquina tendrá además otras ventajas, como una mejor aislación de ruidos que puedan afectar el ensayo de K_{IH}.

CAPITULO IV

Rotura Diferida Inducida por Hidruros en la aleación Excel

"Toda verdad es simple...¿No es eso doblemente mentira?"

Friedrich Nietzsche

(1844-1900)

Por Lucio Ponzoni

INDICE

RESUMEN DEL CAPITULO 266
INTRODUCCION 267
Rotura Diferida Inducida por Hidruros 267
Criterio *Leak Before Break* en tubos de presión CANDU 270
Modelo Teórico de RDIH 271
Velocidad de propagación de la fisura por RDIH 274
Dependencia de la RDIH con la temperatura 279
Temperatura Crítica 282
Dependencia de la RDIH con el factor de intensidad de tensiones . 287
Longitud crítica de los hidruros y estrías 292
EXPERIMENTAL 296
Observaciones previas 296
Carga Gaseosa de Hidrógeno 296
Probetas 302
Probetas CCT (Compact Curved Toughness) 302
Probetas SEN (Single Edge Notched) 304
Descripción de los ensayos V_{PA} y Tc de RDIH 305
Descripción de los ensayos de K_{IH} y Vp_R de RDIH 311
Medición de la superficie de fractura 317
Cálculo del factor de intensidad de tensiones para una probeta CCT 318
Cálculo del factor de intensidad de tensiones para una probeta SEN 319
Detección de la Propagación de Fisura 322
RESULTADOS Y DISCUSIÓN 324
Velocidad de propagación de una fisura por RDIH en las direcciones axial "V_{PA}", y radial "V_{PR}" 324
Temperatura Crítica "T_C"/ Concentración Crítica "C_C" 355
Factor de Intensidad de Tensiones en la dirección Radial "K_{IH}" 371

Longitud crítica de los hidruros y estrías durante el crecimiento estable de la fisura 386
Compendio de resultados experimentales. 391
CONCLUSIONES 394
REFERENCIAS 397
TRABAJOS GENERADOS 408
TRABAJOS FUTUROS 410

RESUMEN DEL CAPITULO

En este capítulo se caracterizó el fenómeno de Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) en la aleación Excel. Para ello se determinó la velocidad de propagación de una fisura en las direcciones axial V_{PA} y radial V_{PR}, la Temperatura Crítica T_C y el factor de intensidad de tensiones umbral K_{IH} para la ocurrencia de la RDIH. Para la determinación de éste último se emplearon dos máquinas automatizadas que fueron diseñadas y construidas como parte del plan de tesis del doctorado. En forma complementaria se propuso a partir del uso de estas máquinas un método novedoso para la medición de la velocidad en la dirección radial a partir de un ensayo de K_{IH} en igual dirección.

Los valores obtenidos para esta aleación fueron comparados con los únicos datos encontrados en bibliografía del material Excel [ECC95] y con la aleación Zr-2,5Nb empleada en los actuales tubos de presión de las centrales CANDU. Los resultados encontrados de la aleación Excel son alentadores para su uso en tubos de presión de las centrales nucleares CANDU. En forma adicional, se hicieron ensayos en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos a fin de entender más su comportamiento respecto de la rotura RDIH.

Los datos aportados en este capítulo tienen gran relevancia, ya que no existe información publicada sobre RDIH del material ensayado y debido a que solo se fabricaron unos pocos tubos de presión experimentales del material Excel para su estudio, los datos aquí presentados marcan un inicio en el estudio de este material para su discusión como potencial uso en el área nuclear.

INTRODUCCION

En este último capítulo de la tesis, se estudiará el comportamiento de la aleación Excel en diferentes condiciones metalúrgicas (STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h), respecto a la Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) que es uno de los riesgos más nocivos a los que están sometidos los tubos de presión. Para ello se estudiaran los siguientes aspectos de la RDIH:

1° Velocidad de propagación de una fisura en la dirección axial con diferentes temperaturas para tres estados metalúrgicos del material.

2° Velocidad de propagación de una fisura en la dirección radial con diferentes temperaturas a partir del uso de las máquinas desarrolladas en el Capítulo III.

3° Temperatura Crítica/Concentración Crítica a partir de la aproximación a la temperatura del ensayo desde altas temperaturas.

4° Factor de intensidad de tensiones umbral conocido como parámetro K_{IH}, empleando las máquinas diseñadas y fabricadas para tal fin (Capítulo III).

En todos los casos, se compararán los resultados con los del material Zr-2,5Nb (material empleado en los actuales tubos de presión) y se emplearán los modelos teóricos existentes, para explicar el comportamiento de la RDIH observado en el material Excel, terminando con las conclusiones más importantes arribadas en el capítulo.

Empecemos de una vez...

Rotura Diferida Inducida por Hidruros

Las aleaciones de circonio son ampliamente usadas en aplicaciones nucleares por sus buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y transparencia a los neutrones [IAEA-TECDOC-1410]. Aun

así, después de un cierto tiempo en servicio (tiempo de vida esperado), las mismas deben ser reemplazadas como sucede con las aleaciones de Zircaloy [KRA81] y con el Zr-2,5Nb - utilizado en los tubos de presión de centrales CANDU[1] - después de 25 a 30 años de servicio [HYO13,ELL97,IBC85]. Las aleaciones de circonio convencionales como el Zircaloy y Zr-2,5Nb, y otras experimentales nunca usadas hasta el momento como el Excel, son susceptibles a la fragilización por hidrógeno, que es causado por la fractura de hidruros frágiles con forma de plaquetas [SHM04, SKK02, WMS97, IAEA-TECDOC-1410]. Una forma particular de fragilización por hidruros en aleaciones de circonio es la Rotura Diferida Inducida por Hidruros "RDIH", proveniente del término inglés *Delayed Hydride Cracking* "DHC", proceso de fragilización localizada que consiste en el crecimiento de una fisura a medida que transcurre el tiempo. El proceso se inicia con la difusión de hidrógeno asistida por un gradiente de tensiones, seguida por la formación de hidruros en el concentrador de tensiones y la subsecuente fractura de los mismos que permite la propagación de una fisura, avanzando la misma en forma discreta en pasos, [DNP77, COX90, SAP03, ELL97, PUL90]. El fenómeno de RDIH, figura 1, ha sido extensivamente estudiado y las características de este fenómeno se pueden resumir en:

1°- Difusión de hidrógeno hacia la zona en tracción.

2°- Nucleación del hidruro

3°- Crecimiento del hidruro.

4°- Fractura del hidruro una vez que el mismo alcanza la dimensión crítica.

5°- Repetición del proceso, produciéndose el avance de la fisura en longitudes discretas diferidas en el tiempo.

---

[1] CAnada Deuterium Uranium

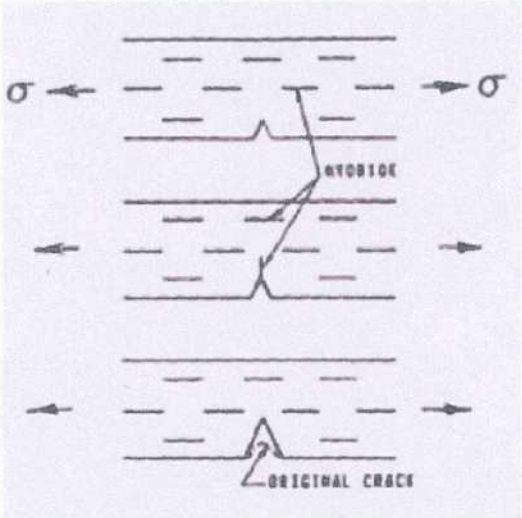


Figura N°1. Descripción de las etapas de crecimiento de una fisura por RDIH [IAEA-TECDOC-1410].

El tiempo transcurrido entre la aplicación de la tensión y el inicio de propagación de la fisura se designa como tiempo de incubación. La fractura del hidruro una vez alcanzada la condición crítica (tamaño del hidruro) es instantánea. El tiempo requerido para restablecer la condición crítica, y la subsiguiente propagación es intermitente. La superficie de fractura con cada propagación intermitente suele tener asociada una estriación, que representa la fractura de los hidruros crecidos en la punta de fisura y una pequeña cantidad de fractura dúctil de la matriz de circonio [MIE09, SSY07].

El primer incidente asociado a la RDIH fue observado en los años 1970s en la unidad Pickering-3, luego le sucedieron Pickering-4 y 2 en los años 1975 y 1983 respectivamente [YOC98].

A continuación se describirá la importancia de la RDIH en los tubos de presión a partir del criterio *Leak Before Break*, y se continuará con el desarrollo y descripción de los parámetros que gobiernan la RDIH, describiéndose, solo en aquellos casos que sea necesario, los modelos teóricos que permiten comprender el comportamiento de la RDIH en el material Excel.

Entre los parámetros para caracterizar la RDIH, se comenzará con la descripción de la velocidad de propagación de la fisura, luego se continuará con la dependencia de la temperatura, la temperatura crítica, el factor de intensidad de tensiones, terminando con la orientación de los hidruros. La razón del orden en la presentación de los temas está asociada con el orden en que se llevaron a cabo los experimentos en el material Excel.

Criterio *Leak Before Break* en tubos de presión CANDU

Una fisura o falla preexistente en la pared del tubo de presión, (figura 2, Capítulo Introducción), puede crecer por el mecanismo de RDIH y atravesar el espesor sin alcanzar el largo crítico de la fisura en la dirección axial que produzca la falla catastrófica. En esa condición se produce la fuga de líquido refrigerante (agua pesada), que es detectado por presencia de humedad en el gas anular (nitrógeno o dióxido de carbono). Detectado la humedad se puede comenzar una maniobra de detención del reactor antes que la fisura alcance el tamaño crítico. Este criterio se conoce como *fuga antes de la fractura*, más conocido con el término en inglés *Leak Before Break*.

El tiempo antes de que se alcance la condición crítica de fractura en la dirección axial, una vez que se inició el escape del líquido refrigerante se puede estimar a partir de la ecuación 1 [WBM90].

$$t_{LBB} = \frac{L_{FC} - L_P}{2.V_P} \quad E1$$

Donde t_{LBB} es el tiempo requerido para que la fisura alcance la longitud crítica L_{FC}, L_P es la longitud de perdida y V_P es la velocidad de propagación axial de la fisura por RDIH. La figura 2 muestra los parámetros empleados para determinar t_{LBB}.

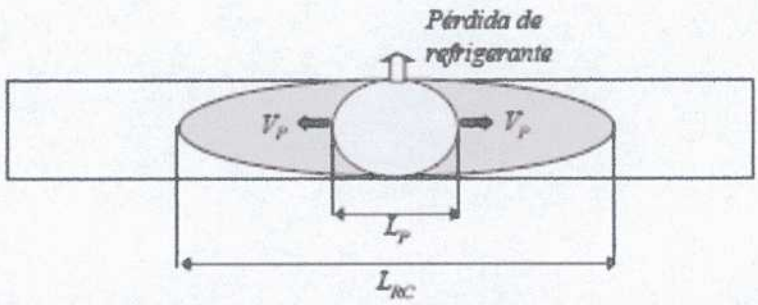


Figura N°2. Variables empleadas en el criterio Leak Before Break [MIE09]

Datos presentados por [IBC85] comparando la longitud crítica de propagación de una fisura, muestran que es superior en el material Excel respecto del Zr-2,5Nb. La tabla 1 muestra los valores encontrados por [IBC85] a una temperatura de 295K con una tensión circunferencial de 120MPa.

Característica	**Excel**	**Zr-2,5Nb**
Longitud crítica de fisura a 293K con una tensión circunferencial de 120 MPa	>50 mm	>45 mm

Tabla N°1. Comparación de los valores de Longitud Crítica de fisura entre el material Excel y Zr-2,5Nb. [IBC85]

Modelo Teórico de RDIH

En la literatura se encuentra una extensa cantidad de modelos para intentar predecir el comportamiento de la RDIH. A pesar de que este fenómeno ya lleva estudiado más de cinco décadas, aún no se ha encontrado un modelo que permita explicar el comportamiento completo del fenómeno. Ahora bien, es importante aclarar que el esfuerzo empleado en el desarrollo de los modelos sirvió para comprender mejor el fenómeno, y en esta sección comentaremos

algunos de los distintos modelos planteados para la caracterización de los parámetros que contemplan la RDIH, desarrollando solo aquellos que emplearemos en la explicación de los resultados experimentales obtenidos en la aleación Excel.

A continuación se muestran algunos modelos y derivaciones del modelo Dutton, Nuttall y Puls [DNP77] aceptado como uno de los principales modelos en la explicación de la RDIH en la literatura [SCP00]:

- [DNP77] plantearon las bases para el modelo de RDIH que fue refinado más tarde por [PUL90]. Este modelo ha sido uno de los primeros y principales, siendo empleado como base para la explicación del comportamiento de la RDIH y el cálculo de la *Vp* en aleaciones de circonio [SCP00]. Sin embargo, unos de los problemas de este modelo, es el hecho de no considerar la morfología de los hidruros y como rompen los mismos, ni tampoco contemplar el parámetro del factor de intensidad de tensiones en la punta de la fisura. Nosotros emplearemos este modelo para explicar la velocidad de propagación por RDIH en la aleación Excel.

- [SHP94] obtuvo una expresión para modelar la condición crítica (K_{IH}) del inicio de la RDIH en aleaciones de circonio a partir de una fisura aguda. Nosotros emplearemos este modelo para explicar el comportamiento de K_{IH} en la aleación Excel.

- [SSP95] obtuvo expresiones de las temperaturas críticas para el inicio de la RDIH, asociadas con la dirección de aproximación a la temperatura de propagación, partiendo de las mismas condiciones realizadas para el modelo de [DNP77]. Nosotros emplearemos este modelo para la temperatura crítica o concentración crítica en la aleación Excel obtenida a partir de enfriamientos desde altas temperaturas.

- [WMS97] usando el modelo de Dugdale para una fisura finita, encontró una expresión del factor de intensidad crítico para el inicio de la fisura en aleaciones de circonio irradiado y sin irradiar válida en el rango de temperaturas de 450 a 550K.

- [SKK02] desarrolló un modelo capaz de explicar las bases de la ocurrencia del tiempo de incubación asociado con el inicio de propagación de la RDIH.

- [SCP00] Incorporó al modelo de [DNP77] el efecto de un gradiente térmico en la punta de la fisura, de modo que la fuerza impulsora de la difusión del hidrógeno hacia la punta de la fisura está constituido por el gradiente de concentración, el gradiente de tensiones y el gradiente térmico.

- [SHM04] por otro lado, encontró una expresión de la longitud crítica de los hidruros que se forman en la punta de la fisura a partir de la tenacidad de fractura de los hidruros y de la matriz metálica del material, esta expresión difiere de la encontrada por [SHP94]. Nosotros emplearemos las expresiones de este modelo junto con las de [SHP94] para explicar las estrías obtenidas por la propagación de la fisura en el material Excel.

- [SRS04] propone una modificación del modelo de [DNP77] de RDIH, planteando una expresión alternativa para el campo de tensiones elásticas en la punta de la fisura en materiales elasto-plásticos.

- [KKI04] a partir de las deficiencias del modelo principal de [DNP77] propuso un nuevo modelo controversial de RDIH que ha sido cuestionado fuertemente por Puls [PUL09] y [MCL10].

- [SSY07] propone a diferencia de la mayoría de los modelos principales, la introducción del parámetro K_{IH} en la determinación de la velocidad por RDIH.

Planteados algunos de los modelos encontrados en la literatura, iniciaremos ahora el desarrollo de los modelos teóricos de los distintos parámetros que gobiernan la RDIH y que nosotros emplearemos para explicar los resultados obtenidos en la aleación Excel.

Velocidad de propagación de la fisura por RDIH

El modelo de [DNP77] está basado en los mecanismos aceptados generalmente para la RDIH, como se describieron anteriormente (figura 1). El modelo describe el primer y tercer proceso:

1° Difusión del hidrógeno a la punta de la fisura

3°Crecimiento de la fase hidruro.

Se asume que el hidruro está siempre presente en la región alrededor de la punta de la fisura y la velocidad media de propagación de la fisura representa el crecimiento del frente del hidruro en estado estacionario. La forma del hidruro en el frente de la punta de la fisura se asume con forma de placa.

La figura 3 ilustra dos zonas diferenciadas en una muestra hidrurada con una fisura: la punta de la fisura y el resto del material (que contiene hidruros precipitados). Por simplicidad, el modelo adopta simetría cilíndrica con la punta de la fisura como centro y la distancia "r" a cualquier punto respecto de ella. Se define r = L como la distancia entre la punta de la fisura y la zona de hidruros precipitados en el seno del material, mientras r = l es la zona de precipitación de hidruros en las cercanías de la fisura dentro de la zona plástica donde reside la mayor componente de tensión [PUL90].

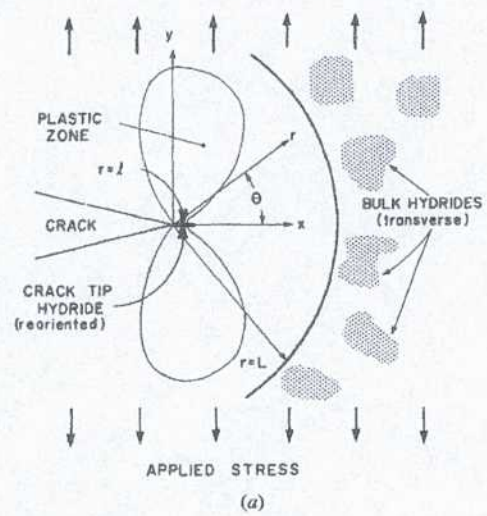


Figura N°3. Geometría empleada para el modelo de RDIH [PUL90].

Como se mencionó en el Capítulo de Solubilidad (Capítulo II), la precipitación de hidruros en la matriz viene acompañada por una expansión importante del volumen, por lo que es energéticamente favorable que el hidruro precipite en la zona traccionada (punta de la fisura).

En principio, sin la aplicación de una tensión externa, la concentración de hidrógeno en solución es la misma en todos lados. Una vez aplicada la tensión, se produce un cambio en el potencial químico del hidrógeno en solución "μ^o" el cual disminuye en la punta de la fisura respecto del volumen. Para compensar el gradiente en el potencial químico "$\nabla\mu^o$" producido, el hidrógeno fluye desde el volumen hacia la punta de la fisura, creando un gradiente de concentraciones del hidrógeno entre ambas zonas [MCL10], como lo muestra la figura 4.

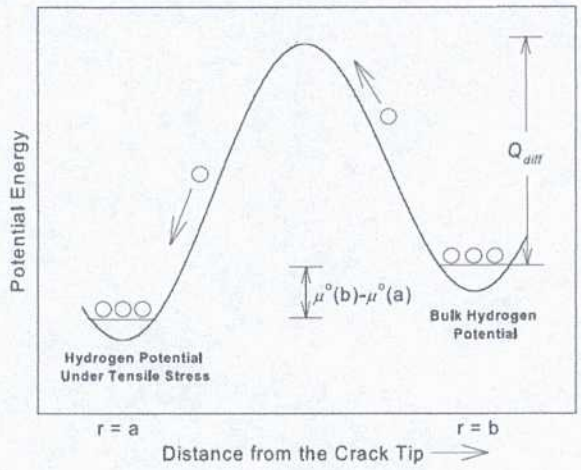


Figura N°4. Cambio del potencial químico del hidrógeno en presencia de tensiones aplicadas en la punta de la fisura. En el esquema: r = a = l; r = b = L [MCL10].

De esta manera, cuando el hidrógeno alcanza la solubilidad sólida terminal de precipitación de la aleación en la punta de la fisura, se produce la precipitación de los hidruros en la misma y comienza el crecimiento del hidruro hasta alcanzar la longitud crítica del hidruro l_C (longitud de fractura del hidruro), promoviendo la propagación de la fisura a partir de su fractura. Teniendo en cuenta condiciones isotérmicas ($\nabla T = 0$) donde los gradientes de temperatura no contribuyan a la fuerza impulsora para el flujo de hidrógeno, la ecuación de flujo de hidrógeno (Ecuación de Nernst-Einstein) puede definirse como [MCL10]:

$$J = -D_H \left(\nabla C_H + \frac{C_H}{RT} \nabla \mu^o \right) \qquad \text{E2}$$

donde D_H es el coeficiente de difusión del hidrógeno en el material, ∇C_H y $\nabla \mu^o$ los gradientes de concentración y potencial químico del hidrógeno entre la vecindad del concentrador de tensiones y el seno del material

respectivamente. Debido a que el gradiente de concentraciones ∇C_H se opone al de potencial químico (signo opuesto) $\nabla\mu^o$, cuando ambos se igualen el flujo de hidrógeno hacia la punta del concentrador se anula ($J = 0$). Esta condición permite explicar el comportamiento de la Temperatura Crítica obtenida por calentamiento o enfriamiento, como se verá más adelante en este capítulo. En algunos trabajos [CML11] se emplea la ecuación de Nernst-Einstein, en función del gradiente de tensiones $\nabla\sigma$ en lugar de emplear el potencial químico, que se obtiene al desarrollar el término $\nabla\mu^o$ en función de la tensión aplicada.

Teniendo en cuenta la concentración de hidrógeno del sistema y la conservación de la misma respecto del tiempo (condiciones de estado estacionario para la difusión del hidrógeno, donde $\nabla \cdot J = -\partial c_i' \partial t = 0$) de la expresión E2, puede derivarse la ecuación de velocidad del fenómeno de RDIH [PUL90, MCL10, MIE09].

$$V_P = \frac{2.\pi.D_H}{\Phi.X.\tau.\Omega_{Zr}.N_H}.[E(L) - E(l)] \qquad \text{E3}$$

Dónde:

D_H: Coeficiente de difusión del H en α-Zr

X: Número de átomos de hidrógeno en la punta de la fisura.

τ: Espesor del hidruro.

Φ:~Ln (L/l), potencial de tensión hidrostática.

Ω_{Zr}Volumen atómico del Zr en α-Zr.

N_H Densidad atómica del hidruro.

$E(L)=CH^2{}_{Tp}.\exp\left(\frac{w_t^a(L)}{R.T}\right)$ Solubilidad en L o solubilidad lejos de la punta de la fisura (fuente de Hidrógeno).

---

[2] Concentración de hidrógeno por precipitación, Capítulo II.

$E(l)=CH_{Tp}.\exp\left(\frac{w_t^a(l)}{R.T}\right)$ Solubilidad en l, o solubilidad en la punta de la fisura (Sumidero de Hidrógeno).

w_t^a Energía de interacción del hidruro por mol de hidrógeno asociada a las tensiones externas aplicadas, siendo la misma negativa, y designada en el capítulo II como "Energía de Interacción Externa de los Hidruros". En caso de que no se esté analizando un gradiente de tensiones, caso no tratado aquí ya que estamos estudiando una fisura que propaga por RDIH bajo un gradiente de tensión, las solubilidades deben ser afectadas por el término de energía de interacción del hidrógeno en solución con la tensión hidrostática.

A diferencia de la punta de la fisura, donde el modelo considera siempre la solubilidad correspondiente a la de precipitación afectada por las tensiones, $E(l)$, el valor de solubilidad de hidrógeno en el volumen $E(L)$ depende de la historia térmica y del campo de tensiones aplicados, es decir que no es una función de estado, sino que depende la trayectoria empleada para alcanzar dicho estado. Si el estado lo hemos alcanzado por calentamiento, la solubilidad de hidrógeno en el volumen afectado por la tensión externa estará dado por:

$$E(L)=CH_{Td}.\exp\left(\frac{w_t^a(L)}{R.T}\right) \qquad \text{E4}$$

Ahora bien, si el estado lo hemos alcanzado por enfriamiento, la solubilidad en el volumen vendrá dada por:

$$E(L)=CH_{Tp}.\exp\left(\frac{w_t^a(L)}{R.T}\right) \qquad \text{E4}'$$

Debido a que nosotros hemos determinado la velocidad viniendo desde altas temperaturas, emplearemos la ecuación E4´ como solubilidad de hidrógeno en el volumen. Reemplazando E4´ en la expresión E3, la ecuación de la velocidad de propagación de la fisura resulta:

$$V_P=\frac{2.\pi.D_H}{\Phi.X.\tau.\Omega_{Zr}.N_H}.CH_{Tp}.\left[\exp\left(\frac{w_t^a(L)}{R.T}\right)-\exp\left(\frac{w_t^a(l)}{R.T}\right)\right] \qquad \text{E5}$$

La energía de interacción por tensiones externas $w_t^a(l)$, depende de la tensión de fluencia del material y de las deformaciones generadas por los hidruros libres de tensiones, mientras que $w_t^a(L)$, depende del K_I aplicado y de las deformaciones de los hidruros. Las energías de interacción son ambas negativas y se cumple además que $|w_t^a(L)| < |w_t^a(l)|$. A altas temperaturas, el valor $|w_t^a(l)|$ decrece y por encima de una determinada temperatura estos valores se igualan, produciendo el arresto de la propagación de la fisura.

En esta ecuación se puede ver que la velocidad de propagación depende de la solubilidad, y como la solubilidad por enfriamiento es superior a la de calentamiento, en consecuencia, la velocidad de propagación de la fisura será mayor si se obtiene por enfriamiento desde altas temperaturas, respecto de si la misma es obtenida por calentamiento a una dada temperatura, en coincidencia con lo encontrado por [SIP79].

La expresión E5 muestra el efecto de las distintas variables en el proceso de propagación de una fisura por RDIH y la usaremos más adelante para explicar los resultados obtenidos en el material Excel.

Dependencia de la RDIH con la temperatura

La dependencia de la velocidad de propagación por RDIH con la temperatura es compleja, como se muestra en la figura 5. La máxima velocidad de propagación Vp tiene un comportamiento del tipo de Arrhenius descripto por

$$V_P = V_0 . exp(\frac{-Q}{RT}) \qquad \text{E6}$$

Donde Q en kJ/mol es la energía de activación para la RDIH formada aproximadamente por las suma de las energías de activación de la

difusión y de la solubilidad [SRS04, MKZ09], R la constante universal de los gases 8,314kJ/mol, y T es la temperatura absoluta, y V_0 es una constante. Si la temperatura es alcanzada por calentamiento desde T1 en la figura 5, inicialmente la Vp sigue la ecuación de Arrhenius, pero a medida que la temperatura aumenta comienza a declinarse a partir de alcanzada T2 y la propagación eventualmente se detiene en T3. Algunos autores definen a la T3 como la T_A o *temperatura crítica por calentamiento (Temperatura Heating),* es decir la temperatura por encima de la cual no hay propagación de la fisura por RDIH. Para una concentración de hidrógeno dada, con enfriamientos desde altas temperaturas, T4, se alcanza una temperatura T5 donde la fisura comienza a propagar y alcanza el valor máximo en T6. La temperatura T5 se la suele llamar *Tc Temperatura Crítica* por enfriamiento (Temperature Cooling). Para los valores de temperatura de T_A y T_C se cumple siempre que T_C>T_A, cumpliéndose además, que ambos valores son menores que la Td (capítulo II). Más aun, *Tc* es más alta que Tp (Temperatura de Precipitación) lo cual quiere decir que la RDIH puede darse aunque no haya hidruros precipitados en la matriz. La predicción teórica para *Tc* depende sensiblemente de la curva de Solubilidad Solida Terminal de Precipitación del hidruro, en particular depende de la CH_{TP} de nucleación, en cambio la T_A es gobernada por la diferencia entre CH_{Td} y CH_{Tp} [SSP95]. A partir de la importancia de la temperatura crítica en el fenómeno de RDIH, se decidió dedicar la sección siguiente a la presentación de las bases teóricas del modelo presentado por [SSP95] con sus respectivas expresiones, que nos serán útiles más adelante para el entendimiento del fenómeno de temperatura crítica en la aleación Excel.

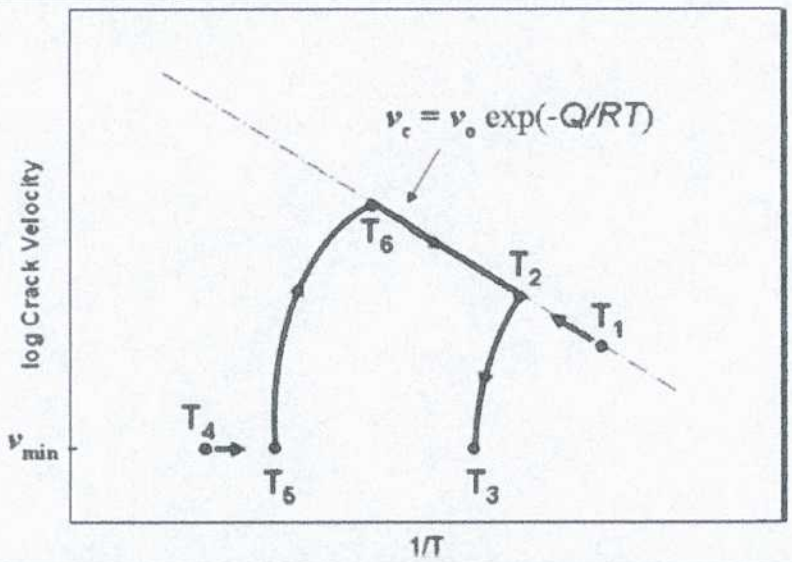


Figura 5: Variación de la velocidad de propagación "Vp" con respecto a la aproximación de la temperatura.[MCL10]

Antes de comenzar a hablar de la *Temperatura Crítica*, y a fin de terminar la introducción teórica del tema de la velocidad de propagación de una fisura por RDIH, la pregunta que uno debería hacerse antes de hacer los ensayos de velocidad es, cómo obtener la velocidad máxima de propagación de una fisura para una determinada temperatura. Es decir, la velocidad que tiene un comportamiento del tipo Arrhenius y que es la velocidad -calculada por medio del modelo descripto en el punto anterior- empleada en el criterio *leak before break* y en la calificación de la aleación, es decir la velocidad que caracteriza la severidad del avance de la fisura por RDIH y es empleada en el estudio de RDIH de una aleación.

En este sentido, a partir de la experiencia de muchos años se ha comprobado que la velocidad máxima de propagación para una dada temperatura, se da cuando la concentración en solución de hidrógeno en el material es suficientemente alta como para asegurar que a la temperatura de propagación, la concentración de hidrógeno disuelto en la matriz corresponde al límite de solubilidad para la precipitación a esa

temperatura, para lo cual se debe llegar a esa temperatura por enfriamiento [IAEA-TECDOC-1410].

Se puede ver esto a partir de la expresión derivada del modelo de [DNP77, PUL90], E5, que la V_P será máxima a una dada temperatura siempre que tengamos a esa temperatura hidruros precipitados, es decir la condición de máxima solubilidad como se dijo en el párrafo de arriba. En este sentido [CML11, CDH06], hablan de la máxima velocidad de propagación por RDIH siempre que haya en el volumen hidruros precipitados.

De lo expuesto, podemos decir entonces que siempre que la temperatura de ensayo "T_{ENS}" sea inferior o igual a la de precipitación "T_p" obtendremos la velocidad máxima de propagación de la fisura por RDIH.

Temperatura Crítica

En algunos textos puede encontrarse en lugar de temperatura crítica, el término concentración crítica "C_C", haciendo referencia a la concentración de hidrógeno por debajo de la cual no hay RDIH para una determinada temperatura. A lo largo de este capítulo hablaremos de ambos términos como equivalentes desde el punto de vista que representan un límite para la propagación de una fisura por RDIH. Es importante aclarar que no es necesaria la presencia de hidruros en el volumen para que se produzca este fenómeno, más aún, la presencia de hidruros no es una condición suficiente para asegurar el avance de una fisura por RDIH.

[SSP95] encontró que la temperatura crítica (temperatura a la que se detiene la propagación de la fisura por RDIH) varía de acuerdo a como se aproxime la temperatura, a partir de ello, encontró tres temperaturas críticas diferentes que llamó T_C , T_H y T_A. Dos de ellas ya fueron presentadas anteriormente T_C y T_A, por lo que solo resta presentar T_H.

T_H representa la temperatura a la que se detiene la propagación cuando es calentada desde una temperatura próxima e inferior a T_C. Los valores de temperatura de T_H y T_C están muy cercanos entre sí, siendo $T_H > T_C$, cumpliéndose además que ambos valores son mayores que la Tp (Capítulo II de solubilidad). La predicción teórica para T_H depende sensiblemente de la curva de Solubilidad Solida Terminal de Precipitación para el crecimiento. A partir de que nosotros determinamos experimentalmente la temperatura T_C para el material Excel estudiado en esta tesis, solo mostraremos las ecuaciones asociadas a la T_C, dejando para el final de esta sección las expresiones de T_H y T_A para el lector curioso.

[SSP95] desarrolló un modelo teórico para el cálculo de T_C, T_H, T_A basado en el modelo propuesto por [DNP77] de flujo estacionario de hidrógeno hacia la punta de la fisura. En base a este modelo el perfil de concentraciones en la punta de la fisura puede presentarse como constante en el interior del radio plástico ($r < r_p$) y decreciente con el radio fuera de la zona plástica ($r > r_p$) figura 6, es decir:

$$C(r) = C(L).\exp[\varphi(r) - \varphi(L)] \quad \text{para} \quad r > r_p \qquad E7$$

$$C(r) = C_{max} = C(L).\exp[\varphi(r_p) - \varphi(L)] \quad \text{para} \quad r < r_p \qquad E8$$

Donde la concentración en solución "C" y el potencial hidrostático de tensión "φ" son función la posición, tomando a L como la dimensión del campo efectivo de difusión y C_C, como la concentración límite para el inicio de la RDIH. A fin de no entorpecer la explicación, se obviara el desarrollo tedioso encontrándose el mismo en [SSP95] y se mostrarán aquí solo las expresiones finales arribadas por [SSP95] de nuestro interés que son la temperatura crítica "T_C" y concentración crítica "C_C",

para el enfriamiento, haciendo hincapié en la descripción de las mismas y su validez.

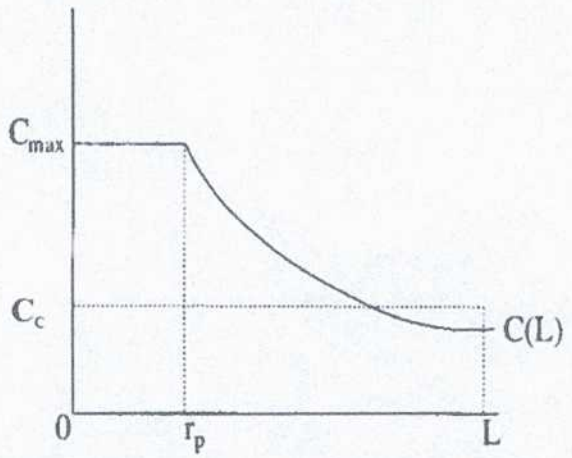


Figura N°6: Distribución del perfil de concentración de hidrógeno en estado estacionario en la punta de la fisura. [SSP95]

La *Concentración Crítica* obtenida por [SSP95] para el enfriamiento desde altas temperatura suponiendo que el K_I aplicado es suficientemente alto como para que el hidruro en la punta de la fisura crezca dentro del r_p y suponiendo que el potencial lejos (L) es mucho menor que en el r_p se llega a la siguiente expresión para la Cc:

$$C_C = A.\exp\left(-\frac{Q_p}{R.T_C} - \frac{2}{3}.\sigma_y.\bar{V}_H.\frac{(1+\nu)}{(1-2.\nu).R.T_C}\right) \qquad \text{E9}$$

Donde

A: Factor pre-exponencial de la solubilidad sólida terminal de precipitación. (Capítulo II)

Q_p: Energía de activación asociada a la solubilidad sólida terminal de precipitación (Capítulo II).

C_C : Concentración de hidrógeno crítica del material.

Tc: Es la temperatura absoluta a la que la velocidad decae a cero.

R: Es la constante universal de los gases.

σ_y: Tensión de fluencia del material.

$\overline{V}_H$: Volumen molar parcial del hidrógeno

ν: Coeficiente de Poisson.

Alternativamente se puede encontrar una máxima temperatura Tc para la cual RDIH es posible, a una dada concentración C_0:

$$T_C = \frac{Q_p}{R.\ln\left(\frac{A}{C_{max}}\right)} \qquad \text{E10}$$

La ecuación E10 es una ecuación trascendente ya que C_{MAX} es función de φ que a su vez depende de Tc, por lo que puede resolverse numéricamente o gráficamente mediante la intersección de CH_F y C_{MAX}.

La concentración mínima para que se produzca RDIH puede representarse en función de la temperatura. Esto se visualiza en la curva continua de la figura 7, donde la curva representa las zonas (representada por la concentración de H y temperatura) en la que existe riesgo o no de la RDIH. A la izquierda de la curva continua ("theory prediction") se dan las condiciones (concentración y/o temperatura) para la que se produzca la RDIH mientras que a la derecha de la curva, las condiciones no se dan. En el gráfico se representan también curvas de solubilidad sólida terminal de disolución y precipitación (CH_d y CH_p).

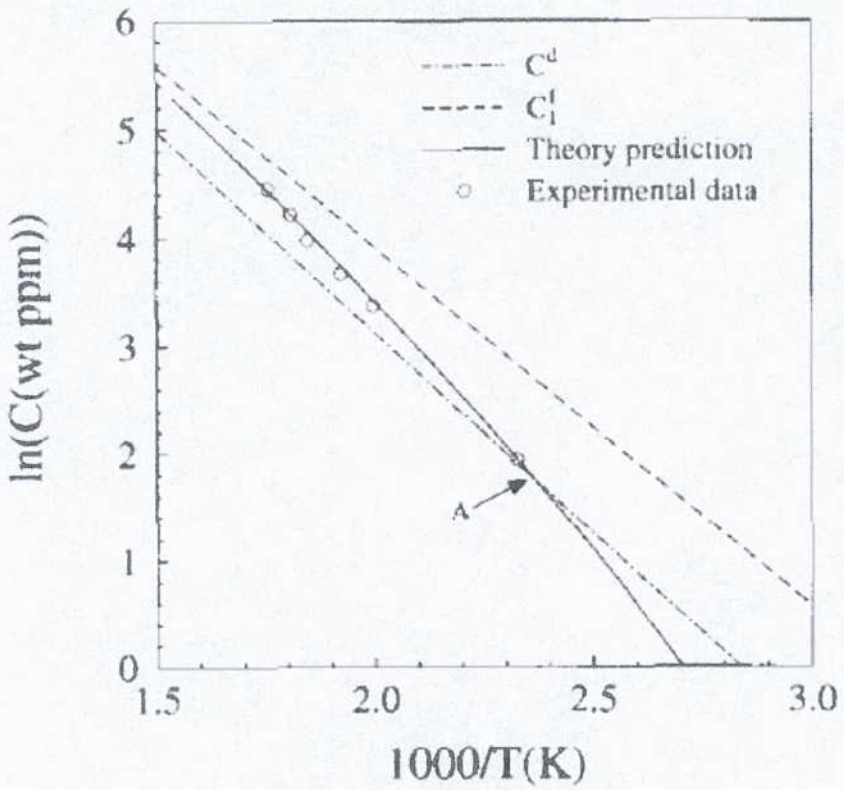


Figura N°7. Frontera de propagación de la fisura por RDIH. Para temperaturas por encima de la curva sólida ($T>T_C$) no hay riesgo de RDIH.

Las expresiones para las temperaturas de T_H y T_A encontradas por [SSP95] se muestran a continuación:

$$T_A = \frac{Q_{Td} - Q_{Tp} - \bar{V}_H . P(r_p)}{R.\ln\left(\frac{B}{A}\right)} \qquad \text{E11}$$

$$T_H = \left(\frac{1}{T_C} - \frac{R.\ln(\alpha)}{Q_g^f}\right)^{-1} \text{E12}$$

Q_d = Energía de activación para disolución de hidruros

Q_p = Energía de activación para precipitación de hidruros

A = Factor pre-exponencial en C_0

B = Factor pre-exponencial en C_d

P = Tensión hidrostática

Q^f_g = Energía de activación para crecimiento de hidruros

α = relación entre la concentración necesaria para nuclear y la concentración necesaria para crecer hidruros.

Dependencia de la RDIH con el factor de intensidad de tensiones

La propagación de la fisura por RDIH depende del factor de intensidad de tensiones en el modo I [SKK02, SSY07, MCL10, SHP94, SSC09]. La figura 8 muestra esta relación. Una condición inicial de tensión, usualmente caracterizada como K_{IH} (conocido en ingles con el término *Threshold Stress Intensity Factor*), tiene que ser excedida para que la fisura propague, después de ello, la velocidad de propagación de la fisura por RDIH es muy sensible a K_I (etapa I) y prácticamente constante en la Zona II. En la zona III la propagación es muy rápida e inestable y sensible para $K_I > K_{IC}$, siendo K_{IC} la tenacidad de fractura del material.

La explicación de la zona I y II, se puede realizar a partir del desarrollo de modelo de [DNP77] planteado anteriormente en la sección "Velocidad de propagación de la fisura por RDIH". El crecimiento de la fisura en la zona II –con valores medios K_I- es controlado principalmente por la plastificación en la punta de la fisura, ya que el hidruro se produce en la zona plástica. Para factores de intensidades de tensiones medios/altos, el radio plástico es suficientemente grande como para que el hidruro crezca y alcance su tamaño crítico (tamaño de fractura) dentro de la zona plástica ($l_C < r_C$), esto tiene como consecuencia que la velocidad de propagación de la fisura dependa débilmente de la tensión

que tiene un valor aproximadamente constante. En la zona I -con bajos K_I- el crecimiento de la fisura está controlado por el campo de tensiones elástico, ya que el crecimiento de la fisura crece en parte en la zona elástica. A un bajo factor de intensidad de tensiones, el radio plástico es menor, por lo que el hidruro puede crecer y alcanzar su dimensión crítica fuera de la zona plástica ($l_C > r_C$), como consecuencia, la tensión hidrostática total en la punta de la fisura que es la fuerza que impulsora de la difusión para el crecimiento del hidruro, se incrementa con el incremento del K_I, en consecuencia hay un incremento de la velocidad con el K_I.

Explicada la relación entre el factor de intensidad de tensiones "K_I" y la velocidad de propagación de la fisura "V_P", se desarrollará ahora las bases para la determinación del parámetro K_{IH}.

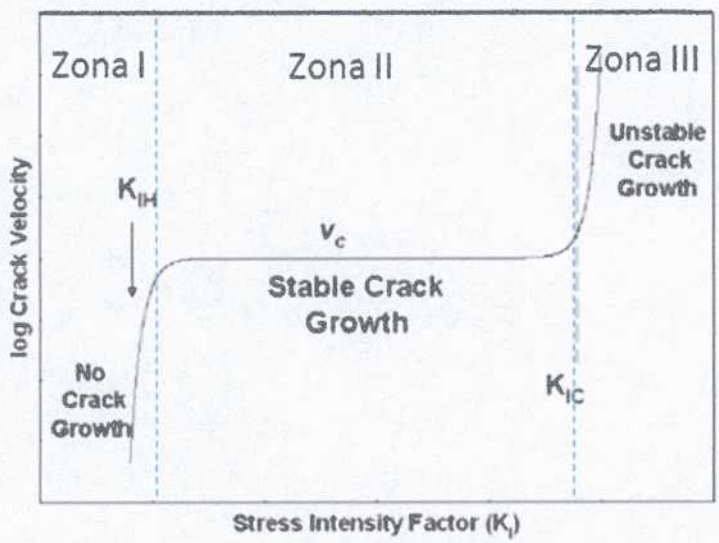


Figura N°8. Variación de la velocidad de propagación de una fisura por RDIH con el factor de intensidad de tensiones [MCL10].

[SHP94] desarrolló un modelo para el valor de K_{IH} en aleaciones de circonio, a partir de la consideración del inicio de la fractura de hidruros formados en la punta de la fisura, basándose en la tensión

crítica local para la fractura del hidruro "σ_{local}". La tensión local en la punta de la fisura, fue modelada asumiendo las contribuciones del campo elástico de tensiones en la punta de la fisura y el campo de tensiones de compresión generado por el aumento de volumen ocurrido durante la precipitación de los hidruros en la matriz de circonio con hidrógeno en solución (Capítulo II de Solubilidad). De acuerdo a este modelo, cuando la tensión local dentro del hidruro alcanza una tensión límite para fracturar el hidruro "σ^h_f", la propagación de la fisura se inicia,

$$\sigma_{local} > \sigma^h_f \qquad E13$$

siendo σ^h_f un valor determinado que depende de las propiedades del hidruro.

Si descomponemos la tensión local como la tensión efectiva "σ_{Eff}" en el hidruro debido a la tensión aplicada, sumada a la tensión debido a la formación del hidruro "$\sigma_{hydride}$", la condición límite de inicio de fractura se transforma:

$$\sigma_{hydride} + \sigma_{Eff} > \sigma^h_f \qquad E14$$

Como se mostró en el desarrollo, la tensión local "σ_{Local}" en el hidruro está dada por la superposición lineal de la tensión externa aplicada calculada asumiendo que no hay hidruro presente "σ_{Eff}" y la tensión dentro del hidruro "$\sigma_{hydride}$" creada solo por el proceso de formación del hidruro en ausencia de tensiones externas. En la figura 9 se muestran los signos y la distribución de tensiones en la punta de la fisura, y su

comparación con respecto a la tensión de fluencia del material "σ_y" donde claramente se observa que las tensiones dentro del hidruro son de compresión, mientras que la tensión efectiva es de tracción.

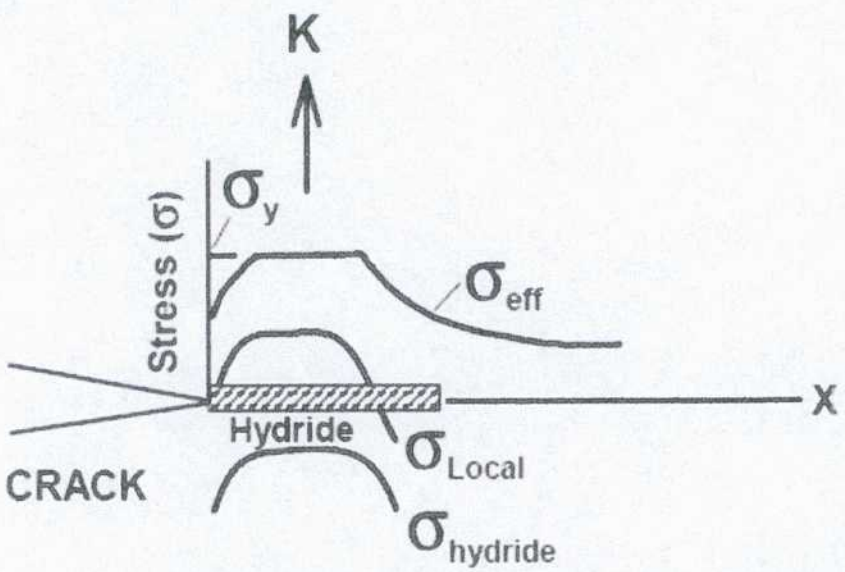


Figura N°9. Distribución de tensiones en el hidruro localizado en la punta de la fisura. [SHP94]

A partir de los análisis de las tensiones descriptas, [SHP94] desarrolló una expresión analítica para la determinación del factor de intensidad de tensiones K_{IH} como:

$$K_{IH}{}^2 = \frac{E^2.\varepsilon_{\perp}.\tau}{8.\pi.(1-\nu^2)^2.\left(\frac{1}{1-2.\nu}-\frac{\sigma_f^h}{\sigma_y}\right)} \quad \text{E15}$$

Donde E es el módulo elástico, ν el coeficiente de Poisson, σ_y la tensión de fluencia de la matriz del material, $\varepsilon_{\perp}$ es la deformación normal libre de tensión del hidruro y τ es el espesor del hidruro.

[SHP94] también encontró una relación entre la longitud crítica del hidruro y el espesor del mismo como:

$$\frac{lc}{\tau} = \frac{\alpha.E.\varepsilon_{\perp}}{(1-\nu^2).\left(\frac{\sigma_y}{1-2.\nu}-\sigma_f^h\right)} \quad \text{E16}$$

De los datos experimentales recolectados en 20 años, se puede ver que los valores de K_{IH} obtenidos son más altos que los predichos por el modelo de [SHP94], figura 10. Esto se puede deber principalmente a que el modelo no tiene en cuenta los múltiples hidruros presentes que se forman en la punta de la fisura, como tampoco que todo el hidruro se rompe en la punta de la fisura.

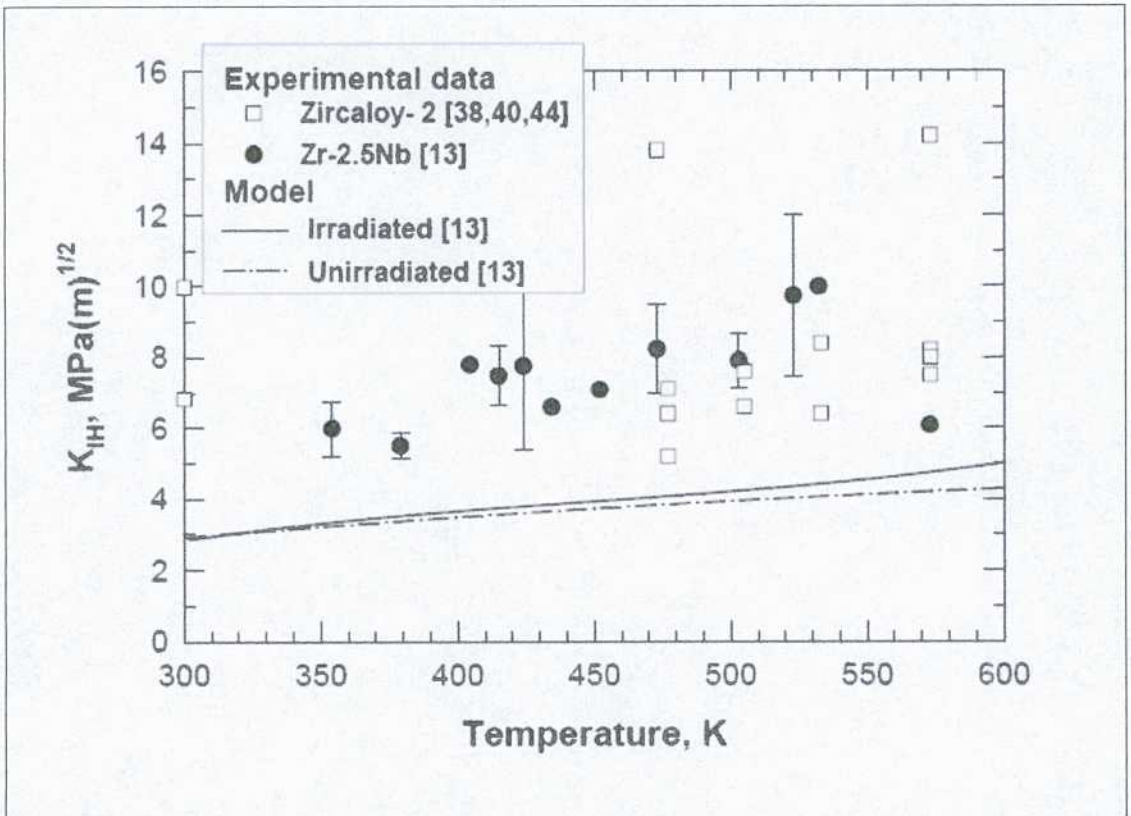


Figura N°10. Comparación de los valores del modelo con los valores de K_{IH} obtenidos durante 20 años de mediciones [SHP94, CHA06].

Longitud crítica de los hidruros y estrías

Es conocido que el hidrógeno en solución sólida se acumula en las regiones en la que la tensión de tracción es más alta [PUL90]. De acuerdo al modelo planteado por [SSY07], la distribución de tensiones en la punta de la fisura se muestra en la figura 11. El tamaño de la zona plástica en condiciones de deformación plana viene dado por:

$$r_p = \frac{(1-2.\nu)^2}{2.\pi}.\left(\frac{K_I}{\sigma_Y}\right)^2 \quad \text{E17}$$

Donde ν el coeficiente de Poisson, σ_y la tensión de fluencia de la matriz del material, K_I el factor de intensidad de tensiones aplicado en la punta de la fisura. La zona elástica de la punta de la fisura es aquella donde se cumple que $r > r_p$.

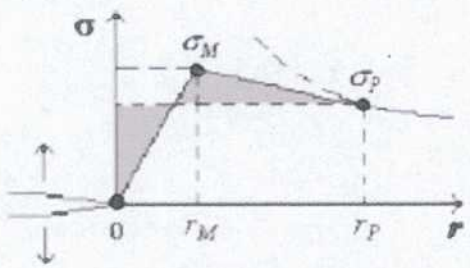


Figura N°11. Distribuciones de tensiones en la punta de la fisura [SSY07, SHM04].

A partir del concepto de balance de fuerza y asumiendo una distribución lineal de tensiones en la zona plástica $0 \leq r \leq r_M$ y $r_M \leq r \leq r_p$, se puede escribir:

$$\frac{\sigma_M}{\sigma_p} = 1 + \frac{r_M}{r_p} = 1 + q \quad \text{E18}$$

Donde σ_p y σ_M son las tensiones en las posiciones r_p y r_M respectivamente, siendo máxima la tensión en la posición r_M.

Planteada la distribución de tensiones, y a partir del hecho que el hidrógeno difundirá a la posición r_M por ser máxima la tensión, cuando el hidrógeno alcance la concentración de la solubilidad sólida terminal de precipitación, se formará un hidruro frágil con geometría de plaqueta con sus caras normales a la tensión aplicada en la posición r_M. El gradiente de tensiones generado en la punta de la fisura es la fuerza impulsora para la difusión del hidrógeno hacia r_M causando un incremento de la longitud y espesor del hidruro. Como resultado, aparece una región $\alpha+\delta$ que contiene la matriz α y el hidruro δ frágil formado en el plano de la fisura. Esto implica una reducción de la tenacidad del material en la punta de la fisura. Cuando la longitud del hidruro alcanza la longitud critica "l_c", la tenacidad a la fractura del material se reduce a el nivel del factor de intensidad de tensiones en la punta de fisura K_I y la fisura propaga a través de la zona frágil $\alpha+\delta$ hasta el punto $r_C = r_M + lc$, donde la propagación es detenida cuando alcanza la matriz dúctil α, figura 12. Este proceso se repite en forma sucesiva creciendo la fisura en forma lenta en pasos y dejando una superficie estriada como la que se muestra en la figura 12 [GMD07, YYY09, MIE09].

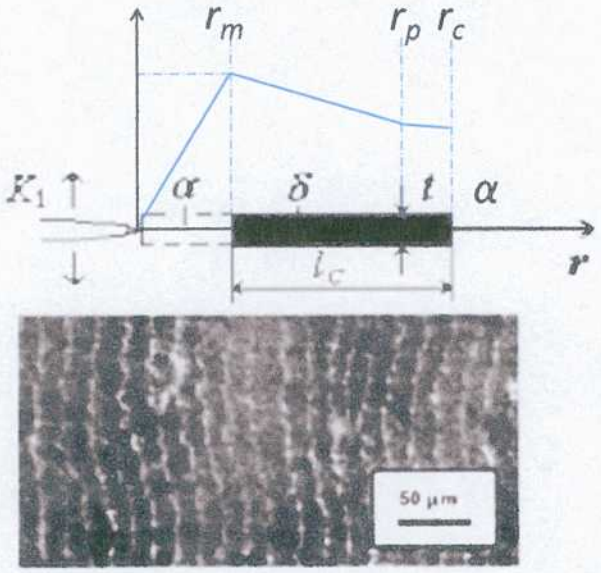


Figura N°12. Crecimiento del hidruro y avance de la fisura, dejando a su paso una superficie estriada [SSY07].

Del análisis anterior, [SHM04] planteó la siguiente relación:

$$K_I = W_\alpha . K_{IC}^\alpha + W_\delta . K_{IC}^\delta = \frac{r_M}{r_M + lc} . K_{IC}^\alpha + \frac{lc}{r_M + lc} . K_{IC}^\delta \quad \text{E19}$$

Donde W_α y W_δ son las fracciones de las fases α y δ fracturadas de la zona compuesta α+δ y K_{IC}^α, K_{IC}^δ representan las tenacidades de fractura de las fases α y δ respectivamente. De la expresión E17 podemos obtener una relación entre la longitud crítica "l_c" del hidruro y el factor de intensidades aplicado "K_I" como:

$$lc = \frac{(1-2.\nu)^2}{6.\pi} . \frac{K_{IC}^\alpha - K_I}{K_I - K_{IC}^\delta} . \left(\frac{K_I}{\sigma_Y}\right)^2 \quad \text{E20}$$

De la ecuación E18 se desprende que la longitud crítica lc se incrementa infinitamente cuando la diferencia $K_I - K_{IC}^\delta$ se hace nula, mientras que la longitud tiende a ser despreciable cuando $K_{IC}^\alpha - K_I$ se

hace nula. Además, debido a la fase α dúctil que separa la fisura de la punta del hidruro frágil δ, el factor de intensidad de tensiones umbral "K_{IH}" será siempre más grande que K_{IC}^{δ}.

La figura 13 muestra la longitud de los hidruros fracturados en función del K_I aplicado

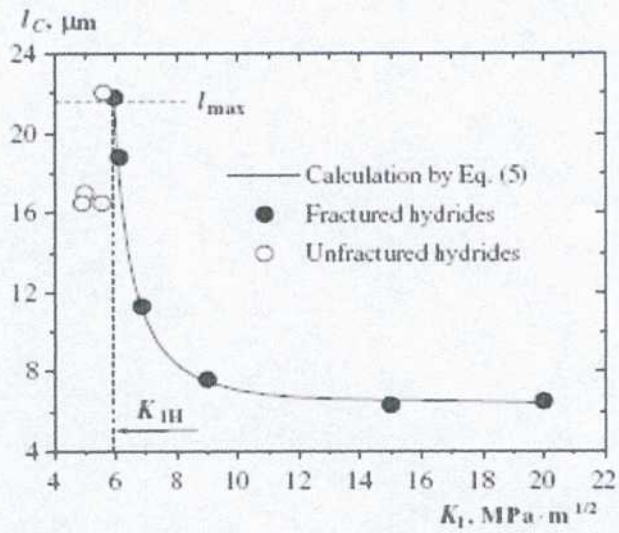


Figura N°13. Longitud de fractura de los hidruros aplicando la ecuación 20 y su comparación con ensayos realizados en Zr-2,5Nb a 423K. [SSY07]

Podemos resumir entonces, que la longitud crítica (de fractura) de los hidruros representa el espaciado existente entre las estrías dejadas en la superficie de fractura del material. Esto fue observado por las experiencias de [DNP77].

Puede verse que la expresión hallada para la longitud crítica por [SHM04], E20, difiere de la encontrada por [SHP94], E16, sin embargo, en ambas expresiones la longitud crítica del hidruro disminuye con la tensión de fluencia del material.

EXPERIMENTAL

Observaciones previas

Para la realización de los ensayos de RDIH, se emplearon inicialmente los datos de solubilidad medidos por [KPP95], que luego fueron reemplazados por los datos medidos de solubilidad presentados en el capítulo II y los finalmente empleados en los ajustes de curvas, modelos y discusiones del presente capitulo. Esto se debió al hecho de que los ensayos de solubilidad fueron realizados posteriormente a los de RDIH, cuando se obtuvo el equipamiento para poder hacerlo. Dicho esto, a continuación comenzaremos la descripción de la parte experimental.

Carga Gaseosa de Hidrógeno

Como la RDIH es un fenómeno que depende de la concentración de hidrógeno en el material, fue necesario cargar las muestras con diferentes concentraciones de hidrógeno. Los tipos de cargas de hidrógeno más comunes empleados en ensayos de laboratorios son carga "catódica" y carga "gaseosa". En nuestro laboratorio se viene empleando la técnica de carga gaseosa desde hace varios años, por ser una técnica que permite medir con precisión la concentración del hidrógeno ingresado en la muestra, tal como lo demostraron los resultados obtenidos durante una intercomparación liderada por la Organización Internacional de Energía Atómica "OIEA" en la cual nuestro laboratorio participó elaborando patrones de H en Zr [IAEA-TECDOC-1609]. Hay que tener en cuenta que la concentración de partida de hidrógeno en el material Excel estudiado es de 28μg/g de acuerdo a las mediciones obtenidas con un cromatógrafo LECO del laboratorio de Compuestos de Uranio del CAC presentadas en el capítulo I de caracterización del material Excel. Por este motivo la

concentración total "CH" de las muestras es 28µg/g más la concentración ingresada por la carga gaseosa.

Las cargas gaseosas se hicieron en un equipo de tipo Sievert, con una cámara donde se colocaron las muestras y que se encuentra conectada a un sistema de vacío y a una fuente de hidrógeno. Un horno deslizante permitió el calentamiento controlado de las muestras. Una imagen y un somero esquema de este equipo con la descripción de las partes principales se muestran en la figura 14.

El sistema de vacío utilizado fue una bomba mecánica (Leybold Trivac ~ $1,10^{-3}$ Torr) junto con una bomba turbomolecular (Leybold Turbovac ~1.10-7 Torr). La fuente de hidrógeno fue un tubo de gas (Air Liquide N95) de pureza mayor o igual a 99,999%. La medición de presión dentro de la cámara se realizó con un transductor de presión absoluto marca MKS en rangos de 0-100 Torr y 0-1000 Torr, mientras que las mediciones de alto vacío se realizaron con un medidor de cátodo frío marca VARIAN. La temperatura dentro de la cámara se midió con una termocupla tipo K[3], y los datos de temperatura y presión se almacenaron a través de un registrador de datos.

[3] Termocupla formada por el par cromel/alumel con rango aproximado de utilización de -200°C/1370°C.

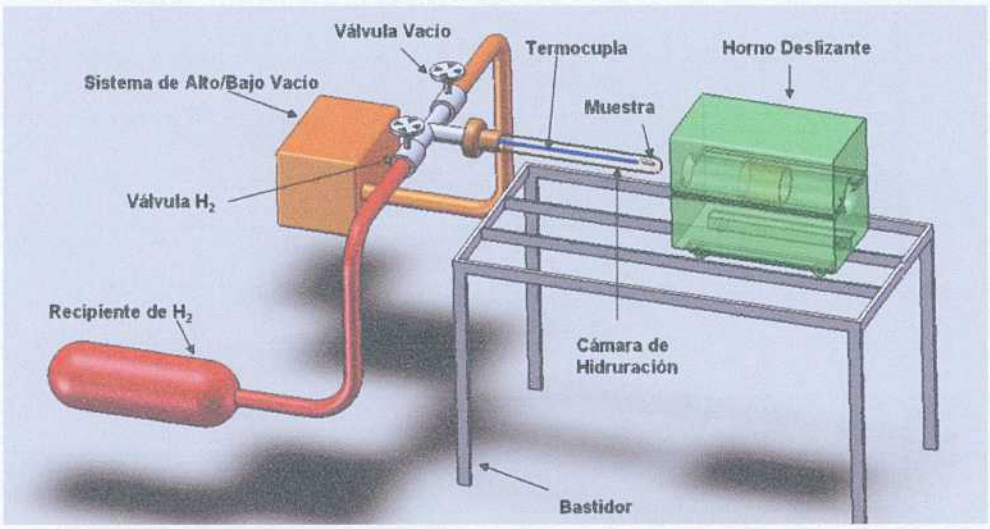


Figura N° 14. Esquema e imagen del sistema empleado en la realización de cargas gaseosas.

Las cargas de hidrógeno fueron realizadas en dos clases de muestras (extraídas de una rodaja del tubo de presión experimental de Excel) cuyas dimensiones, permitieron el posterior maquinado de probetas compactas curvadas de tracción (CCT) y de entalla simple para ensayos de viga en voladizo (CB), descriptas más adelante en este capítulo. La preparación de las muestras antes de la carga gaseosa consistió en un pulido mecánico (hasta papel de grano 1200) y posterior limpieza con tricloroetileno. Las muestras fueron anodizadas en una solución 3% de

ácido sulfúrico en agua, para formarles una capa de óxido. Posteriormente la capa de óxido se removió de las superficies (plano Axial-Circunferencial en probetas CCT y Radial-Circunferencial en probetas CB) y se mantuvo en las caras laterales (planos Axial-Radial y Circunferencial-Radial en probetas CCT y en probetas CB, planos Axial-Radial y Axial-Circunferencial) para que actuara como barrera al ingreso de hidrógeno. De esta manera se buscó que el hidrógeno ingresara solamente por las superficies limpias de óxido y que la distribución fuera más homogénea en las probetas.

En el procedimiento de hidruración por carga gaseosa, se consideró al hidrógeno como un gas ideal y conociendo el volumen de la cámara, la temperatura y la presión del gas, se determinó el contenido de hidrógeno que ingresó al material a partir de la ley de los gases ideales. Antes de iniciar el procedimiento se sometió a la cámara a un desgasado a 600-700 °C, en vacío dinámico, con el fin de evacuar la mayor cantidad de impurezas que pudiera tener la cámara. Luego se coloca en la cámara la muestra a cargar y se evacúa nuevamente por no más de diez minutos a una temperatura inferior a 380 °C (a fin de no alterar la microestructura del material). Luego se retira el horno para que la muestra se enfríe a temperatura ambiente y se continúa con el vacío dinámico hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-6} torr.

Llegada esta condición, el procedimiento de carga gaseosa se puede describir en las siguientes etapas que tiene asociado el esquema correspondiente para su mayor entendimiento:

1° Llenado de la cámara con hidrógeno a temperatura ambiente a una presión promedio de 300 Torr figura 15a.

2° calentamiento de la muestra hasta una temperatura cercana a 360°C donde inicialmente se observa un aumento de la presión en la cámara por expansión del hidrógeno figura 15b hasta una presión máxima "$P_{Carga\ Max}$" y luego una caída por absorción de hidrógeno en la muestra. Figura 15c.

3° A partir de un determinado valor mínimo de presión "$P_{Carga\ Mín.}$" se retira el horno y se enfría la muestra hasta la temperatura ambiente figura 15d.

Conociendo la temperatura y la presión, antes y después de haber calentado la muestra, es posible calcular cuánto hidrógeno ingresó en el material. Una observación del material Excel respecto del material Zr-2,5Nb es que los tiempos de cargas fueron mucho menores, es probable que este comportamiento sea debido al mayor coeficiente de difusión del hidrógeno en el material Excel como así también a su mayor fracción de fase β como se describió en el capítulo I de caracterización del material. Esto está en coincidencia con lo planteado por [KHL97] para explicar los menores tiempos de cargas gaseosas en Zr puro respecto de Zr-2,5Nb.

Si bien es alta la velocidad de difusión del hidrógeno en el material, el hidrógeno no alcanza a difundir y homogeneizarse en toda la muestra, quedando una capa gruesa de hidruro sobre la superficie. En la figura 16 se muestra una capa de hidruros formada en una muestra CB (CB-04). Para homogeneizar el contenido de hidrógeno en todo el volumen de la muestra, se hace un tratamiento térmico posterior a una temperatura aproximada de 370°C por 24 horas en la misma cámara de hidruración con vacío estático de 10^{-3} torr. La temperatura máxima alcanzada y la duración del tratamiento son factores que deben considerarse por su importancia respecto de la transformación de la fase β-Zr como se vio en el capítulo de solubilidad (Capítulo II).

En el tratamiento de homogenización, la posibilidad de desorción de hidrógeno en las muestras es despreciable, debido a que las presiones de equilibrio a esas temperaturas son muy bajas (inferiores a $1x10^{-3}$ Torr.) [GUA55] y además con vacío estático de 10^{-3} torr y a temperaturas inferiores a 500°C se forma sobre el circonio una capa superficial de óxido que limita la salida del hidrógeno.

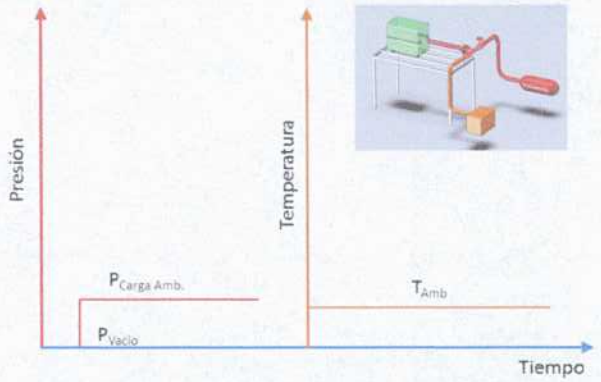


Figura N°15a. Llenado de la cámara con hidrógeno a temperatura ambiente a una presión promedio de 300 Torr ($P_{Carga\ Amb.}$)

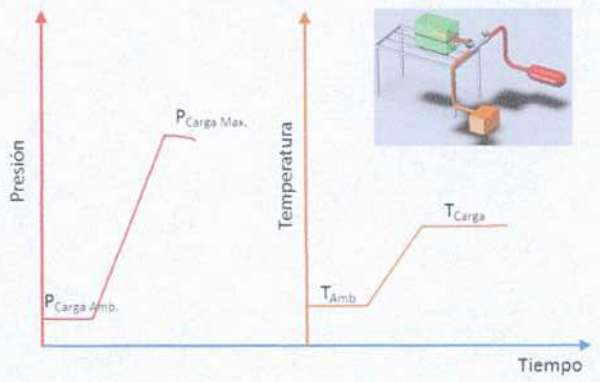


Figura N°15b. Calentamiento de la muestra hasta 350 °C donde aumenta la presión en la cámara por expansión del hidrógeno hasta alcanzar la presión máxima ($P_{Carga\ Max.}$)

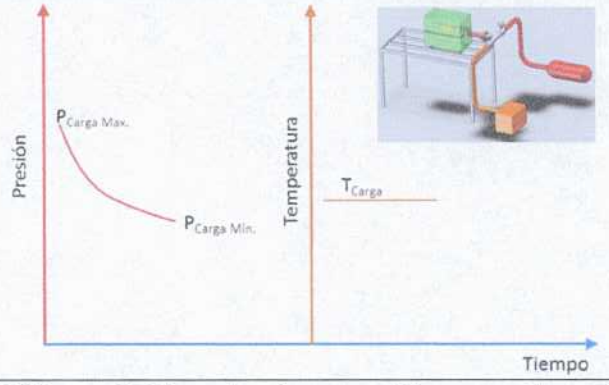


Figura N°15c. Caída de la presión en la cámara de hidruración por absorción de hidrógeno en la muestra desde $P_{Carga\ Max}$ hasta $P_{Carga\ Mín.}$

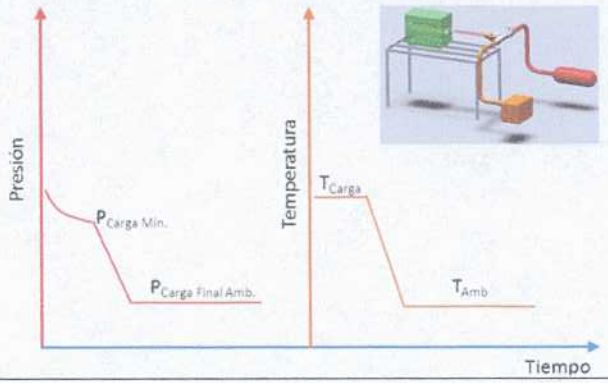


Figura N°15d. Llegado un determinado valor mínimo de presión ($P_{Carga\ Min}$) se retira el horno y se enfría la muestra hasta la temperatura ambiente.

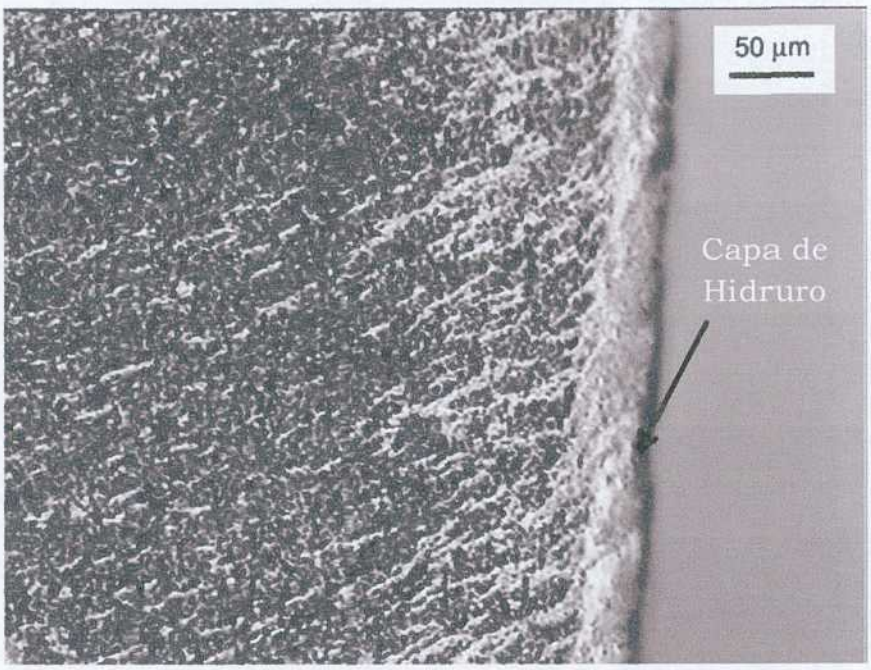


Figura N°16. Capa de hidruros en probeta de material Excel (probeta Excel CB-04 de 200 µg/g)

Probetas

Para los ensayos de RDIH llevados a cabo en esta tesis se emplearon dos tipos de probetas. Para ensayos de velocidad axial y la determinación de la temperatura crítica se usaron probetas *Compact Curved Toughness* "CCT" mientras que para los de determinación del factor de intensidad tensiones umbral y la velocidad radial se usaron probetas *Single Edge Notched* "SEN".

Probetas CCT (Compact Curved Toughness)

Para las máquinas de tracción uniaxial de peso muerto se emplearon probetas CCT con las cuales se determinó la Vp axial y la Tc.

Las figura 17 muestra la sección de extracción desde la rodaja del tubo experimental Excel. La figura 18 muestra el plano de la probeta CCT con todas sus dimensiones y terminaciones indicando en el detalle del plano las dimensiones de la entalla cuya función es actuar como concentrador de tensiones en la dirección axial de los ensayos de RDIH.

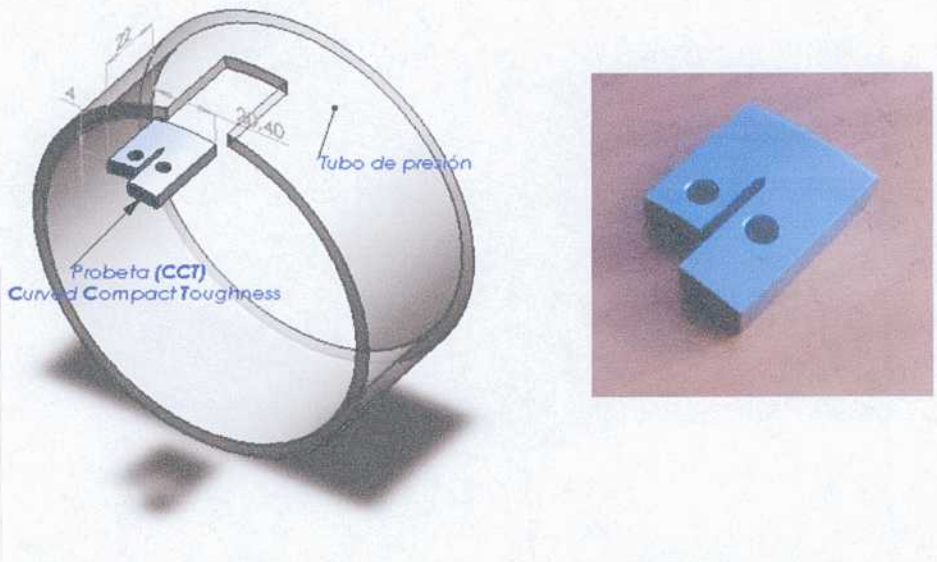


Figura N°17 Extracción de probeta CCT de la rodaja del tubo de presión Excel.

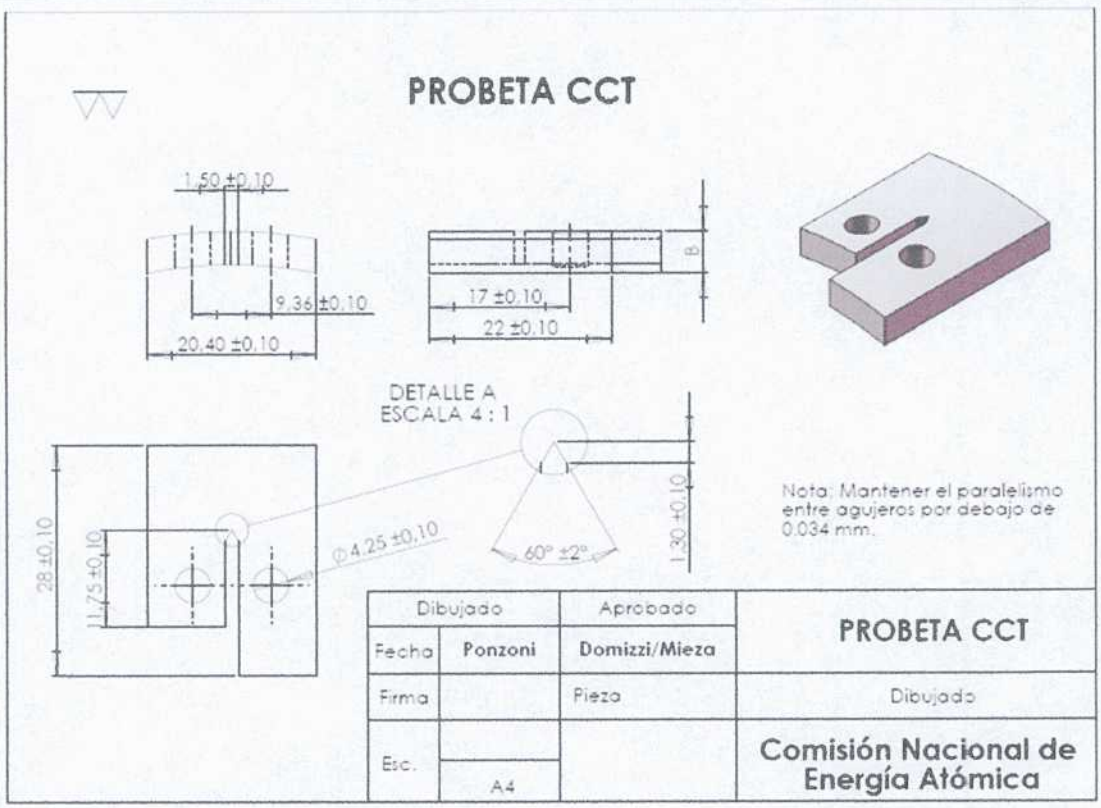


Figura N°18. Dimensiones de la probeta CCT empleada en los ensayos de tracción uniaxial para la determinación de la velocidad de propagación axial y la temperatura crítica.

Probetas SEN (Single Edge Notched)

Las figuras 19 y 20 muestran la sección de extracción desde la rodaja del tubo experimental Excel y un plano con las dimensiones de las probetas SEN respectivamente. Al igual que en el plano anterior, el detalle del plano de la probeta CB, hace referencia a las dimensiones de la entalla que actúa como concentrador de tensiones en la dirección radial de los ensayos de RDIH.

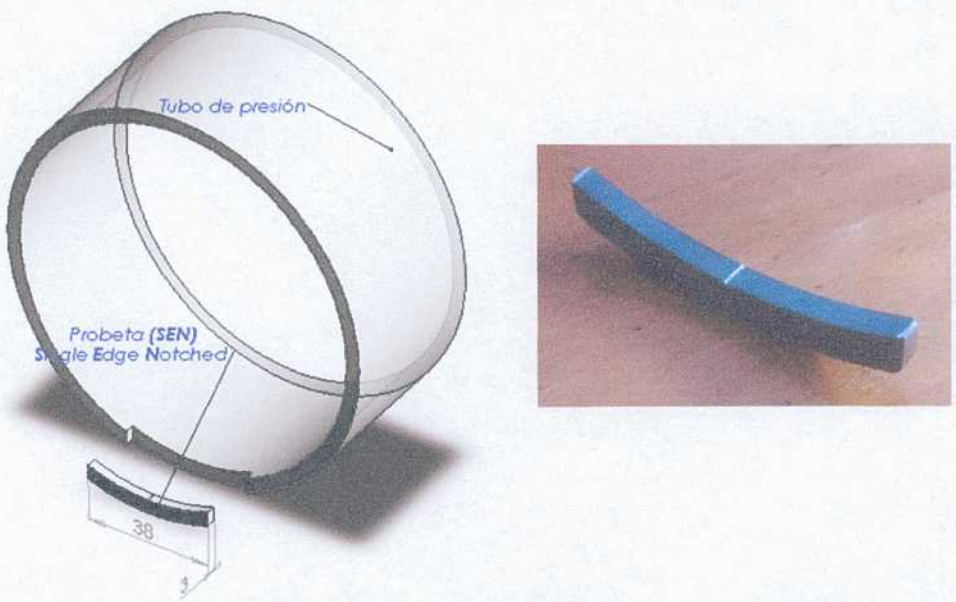


Figura N°19. Extracción de probeta SEN de la rodaja del tubo de presión Excel.

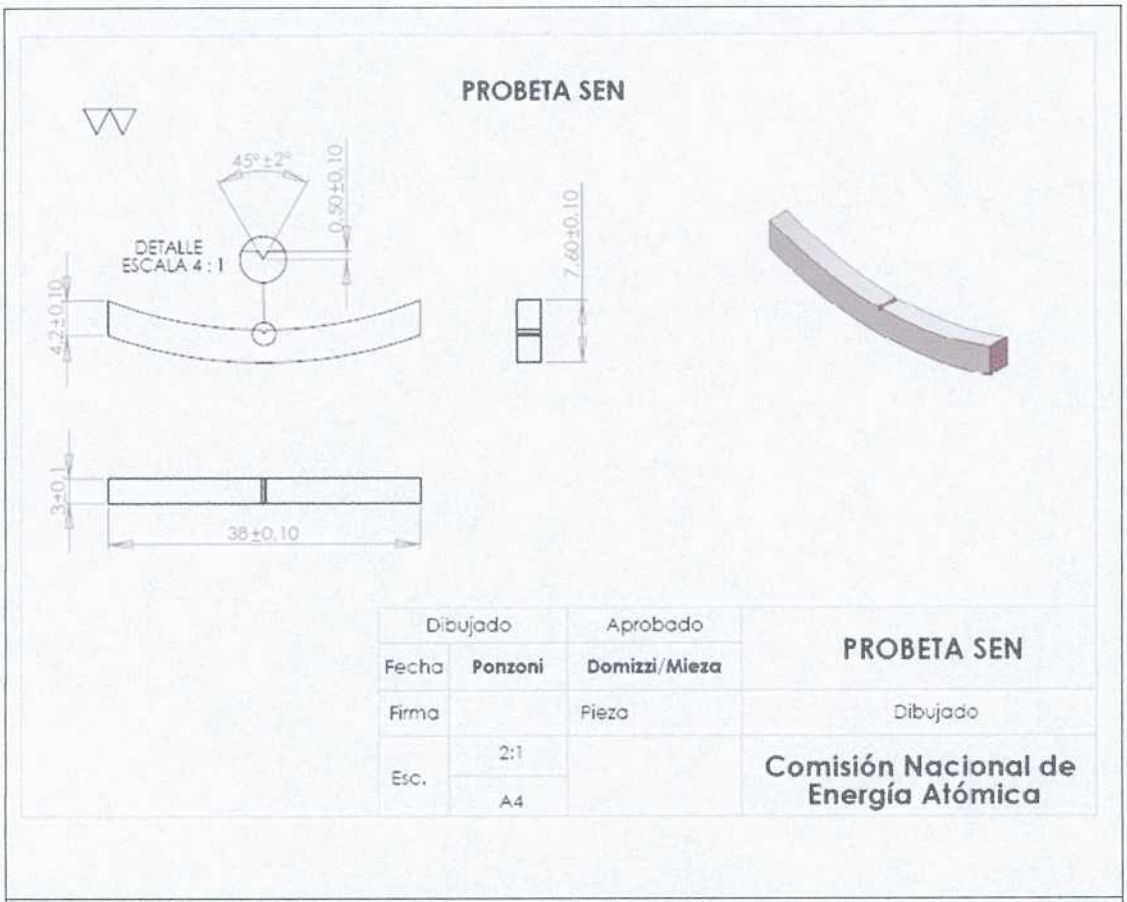


Figura N°20. Dimensiones de la probeta SEN empleada en los ensayos de viga en voladizo para la determinación en la dirección radial de la velocidad de propagación y del factor de intensidad de tensiones umbral.

Descripción de los ensayos V_{PA} y Tc de RDIH

Los ensayos de *Velocidad de propagación Axial* "Vp_A" y *Temperatura Critica* "Tc" se hicieron en un ensayo de tracción uniaxial dentro de un horno, con la tensión aplicada en la dirección circunferencial del tubo, (dirección en la que actúan las principales tensiones producidas por la presurización del refrigerante en un tubo de presión).

En la figura 21 se muestra un esquema del montaje de la probeta para los ensayos de Vp_A y Tc. Las probetas empleadas en esta máquina son Compact Curved Toughness "CCT". En este ensayo se produce la

propagación de la fisura en la dirección axial sobre el plano radial-axial del tubo.

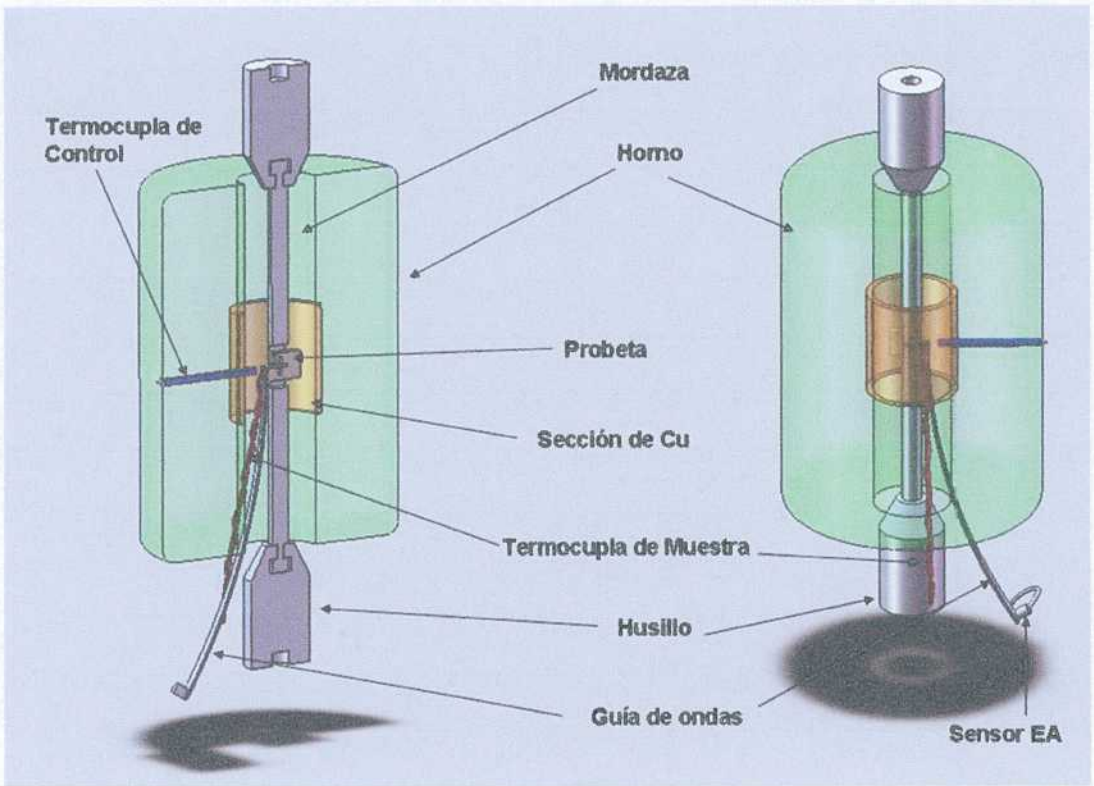


Figura N°21. Montaje de probeta CCT para ensayos de V_{PA} y T_C de RDIH.

La tensión se aplica mediante dos mordazas unidas a través de pernos a las probetas, en una máquina de peso muerto, con un brazo de palanca de factor de multiplicación de 9,47. La probeta se monta dentro de un horno eléctrico, que posee una sección de cobre en el centro para homogeneizar la temperatura logrando así un *plateau* más largo. Sobre la superficie de la probeta se soldaron dos termocuplas (Tipo J[4]) para

[4] Termocupla formada por el par hierro/constantán con rango aproximado de utilización de -180°C/1370°C.

medir la temperatura en un lugar próximo a la punta de la entalla. En el extremo más largo de la probeta se soldó la guía de ondas que sobresale una parte fuera del horno para colocar el sensor de emisión acústica en una zona de baja temperatura. Para la guía de ondas se utilizó una aleación de circonio, similar a la de la probeta, para lograr impedancias acústicas similares y evitar efectos de dilatación térmica dispares. En algunos ensayos se utilizó como guía de ondas una lámina de 0,5 mm de espesor de Zr-2,5Nb y en otros una lámina de 0,3 mm de Zircaloy-4. En la Figura 22 se muestra una foto de las máquinas empleadas.

Figura N°22. Máquina de peso muerto empleada en los ensayos de determinación de Vp_A y T_C por RDIH.

En los ensayos de velocidad de propagación en la dirección axial, las muestras fueron sometidas a un ciclo térmico previo al ensayo, como el que se muestra en la figura 23.

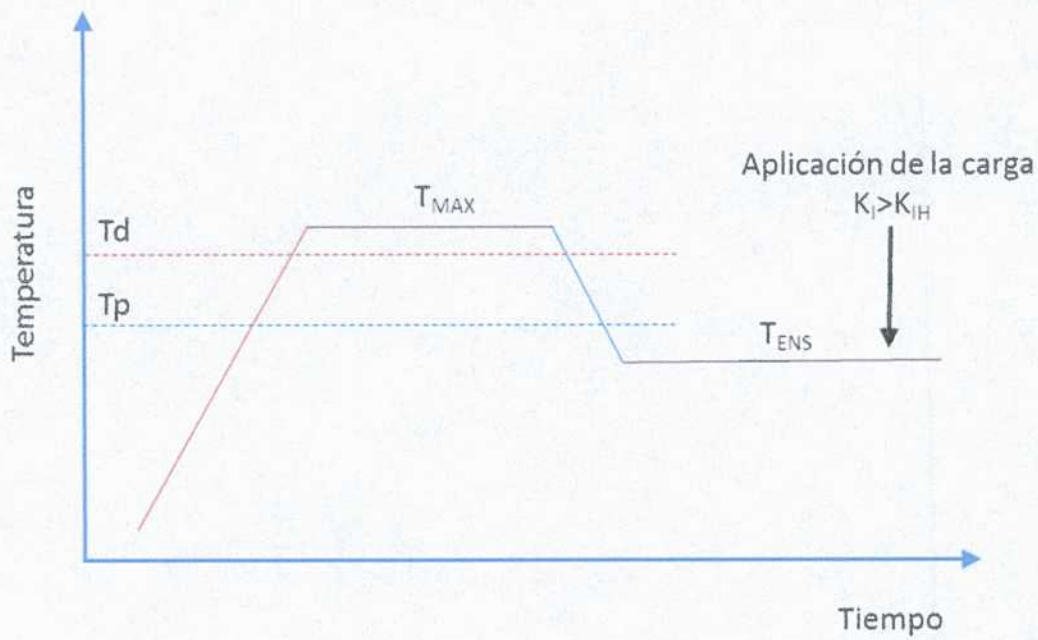


Figura Nº 23. Ciclo térmico aplicado a las probetas CCT previo al ensayo de velocidad de propagación axial.

Al finalizar el ensayo se quitó la carga y se enfrió la probeta hasta la temperatura ambiente. Cuando se alcanzó la temperatura ambiente se aplicó una sobrecarga para romper la probeta en dos mitades. A partir de la medición del avance en cada etapa y el tiempo de propagación es posible medir la velocidad de propagación para cada temperatura, figura 24.

El ciclo de temperatura se programó en un controlador electrónico (con contactos de salidas comandados por un relé de estado sólido), que permite mantener la temperatura deseada con un error de ± 0,5 °C y a

su vez no introduce ruidos de contactos mecánicos que afecten la detección de emisión acústica.

En algunas probetas se repitió más de un ciclo térmico, para medir velocidades de RDIH a distintas temperaturas. En algunos casos se realizaron hasta tres ensayos en la misma probeta, refiriéndose a la primera propagación que se origina desde la entalla mecánica como prefisura "P" mientras que a las restantes se las llamó fisuras "F".

La diferenciación entre las distintas zonas (propagaciones) se logró a través de la identificación de los colores del óxido, formado en la superficie de fractura, cuyo color varía con las distintas temperaturas que producen diferentes espesores.

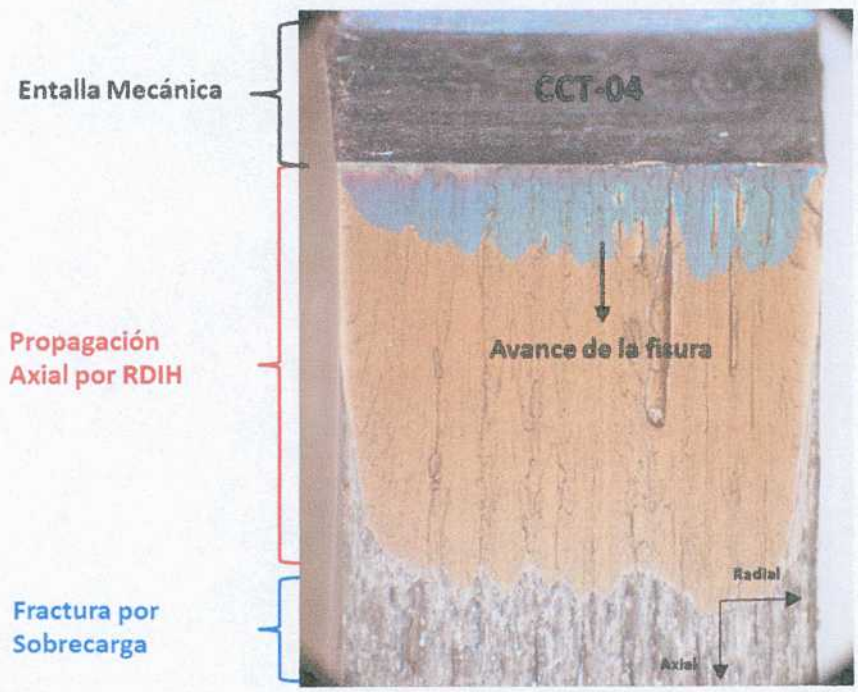


Figura N°24. Superficie de fractura de una probeta (CCT-04) obtenida luego de ser ensayada la muestra.

Para el caso de la medición de la *Temperatura Crítica/Concentración Crítica* por enfriamiento "T_C", se realizaron ciclos térmicos similares a los empleados para medir la velocidad pero enfriando en forma escalonada por debajo de la temperatura de disolución Td y por encima de Tp. Alcanzada la temperatura del ensayo se aplica la carga en el brazo de manera de obtener en la punta de la fisura un K_I superior al umbral K_{IH}, de esta forma si se produce propagación nos encontraríamos en el caso de que la temperatura de ensayo está por debajo de la *Temperatura Crítica*, (T_{ENS} < Tc - curva azul) para esa concentración de hidrógeno, de lo contrario nos encontraríamos por encima de la *Temperatura Crítica* (T_{ENS} > T_C - curva roja) y por lo tanto no habría propagación figura 25.

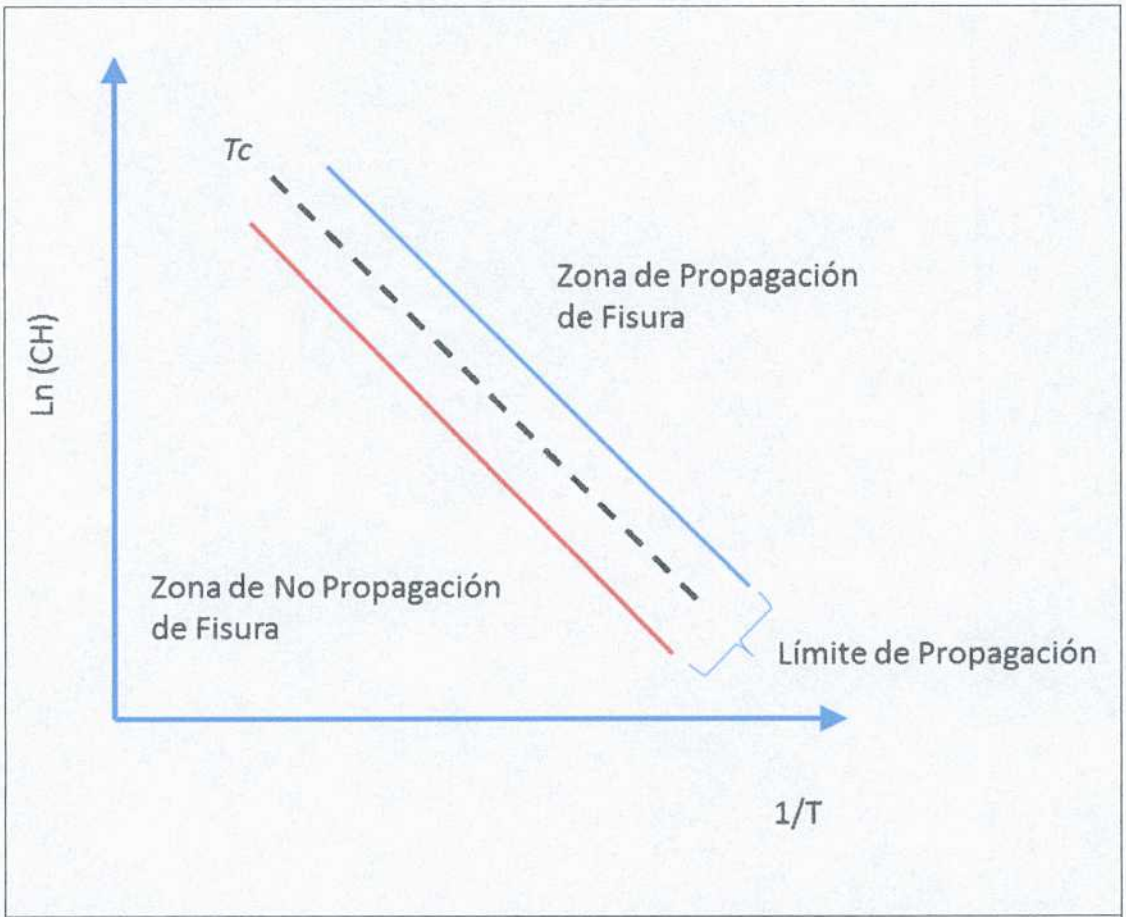


Figura N°25. Criterio empleado para la determinación de la Temperatura crítica/Concentración Crítica.

Este proceso se repitió varias veces para diferentes muestras con concentraciones de hidrógeno similares -rangos- con diferencias menores a 4ug/g a fin de mejorar la aproximación del valor de Tc para cada rango de concentración de hidrógeno evaluada. De esta forma, el valor de la Tc depende de salto de temperatura con el que nos aproximemos (escalón) al valor inmediato anterior de propagación. Entendiendo que esto puede llevar un número de ensayos importantes, se decidió tomar el valor de Tc (Curva de trazos) como el valor promedio entre esas dos temperaturas que forman el límite de propagación.

Los valores medios de los rangos de concentraciones de hidrógeno ensayados para la obtención de las *Temperaturas Críticas* del material Excel *as received* fueron 28µg/g, 57µg/g y 90µg/g. Las velocidades axiales de propagación de la fisura fueron medidas en el material Excel en un rango de temperatura de 120°C a 280°C, temperaturas que se encuentran en el rango de funcionamiento de los tubos de presión de centrales CANDU.

Descripción de los ensayos de K_{IH} y Vp_R de RDIH

Para la determinación del K_{IH} y la Vp_R se usaron dos clases de máquinas del tipo Viga en Voladizo *(Cantilever Beam)*. El capítulo de Diseño y construcción de máquinas de K_{IH} (Capítulo III) se dedica a la descripción de las mismas, y ahora solo nos remitiremos a la descripción del ensayo que permita asentar las bases para la comprensión de los resultados obtenidos en el material Excel.

En la figura 26 y 27 se muestra el sistema de montaje de la probeta y la ubicación del sensor de emisión acústica. Para la medición de la temperatura (Temocupla de Muestra) se usó una termocupla tipo J[5]

[5]Termocupla formada por el par Fe(+) y Cu/Ni(-) con un rango de temperaturas de -180°C a 750°C

soldada a la probeta SEN. La termocupla de control usada por el horno (Termocupla de Control) es del tipo K.

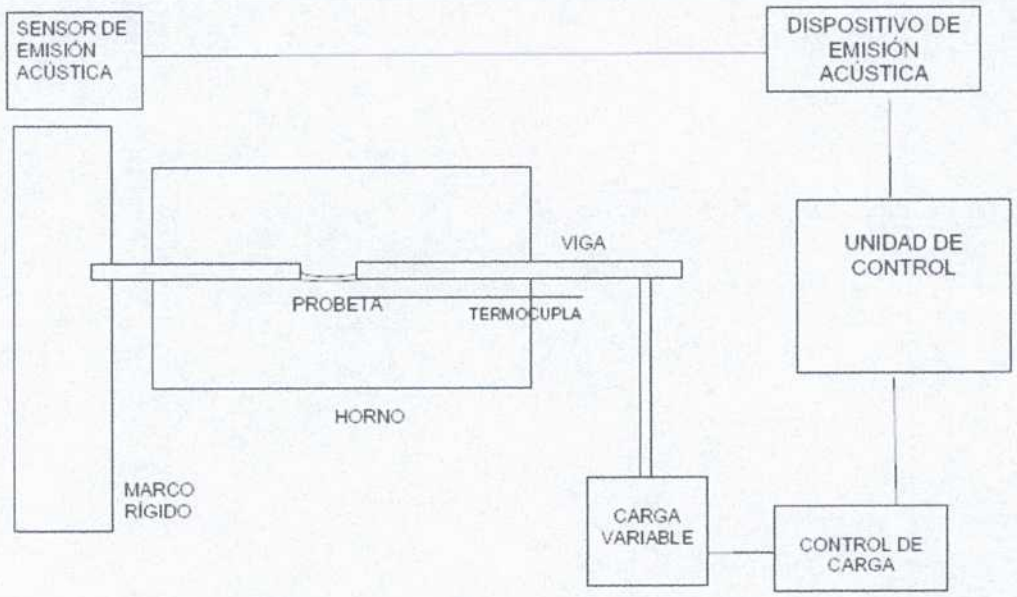


Figura 26. Esquema del ensayo de K_{IH} empleado en las máquinas CB.

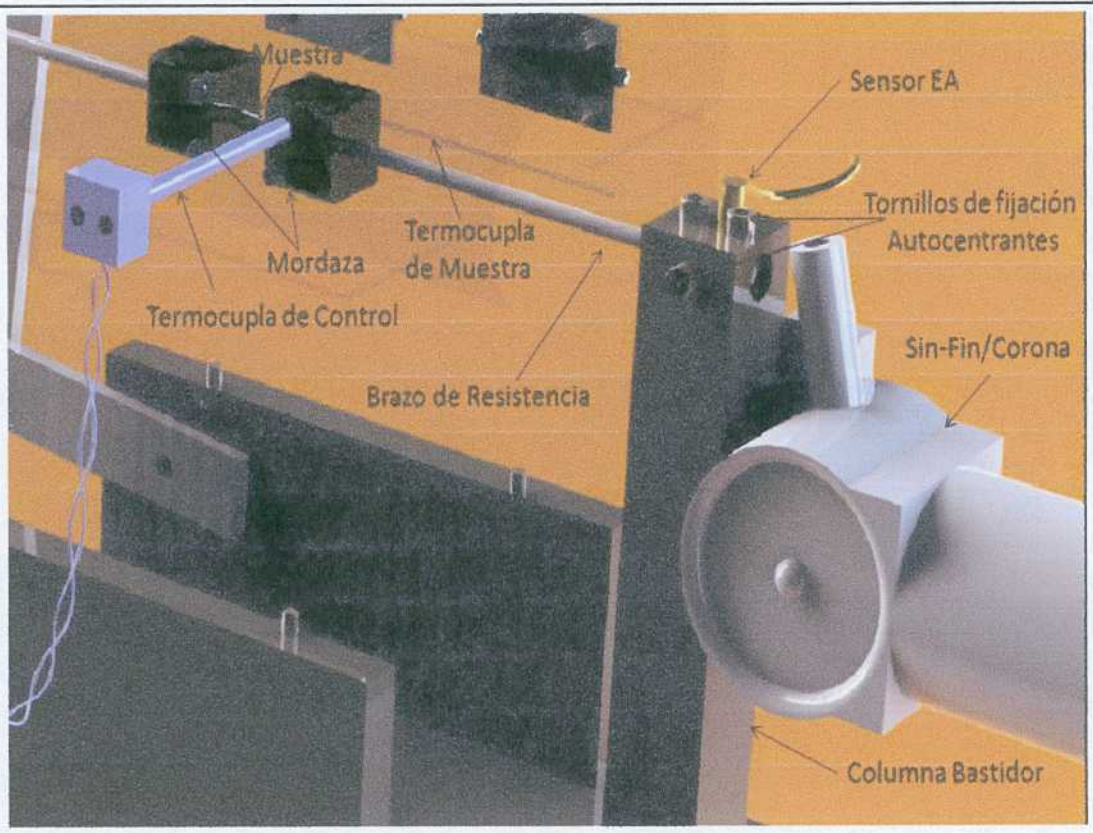


Figura 27 Montaje de la probeta y del sensor de EA en la máquina CB

Las probetas ensayadas en estas máquinas son del tipo de entalla en borde (*Single Edge Notched*). Las probetas son sometidas a un ensayo de viga en voladizo (*Cantilever Beam*) a una temperatura dada. En este ensayo se produce la propagación de la fisura en la dirección radial sobre el plano radial-axial del tubo. En principio, esto es una condición necesaria para medir el factor de intensidad de tensiones y la velocidad de propagación en la dirección radial.

El ensayo consiste en someter a la muestra a un ciclo térmico (semejante al descripto anteriormente para la medición de velocidad axial) que asegura la presencia de hidruros precipitados en el volumen del material a la temperatura de ensayo. A dicha temperatura se aplica una fuerza sobre la viga de carga, calculada de acuerdo a la norma ASTM 1681, que asegura un factor de intensidad de tensiones K_I superior al K_{IH} del material.

De esta forma, después de un tiempo de incubación, comenzará a propagar la fisura por RDIH y será detectada por las señales acústicas emitidas por la fractura de los hidruros.

En este instante se reduce el valor de la fuerza aplicada "P_Q" para llegar a un nuevo K_I inferior al anterior. Cuando se registra un nuevo avance de la fisura se repite el proceso de disminución de la fuerza, hasta que alcanzado un determinado valor de K_I en la punta de la fisura de la muestra, no se registren señales acústicas durante 24 horas, éste es el valor que se define como K_{IH}.

Finalmente se descarga y se rompe la probeta en dos mitades por sobrecarga, exponiendo la superficie fracturada donde se mide la longitud de avance de la fisura (figura 28), como se describirá más adelante y a partir de la expresión presentada en la norma ASTM 1681 para el cálculo del factor de intensidad de tensiones, se determina el valor exacto de K_{IH}.

A fin de determinar la variación del valor de K_{IH} con la temperatura, se hicieron ensayos a las temperaturas de 200°C, 250°C y 300°C,

temperaturas que se encuentran dentro del rango de funcionamiento de los tubos de presión CANDU. Las velocidades de propagación también fueron medidas para esas temperaturas.

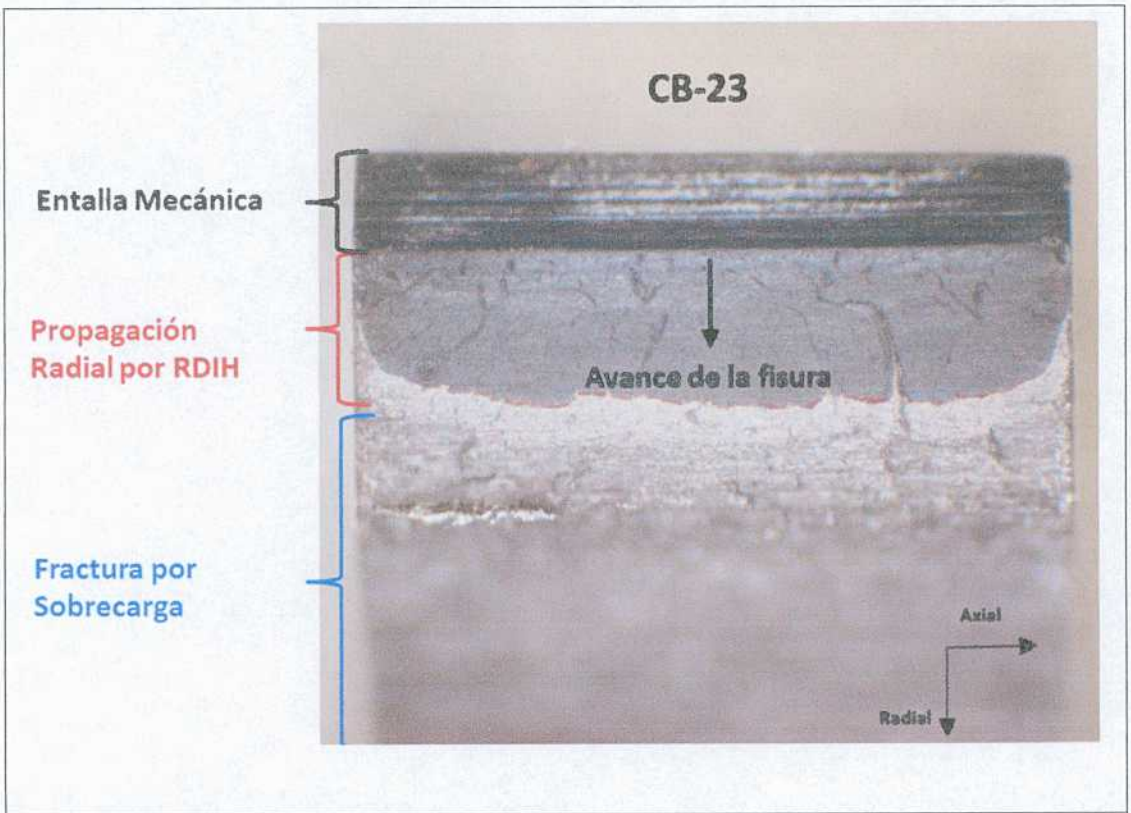


Figura N°28. Superficie de fractura de una probeta (CB-23) obtenida luego de ser ensayada la muestra.

Del análisis de las curvas obtenidas de la variación del K_I con el tiempo, se propuso un criterio para medir la velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial a partir de un ensayo de K_{IH} en igual dirección usando las máquinas *Cantilever Beam* desarrolladas.

En el gráfico 29 se representa la variación típica del K_I en función del tiempo para en un ensayo K_{IH} obtenido de los ensayos CB. En el eje de las ordenas se encuentra el factor de intensidad de tensiones aplicado en el punta de la fisura, mientras que en la abscisa se encuentra el tiempo en que hubo propagación de la fisura. Se puede ver que la

mayor cantidad de avances de la fisura (puntos) se da en la primera parte del ensayo, que se puede ajustar con una recta inclinada (recta azul), luego de esta zona, la cantidad de avances disminuye en cantidad haciéndose también más espaciados en el tiempo.

Si bien la zona de obtención de la velocidad de propagación es la zona donde la velocidad es independiente del K_I (como se vió en la introducción), podemos suponer que si los avances son uniformes en el tiempo, la velocidad de propagación en esa zona es aproximadamente constante (zona de independencia de la velocidad con el K_I), considerando esto, podemos intentar -sin cometer mucho error- determinar la velocidad de propagación, como el avance de la fisura total (medido a partir de la superficie de fractura) con respecto al tiempo donde se produjo el mayor avance de la fisura (mayor cantidad de puntos). La forma de determinar ese tiempo se puede hacer en forma gráfica extrapolando la recta que reúne la mayor cantidad de puntos (recta de ajuste inclinada) hasta interceptar la abscisa (tiempo). Ese punto puede considerarse como el tiempo promedio de avance de la fisura. Es claro que el valor del tiempo obtenido de esta forma es menor al tiempo de avance total de la fisura, es decir estamos subestimando el tiempo o sobreestimando la fisura, en consecuencia es posible pensar que los valores de velocidad obtenidos como la razón de avance de fisura y el tiempo de avance podrían ser más altos que los verdaderos. Sin embargo, esta consideración no tendrá mucho peso si la proporción de avances (puntos) que ajusta la recta es muy superior a los que caen fuera de esta recta, es decir cuantos más puntos contenga la zona de ajuste respecto de la zona no lineal menor peso tendrá esta hipótesis.

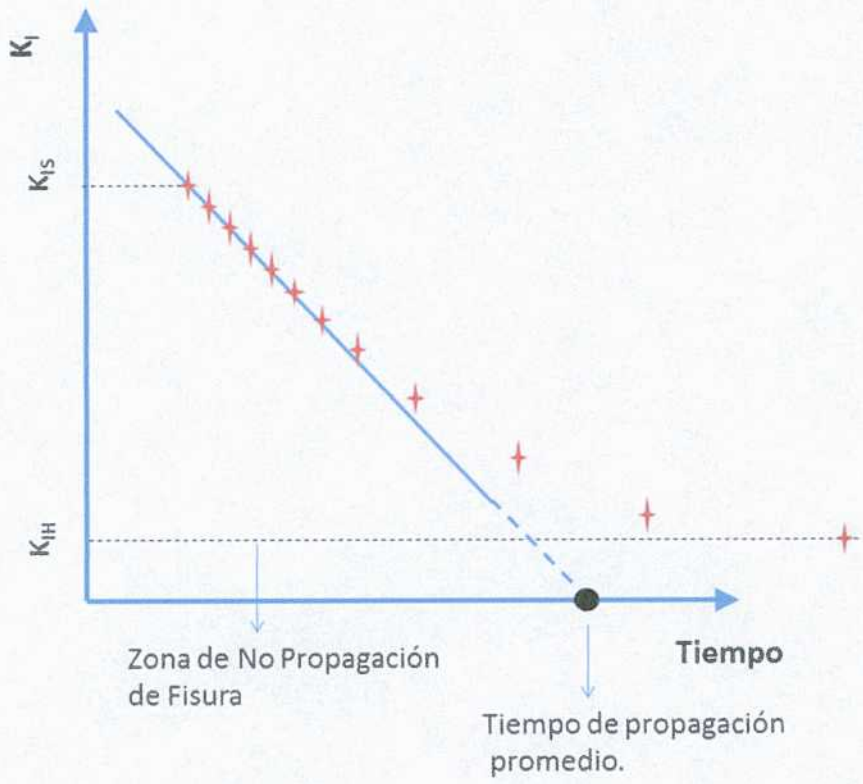


Figura N°29. Determinación del tiempo de propagación medio empleado para la medición de velocidad a partir de un ensayo de K_{IH}.

A fin de verificar la precisión del criterio adoptado, se hicieron ensayos de velocidad en probetas SEN en la dirección radial usando las máquinas *Cantilever Beam* donde la propagación de la fisura se hizo con valores promedio de K_I entre 15 MPa y 18 MPa (zona II, donde la velocidad es independiente del K_I) para la temperatura de 250°C. La velocidad de propagación de la fisura en estos ensayos se obtuvo de igual forma que la axial, a partir de la medición del avance promedio de la fisura y el tiempo de propagación de la misma detectado por emisión acústica.

Medición de la superficie de fractura

A fin de calcular la velocidad de RDIH en cada ensayo o el factor de intensidad de tensiones K_{IH}, se debe conocer la longitud de propagación de la fisura. La longitud se mide sobre la superficie de fractura a través del método de los nueve puntos desarrollado en la norma ASTM E813, que es simplemente un promedio ponderado sobre las nueve posiciones. De esta forma es posible determinar el avance de la fisura para su uso en la determinación de la velocidad de propagación o para la determinación del factor de intensidad de tensiones en los ensayos CB. La figura 30 muestra el método empleado sobre la superficie para la determinación de la velocidad de propagación axial de una probeta CCT (CCT-13). Para mejorar la precisión del método se usó el programa AUTOCAD® para medir los avances en cada uno de los nueve puntos.

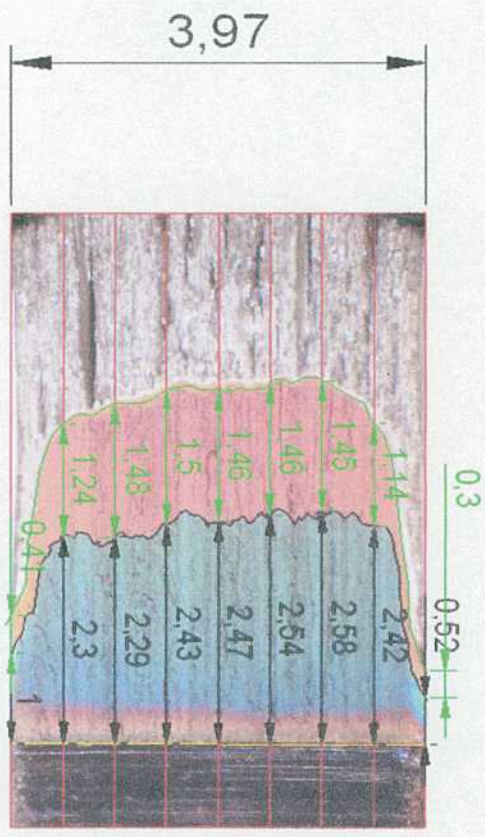


Figura N°30: Medición del avance de la fisura empleando el método de los 9 puntos. La imagen corresponde a la superficie de fractura de la probeta CCT-13.

Cálculo del factor de intensidad de tensiones para una probeta CCT

El factor de intensidad de tensiones para la probeta CCT en un ensayo de tracción uniaxial. se puede calcular con la expresión E21 obtenida de la norma ASTM E399:

$$K_I = \frac{P_Q \cdot f\left(\frac{a}{W}\right)}{B.W^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{E21}$$

Donde

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \left(2 + \frac{a}{W}\right).\left\{0{,}89 - 4{,}64.\frac{a}{W} - 13{,}32.\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14{,}72.\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5{,}60.\left(\frac{a}{W}\right)^4\right\}$$

P_Q= Carga externa aplicada en N.

B, W = espesor y ancho de la probeta (m)

a = fisura (m)

En la figura 31 se muestra como la entalla mecánica en la probeta CCT genera un concentrador de tensiones. De esta forma aseguramos que la propagación de la fisura (cargado el sistema) comience a propagar por la entalla.

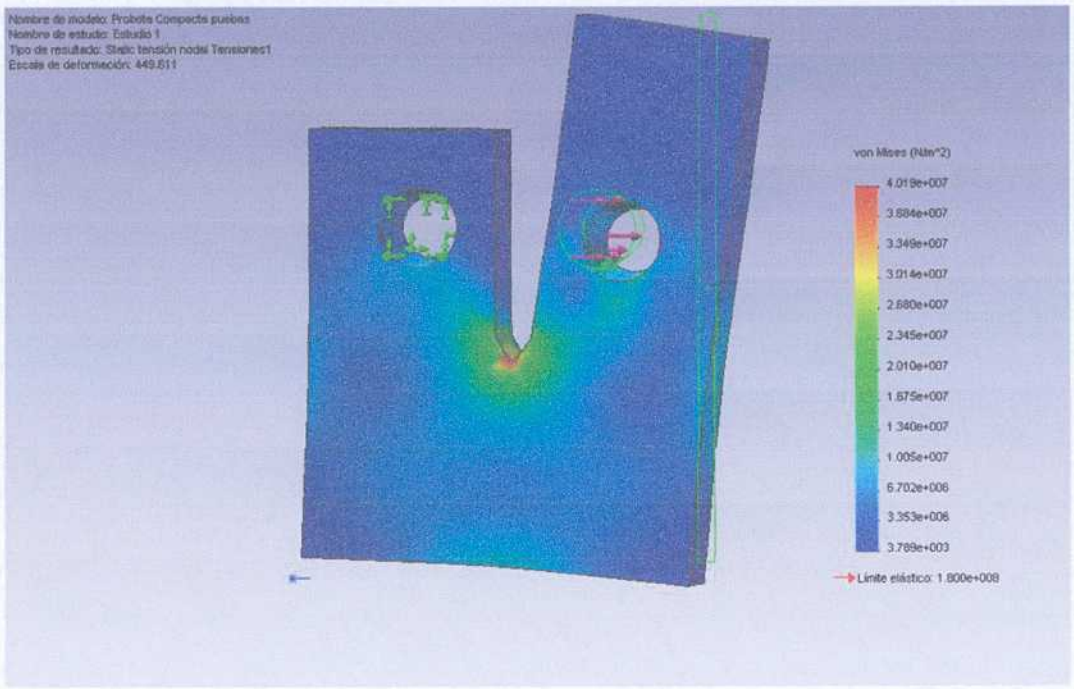


Figura N°31. Simulación de las tensiones en la punta de la entalla por medio de elementos finitos en una probeta CCT, usando el programa CosmoWorks®. Los valores tensiones en la punta de la entalla son cualitativos a fin de mostrar la distribución de tensiones.

Cálculo del factor de intensidad de tensiones para una probeta SEN

El factor de intensidad de tensiones para esta probeta SEN en un ensayo Cantilever Beam se puede calcular con la expresión E22 de la norma ASTM 1681:

$$K_I = \frac{M.f(\frac{a_i}{W})}{B.W^{\frac{3}{2}}} \qquad \text{E22}$$

Donde

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = 6.\frac{X^{\frac{1}{2}}}{\alpha^{\frac{3}{2}}}.\{1{,}98 - 1{,}33.X + \alpha.X.[-3{,}83 + 10{,}11.X - 17{,}94.X^2 + 16{,}83.(X^3 - 6.22.X^4)]\}$$

$X = a/W$

$\alpha = 1 - a/W$

M = momento de flexión (N.m)

B, W = espesor y ancho de la probeta (m)

a = fisura (m)

En la figura 32a y 32b, se observa una simulación realizada por elementos finitos usando el programa de simulación CosmoWorks®. de una probeta SEN, donde se observa que las curvas isobaras (curvas de igual valor de las tensiones principales) se juntan en la punta de la fisura/entalla, indicando el mayor gradiente de tensiones en esta zona, encontrándose además la tensión máxima en la punta de la entalla/fisura. La distribución de tensiones mostrada se obtuvo simulando una fuerza aplicada sobre la viga de carga similar al de un ensayo de K_{IH}.

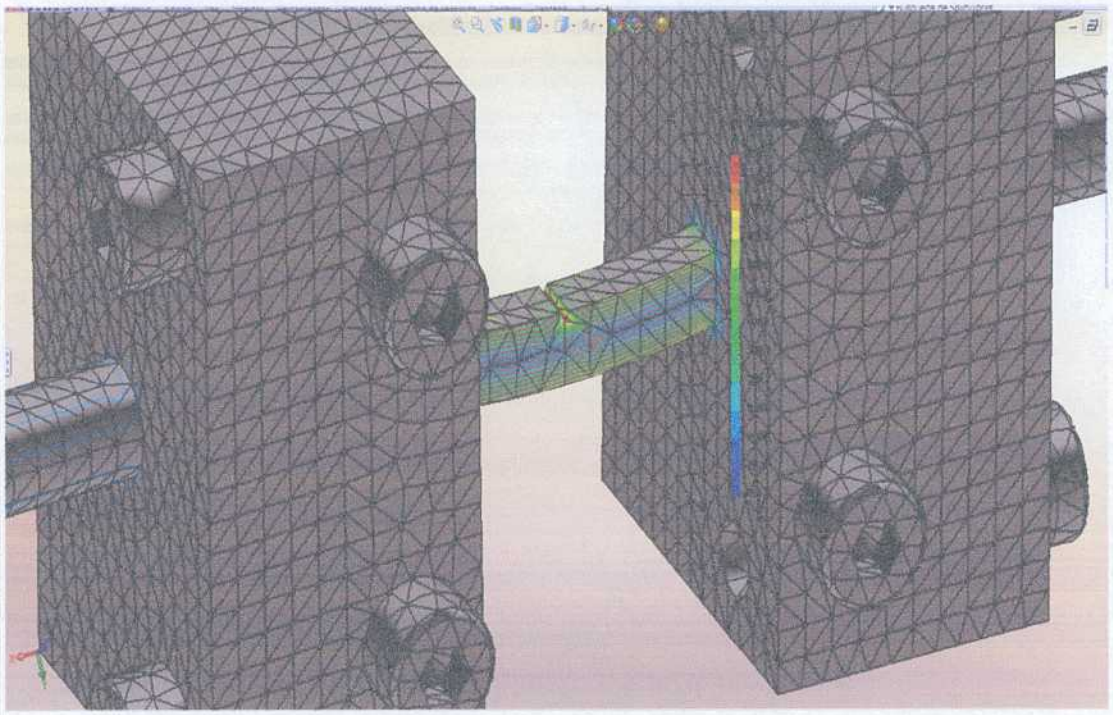


Figura 32a. Distribución de las curvas isobaras alrededor de la entalla/fisura.

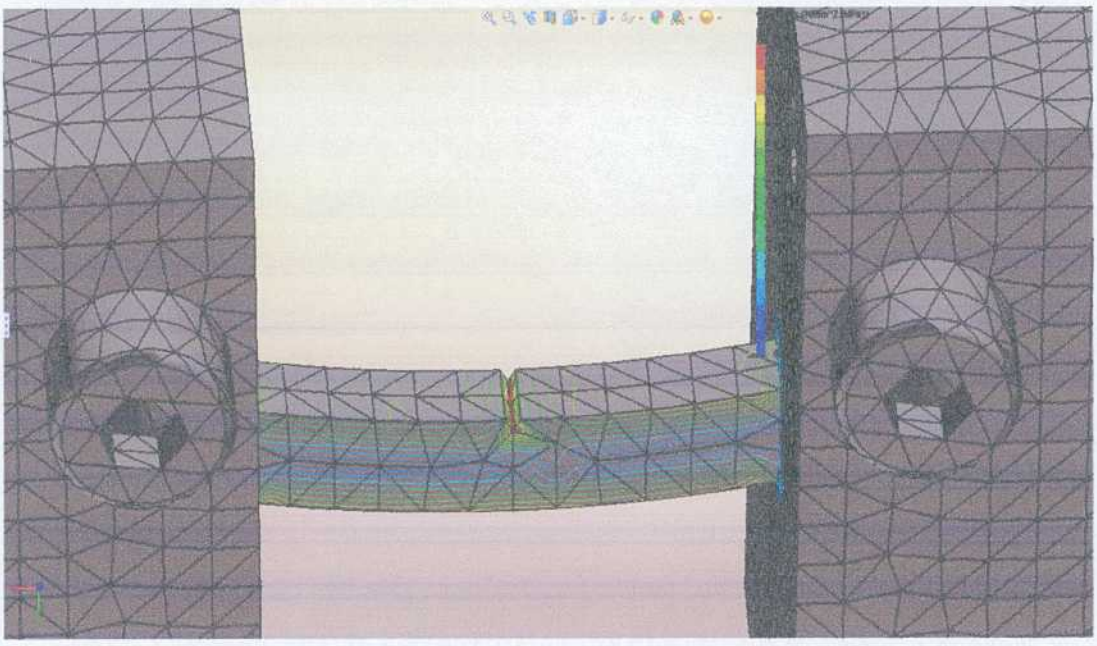


Figura 32b. Distribución de las curvas isobaras alrededor de la entalla/fisura. Los valores en rojo corresponden a los máximos valores de tensión, mientras que los valores en azul corresponden a los mínimos.

Detección de la Propagación de Fisura

Para la detección de la propagación de la fisura por RDIH se usó la técnica conocida como Emisión Acústica. Cabe mencionar que el uso de esta técnica se viene usando en el laboratorio de Hidrógeno en Materiales del CAC[6] desde los últimos años, empleándose la misma en varias tesis [MIE09, LUP13, PAR14], por lo que a continuación daremos un breve resumen de lo que se expuso en esas tesis.

La rotura de los hidruros durante el proceso de RDIH ocurre en el seno del material, por lo tanto no es posible conocer el momento exacto en que esto ocurre. Para ello se recurre a técnicas no destructivas como la Caída de Potencial [SIC77] o la Emisión Acústica [SAC86, COL86] que fue la empleada en esta tesis. La técnica de Emisión Acústica "EA" es poco sensible ante los cambios con la temperatura, y además, puede detectar en configuraciones adecuadas, tanto deformaciones dúctiles como fracturas frágiles [HEC87].

Durante los ensayos de RDIH, uno de los parámetros de mayor importancia es la velocidad de avance de la fisura, para lo que es necesario conocer tanto la longitud como el tiempo de propagación de la fisura. La longitud de avance de la fisura se mide, luego de los ensayos, sobre la superficie fracturada como se describió anteriormente. Para el cálculo del tiempo se utiliza la emisión acústica, que permite detectar con precisión el momento en el que ocurre la primera rotura de un hidruro, y así determinar el tiempo total, haciendo la diferencia con el tiempo final del ensayo (momento en que se retira la carga).

Como la fractura de los hidruros es de tipo frágil, se generan señales intensas y de alta frecuencia [SCR87], por lo que son fácilmente

---

[6] Centro Atómico Constituyentes- Centro de investigación perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica

detectadas y filtradas del ruido electrónico de la medición. Se ha demostrado [BEA76] que en el caso de señales originadas por la misma fuente, con espectros análogos, la utilización del parámetro número de cuentas es equivalente a utilizar la energía.

La frecuencia de muestreo utilizada en los ensayos fue de 5 MHz y la resolución de 18 bits.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Si bien ya se comentó anteriormente las temperaturas a la que se hicieron los ensayos, queremos comentar antes de dar inicio a los resultados, que la selección de estas temperaturas está asociada al rango de temperaturas de operación de los tubos de presión, que ronda los 250°C y 300°C entrada y salida respectivamente. Esto permitirá estudiar la aleación Excel como una alternativa a los actuales tubos de presión de Zr-2,5Nb empleados en las centrales CANDU.

Velocidad de propagación de una fisura por RDIH en las direcciones axial "V_{PA}", y radial "V_{PR}"

A continuación se muestran los resultados de velocidad medidos en dirección axial para el material Excel STT (condición *as received*),

Las tablas 2, 3 y 4 presentan los valores velocidad axial y las características de los ensayos realizados en las muestras de tubos Excel STT (*as received*). La tabla 2 corresponde a las muestras, con concentraciones medias de 28 µg /g (es decir sin carga adicional de hidrógeno).

La tabla 3 presenta los valores medidos en las muestras con concentraciones medias de 56 µg/g, 57 µg/g y 59 µg/g. y la tabla 4 presenta los valores en las muestras con concentraciones medias de 90 µg/g, 92 µg/g y 86 µg/g.

A fin de entender los resultados presentados en las tablas se hará una breve descripción por columna de los contenidos de las mismas:

Probeta: Hace referencia a la identificación de cada probeta.

CH: Representa la concentración de hidrógeno de la probeta ensayada.

Proceso: representa el proceso que se está llevando a cabo en le probeta. P corresponde a la prefisura, mientras que F corresponde a la fisura.

T_{ENS}: Representa la temperatura del ensayo a la que se determinó la velocidad de propagación, o la temperatura crítica para el caso de que la velocidad sea nula.

V_{PA}: Representa la velocidad de propagación de la fisura en la dirección axial sobre el plano Radial/Axial (velocidad axial) por RDIH.

K_{ISA}: Representa el factor de intensidad de tensiones en el modo I de carga en la dirección axial, con el que inicia la propagación de la fisura calculada a partir de la expresión E21.

K_{IFA} : Representa el Factor de Intensidad de tensiones en el modo I de carga en la dirección axial, con el que finaliza la propagación de la fisura calculada a partir de la expresión E21.

$T_{MÁX}$: Indica la temperatura máxima alcanzada en el ciclo de solubilización previo a alcanzar la temperatura de ensayo.

Td: Representa la temperatura de disolución de los hidruros calculada con la curva de disolución a 450°C obtenida por CDB, correspondiente al material ensayado (Capítulo II de Solubilidad).

Tp_{385}: Representa la temperatura de precipitación de los hidruros calculada con la curva de ajuste de precipitación de 385°C obtenida del CDB, correspondiente al material ensayado (Capítulo II de Solubilidad).

Tp_{450}: Representa la temperatura de precipitación de los hidruros calculada con la curva de ajuste de precipitación de 450°C obtenida del CDB, correspondiente al material ensayado (Capítulo II de Solubilidad).

TT: Indica el tratamiento térmico que tiene el material ensayado. El color **Negro** corresponde al material en condiciones *as received* o 400°C/24Hs.

Propagación: Representa las propagaciones parciales/totales de cada proceso realizado a la probeta.

Sup. Fractura: Muestra la superficie de fractura de la probetas. Los diferentes colores (color del óxido) corresponden a distintos procesos de propagación de las fisuras en el material.

Probeta	[H] [µg/g]	Proceso	T_{ENS} [ºC]	V_{PA} [m/seg]	K_{ISA} [MPa.$\sqrt{m}$]	K_{IFA} [MPa.$\sqrt{m}$]	$T_{MÁX}$ [ºC]	Td [ºC]	Tp_{385} [ºC]	Tp_{450} [ºC]	TT [ºC/Hs]	Propagación [mm]	Sup. Fractura
CCT- 06	28	P	163,5	-	18,7	26,5	358,0	202,5	143,7	121,9	As-received	2,05 / 2,98	
		F	145,0	4,90E-08	18,8	22,8	355,0					0,93 / 2,98	
		F	207,0	0,00E+00	22,5	22,5	278,0					0,00 / 2,98	
CCT- 07	28	P	130,0	2,90E-08	19,0	20,2	362,0	202,5	143,7	121,9	As-received	0,67 / 3,04	
		F	170,0	6,90E-08	16,8	21,0	364,0					1,29 / 3,04	
		F	180,5	5,50E-08	18,4	22,8	281,0					1,08 / 3,04	
CCT-14	28	P	165,4	-	18,1	17,6	385,0	202,5	143,7	121,9	As-received	0,10/5,12	
		F	146,5	4,10E-08	18,4	20,2	385,0					0,99/5,12	
		F	134,0	3,90E-08	21,0	37,0	343,0					2,94/5,12	
CCT-16	28	P	162,5	5,40E-08	19,2	39,0	391,0	202,5	143,7	121,9	As-received	3,79/5,16	
		F	143,5	4,60E-08	39,0	54,8	360,0					1,19/5,16	
		F	184,7	4,10E-08	53,2	56,4	302,0					0,18/5,16	

Tabla N°2. Características y valores medios de velocidad obtenidos en el material Excel STT (*as received*) con rangos de concentraciones medias de hidrógeno de 28 µg/g.

Probeta	CH [µg/g]	Proceso	T_{ENS} [ºC]	V_{PA} [m/seg]	K_{ISA} [MPa.$\sqrt{m}$]	K_{IFA} [MPa.$\sqrt{m}$]	$T_{MÁX}$ [ºC]	Td [ºC]	Tp_{385} [ºC]	Tp_{450} [ºC]	TT [ºC/Hs]	Propagación [mm]	Sup. Fractura
CCT- 03	56	P	206,0	1,40E-07	15,4	16,3	382,0	250,0	188,4	169,0	As-received	0,36 / 0,79	
		F	262,0	4,90E-08	11,0	11,0	382,0					0 / 0,79	
		F	227,0	1,20E-07	12,6	13,5	360,0					0,43 / 0,79	
CCT- 04	57	P	185,0	8,60E-08	15,6	17,4	364,0	251,4	189,7	170,4	As-received	0,69 / 3,28	
		F	250,5	0,00E+00	14,8	14,8	327,0					0 / 3,28	
		F	217,5	2,20E-07	15,8	26,0	360,0					2,59 / 3,28	
CCT-05	59	P	230,0	1,10E-07	16,4	16,9	367,0	254,0	192,2	173,0	As-received	0,18 / 0,62	
		F	167,0	6,90E-08	16,9	18,1	367,0					0,44 / 0,62	
		F	245,5	0,00E+00	17,6	17,6	324,0					0 / 0,62	

Tabla N°3. Características y valores medios de velocidad obtenidos en el material Excel STT (*as received*) con rangos de concentraciones medias de hidrógeno de 57 µg/g.

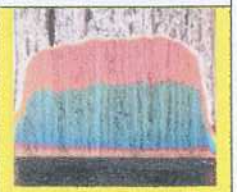
Probeta	CH [µg/g]	Proceso	T_{ENS} [ºC]	V_{PA} [m/seg]	K_{ISA} [MPa.√m]	K_{IFA} [MPa.√m]	$T_{MÁX}$ [ºC]	Td [ºC]	Tp_{385} [ºC]	Tp_{450} [ºC]	TT [ºC/Hs]	Propagación [mm]	Sup. Fractura
CCT- 02	90	P	156,5	5,50E-08	19,0	20,7	365,0	288,4	225,0	208,3	As-received	0,56 / 2,14	
		F	157,4	5,60E-08	14,1	16,9	364,0					1,08 / 2,14	
		F	123,5	2,30E-08	13,5	14,8	336,0					0,50 / 2,14	
CCT- 09	90	P	251,0	-	20,7	21,4	371,0	288,4	225,0	208,3	As-received	0,21 / 2,31	
		F	226,0	2,20E-07	19,9	15,2	374,0					0,87 / 2,31	
		F	237,5	3,80E-07	12,5	15,7	327,0					1,23 / 2,31	
CCT-11	92	P	195,5	1,50E-07	17,6	18,3	347,0	290,4	226,9	210,3	As-received	0,52 / 5,59	
		F	254,0	3,30E-07	16,8	19,2	324,0					2,81/ 5,59	
		F	259,0	2,60E-07	18,7	18,6	297,0					2,26 / 5,59	
CCT-13	86	P	239,2	3,40E-07	18,0	26,1	388,0	284,5	221,3	204,2	As-received	2,22/ 3,48	
		F	258,7	2,60E-07	23,5	30,2	353,0					1,26/3,48	
		F	269,0	0,00E+00	15,9	28,3	343,0					0/3,48	

Tabla Nº4. Características y valores medios de velocidad obtenidos en el material Excel STT (*as received*) con rangos de concentraciones medias de hidrógeno de 90 µg/g.

Los resultados de velocidad medidos en dirección axial para el material Excel STT y las curvas de ajuste se muestran en las Figuras 33, 34 y 35 (en escala logarítmica) para los tres rangos de concentraciones de hidrógeno medias estudiadas: 28, 57 y 90 µg/g respectivamente. Cada curva de ajuste (asociada con un rango de concentración media de hidrógeno diferente), se trazó con el fin de establecer no sólo la dependencia de la velocidad de propagación de la fisura con la temperatura, sino también para mostrar las temperaturas críticas en función de la concentración de hidrógeno.

En la figura 33, correspondiente al rango de concentraciones medias de hidrógeno de 28 µg /g. se puede observar que a partir de los 170°C, hay una disminución de la velocidad axial con la temperatura hasta hacerse nula para temperaturas superiores a 207°C.

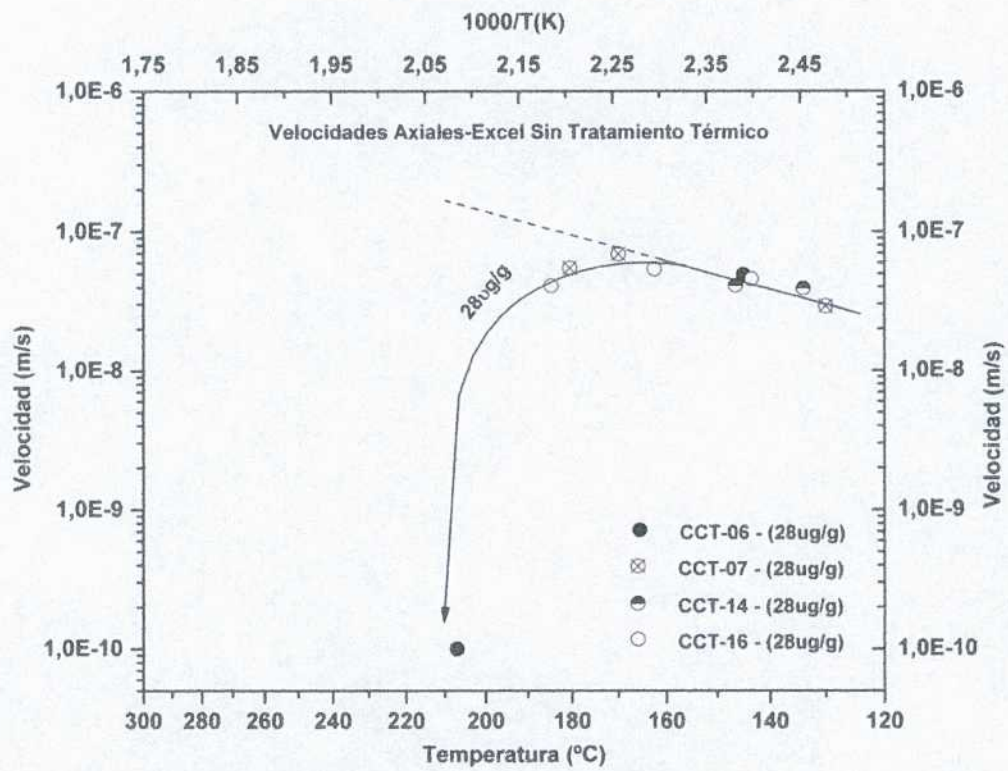


Figura N°33. Velocidad Axial de muestras con un rango de concentración media de 28 µg /g en el material Excel *As-received.*

La figura 34 muestra los resultados para las concentraciones de 56 µg/g, 57 µg/g y 59 µg/g, es decir un rango de concentración promedio en el material Excel STT (*as received*) de 57 µg/g. Se puede observar que a partir de los 210°C, hay una disminución de la velocidad axial con la temperatura hasta hacerse nula para temperaturas superiores a 245°C.

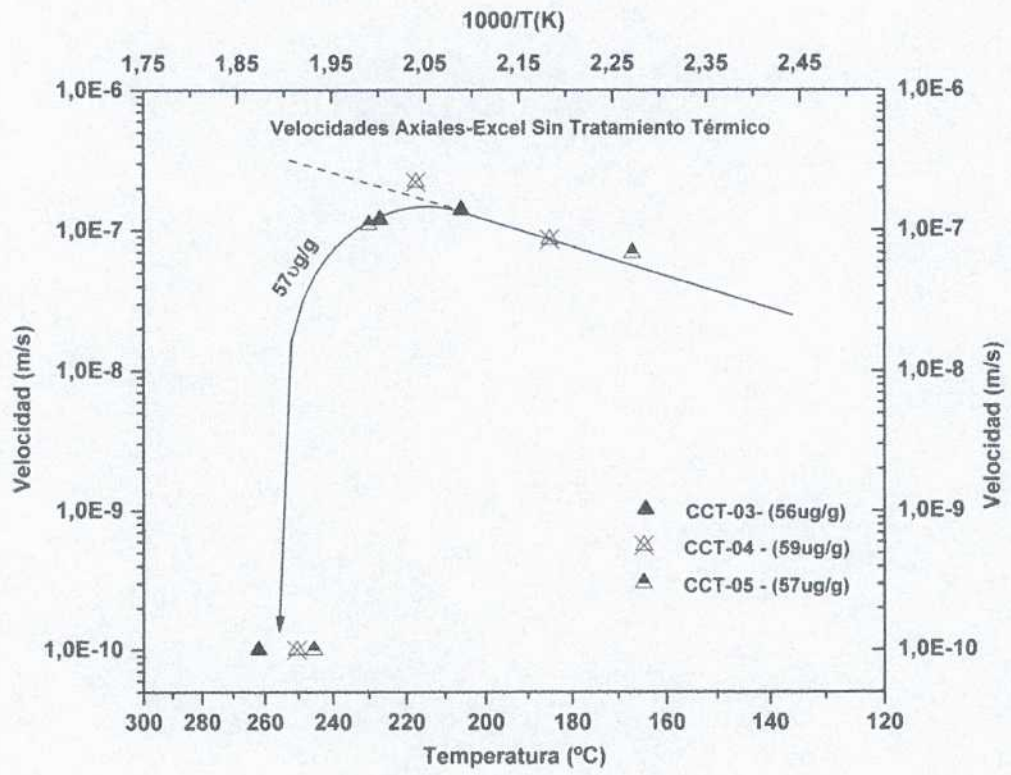


Figura N°34. Velocidad Axial de muestras con un rango de concentración de hidrógeno media de 57 µg /g, en el material Excel STT (*as received*).

La figura 35 muestra los resultados de velocidad axial con respecto a la temperatura del ensayo para las concentraciones de 90 µg/g, 92 µg/g y

86 µg/g es decir con un rango de concentración promedio en el material Excel STT (*as received*) de 90 µg/g. Se puede observar que a partir de los 240°C, hay una disminución de la velocidad axial con la temperatura hasta hacerse nula para temperaturas superiores a 270°C.

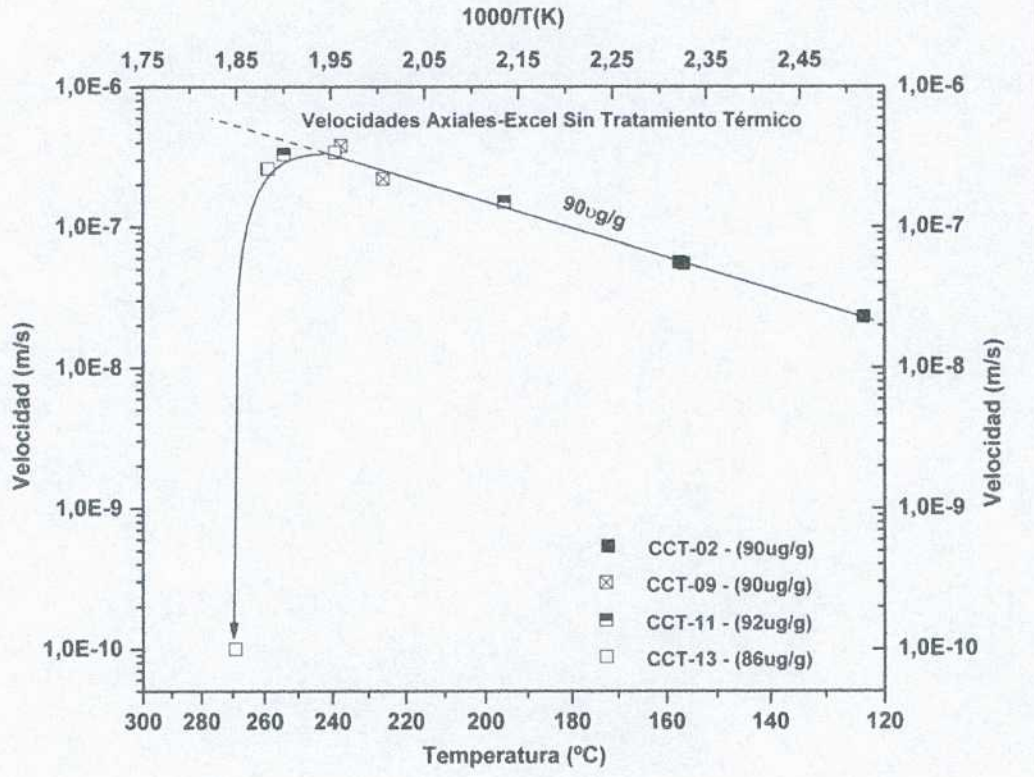


Figura N°35. Velocidad Axial de muestras con concentraciones medias de 90 µg/g, en el material Excel STT (*as received*).

Si representamos los tres gráficos anteriores en uno solo, figura 36, se puede observar que para temperaturas por debajo de la correspondiente a la velocidad máxima para cada concentración, las velocidades caen sobre una misma recta, mostrando un comportamiento del tipo de Arrhenius.

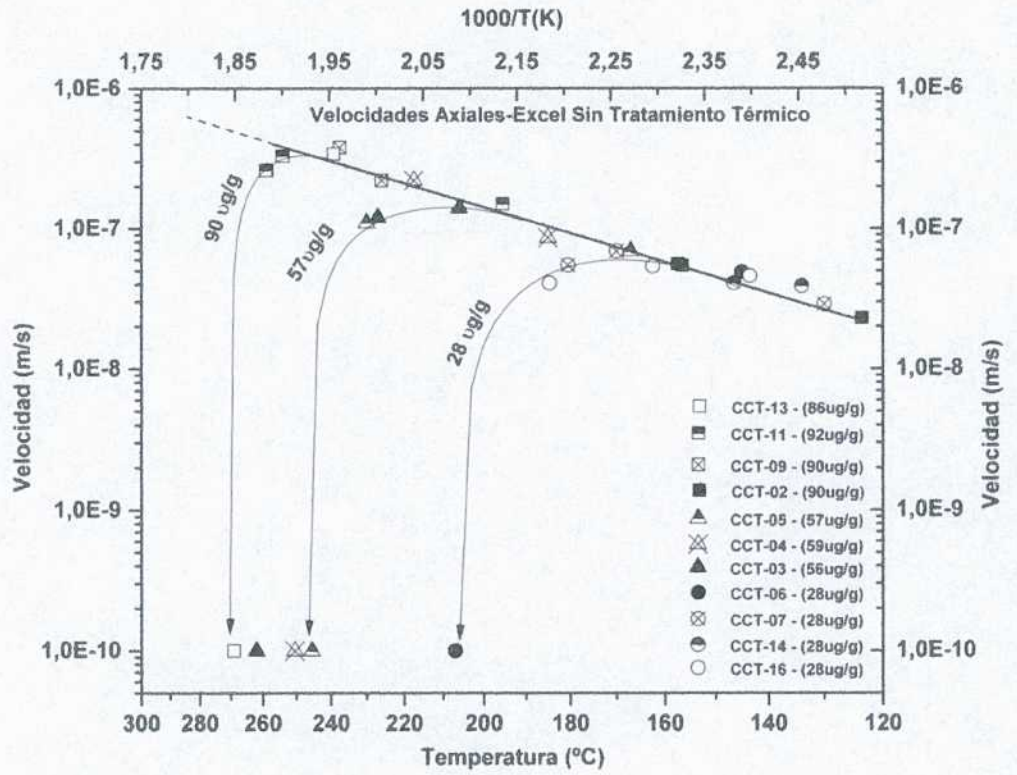


Figura N°36. Velocidad Axial de muestras con rangos de concentraciones medias de hidrógeno de 28, 57 y 90 µg/g en el material Excel STT.

Ya que la cantidad de datos obtenidos de los ensayos de velocidad en el material Excel STT fue elevada, el criterio de selección adoptado para discriminar aquellos puntos que cumplen o no con la condición de Arrhenius fue mediante un proceso iterativo de buscar el mejor ajuste con la mayor cantidad de datos posibles y que satisfagan la condición de $T_{ENS} < Tp_{385}$, de esta forma nos aseguramos que los valores de velocidad se encuentran en la zona de Arrhenius y siendo además estas las máximas velocidades para esas temperaturas, como se comentó en la introducción teórica. Con esto se buscó maximizar el cociente entre la

cantidad de puntos ajustados y el desvió estándar de la media de los mismos, de esta manera se pudo obtener un ajuste muy bueno como se muestra en la figura 37.

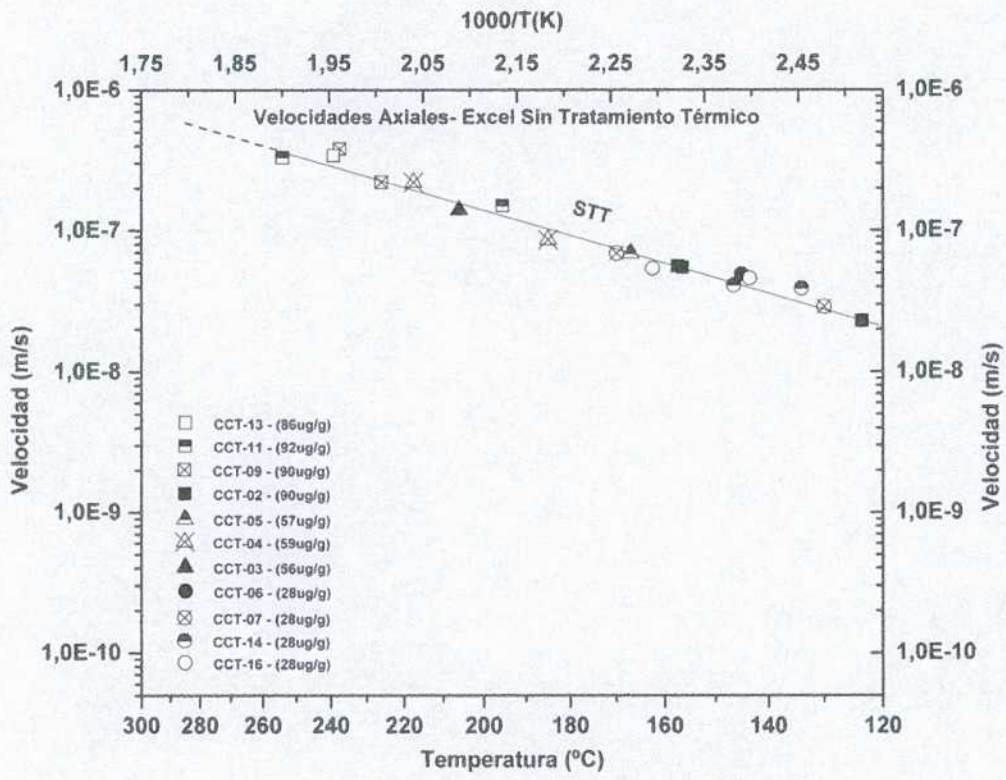


Figura N°37. Ajuste del tipo de Arrhenius para las velocidades axiales obtenidas en el material Excel STT (*as received*).

A partir de esto, podemos obtener la recta de ajuste que se muestra en la figura 37. La ecuación de ajuste está dada por la siguiente ecuación:

$$V_P = 1{,}5680.10^{-3}.e^{\frac{-36610{,}87}{R.T}} \quad \text{E24}$$

Y su bondad[7] es:

$$R^2 = 0{,}985 \quad \text{E25}$$

Hasta ahora, hemos trabajado con el material en condiciones *as received*. A fin de comparar su comportamiento -al igual que se hizo con la solubilidad- en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos posibles para su uso en tubos de presión, se hicieron ensayos de velocidad con el material Tratado térmicamente TT750°C/0,5h presentando los resultados en color magenta y TT500°C/168h presentando los resultados en color verde.

La tabla 5 presenta los valores de velocidad axial y las características de los ensayos realizados en las muestras con concentraciones medias de 113 µg/g y 127 µg/g en el material Excel TT750°C/0,5h. Por último, la tabla 6 corresponde al material Excel TT500°C/168h con concentraciones medias de 98 µg/g y 99 µg/g.

[7]Los parámetros empleados para determinar la bondad del ajuste se muestran en el anexo general de la tesis.

Probeta	CH [µg/g]	Proceso	T_{ENS} [ºC]	V_{PA} [m/seg]	K_{ISA} [MPa.$\sqrt{m}$]	K_{IFA} [MPa.$\sqrt{m}$]	$T_{MÁX}$ [ºC]	Td [ºC]	Tp_{385} [ºC]	Tp_{450} [ºC]	TT [ºC/Hs]	Propagación [mm]	Sup. Fractura
CCT- 08	113	P	196,7	-				306,5	243,9	221,4	750/0,5	0,19/2,03	
		F	231,6	1,70E-07	18,0	21,4	380					1,25/2,03	
		F	154,5	4,50E-08	21,2	23,6	326					0,59/2,03	
CCT- 12	127	P	182,2	5,40E-08	16,9	18,0	370	316,7	257,6	234,7	750/0,5	0,57/2,49	
		F	216,4	1,00E-07	18,0	25,6	370					1,92/2,49	

Tabla N°5. Características y valores medios de velocidad obtenidos en el material Excel TT750°C/0,5h con concentraciones medias de 113 µg/g y 127 µg/g

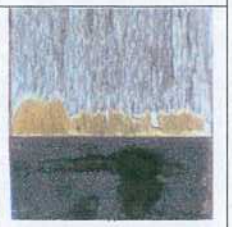
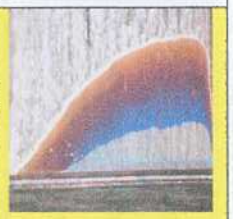
Probeta	CH [µg/g]	Proceso	T_{ENS} [ºC]	V_{PA} [m/seg]	K_{ISA} [MPa.√m]	K_{IFA} [MPa.√m]	$T_{MÁX}$ [ºC]	Td [ºC]	Tp_{385} [ºC]	Tp_{450} [ºC]	TT [ºC/Hs]	Propagación [mm]	Sup. Fractura
CCT- 10	98	P	155,9	1,50E-08	18,5	19,3	390	388,9	333,2	323,2	500/168	0,26/0,26	
CCT- 17	99	P	208,0	2,00E-08	18,1	22,1	382	389,8	334,5	324,2	500/168	0,37/1,31	
		F	253,1	5,50E-08	22,0	23,1	379					0,94/1,31	

Tabla N°6. Características y valores medios de velocidad obtenidos en el material Excel TT500°C/168h con concentraciones medias de 98 µg/g y 99 µg/g.

La figura 38 muestra los resultados de velocidad axial para las concentraciones medias de 113 µg/g y 127 µg/g en el material Excel TT750/0,5h. Se puede observar que a diferencia de las curvas obtenidas en el material Excel STT, todos los ensayos de velocidad en el material TT750/0,5h se hicieron por debajo de la temperatura de precipitación de los hidruros ($T_{ENS} < Tp_{385}$), por lo que es factible pensar que los puntos caerían sobre una recta (comportamiento de Arrhenius) [CML11, CDH06, MIE09], pudiéndose entonces encontrar por medio de un ajuste la ecuación de la misma.

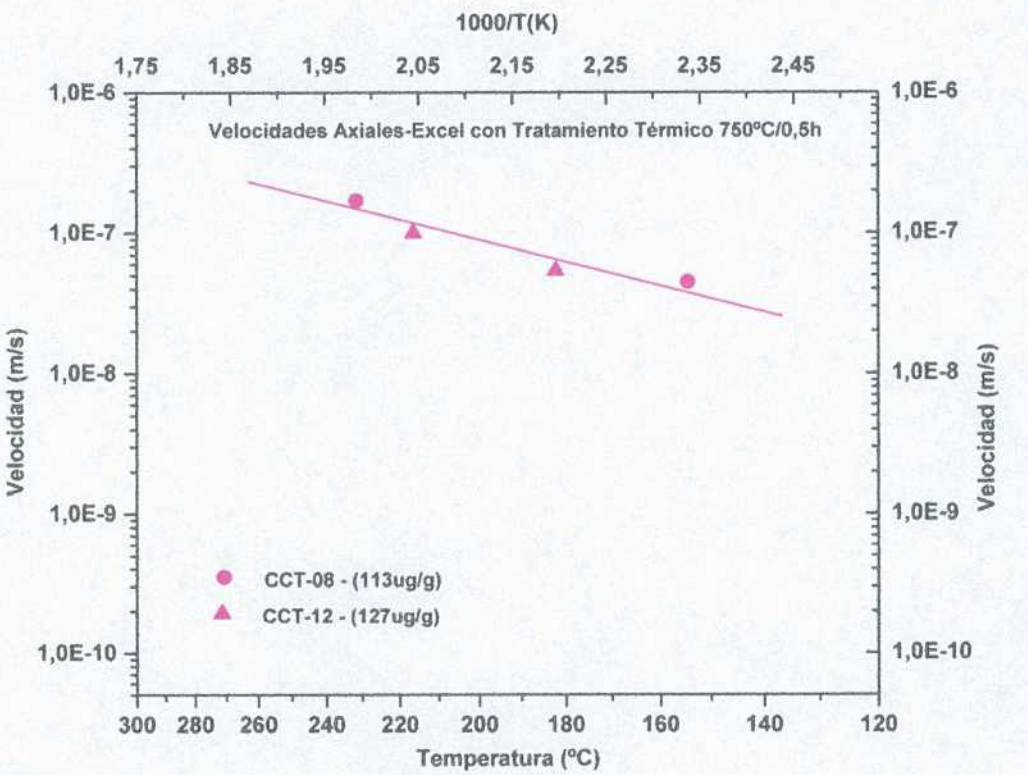


Figura N°38. Velocidad Axial de muestras de Excel con concentraciones medias de 113 µg/g y 127 µg/g en el material Excel TT750°C/0,5h.

La ecuación de ajuste de la recta para el material TT750°C/0,5h es:

$$V_P = 1{,}7615.10^{-4}.e^{\frac{-29900{,}32}{R.T}} \quad \text{E26}$$

Y su bondad es:

$$R^2 = 0{,}951 \quad \text{E27}$$

La figura 39 muestra los resultados de velocidad axial con respecto a la temperatura del ensayo para las concentraciones medias de 98 µg/g y 99 µg/g en el material Excel TT500/168h.

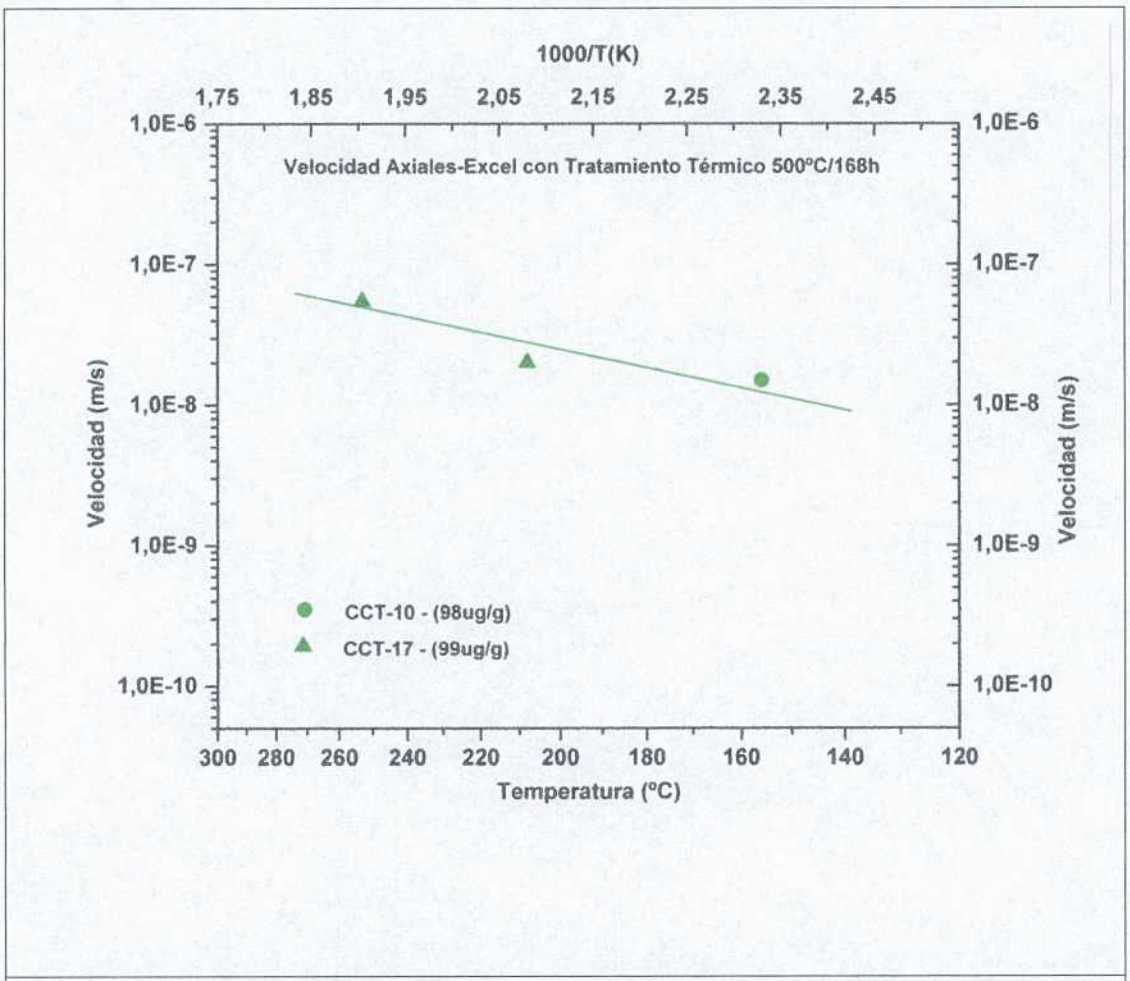


Figura N°39. Velocidad Axial de muestras de Excel TT500/168h con concentraciones medias de 98 ug/g y 99 ug/g

Se puede observar que al igual que sucedió con los ensayos en el material TT750°C/0,5h, los ensayos de velocidad en el material TT500°C/168h se hicieron a temperaturas por debajo de las temperaturas máximas para cada concentración de hidrógeno a la que

comienza a caer la velocidad, ya que igual que antes ($T_{ENS} < Tp_{385}$), por lo que los puntos quedan alineados (comportamiento de Arrhenius).

La curva de ajuste de velocidad axial para el material TT500/168h es:

$$V_P = 1{,}1170.10^{-5}.e^{\frac{-24049{,}22}{R.T}} \quad ..E28$$

Y su bondad es:

$$R^2 = 0{,}917 \quad E29$$

Antes de comenzar con la discusión de la velocidad de propagación axial de la fisura, se presentan en la figura 40 los tres ajustes de velocidad para el material Excel con diferentes tratamientos térmicos.

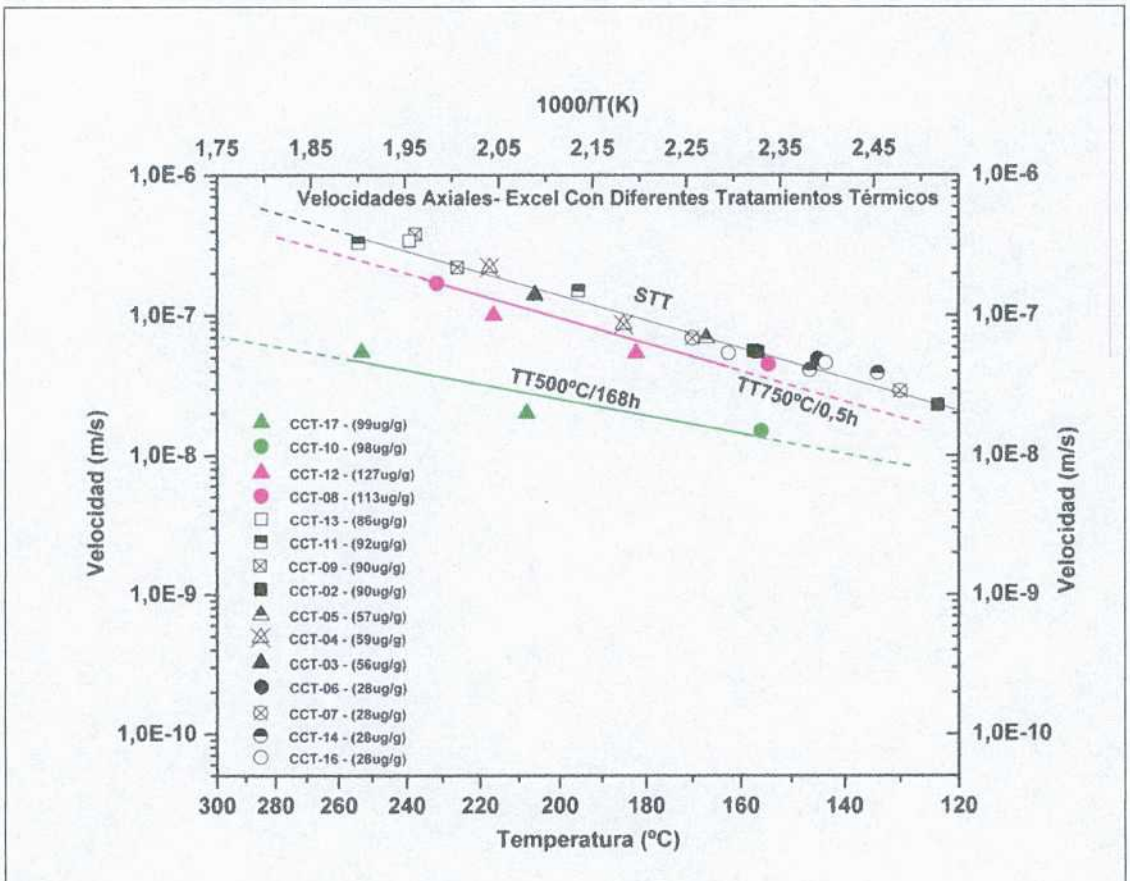


Figura N° 40. Velocidad Axial de muestras de Excel con distintos tratamientos térmicos.

Podemos observar a partir de los resultados obtenidos en el material Excel con los tres tratamientos, que la velocidad axial tiene un comportamiento del tipo de Arrhenius para temperaturas por debajo de una temperatura máxima que depende de la concentración. Esto está de acuerdo a lo encontrado para aleaciones de circonio como Zr-2,5Nb [CDH06, MVD11, YYY09, MKZ09, AMC87] por citar algunos o en el Zircaloy [HUM91].

De la figura 40 se puede observar que la velocidad de propagación axial de la fisura por RDIH más alta se obtuvo para el material STT, mientras que para el material TT750°C/0,5h las velocidades fueron menores a las del material STT pero superiores respecto del material Excel TT500°C/168h. En el material Excel TT500°C/168h, las velocidades son alrededor de un orden de magnitud más bajas respecto del material STT para el rango de temperatura ensayadas.

Podemos explicar esto a partir del modelo de velocidad planteado por [DNP77, PUL90], donde la velocidad de propagación de una fisura por RDIH está dada por la siguiente ecuación:

$$V_P = \frac{2.\pi.D_H}{X.\tau.\Omega_{Zr}.N_H}.CH_{TP}.\left[\exp\left(\frac{w_t^a(L)}{R.T}\right) - \exp\left(\frac{w_t^a(l)}{R.T}\right)\right]$$

Si bien este modelo no explica el decrecimiento abrupto que sufren las velocidades para temperaturas cercanas a las críticas (velocidades despreciables), podemos usarlo para explicar la velocidad obtenida para el rango de temperaturas donde el comportamiento tiene un ajuste del tipo de Arrhenius.

En el material Excel STT y TT750°C/05h las mayores velocidades respecto al material Excel TT500°C/168h (cerca del orden de magnitud) se pueden explicar por la morfología de la fase β y por una disminución de la resistencia de la matriz del material. Como se vio en el Capítulo I (Caracterización del material Excel), el tratamiento térmico de 500°C/168h descompuso la fase β de la aleación, transformando su

morfología alargada en la dirección axial del tubo a forma nodular entrecortada y disminuyendo su fracción volumétrica de 17,35% a 8,48%. Esto es conocido como descomposición o envejecimiento de la aleación. La consecuencia de esto es una disminución de la solubilidad del material y también del coeficiente difusión del H por desaparición de los caminos rápidos en la dirección axial para el hidrógeno, ya que el coeficiente de difusión del hidrógeno en la fase β es alrededor de dos órdenes de magnitud más alta que en la fase α [SKD90, SJS96, AMC87]. En consecuencia, la velocidad de propagación de la fisura por RDIH será menor por la disminución de la solubilidad y del coeficiente de difusión del hidrógeno en la aleación. Por otro lado, también se vio en el Capítulo I, que la microdureza en el material TT500°C/168h en el plano axial-radial (dirección de propagación de la fisura axial) fue menor con respecto al material Excel STT y similar al del material Excel TT750°C/0,5h, indicando una reducción de la resistencia del material. El hecho de disminuir la resistencia de la matriz, tiene como consecuencias una merma en el flujo de hidrógeno hacia la punta de la fisura -Ecuación E2- y también un aumento de la longitud del hidruro para su fractura (lc) –Ecuaciones E16 y E20-, estos efectos combinados hacen aumentar los tiempos de avances discretos de la fisura y ergo una decrecimiento de la velocidad explicado en el modelo por una disminución de la solubilidad del material como también del coeficiente de difusión. [JEA01, MVD11] quienes trabajaron con la aleación de Zr-2,5Nb con diferentes grados de envejecimiento, encontraron una disminución de la velocidad con el grado de avance de descomposición de la aleación. [JEA01] en forma adicional estudió la microdureza y los efectos en la velocidad de propagación.

Para el material STT y TT750°C/0,5h las velocidades no fueron muy diferentes aunque siempre fueron menores para el material TT. Una explicación de esto podría relacionarse al hecho de que el material luego del TT disminuyó su tensión de fluencia respecto del material STT como se observó en el Capítulo I (Caracterización del material Excel), en las mediciones de tensión de fluencia realizadas en el material Excel y de

dureza, haciendo disminuir el flujo de hidrógeno hacia la punta de la fisura. La morfología y fracciones de β en ambos materiales son muy similares (ambas cercanas al 17%) por lo que la difusión en principio sería similar en los materiales y ella no sería la responsable de este efecto.

En la figura 41 se introducen para su comparación los datos presentados en el trabajo de [ECC95] de la aleación Excel (únicos datos encontrados en publicaciones). El tubo ensayado por [ECC95] corresponde a un tubo experimental del material Excel, que tiene un tratamiento térmico de 750°C por media hora seguido por uno de 400°C/24 hs. Se observa que las velocidades de nuestro material Excel TT750°C/0,5h tienen valores muy próximos a los valores publicados por [ECC95]. Esto se puede explicar a partir de que ambos materiales tuvieron el mismo tratamiento térmico final de 750°C/0,5h que les permite alcanzar similitudes en las propiedades finales como tensión de fluencia, coeficiente de difusión y solubilidad. Las velocidades obtenidas para el material TT500°C/168h son menores que las [ECC95] debido principalmente a la descomposición de la fase β_{ZR} que trae aparejada una disminución de la difusión del hidrógeno en la dirección axial, mientras que la mayor velocidad para el material STT respecto de [ECC95] puede asociarse principalmente a una mayor tensión de fluencia del material.

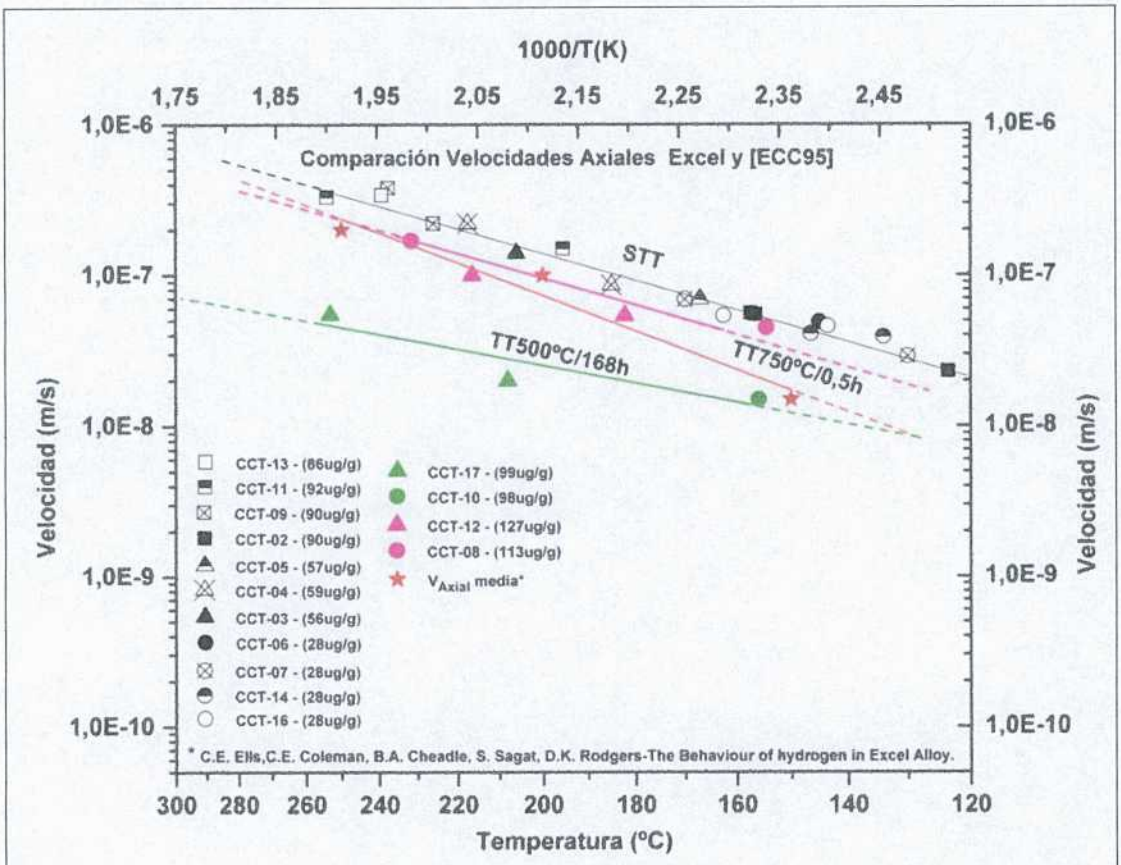


Figura N°41. Comparación de las velocidades axiales de muestras de Excel encontradas en la bibliografía [ECC95], con respecto al material Excel ensayado en este trabajo con diferentes tratamientos térmicos.

En la figura 42 se introduce para la comparación, los ajustes de los resultados del material Zr-2,5Nb con diferentes tratamientos térmicos estudiados por [MVD11]. Se puede ver en el gráfico cuatro curvas, dos pertenecientes al material Excel STT (**negra**) y el TT500°C/168h **(verde)**. Las dos curvas restantes representan al material Zr-2,5Nb (**azules**), que tuvieron idénticos tratamientos térmicos a los realizados en el material Excel. Claramente se ve que la velocidad axial para el material Excel es superior al orden de magnitud con respecto al Zr-2,5Nb en iguales condiciones térmicas, siendo esa diferencia menor para las condiciones de TT500°C/168h. La mayor velocidad del material Excel respecto del material Zr-2,5Nb puede justificarse a partir del hecho de su mayor coeficiente de difusión, la mayor tensión de fluencia

y su mayor solubilidad. Esto indicaría que los términos D_H, CH_{TP} y la diferencia $\exp\left(\frac{w_t^a(L)}{R.T}\right) - \exp\left(\frac{w_t^a(l)}{R.T}\right)$ son mayores en la expresión del modelo de [DNP77, PUL90], indicando una mayor velocidad de propagación de la fisura para el material Excel respecto del material Zr-2,5Nb. También se desprende del gráfico, que el material Excel sufrió una mayor disminución de la velocidad, y esto puede ser asociado a que el grado de envejecimiento que sufrió el material Excel fue mucho mayor con iguales tratamientos térmicos que el material Zr-2,5Nb.

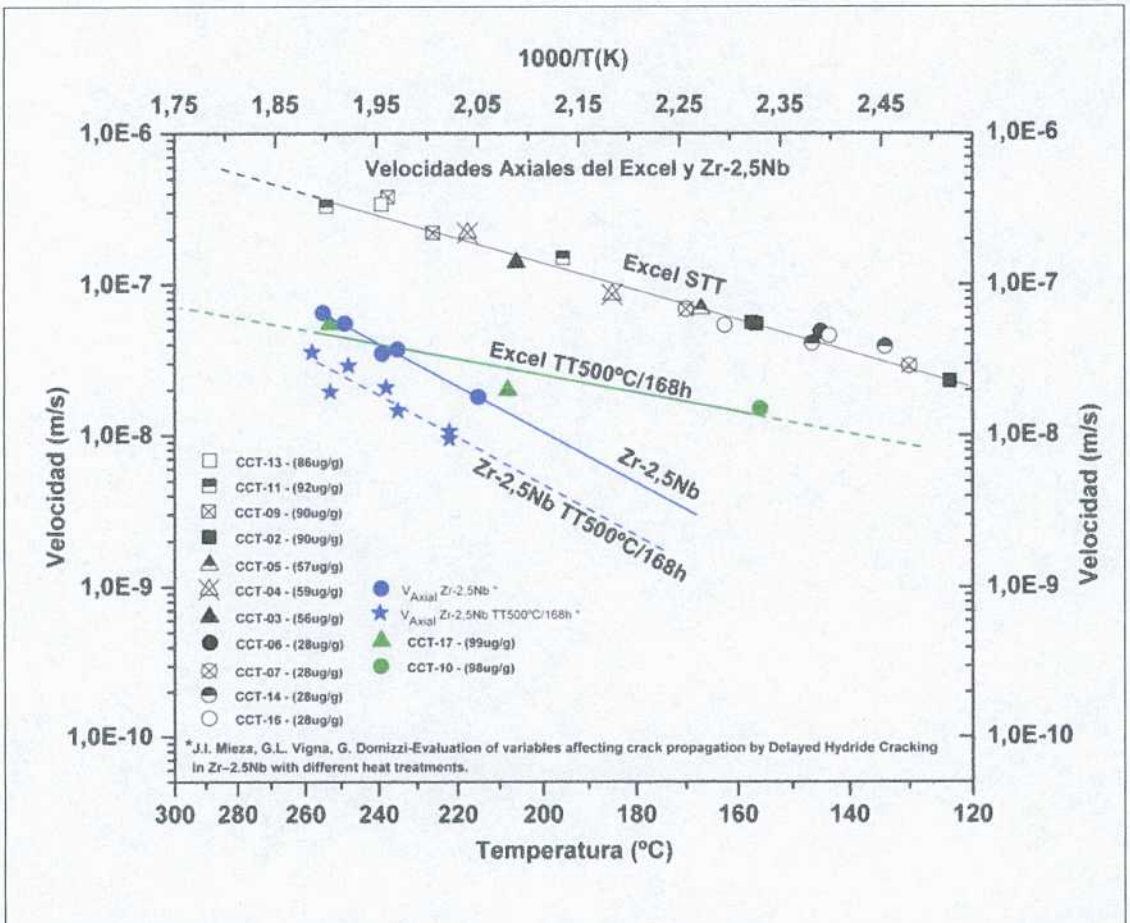


Figura N°42. Comparación de las velocidades Axiales con diferentes tratamientos térmicos de muestras de Zr-2,5Nb encontradas en la bibliografía [MVD11], respecto al material Excel ensayado en este trabajo.

Hasta ahora solo hemos hablado de la velocidad de propagación de la fisura por RDIH en la dirección axial del plano Axial-Radial del tubo de presión. Presentaremos a continuación los resultados de velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial del mismo plano.

La tabla 7 muestra las velocidades radiales medidas en el material Excel STT.

Probeta	**CH** [μg/g]	T_{ENS} [ºC]	V_{PR} [m/seg]	**Empleo del Criterio**
CB-02	196	255,6	1,53E-07	No
CB-05	199	256,0	2,33E-07	No
CB-06	195	253,0	2,35E-07	No
CB-07	198	255,0	1,51E-07	Sí
CB-08	233	250,0	1,33E-07	No
CB-09	152	204,7	5,60E-08	Sí
		204,7	7,76E-08	Sí
CB-11	159	253,6	1,46E-07	Sí
		253,9	1,66E-07	Sí
CB-12	237	205,7	6,00E-08	Sí
		205,3	4,65E-08	Sí
CB-13	148	251,2	1,33E-07	No
CB-14	156	250,1	1,70E-07	Sí
		251,6	2,17E-07	Sí
CB-15	145	198,0	6,65E-08	Sí
CB-23	242	301,0	4,52E-07	Sí

Tabla N°7. Velocidades medias medidas en la dirección radial en el material Excel STT (*as received*).

Como se dijo anteriormente en la sección experimental, estas velocidades fueron obtenidas a partir del ensayo de K_{IH}. Como los valores de K_{IH} se midieron a las temperaturas de 200°C, 250°C y 300°C, en consecuencia los valores de velocidad radial fueron obtenidos para esas temperaturas. Algunas velocidades fueron obtenidas usando el criterio de medición de la velocidad propuesto por nosotros a partir del ensayo de K_{IH}, en cambio en otras probetas, donde se produjo un avance con un K_I elevado (velocidad independiente del K_I), la velocidad fue medida usando el criterio estándar empleado en la medición de la velocidad axial.

Antes de continuar se comentarán dos observaciones de la tabla 7. Primero, se puede ver que algunas probetas tienen dos resultados, esto se debe al hecho que en esas probetas se les realizó más de un ensayo, a fin de aprovechar mejor las probetas. La segunda observación consiste en la última columna "Empleo del criterio". En esta se describe si la medición de la velocidad en la dirección radial se hizo por la aplicación del criterio propuesto o de lo contrario, la velocidad fue obtenida en forma convencional a partir del cociente entre la propagación de la fisura y el intervalo de tiempo en que se detectaron señales de emisión acústica.

La representación gráfica de los valores de velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial se muestra en la figura 43.

Se dispuso en color **azul** las velocidades correspondientes a 200°C (bajas temperaturas), **naranja** 250°C (temperatura promedio en la entrada del tubo de presión CANDU) y **rojo** a 300°C (temperaturas promedio en la salida del tubo de presión CANDU). Estas velocidades están medidas a temperaturas por debajo de la temperaturas de precipitación del material para cada concentración de hidrógeno $T_{ENS}<T_P$ (Capítulo II), de modo que estos valores corresponden a las máximas velocidades para esas temperaturas [CML11, CDH06], ajustándose a un comportamiento del tipo de Arrhenius.

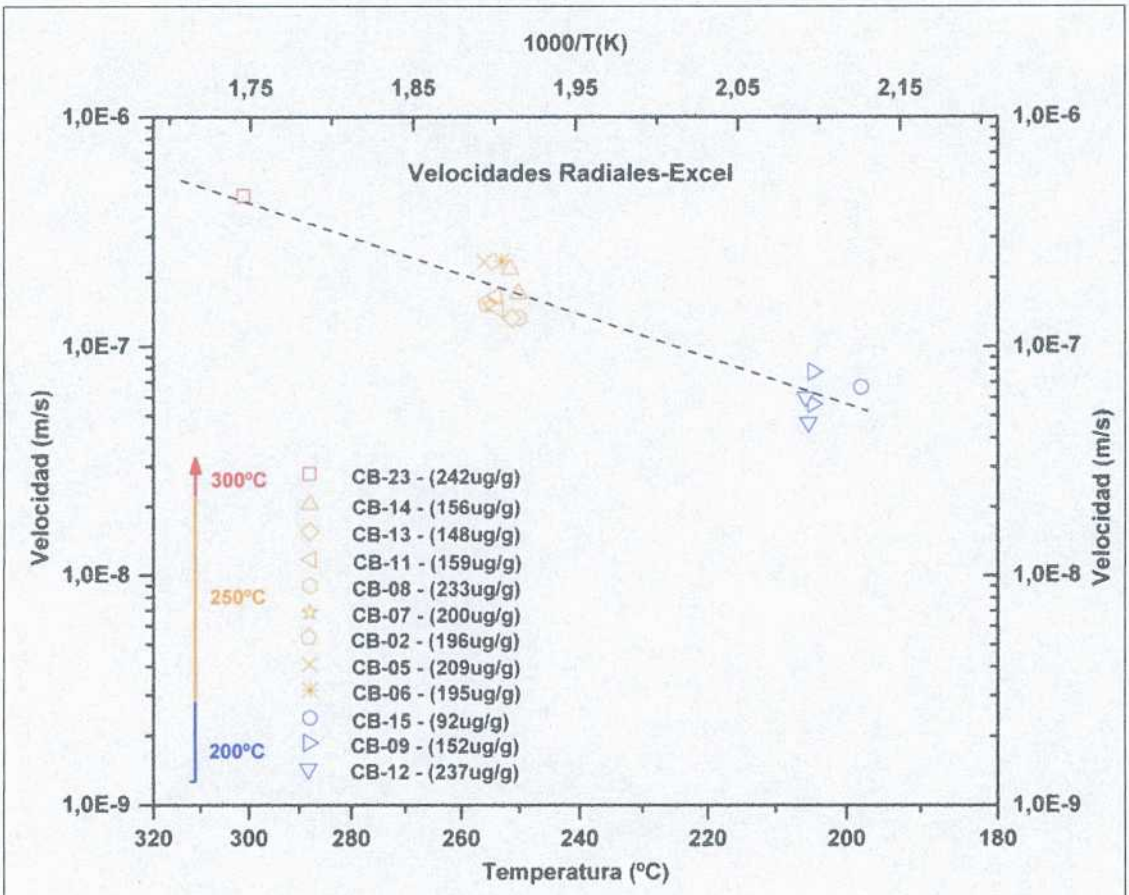


Figura N°43. Representación gráfica de los valores de propagación de la fisura en la dirección radial por RDIH.

La curva de ajuste de la misma es:

$$V_P = 4{,}8300.10^{-3}.e^{\frac{-44791{,}08}{R.T}} \qquad \text{E30}$$

Y su bondad es:

$$R^2 = 0{,}944 \qquad \text{E31}$$

Se puede apreciar que las velocidades determinadas para la temperatura 250°C a partir de los ensayos CB para la obtención de los

valores de K_{IH} - ensayos CB-07, CB-08, CB-09, CB-11, CB-12, CB-15, CB-23 dieron muy similares a las obtenidas a iguales temperaturas en muestras empleadas exclusivamente para la determinación de la velocidad, en las que se mantuvo el K_I entre 15 $MPa\sqrt{m}$ y 18 $MPa\sqrt{m}$ – probetas CB-02, CB-05, CB-06, CB-08 y CB-13. En particular, para la muestra CB-08, luego de realizar el ensayo para obtener el valor de K_{IH}, se le realizó un nuevo ensayo para determinar la velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial.

Esto indica que es posible determinar la velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial a partir de los ensayos de K_{IH} en la misma dirección empleando una máquina del tipo CB.

A fin de comparar las velocidades en la dirección axial y radial en el material Excel STT, la figura 44 muestra los ajustes de velocidad en ambas direcciones obtenidas por RDIH, en el material Excel STT.

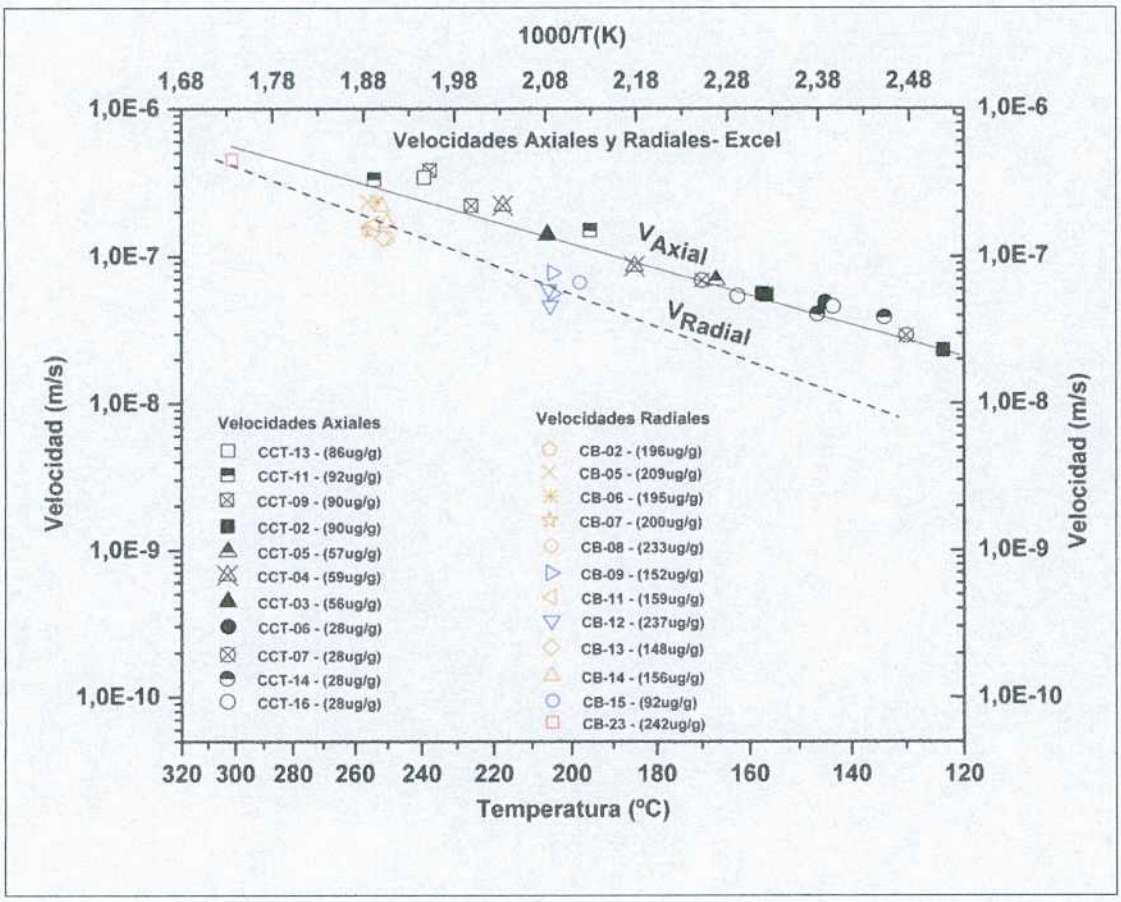


Figura N°44. Representación gráfica de las velocidades axiales y radiales para el material Excel STT.

Se aprecia que para todas las temperaturas ensayadas, la velocidad de propagación en la dirección axial es superior a la dirección radial. Este comportamiento es similar al encontrado en la aleación Zr-2,5Nb [JEA01, SCC94]. Este comportamiento se debe al hecho que los ligamentos de la fase β que es un camino rápido de difusión se encuentran alineados con la dirección axial del tubo de presión, en consecuencia, a partir de la expresión del modelo de [DNP77, PUL90] la velocidad de propagación de la fisura asistida por hidruros, será más alta en la dirección axial respecto de la radial.

Al igual que sucedió con la velocidad axial, los únicos datos de velocidad radial publicados del material Excel están dados por [ECC95]. En la figura 45 se comparan los valores medios de velocidad radial obtenidos en el material Excel STT estudiado en esta tesis (curva negra) con los valores publicados por [ECC95] (curva roja) perteneciente al material Excel que tiene un tratamiento térmico final de 750°C por media hora.

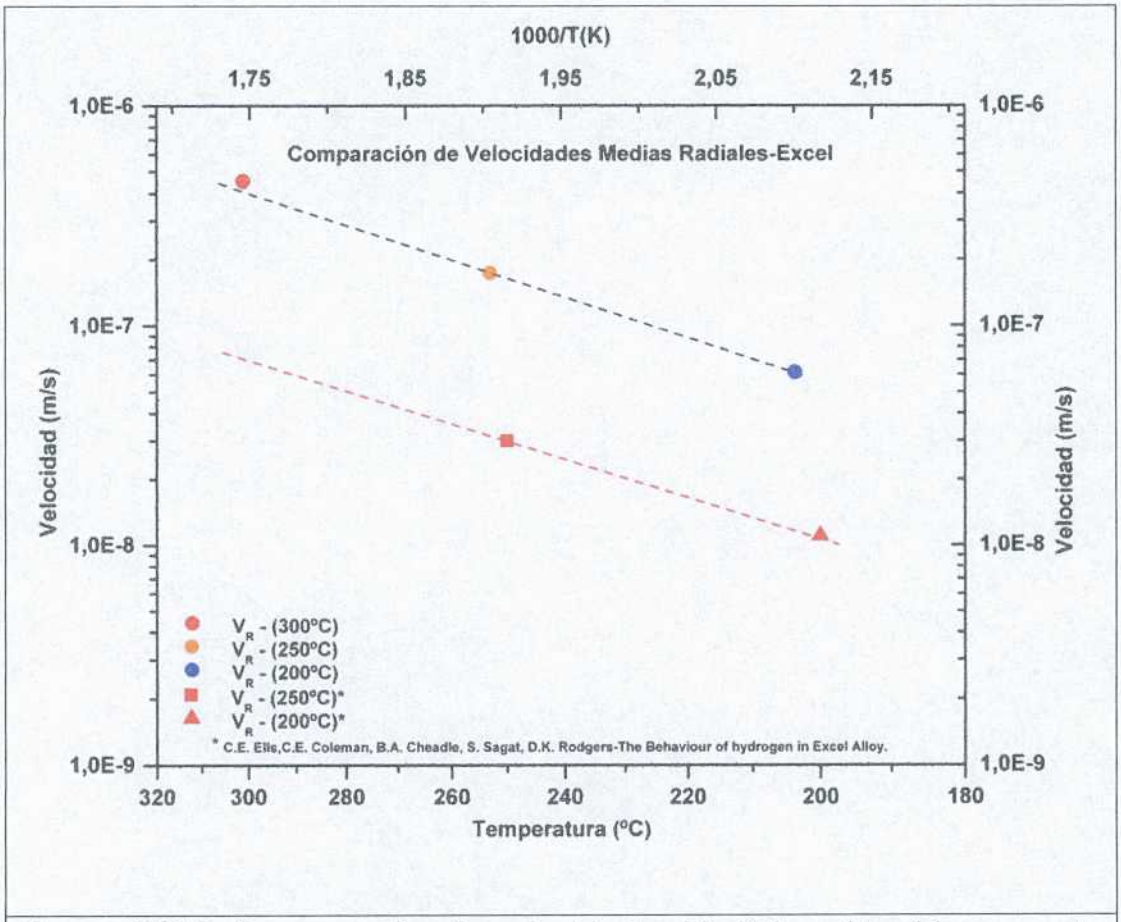


Figura N°45. Comparación de velocidades Radiales obtenidas en este trabajo con los publicados por [ECC95].

La figura 46 muestra los resultados de velocidad axial y radial obtenidos en el material Excel STT y los medidos por [ECC95]. Se puede ver que los valores obtenidos en la dirección radial son alrededor de 10 veces más altos (para las temperaturas evaluadas) que los medidos por [ECC95]. Esta diferencia no fue tan elevada con la velocidad axial, aunque siempre fue superior.

Debido a la poca información de las condiciones en las que [ECC95] obtuvo los resultados de velocidad radial y siendo además muy pocos los resultados presentados en esta dirección, evitaremos hacer una discusión al respecto, ya que como se dijo en la introducción teórica, la velocidad de propagación de la fisura por RDIH es muy sensible a valores bajos de K_I, cuestión que no es menor en un ensayo del tipo *Cantilever Beam* como el que empleó [ECC95], donde las cargas son

bajas y se afectan considerablemente con el brazo de carga del dispositivo empleado, siendo necesario controlar muy bien la carga a fin de evitar valores bajos del K_I que podrían afectar en forma considerable la velocidad de propagación.

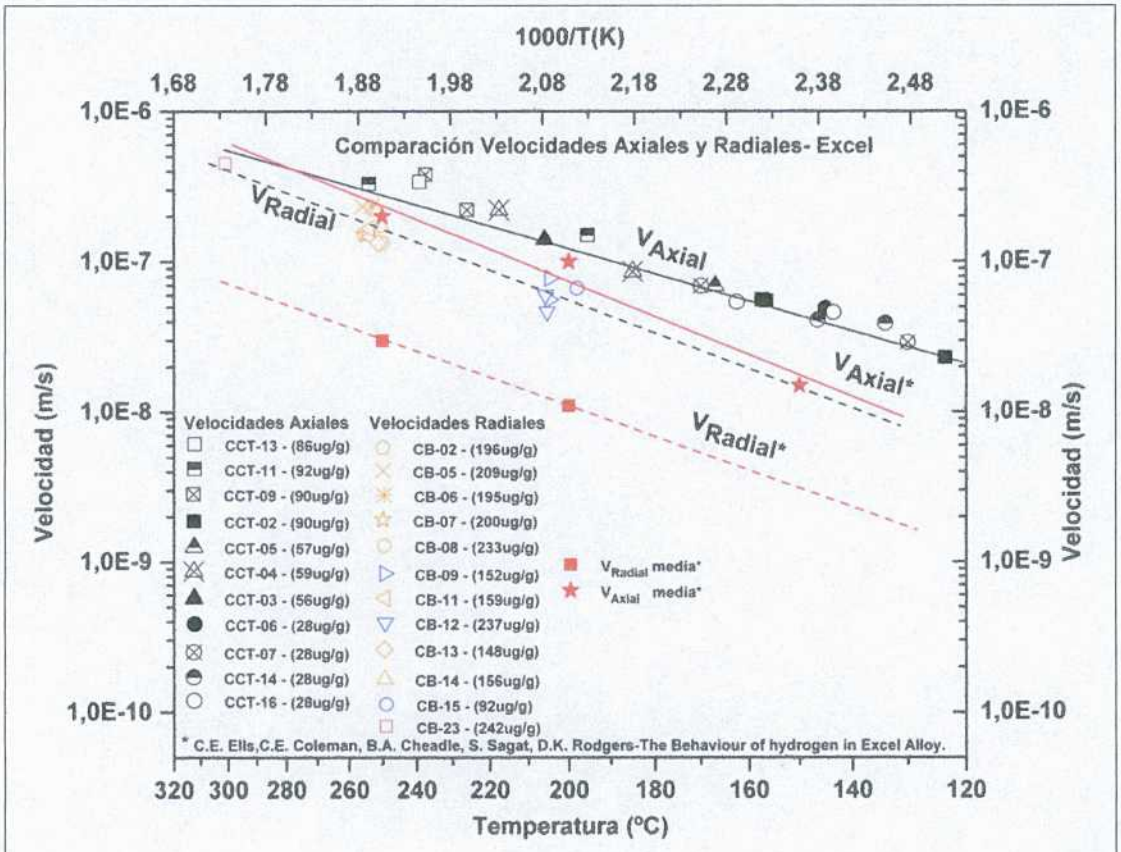


Figura N°46. Comparación de la velocidad de propagaciones axiales y radiales obtenidas por RDIH en nuestro material STT con respecto a los datos publicados por [ECC95].

A fin de observar el efecto de la tensión de fluencia en la velocidad de propagación y la descomposición de la fase β, la figura 47 compara la velocidad de propagación de la fisura en la dirección axial del material Excel TT500°C/168h respecto del material Excel STT en la dirección Radial. Se puede ver que a diferencia de las comparaciones anteriores que se vienen haciendo entre las velocidades axiales y radiales, la velocidad axial ahora es inferior a la radial para todo el rango de velocidades comparado. Esta inversión entre las velocidades puede

estar asociada al hecho de que en el material TT 500°C/168h la fase β se encuentra muy entrecortada por efecto de su descomposición (figura 14 del Capítulo I de Caracterización del material), en todas las direcciones, con lo cual la difusión del hidrógeno se produce (indistintamente de la dirección de avance de la fisura) a través de la fase α (menor que en la fase β). Además posee una menor resistencia mecánica, que hace disminuir aún más la velocidad.

En el material STT el avance de la fisura en la dirección radial se ve favorecido por la difusión del hidrógeno en la dirección circunferencial donde la fase β presenta cierta continuidad (figura 11 Capítulo I de Caracterización del material Excel).

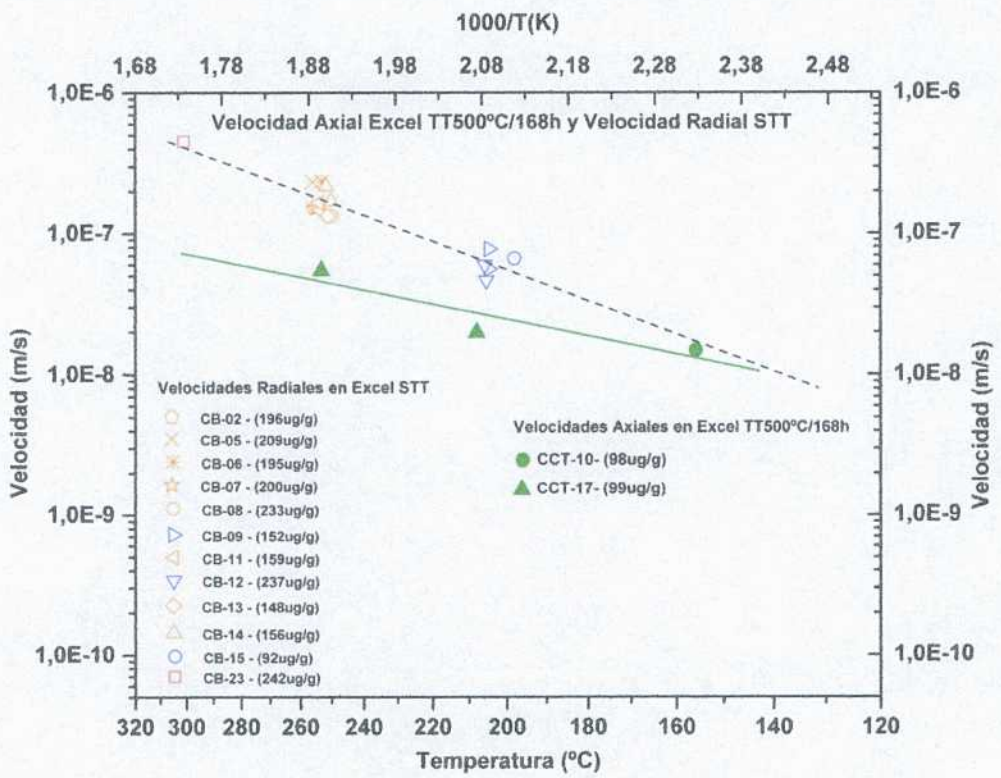


Figura N°47. Comparación entre la velocidad de propagación en la dirección axial en el material Excel TT500°C/168h y la radial en el material Excel STT.

En la figura 48 se muestra esquemáticamente la difusión del hidrógeno en las probetas SEN en el material STT y CCT en el material Excel TT500°C/168h durante los ensayos de velocidad. En la muestra SEN, el coeficiente de difusión del hidrógeno en la dirección circunferencial es por la fase β "$D_C^{H-\beta}$" y es mayor que en la dirección radial por la fase α "$D_A^{H-\alpha}$", en cambio en la muestra CCT muy envejecida, el coeficiente de difusión del hidrógeno en la dirección axial y circunferencial es similar a través de la fase α ($D_A^{H-\alpha} \sim D_C^{H-\alpha}$).

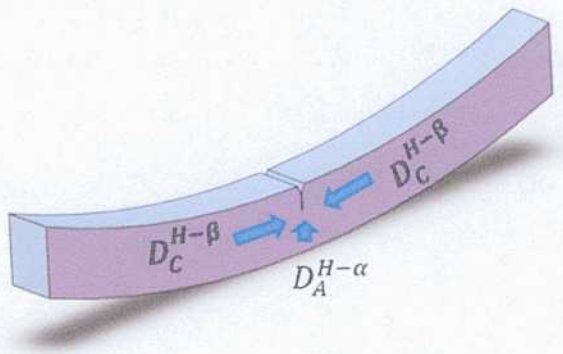
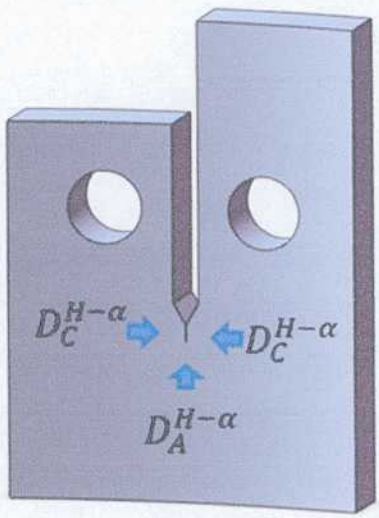
	Obtención de la velocidad radial en muestra SEN del material Excel STT. $D_C^{H-\beta} > D_A^{H-\alpha}$
	Obtención de la velocidad radial en muestra CCT del material Excel TT500°C/168h. $D_C^{H-\alpha} \sim D_A^{H-\alpha}$

Figura N° 48. Efecto de los coeficientes de difusión en las velocidades axial del material Excel TT500°C/168h y radial del material Excel STT.

Temperatura Crítica "T_C"/ Concentración Crítica "C_C"

Hasta el momento hemos hablado de la velocidad de propagación de la fisura por RDIH en la zona donde la velocidad es independiente de la concentración de hidrógeno en la muestra (comportamiento del tipo Arrhenius), figura 37. Sin embargo, las gráficas de velocidad axial obtenidas por enfriamientos desde altas temperaturas (para diferentes concentraciones de hidrógeno) muestran evidencias de una temperatura (*Temperatura Crítica*) a partir de la cual la fisura comienza a propagar, y si se continúa con el enfriamiento se alcanza una temperatura donde la velocidad es máxima para una temperatura dada, conocida como *Temperatura Máxima.* Por debajo de esta temperatura la velocidad presenta un comportamiento del tipo Arrhenius, por lo que esta temperatura marca el límite del comportamiento de Arrhenius de la velocidad identificada como T6 del gráfico 6 de la introducción teórica.

También se explicó en la introducción, que la temperatura para la cual la fisura comienza a propagar aproximándose desde altas temperaturas se la conoce como *Temperatura Crítica por Enfriamiento* y depende de la concentración de hidrógeno en el material. Si representamos los datos en un gráfico en tres dimensiones en escala logarítmica, con la velocidad en la ordenada, la temperatura en la abscisa y la concentración de hidrógeno como cota, obtenemos el gráfico de la figura 49.

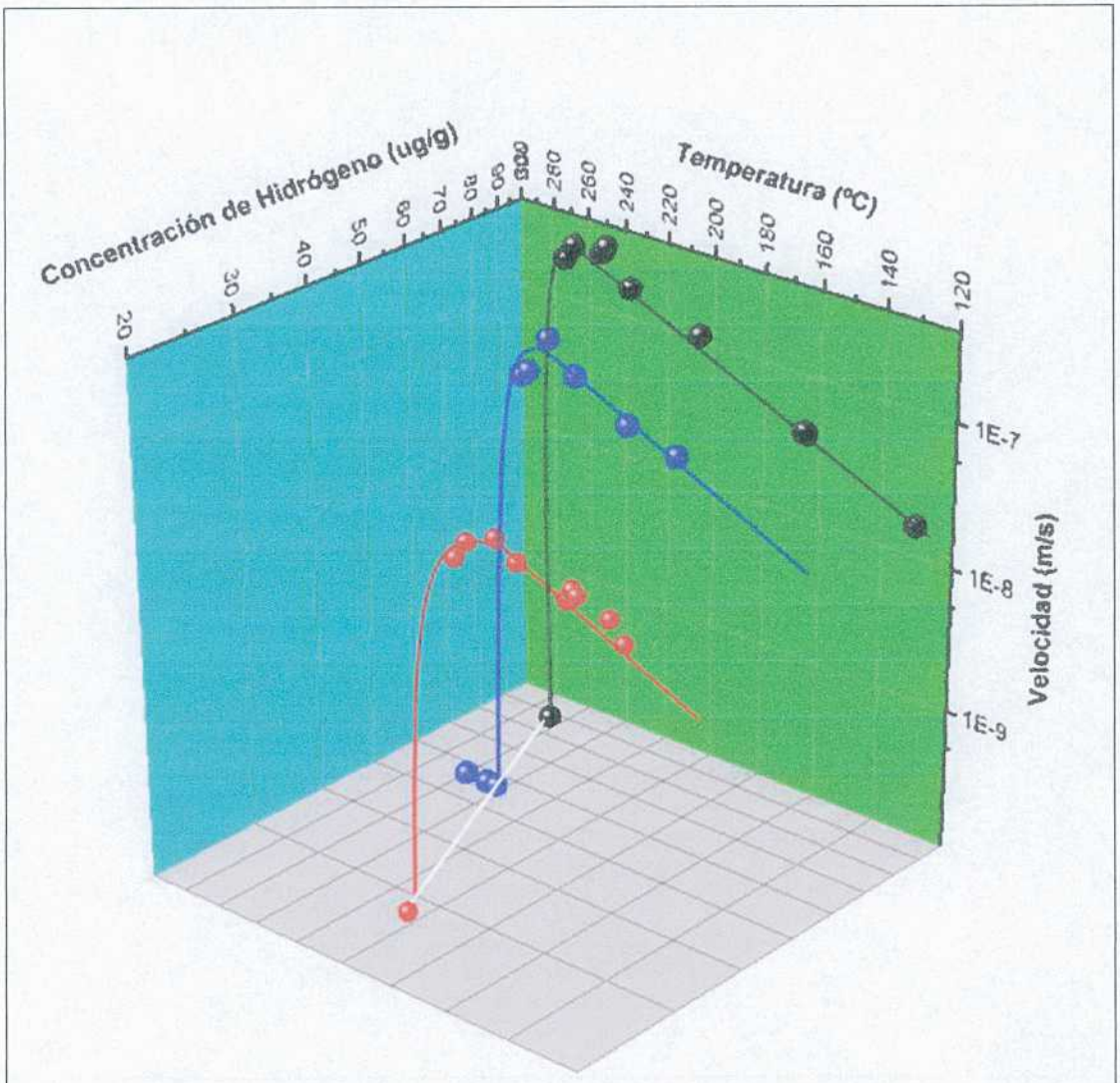


Figura N°49. Gráfico en 3 dimensiones que muestra la relación entre temperatura, concentración de hidrógeno y velocidad axial, en el material Excel STT (*as received*).

Este gráfico, recoge los valores presentados de velocidad de propagación de la fisuras en el material *as received* presentados anteriormente en la tablas 2, 3 y 4 de velocidad de propagación en el material Excel STT.

Como se vio anteriormente para las velocidades axiales, se encontró una independencia de la velocidad con la concentración de hidrógeno para temperaturas por debajo de una temperatura en la que la velocidad es máxima en concordancia con lo encontrado por otros autores [CML11, CDH06, PUL90] por citar solo algunos. Sin embargo,

esta temperatura máxima, sí depende de la concentración de hidrógeno en el *material.*

Lo interesante de este gráfico es que muestra la dependencia de la velocidad con la temperatura respecto de la concentración de hidrógeno. La curva roja representa las velocidades obtenidas respecto de la temperatura con rangos de concentraciones medias de 28 μg/g, mientras que la curva azul representa las concentraciones medias de 56 μg/g, 57μg/g y 59 μg/g, es decir concentraciones promedio de 57 μg/g. Por último la curva negra muestra la variación de la velocidad con la temperatura con concentraciones de 86 μg/g, 90 μg/g y 92 μg/g, es decir concentraciones promedios de 90 μg/g. La tabla 8 resume lo comentado anteriormente, mostrando las tres bandas (rangos) de concentraciones de hidrógeno correspondientes a los ensayos de Temperatura Crítica/Concentración Crítica, mostrando las temperaturas mínimas en la que no se detectó propagación de la fisura (Temperatura Mínima a Velocidad NULA) y las temperaturas máximas para las cuales sí se detectó avance de la fisura (Temperatura Máxima a velocidad NO NULA). A fin de hacer más fácil la interpretación de la tabla 8, se respetaron los colores empleados en el grafico 3D para las diferentes bandas de concentración de hidrógeno. El criterio adoptado en la determinación de la *Temperatura Crítica* para las diferentes concentraciones de hidrógeno empleadas, consistió en tomar para cada banda de concentración de hidrógeno, el promedio entre esos valores, es decir definir la *Temperatura Crítica* como la temperatura promedio entre la temperatura máxima donde no se detectó avance de la fisura (velocidad Nula) y la temperatura mínima donde sí se detectó avance de la fisura (velocidad No Nula), mostrándose este valor en la última columna de la tabla 8.

Es importante aclarar que todas estas temperaturas fueron obtenidas por enfriamientos y no por calentamientos. Estos valores se encuentran representados en la figura 50 para cada tanda de concentración de hidrógeno junto con los valores de límites empleados para su estimación.

Probeta	CH [µg/g]	Valor medio y ancho de la banda [µg/g]	Temp.Mín. a velocidad NULA [°C]	Temp.Máx. a velocidad NO NULA [°C]	Temp. Crítica [°C]
CCT-06	28	28,0±0,0	207,0±0,8	184,7±0,8	195,9±0,8
CCT-07	28				
CCT-14	28				
CCT-16	28				
CCT-03	56	57,3±1,5	246,5±0,8	230,0±0,8	237,5±0,8
CCT-04	59				
CCT-05	57				
CCT-02	90	89,5±2,5	269,0±0,8	258,7±0,8	263,9±0,8
CCT-09	90				
CCT-11	92				
CCT-13	86				

Tabla N°8. Temperatura mínima de no detección de avance, máxima de detección de avance, y promedio de ambas para las diferentes bandas de concentración de hidrógeno.

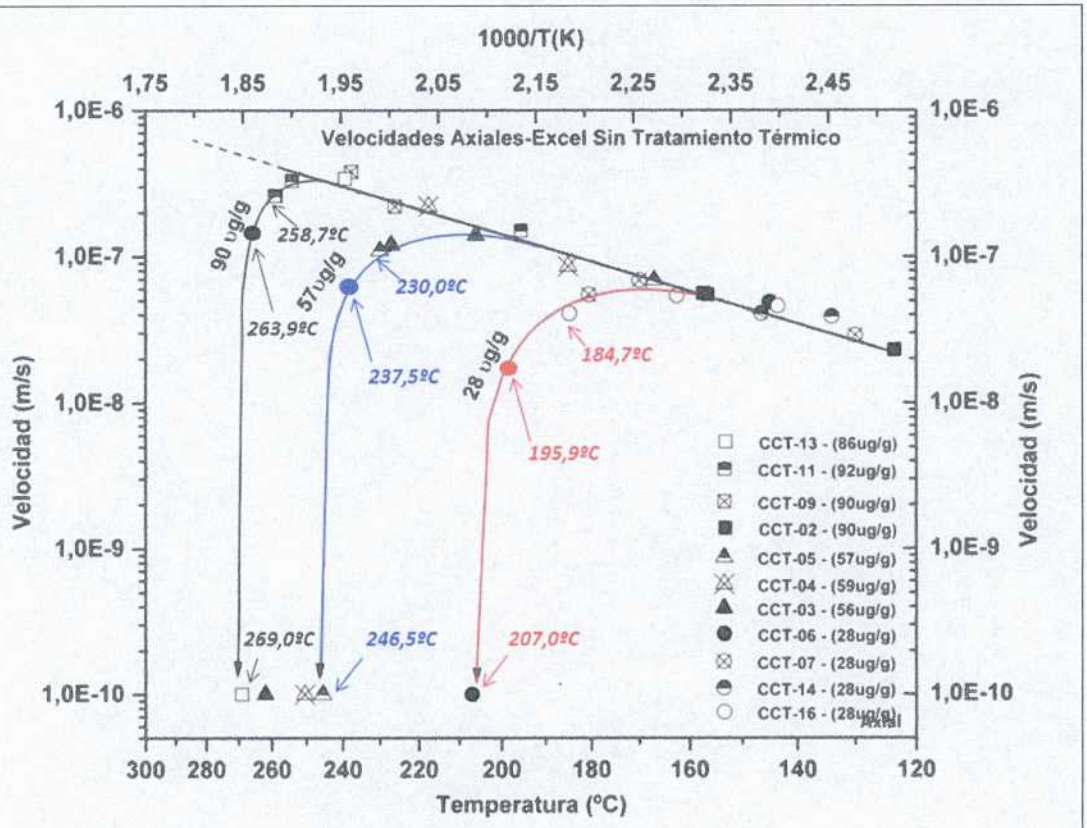


Figura N°50. Descripción gráfica del criterio empleado para la obtención de la Temperatura Crítica.

En resumen podemos decir entonces que las *Temperaturas Críticas* obtenidas para las diferentes bandas de concentraciones de hidrógeno en el material Excel STT son:

Concentración media de Hidrógeno de la banda [µg/g]	**Temperatura. Crítica Experimental media [°C]**
28,0±0,0	195,9±0,8
57,3±1,5	237,5±0,8
89,5±2,5	263,9±0,8

Tabla N°9. Temperaturas Críticas para las diferentes concentraciones de hidrógeno promedio.

Podemos ahora retomar la figura 49, para decir que la recta blanca proyectada en el piso del gráfico 3D, representa el ajuste de las *Temperaturas Críticas* experimentales correspondientes a las tres bandas de concentraciones medias de hidrógeno ensayadas.

Mostrados los resultados obtenidos en el material Excel STT, nuestra intención es verificar si se cumple el modelo teórico planteado por [SSP95], ya verificado para aleaciones de Zr-2,5Nb [SSP95, CDH06].

Empleando la expresión obtenida por [SSP95] -desarrollada anteriormente en la introducción- podemos intentar una comparación con los valores experimentales obtenidos.

La expresión de [SSP95] se muestra a continuación.

$$C_C = A.\exp\left(-\frac{Q_p}{R.T_C} - \frac{2}{3}.\sigma_y.\bar{V}_H.\frac{(1+\nu)}{(1-2.\nu).R.T_C}\right)$$

Si reemplazamos los valores de la expresión anterior por los siguientes:

$\bar{V}_H = 16{,}700.10^{-7}\frac{m^3}{mol}$ Volumen parcial molar del hidrógeno

$R = 8{,}314\frac{J}{K.mol}$ Constante universal de los gases ideales

$\nu = 0{,}436\,.\,4{,}800.10^{-4}.(T_C - 300K)$ Coeficiente de Poisson

donde los parámetros A, Q_p y $\sigma_{0,2}$ son el factor pre-exponencial de la curva de precipitación, la energía de activación de la curva de precipitación y la tensión de fluencia del material. La tabla 10 resume los valores de A y Q_p de la solubilidad ($CH = A.e^{\frac{-Q_P}{R.T}}$) y m, n de la ecuación de tensión de fluencia ($\sigma_{0,2} = m + n.T$) que serán empleados para el cálculo y que fueron obtenidos en los capítulos de solubilidad (Capítulo II) y de caracterización del material (Capítulo I). A fin de preservar la forma de presentación de los resultados, las expresiones en color **negro** y **magenta** corresponden al material ensayado en esta tesis (tubo Excel

experimental N° 254) con los tratamientos STT y TT 750°C/0,5h respectivamente, mientras que el color **rojo** representa al material ensayado por Khatamian [KPP95] (Tubo Excel experimental N°598).

Puesto que la *Concentración Crítica/ Temperatura Crítica* es muy sensible a la energía de activación de la curva de solubilidad empleada [SSP95] y sabiendo que ésta depende de la historia térmica, condiciones mecánicas del material (como se vio en el capítulo II de solubilidad) se decidió emplear las energías de activación de las diferentes curvas de solubilidad halladas en el material Excel STT que es la condición del material para el cual se obtuvieron las temperaturas críticas.

Variable	Parámetro	STT	TT750°C/0,5h	[KPP95]
Solubilidad $CH = \mathrm{A}.\mathrm{e}^{\frac{-Q_P}{R.T}}$	***A de SSTP(450°C)***	18769,72	9897,13	30100
	A de SSTP(385°C)	35596,41	10198,54	-
	Q_p de SSTP(450°C)	21365,59	18382,80	57200
	Q_p de SSTP(385°C)	24757,24	19345.02	-
Tensión de Fluencia $\sigma_{0,2} = m + n.T$	***m***	1315,40	1088,40	-
	n	-1,21	-1,04	-

Tabla N°10. Parámetros A, Q_p, m y n de las curvas de solubilidad de precipitación de la aleación y de tensión de fluencia del material Excel obtenidos en los capítulos de solubilidad (Capítulo II) y de materiales (Capítulo I).

Los resultados se muestran en la figura 51, en la que se encuentran las curvas de concentración (*Concentración Crítica*) de hidrógeno en función

de la temperatura (*Temperatura Crítica*) representadas en escala logarítmica. La línea de trazos corresponde a la curva calculada con la SSTP[8] asociada con una temperatura máxima de 450°C "SSTP (450°C)", mientras que la curva de puntos corresponde a la SSTP asociada con una temperatura máxima de 385°C "SSTP (385°C)", capítulo de solubilidad. Los límites de las concentraciones de hidrógeno – bandas- se encuentran representados por estrellas semi-llenas, mientras que los valores medios con una estrella sólida.

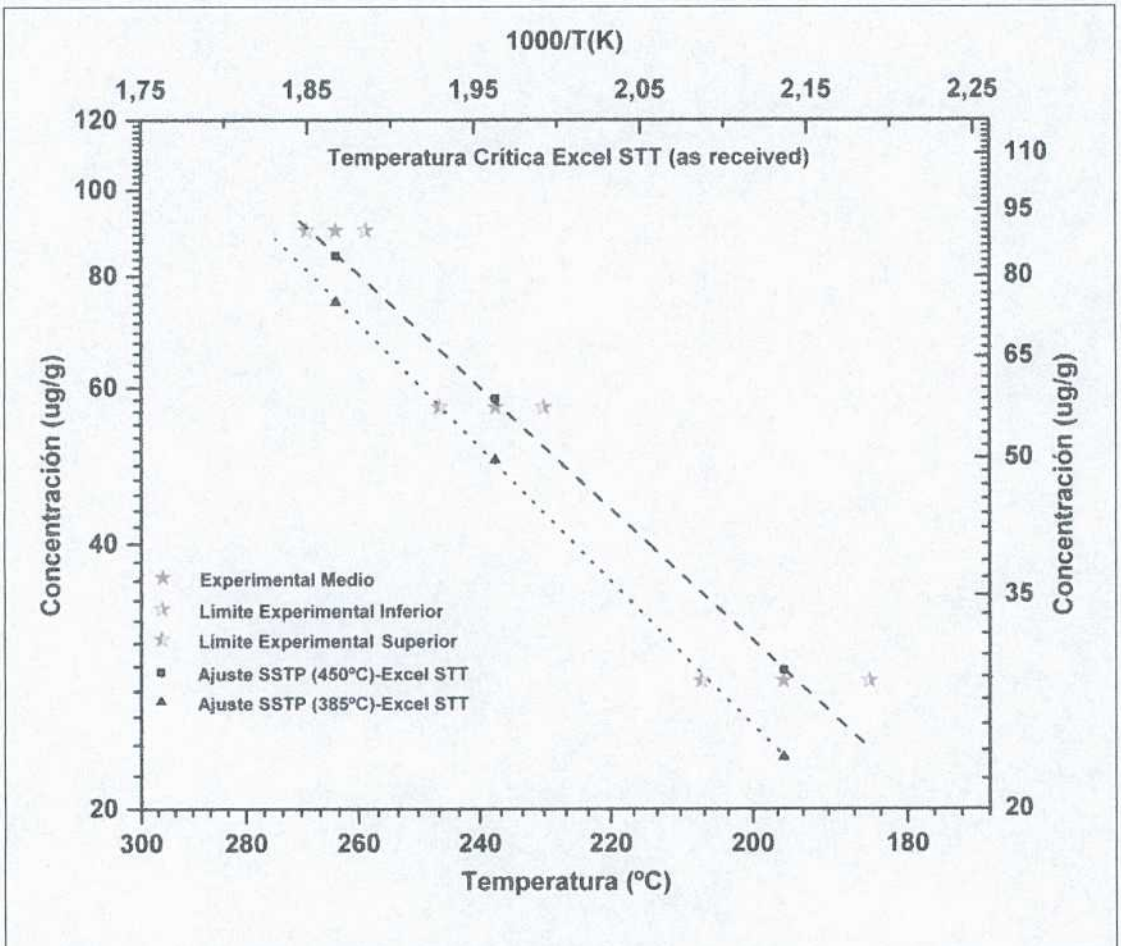


Figura N°51 .Valores experimentales obtenidos en el material Excel STT y su comparación con el modelo teórico [SSP95] empleando las solubilidades asociadas a las temperaturas de 385°C y 450°C.

[8] Solubilidad Solida Terminal de Precipitación.

La tabla 11 muestra la comparación de las concentraciones experimentales con las obtenidas a partir del modelo de [SSP95].

Material STT (as received)		
Concentración Crítica Experimental de Hidrógeno [µg/g]	**Concentración Crítica calculada con $SSTP_{450°C}$ [µg/g]**	**Concentración Crítica calculada con $SSTP_{385°C}$ [µg/g]**
28,00	28,82	22,90
57,00	58,33	49,75
90,00	84,39	74,86

Tabla N°11. Comparación de los valores de concentración crítica experimental con los valores predichos por el modelo de [SSP95] empleando solubilidades obtenidas con temperaturas máximas de 450°C y 385°C.

Claramente se observa una muy buena predicción de los valores obtenidos con el modelo de [SSP95] empleando la SSTP(450°C), mientras que el ajuste obtenido con SSTP(385°C) dio valores más próximos a los del límite experimental superior de la banda que corresponden a las máximas temperaturas ensayadas por enfriamiento sin detección de propagación de la fisura.

Si bien no se hicieron ensayos de *Concentración Crítica/Temperatura Crítica* en el material Excel TT750/0,5h, a partir del buen ajuste del modelo de [SSP95] con el material Excel STT, podemos emplear el modelo con los valores de tensión de fluencia del material TT750°C/0,5h presentados en la tabla 10, para predecir el comportamiento del material con el tratamiento térmico. La figura 52 muestra la predicción de los resultados obtenidos en el material TT750°C/0,5h junto con los del material STT. A fin de ver el efecto de la

solubilidad en la temperatura crítica del material, se representaron dos curvas para cada material asociadas con la SSTP(450°C) –curva de trazos- y SSTP(385°C) –curva de puntos-.

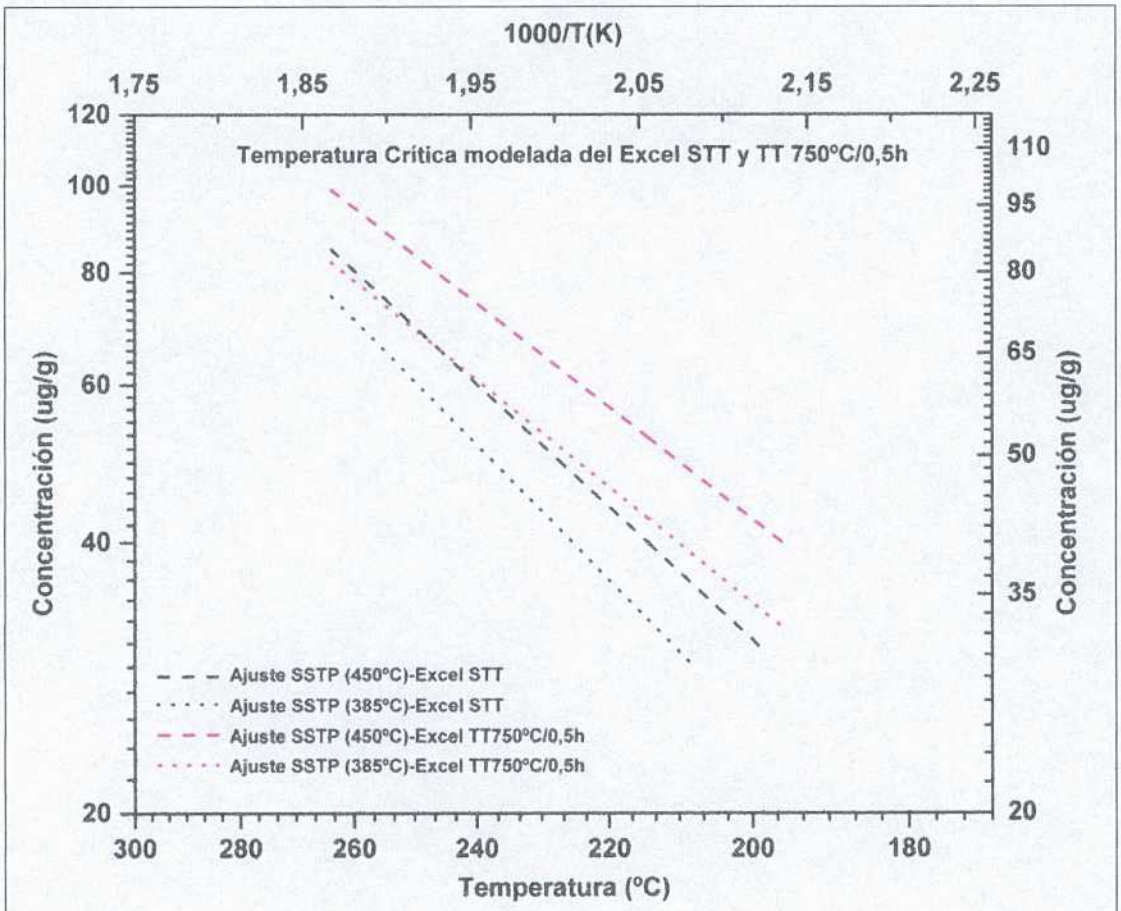


Figura N°52. Comparación de las temperaturas críticas empleando el modelo de [SSP95] del material Excel estudiado en esta tesis con diferentes tratamientos térmicos.

Se puede ver a partir de las proyecciones del modelo con el material Excel TT750°C/0,5h que la *Temperatura Crítica* para una determinada concentración de hidrógeno disminuye respecto del STT, mejorando el comportamiento del material ante el fenómeno de RDIH. La causa principal de la disminución de la *Temperatura Crítica* o del incremento de la *Concentración Crítica* en el material TT, está asociada a la

disminución de la tensión de fluencia y no a un aumento de solubilidad, pues como se vio en el capítulo de solubilidad (Capítulo II), las solubilidades del material Excel en condiciones STT y TT son muy similares.

Si introducimos, para comparar, el material estudiado por Khatamian [KPP95] empleando para ello los parámetros Q_p y A que fueron obtenidos por dicho autor para temperaturas máximas de 450°C (únicos valores de solubilidad encontrados en bibliografía del material Excel) y la tensión de fluencia del material Excel TT750°C/0,5h, tabla 10, que tiene el mismo tratamiento térmico final al de Khatamian, obtenemos la figura 53.

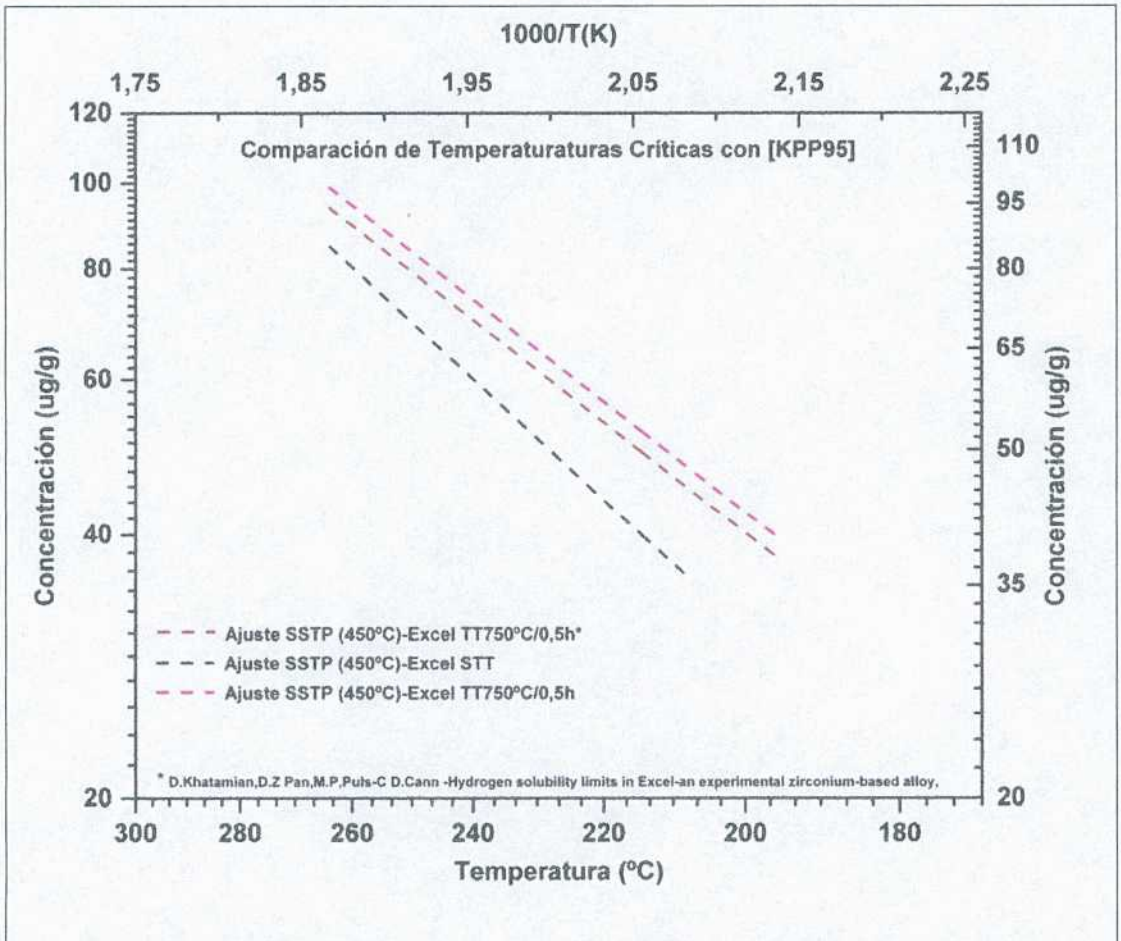


Figura N°53. Comparación de las temperaturas críticas empleando el modelo de [SSP95] del material Excel estudiado en esta tesis con

diferentes tratamientos térmicos y el material empleado por [KPP95].

Por último, en el gráfico 54 se presentan en color **azul** los valores experimentales de la *Temperatura Crítica* obtenidos por [CIR02] de un tubo de presión CANDU de Zr-2,5Nb con los resultados experimentales obtenidos en el material Excel STT, color **negro.**

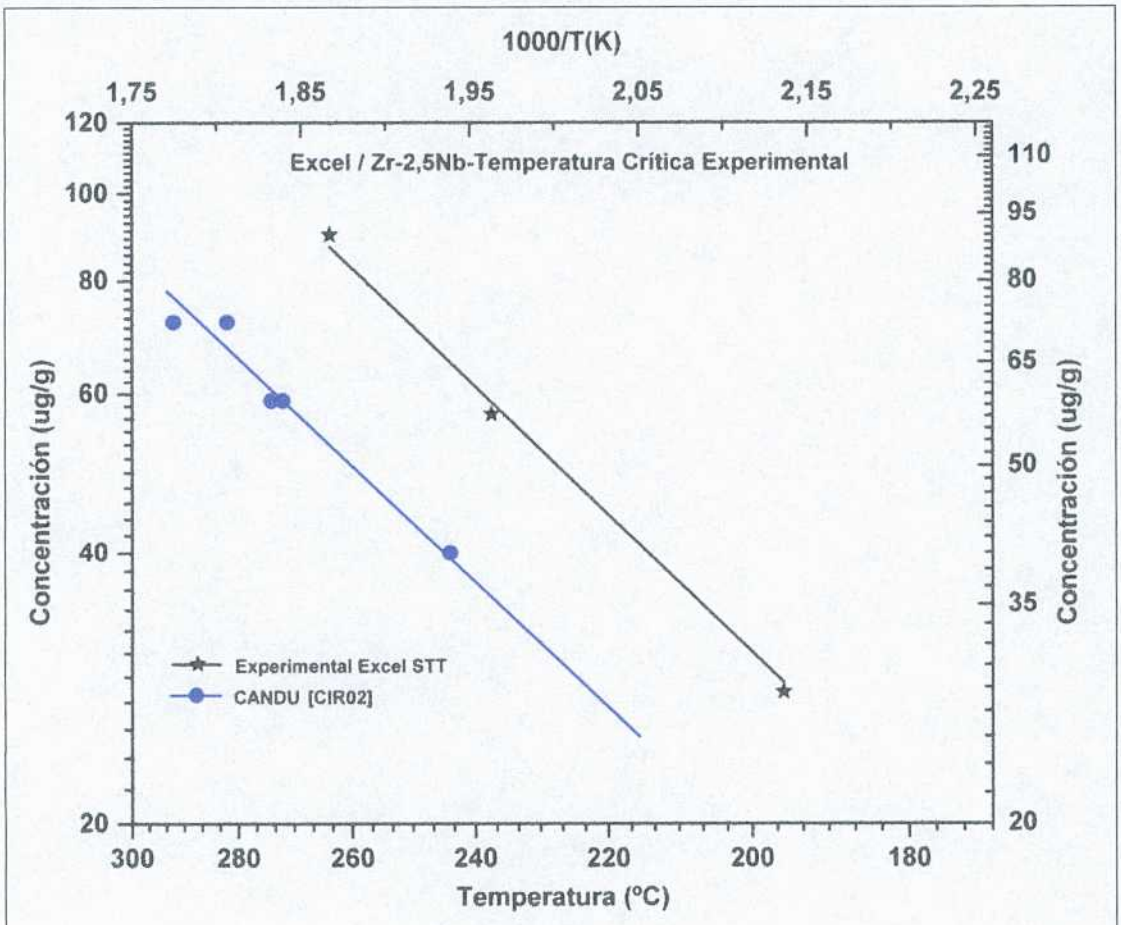


Figura N° 54. Valores experimentales de *Concentración Crítica/Temperatura Crítica* de los materiales Excel y Zr-2,5Nb (CANDU).

Evidentemente estos resultados indican que las *Temperaturas Críticas/Concentraciones Críticas* del material Excel ensayado se encuentran desplazadas hacia la derecha. Prima facie, estos resultados indicarían que el rango de temperatura para la cual es factible la

propagación de una fisura por RDIH es menor en la aleación Excel, en particular para una concentración de hidrógeno aproximada de 60 µg/g, el límite de temperatura para el riesgo de RDIH se reduce en 35°C. O dicho de otra manera se necesitan 25 µg/g más de hidrógeno en el material Excel que en el Zr-2.5Nb para que se inicie la RDIH a 250°C por ejemplo.

Esto básicamente se entiende por el hecho de tener el material Excel una mayor solubilidad respecto del Zr-2,5Nb, que hace desplazar las curvas hacia las zonas de menor temperatura. Para visualizar el efecto y ponderar estas variables en el comportamiento de la Concentración Crítica, se empleó el modelo de [SSP95] en el material Excel STT (*as received*) y Zr-2,5Nb ensayado por [CIR02]. Los valores usados de solubilidad y tensión de fluencia del Zr-2,5Nb son los empleados por [CIR02] y presentados en la tabla 12.

Variable	**Parámetro**	**Zr-2.5 Nb**
Solubilidad $CH_{TP} = A.e^{\frac{-Q_P}{R.T}}$	***A de SSTP***	24700
	Q_P de SSTP	25840
Tensión de Fluencia $\sigma_{0,2} = m + n.T$	***m***	0,024
	n	-2,05

Tabla N°12. Valores empleados para calcular la *temperatura crítica* del material Zr-2,5Nb con la expresión de [SSP95].

En la figura 55 se compara el efecto de la tensión de fluencia y la solubilidad en la *Temperatura Crítica / Concentración Crítica* del material Excel y del Zr-2,5Nb empleando el modelo de [SSP95].

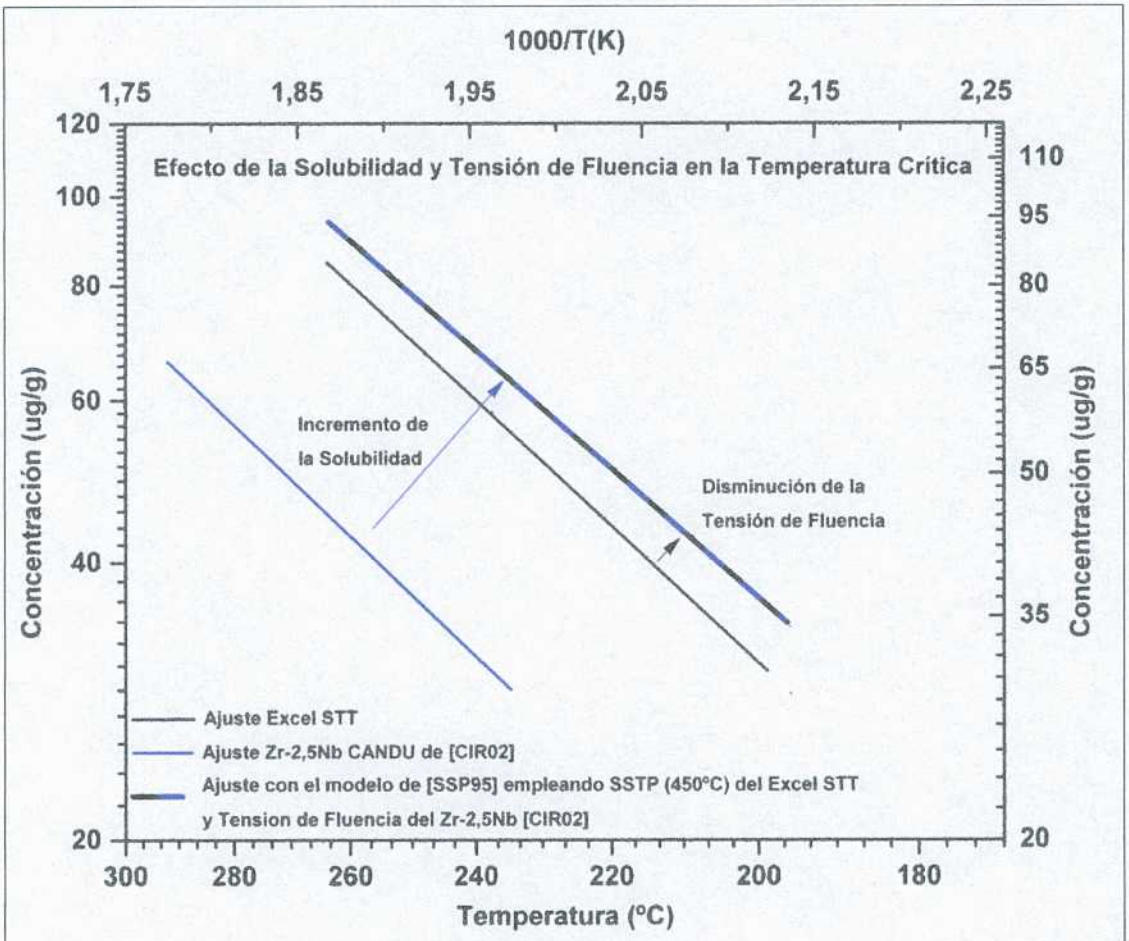


Figura N°55. Efecto del incremento de la solubilidad y la disminución de la tensión de Fluencia en la Temperatura Crítica a partir del modelo de [SSP95].

La curva negra representa el material Excel STT (*as received*), mientras que la curva azul representa el material Zr-2,5Nb. La curva intermitente azul/negra se obtuvo a partir del modelo de [SSP95] empleando los parámetros de solubilidad (A y Q_p) del material Excel correspondientes a SSTP (450°C), y la tensión de fluencia del material Zr-2,5Nb utilizado por [CIR02]. Esta curva puede interpretarse de dos formas diferentes:

1° interpretación- Puede pensarse la curva como la proyección de las *Temperaturas Críticas* del material Excel con la tensión de fluencia del material del Zr-2,5Nb. El material Zr-2,5Nb al tener menor tensión de fluencia (Capítulo I) hace desplazar la curva del Excel hacia menores

temperaturas, disminuyendo de esta forma las *Temperaturas Criticas* del material Excel.

2° interpretación- Puede pensarse la curva como la proyección de la *Temperatura Crítica* del material Zr-2,5Nb con la solubilidad del material Excel. El material Excel al tener una mayor solubilidad (Capítulo II) hace desplazar la curva de Zr-2,5Nb hacia menores temperaturas, disminuyendo de esta forma las *Temperaturas Críticas* del material Zr-2,5Nb.

Lo relevante de estas interpretaciones es que permiten junto con el gráfico, evaluar el peso que tiene la solubilidad y la tensión de fluencia en la *Temperatura Crítica/Concentración Crítica* del material. Es claro que el efecto de la solubilidad tiene mucho más influencia que el de la tensión de fluencia, pues el desplazamiento de la curva de Zr-2,5Nb por incremento de la solubilidad es notablemente superior al desplazamiento que sufre el material Excel por la disminución de la tensión de fluencia. Esto justificaría el mejor comportamiento de la aleación Excel respecto del Zr-2,5Nb para la *Temperatura Crítica* como se mostró anteriormente en la figura 54. Considerando el riesgo de RDIH al que están sometidos los tubos de presión de centrales CANDU, la mayor solubilidad del Excel en comparación con el Zr-2,5Nb lo beneficia ya que permite un mayor rango de temperaturas de trabajo sin riesgo de que se produzca el avance de la fisura por RDIH.

Antes de terminar la sección de temperatura critica, y a fin de verificar que no se necesitan hidruros precipitados en el volumen para que se produzca la RDIH, la figura 56 muestra en un mismo grafico las curvas de Solubilidad Sólida Terminal de precipitación (SSTp) y de disolución (SSTd) obtenidas en el capítulo de solubilidad junto con la *Temperatura Crítica.*

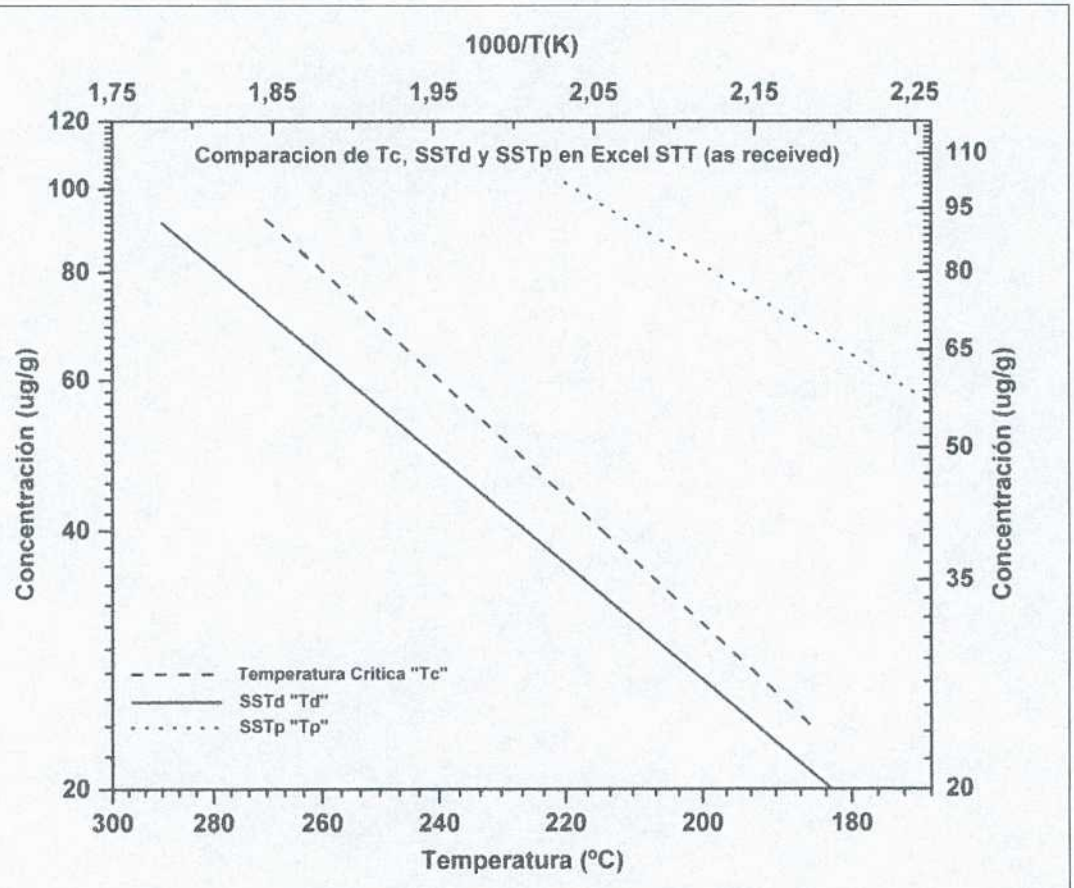


Figura N°56. Comparación entre las curvas de *Temperatura Critica* "Tc" y de solubilidad, SSTp y SSTd.

Se puede ver que la curva de temperatura crítica se encuentra a temperaturas superiores a la curva de precipitación de hidruros, encontrándose más cerca de la SSTd que la SSTp. Contrariamente a lo pensado inicialmente en el estudio de la RDIH, no se requieren hidruros precipitados en el volumen para que se produzca el avance de la fisura, verificándose que la Tc es superior a la SSTp como se había dicho en la introducción teórica. La razón de esto se debe al efecto producido por el gradiente de tensiones en la solubilidad de la punta de la fisura.

Factor de Intensidad de Tensiones en la dirección Radial "K_{IH}"

La tabla 13 se muestra los valores obtenidos del factor de intensidad de tensiones umbrales "K_{IH}" en la dirección radial para las temperaturas promedio de 200°C, 250°C y 300°C en el material Excel STT.

Probeta	CH [µg/g]	Proceso	T_{ENS} [ºC]	K_{IH} [MPa.√m]	K_{ISR} [MPa.√m]	T_{MAX} [ºC]	Td [ºC]	Tp_{385} [ºC]	Tp_{450} [ºC]
CB-01	327	F	251,3	11,6	14,8	388,0	428,6	362.1	361,7
CB-07	198	F	250,2	11,5	16,4	390,0	366,5	300,7	291,7
CB-08	233	F	250,8	11,6	14,6	410,0	385,4	319,3	312,7
CB-09	152	P	204,7	9,9	12,3	404,0	338,0	272,9	260,7
		F	204,7	10,5	12,3	404,0			
CB-11	159	F	253,9	11,5	15,7	354,0	342,7	277,4	265,7
CB-12	237	P	205,3	10,9	13,5	408,0	387,4	321,3	314,9
CB-14	156	F	250,1	10,4	19,3	393,0	340,7	275,5	263,6
CB-15	145	P	201,5	11,2	13	384,0	333,2	268,2	255,5
		F	203,5	11,4	12,8	384,0			
CB-19	146	P	203,8	10,7	13,0	390,0	333,9	268,9	256,3
CB-20	150	P	202,0	10,9	13,0	384,0	336,7	271,6	259,
CB-22	229	F	305,4	13,9	18,5	394,0	383,3	317,2	310,4
CB-23	242	F	301,0	14,5	13,0	384,0	390,0	323,8	317,8
CB-24	231	F	298,0	13,5	17,0	419,0	416,2	349,7	347,4

Tabla N°13.Factor de intensidad de tensiones umbrales para el material Excel STT (As received) obtenidos a temperaturas promedios de 200°C, 250°C y 300°C.

A diferencia de las tablas presentadas anteriormente, en esta tabla encontramos dos columnas nuevas:

-K_{IH}: Representa el valor del Factor de Intensidad de Tensiones en el modo I de la carga en la dirección radial, (sobre la punta de la fisura) por debajo del cual no hay propagación de la fisura por RDIH calculado a partir de la expresión E22.

-K_{ISR}: Representa el valor del Factor de Intensidad de Tensiones en el modo I de la carga en la dirección radial, (sobre la punta de la fisura) con la que se inicia la propagación de la fisura calculada a partir de la expresión E22

La representación gráfica de los valores de K_{IH} obtenidos experimentalmente junto con un ajuste de los mismos se muestra en la figura 57.

Al igual que se dispuso con las velocidades radiales, en color **azul** se representaron los valores de K_{IH} asociados a temperaturas medias de 200°C (bajas temperaturas), **naranja** 250°C (temperatura promedio en la entrada del tubo de presión CANDU) y **rojo** a 300°C (temperaturas promedio en la salida del tubo de presión CANDU).

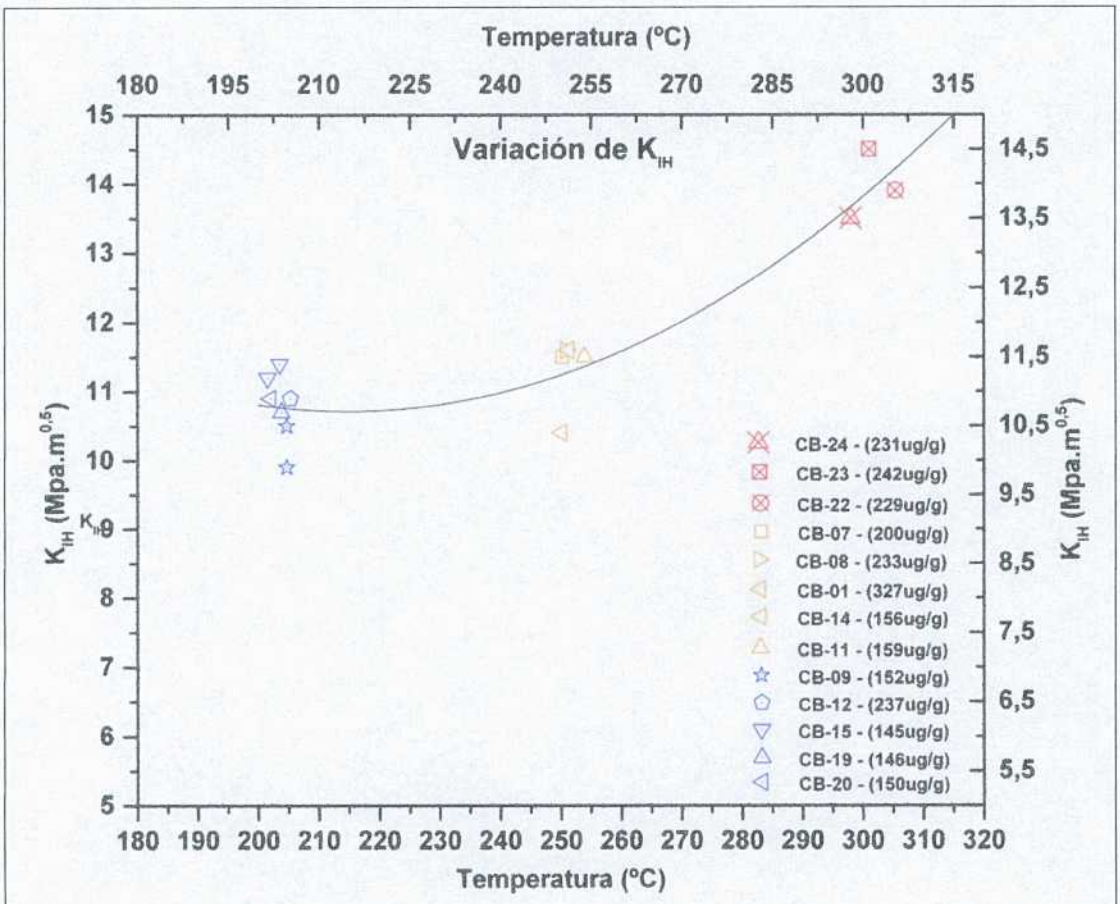


Figura N°57. Representación gráfica de los valores de K_{IH} para el material Excel STT obtenidos a temperaturas de 200°C, 250°C y 300°C.

La ecuación de ajuste de los valores medios experimentales es:

Ajuste

$$K_{IH} = 30{,}49 - 0{,}18.(T - 273) + 4{,}28.10^{-4}.(T - 273)^2 \quad \text{E32}$$

Bondad del ajuste:

$$R^2 = 0{,}860 \quad \text{E33}$$

Se puede apreciar que el K_{IH} en la dirección radial se incrementa con la temperatura. Este comportamiento está de acuerdo con el

comportamiento de otras aleaciones de circonio como el Zircaloy y el Zr-2,5Nb como se observó en la figura 11 presentada por [CHA06] a partir de los datos recolectados por [SHP94] luego de más de 20 años desde la práctica.

El comportamiento observado puede explicarse a partir de la expresión analítica desarrollada por [SHP94] y presentada en la introducción teórica:

$$K_{IH}{}^2 = \frac{E^2.\varepsilon_{\perp}.\tau}{8.\pi.(1-\nu^2)^2.\left(\frac{1}{1-2.\nu}-\frac{\sigma_f^h}{\sigma_y}\right)}$$

De acuerdo a la expresión analítica anterior, se puede ver que el valor K_{IH} depende de la tensión de fluencia del material y del espesor del hidruro entre otras variables.

Valores obtenidos a partir de mediciones en MEB[9] realizadas por [SJS96] muestran una relación entre la temperatura y el espesor de los hidruros, concluyendo que incrementos de temperaturas traen aparejados incrementos en los espesores medios de los hidruros. En este sentido, el trabajo presentado por [SSY07] muestra una predicción del espesor del hidruro "τ" con la temperatura "T", siendo esta relación directamente proporcional, figura 58, justificando los valores encontrados experimentalmente.

[9] Microscopio Electrónico de Barrido

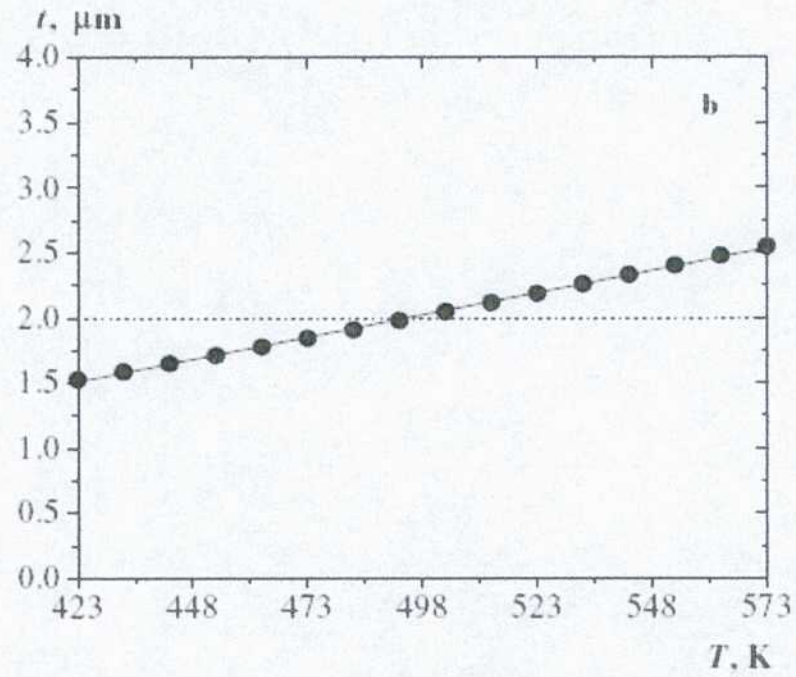


Figura N°58. Relación entre el espesor del hidruro y la temperatura, [SSY07].

Por otro lado, se sabe que un incremento de la temperatura trae aparejado también una disminución de la tensión de fluencia en el material. A partir de lo expuesto y considerando que la tensión para la fractura del hidruro no varía en forma considerable con la temperatura, podemos explicar el comportamiento del incremento del K_{IH} con la temperatura del material. Un incremento del espesor del hidruro en combinación con una disminución de la tensión de fluencia del material implican a partir del modelo teórico desarrollado por [SHP94], un incremento del K_{IH}.

A fin de corroborar el modelo planteado por [SHP94], la figura 59 muestra la comparación de los valores predichos en el modelo con los valores experimentales. Los valores empleados para la modelización se muestran en la tabla 14.

Ya que se desconoce el valor del espesor de hidruro, y siendo este valor relevante para el modelo, se decidió calcular con dos espesores

constantes de hidruros. La curva de trazos representa un valor de hidruro de 4 μm obtenido como el promedio de los espesores medidos por [SJS96] para 250°C en el material Zr-2,5Nb, y la curva sólida muestra el cálculo con un espesor de hidruro constante de 8 μm designado arbitrariamente a fin de obtener un mejor ajuste del modelo. Los valores medios experimentales obtenidos en el material Excel STT se muestran con puntos de color asociados a cada temperatura.

Parámetro	Valor-En todos los casos T en °C
E	$105{,}24 - 0{,}03324.T - 3{,}333.10^{-5}.T^2 - 3{,}09.10^{-8}.T^3$ GPa [PWH10]
$\varepsilon_\perp$	0,072 [SHP94bis]
τ	3 μm - 4,9 μm a 250°C [SJS96]
ν	$0{,}436 - 4{,}8.10^{-6}.(T - 27)$ [PUL90]
σ_f^h	$675{,}7 - 0{,}09096.(T + 273) \pm 45$MPa [SHP94bis]
σ_y	$-1{,}21.(T + 273) + 1315{,}40$ [Capítulo I Caracterización del material Excel]

Tabla N°14.Valores empleados en la modelización del parámetro K_{IH} de [SHP94], en el material Excel STT.

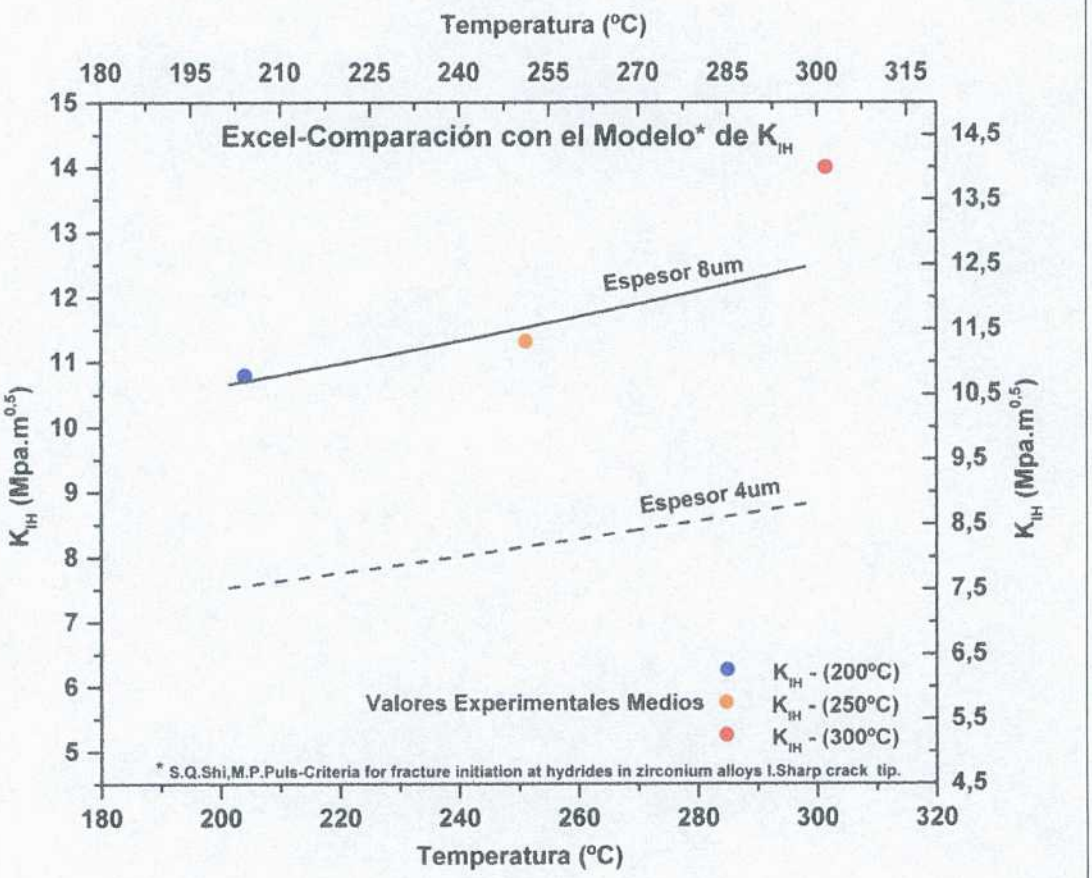


Figura N°59. Comparación de los valores experimentales obtenidos en el material Excel STT respecto del modelo teórico de [SHP94] empleando diferentes espesores de hidruros.

Del gráfico se desprende que el modelo predice bastante bien los valores experimentales encontrados para el material Excel STT con espesores de 8 μm para el rango de temperaturas de 200°C-250°C. En cambio, para el espesor de 4 μm el ajuste no es tan bueno, pero sigue manteniendo la tendencia de la variación del K_{IH} con la temperatura.

A partir del buen ajuste del modelo para un espesor de 8 μm, podemos usar los incrementos de espesores de hidruros encontrados por [SJS96] a 200°C y 250°C y los proyectados por [SSY07] a fin de extrapolarlos a

un espesor de 8 μm y evaluar así el ajuste con un hidruro de espesor variable. De esta forma el espesor del hidruro para el rango de 200°C-300°C empleando los mismos incrementos encontrados por [SJS96], los predichos por [SSY07] y los intermedios a ambos serían los mostrados en la tabla 14:

Temperatura [°C]	**Crecimiento de [SJS96]**	**Crecimiento de [SSY07]**	**Crecimiento Promedio**
	Espesor del hidruro [μm]	**Espesor del hidruro [μm]**	**Espesor del hidruro [μm**
200	8,00	8,00	8,00
250	9,20	8,35	8,78
300	10,40	8,70	9,55

Tabla N°14. Variación del espesor del hidruro con la temperatura empleando crecimientos similares al encontrado por [SJS96] y predicho por [SSY07] y los intermedios a ambos.

La figura 60 muestra los dos ajustes del modelo con dos tipos de hidruros que crecen con distinta ley de crecimiento respecto a la temperatura. En ambos casos, se parte con un hidruro de que tiene un espesor a 200°C de 8 μm, uno de ellos tiene una ley de crecimiento similar al encontrado por [SJS96] (1,2μm/50°C) mientras que el restante tiene un crecimiento inferior [SSY07] (0,35/50°C).

Se observa ahora, que el ajuste del modelo mejoró notablemente para la temperatura de 300°C, esto básicamente es por el hecho de tener ahora un incremento del espesor del hidruro con la temperatura.

Podemos decir entonces que el modelo muestra un ajuste bastante bueno para un espesor variable, sin embargo, para realizar una discusión más acabada del modelo planteado por [SHP94] deberíamos

tener información de los valores de espesores de hidruros y su variación con la temperatura, la posible formación de múltiples hidruros en la punta de la fisura, la variación de la tensión de fractura del hidruro, relación de Poisson, valores que lamentablemente no existen publicados para el material Excel. Sin embargo, cabe mencionar, que el modelo predice una tendencia de K_{IH} similar a los valores experimentales encontrados.

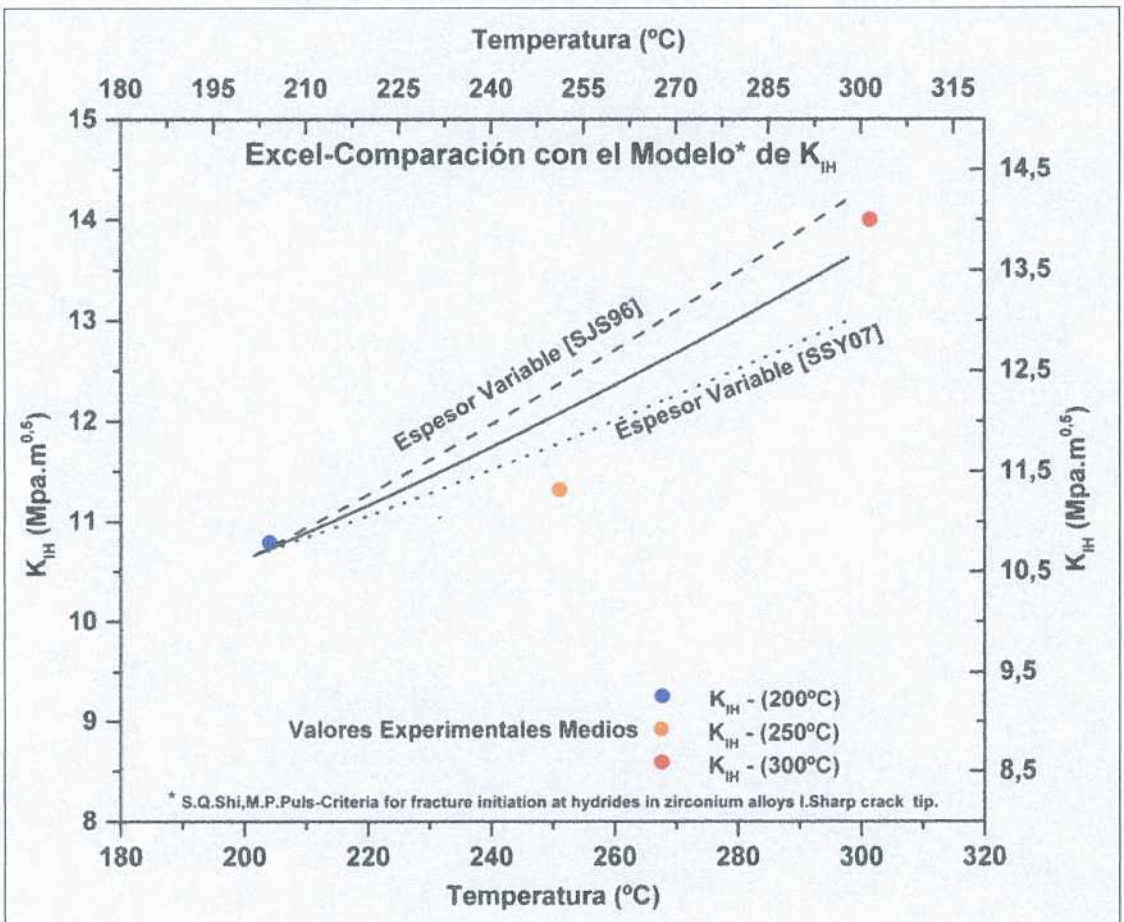


Figura N°60. Comparación de los valores experimentales obtenidos en el material Excel STT respecto del modelo teórico de [SHP94] empleando espesor de hidruro variable con la temperatura.

De la figura 60, se desprende que el mejor ajuste del modelo de K_{IH} está dado por un crecimiento de espesor del hidruro intermedio (promedio), valor que vamos a emplear para proyectar el comportamiento del K_{IH} del material Excel TT750°C/0,5h y compararlo con los valores del material STT.

Los parámetros empleados para obtener los valores de K_{IH} en el material Excel TT750°C/0,5h se muestran en la tabla 15.

En la figura 61 se muestran los valores de K_{IH} calculados con el modelo de [SHP94] en el material Excel TT750°C/0,5h y STT. De acuerdo a estos resultados, el material Excel TT750°C/0,5h se comporta de una mejor manera (valores superiores de K_{IH} para el rango de temperatura analizado) que el material Excel STT respecto a la RDIH. La diferencia entre ambas curvas resulta del cambio de la tensión de fluencia en ambos materiales. En principio, la disminución de la tensión de fluencia indicaría una mejora del parámetro K_{IH}.

Parámetro	Valor-En todos los casos T en °C
E [GPa]	$105{,}24 - 0{,}03324.T - 3{,}333.10^{-5}.T^2 - 3{,}09.10^{-8}.T^3$ GPa [PWH10]
$\varepsilon_\perp$	0,072 [SHP94bis]
τ [µm]	4,9 +0.0155.T
ν	$0{,}436 - 4{,}8.10^{-4}.(T - 27)$ [PUL90]
σ_f^h [MPa]	$675{,}7 - 0{,}09096.(T + 273) \pm 45$MPa [SHP94bis]
σ_y [MPa]	$-1{,}04.(T + 273) + 1088{,}40$ [Capítulo I, Caracterización del material Excel]

Tabla N°15. Valores empleados para el cálculo de K_{IH} con el modelo de [SHP94] en el material Excel TT750°C/0,5h

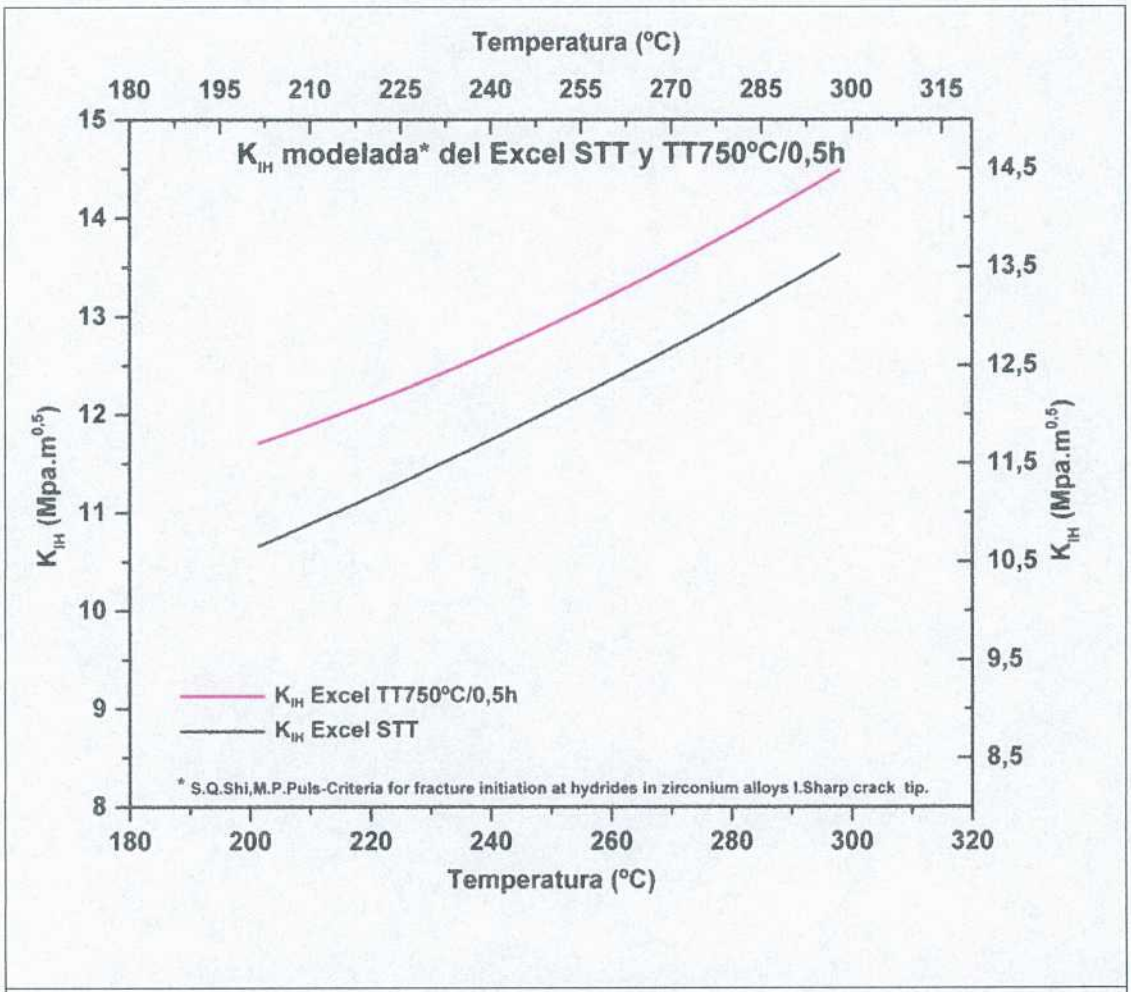


Figura N°61. Ajuste del modelo para K_{IH} con un espesor de hidruro promedio para el material Excel en las condiciones SST y TT750°C/0,5h.

Como venimos haciendo a lo largo del capítulo y a fin de comparar los únicos resultados publicados sobre el material Excel, en la figura 62 se muestran los valores medios obtenidos por [ECC95] para el rango de temperaturas de 200°C a 300°C. En el mismo gráfico, también se introdujeron los valores medios obtenidos en el material Excel STT con diferentes temperaturas.

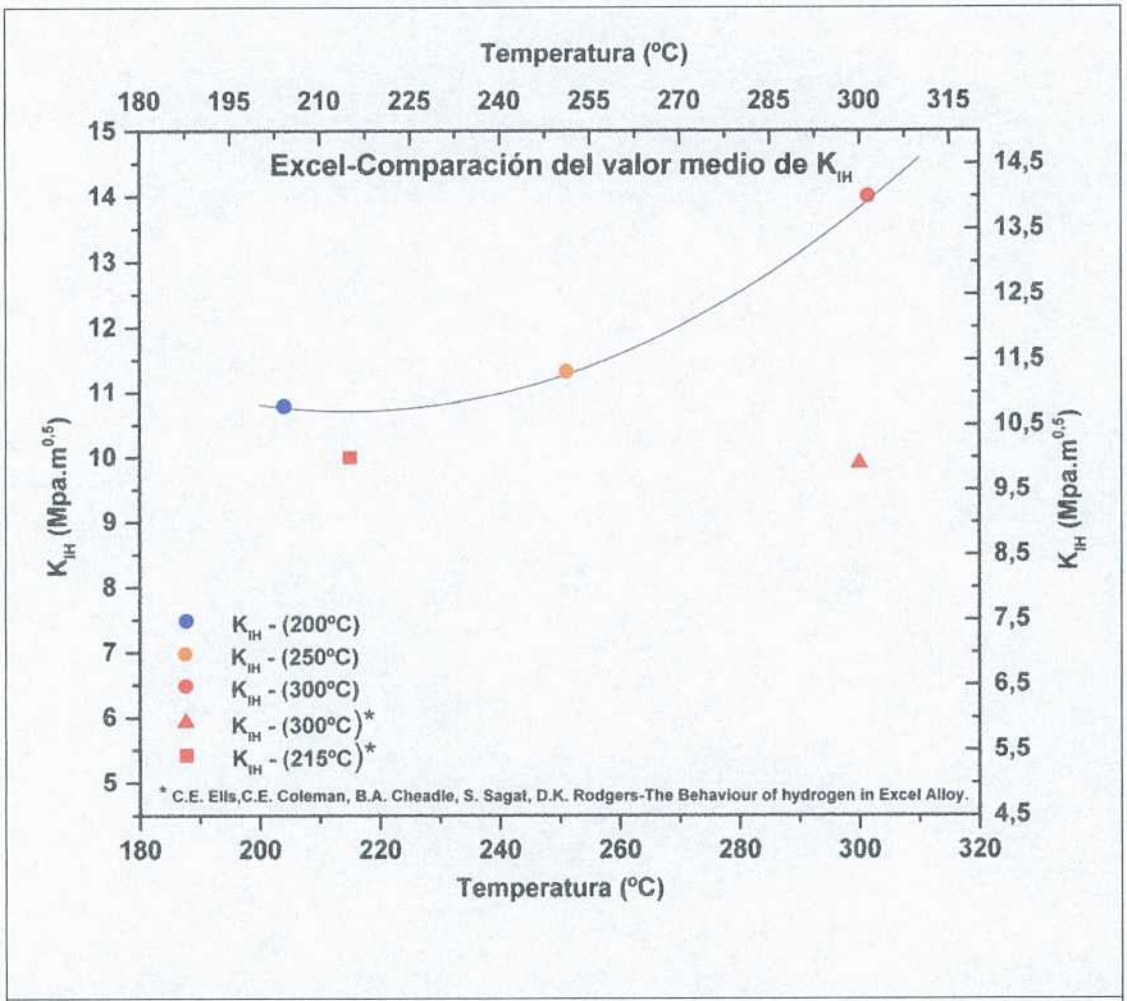


Figura N°62. Valores medios de K_{IH} encontrados en este trabajo comparados con los de [ECC95].

Se puede ver que los valores de K_{IH} medidos se encuentran por encima de los valores publicados para todo el rango de temperatura comparado, incrementándose la diferencia con el aumento de la temperatura, siendo máxima para 300°C. También se observa, que no hubo prácticamente variación para los valores de K_{IH} entre 215 y 300°C en el material ensayado por [ECC95]. Este comportamiento no es coherente con los resultados obtenidos por otros autores en los que se vio un incremento del factor K_{IH} con la temperatura o con su equivalente por la disminución de la tensión de fluencia con el incremento de la temperatura. Tampoco coincide con la tendencia encontrada por nosotros en el material Excel STT, en la que claramente se incrementó

el K_{IH} con la temperatura de acuerdo al modelo de [SHP94]. Más aún, tampoco es posible explicar la razón de los menores valores de K_{IH} obtenidos por [ECC95] con respecto a nuestro material Excel que tiene mayor tensión de fluencia, y por lo tanto debería tener menores K_{IH}. Es necesario tener más información de las características del tubo ensayado por [ECC95] para hacer una discusión de la razón de estas diferencias con nuestro material, sin embargo es importante mostrar que estos nuevos resultados obtenidos para nuestro material son muy buenos indicadores para calificar a un tubo de presión de Excel ante el riesgo de RDIH.

Como última comparación, en la figura 63 se muestran los valores medios experimentales obtenidos en el material Excel STT en este trabajo con los del material Zr-2,5Nb recolectados por más de 20 años y presentados por [SHP94, CHA06]

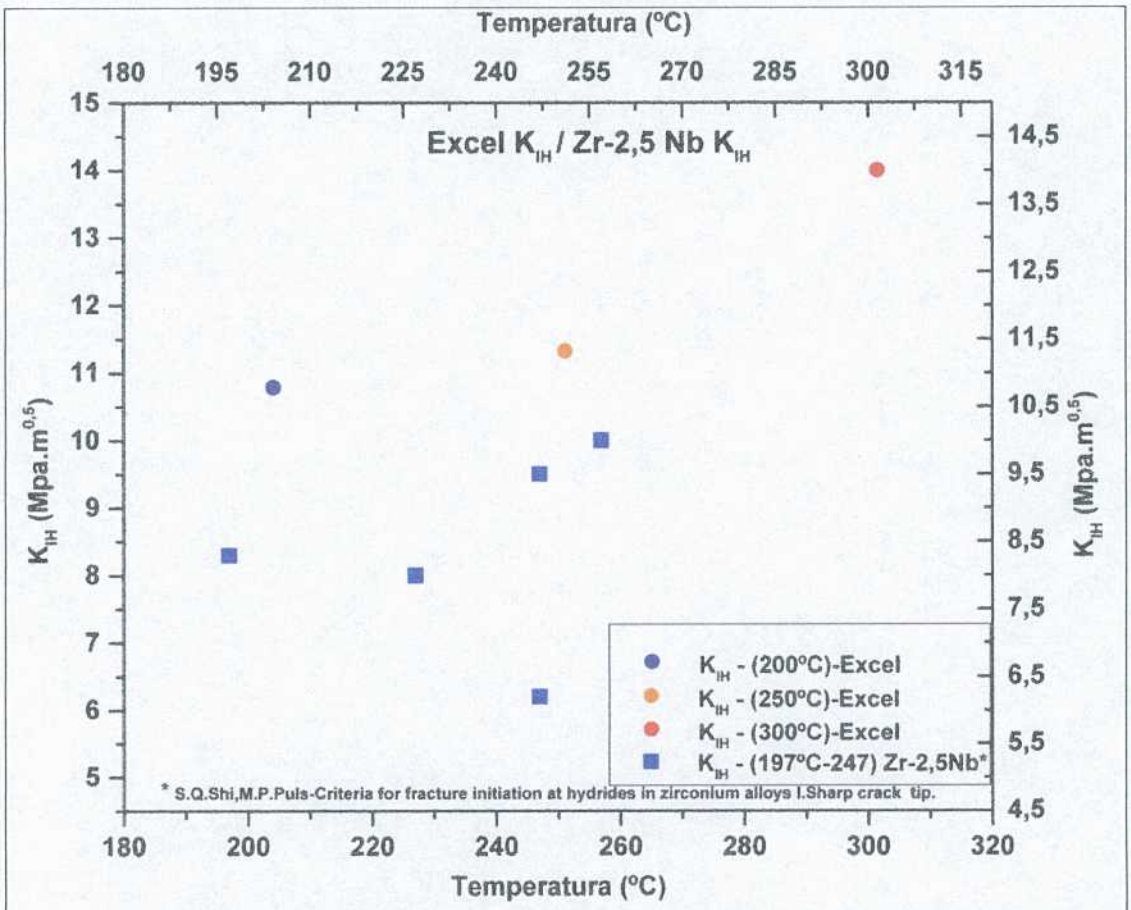


Figura N°63. Comparación de los valores medios experimentales entre el materia Excel STT y Zr-2,5Nb presentados por [SHP94].

De la figura 63, se puede observar que los valores medios obtenidos de K_{IH} del material Excel se encuentran por encima de los valores medios del Zr-2,5Nb. Carecemos de datos para hacer una discusión al respecto, por lo que solo nos remitiremos a hablar de los datos experimentales de ambos materiales. En principio, estos valores indicarían que la aleación Excel es más resistente al avance de la fisura por RDIH, siendo esto un punto más favor de la aleación Excel respecto al Zr-2,5Nb a la hora de evaluarla para su uso en tubos de presión de centrales CANDU.

A fin de terminar con el tema del factor de intensidad de tensiones, podemos mencionar que este fenómeno no es ajeno a otros materiales

como es el caso de los aceros, sin bien es importante aclarar que el proceso de avance es de origen diferente. La figura 64 muestra como varía el factor de intensidad de tensiones límite en los aceros "K_{TH}" con diferentes tensiones de fluencia, donde se observa un aumento del K_{IH} con el decrecimiento de la tensión de fluencia del material, [GEC75], al igual que sucede con las aleaciones de circonio.

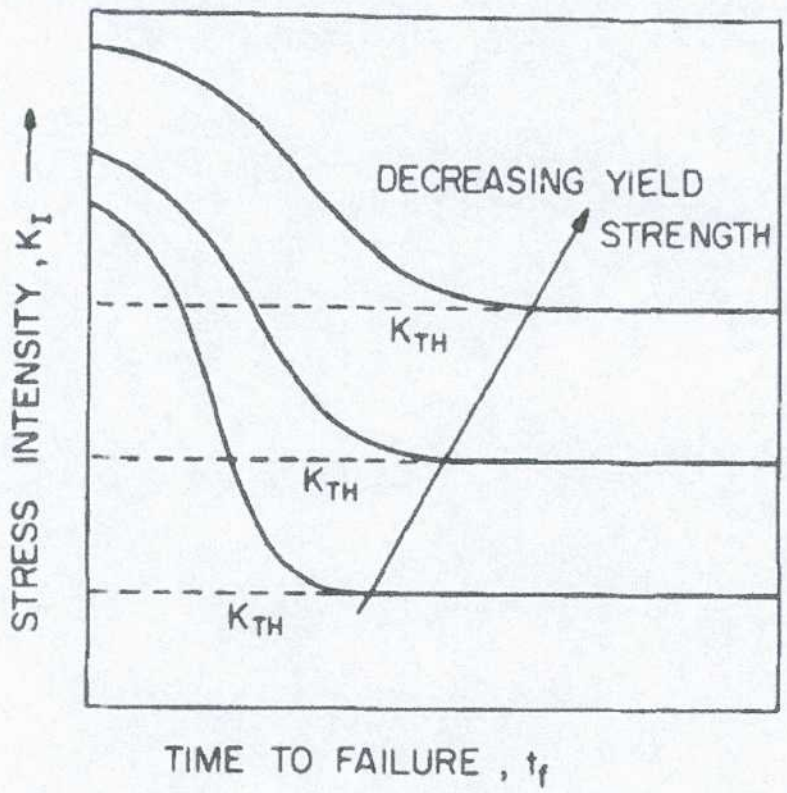


Figura N°64. Variación del factor de intensidad de tensiones umbral "KTH" en aceros con la variación de la tensión de fluencia. [GEC75].

Longitud crítica de los hidruros y estrías durante el crecimiento estable de la fisura

Existe mucha bibliografía que refiere al hecho de que disminuye la longitud de los hidruros (o la longitud de la estrías) con el incremento

de la tensión de fluencia del material, o con la disminución de la temperatura [SJS96, JEA01, SSY07, SSY07] entre otros.

En este sentido, [SHP94] primero y luego [SSY07] encontraron expresiones para hallar la *longitud crítica de lo hidruros* (longitud de fractura de los hidruros), estas expresiones se muestran a continuación respectivamente:

$$\frac{lc}{\tau} = \frac{\alpha . E . \varepsilon_{\perp}}{(1-\nu^2).\left(\frac{\sigma_y}{1-2.\nu} - \sigma_f^h\right)}$$

$$lc = \frac{(1-2.\nu)^2}{6.\pi} . \frac{K_{IC}^{\alpha} - K_I}{K_I - K_{IC}^{\delta}} . \left(\frac{K_I}{\sigma_Y}\right)^2$$

De ambas expresiones se desprende que la longitud crítica del hidruro y por lo tanto el espaciado entre las estrías aumenta con la disminución de la tensión de fluencia del material o por el incremento de la temperatura como se comentó anteriormente. Esto indicaría que en materiales con alta tensiones de fluencia disminuiría el espaciado entre estrías y viceversa.

En el material Zr-2,5Nb ensayado por [MIE09, PAR14] utilizado en muchos ejemplos de comparación con el Excel, se observa una clara distinción entre estrías en el microscopio, siendo las mismas del orden de 25μm para 300°C.

La figura 65 muestra las superficies de fractura de la probeta CB-23 que ha sido ensayada a 301°C obtenida a partir de un microscopio confocal[10] del CAC.

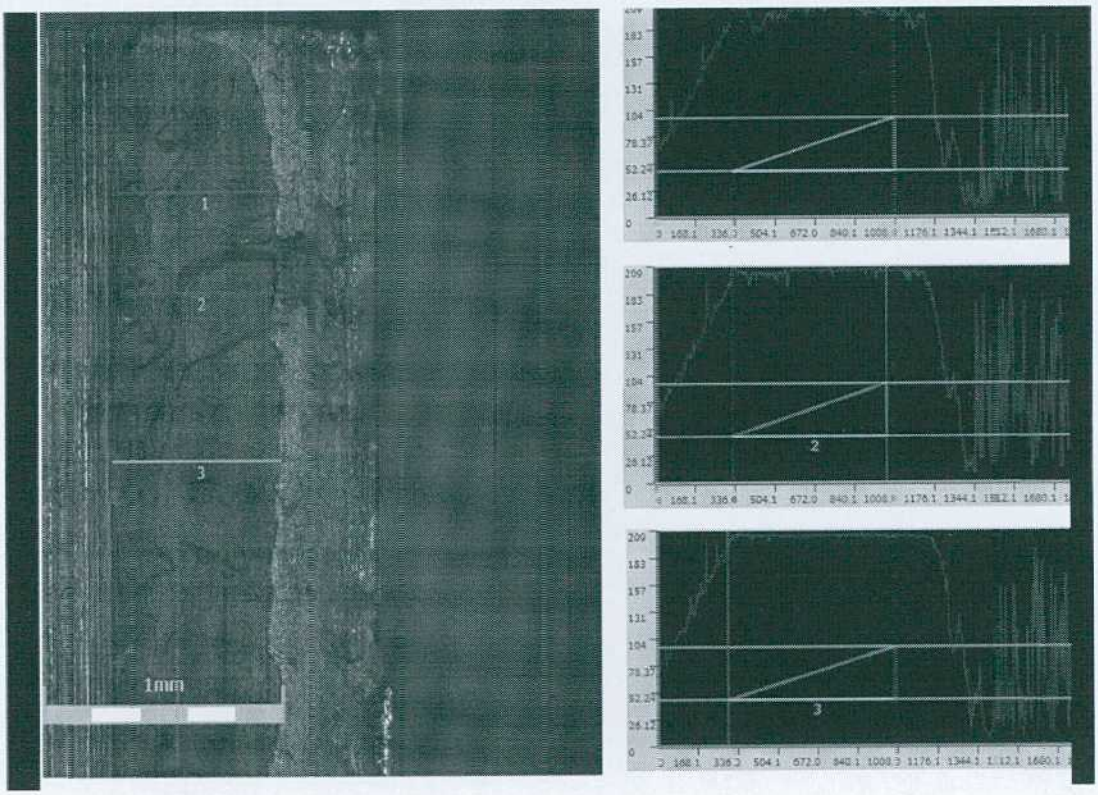


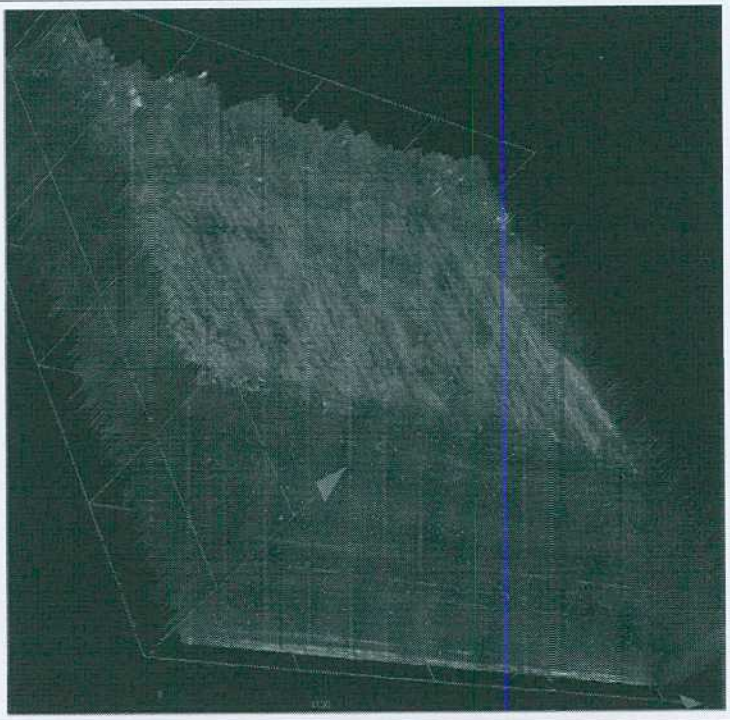
Figura N°65. Superficie de fractura de probeta CB-23 del material Excel STT ensayada a 300°C.

Los gráficos de la derecha muestran el relieve de la superficie para cada una de las trayectorias marcadas en la superficie de fractura mostradas en la imagen de la izquierda. La primera zona de cada gráfico de la derecha muestra el incremento de la altura asociada con entalla mecánica realizada en la probeta. La segunda zona (entre líneas azules)

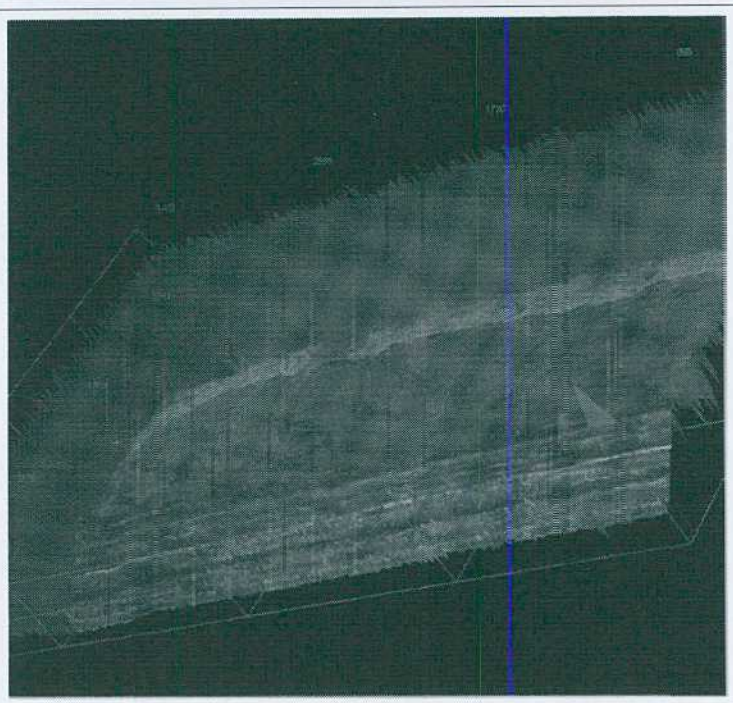
[10] Imagen tomada con un microscopio confocal de marca Olympus modelo Microscopio Confocal FluoView™1C00 que permite generar imágenes confocales de altas resolución.

corresponde a la zona de propagación por RDIH, donde se observa que la superficie de fractura es lisa y pareja, por último, la tercera zona muestra la zona de fractura por sobrecarga (dúctil). Se analizaron la totalidad de las superficies de fractura ensayadas en las probetas del tipo SEN y CCT y a pesar de los esfuerzos realizados para observar estrías en nuestro material, no pudieron ser visualizadas, concluyendo que la razón de esta causa era su espaciado muy pequeño para poder ser visualizadas. La figura 66 muestra dos imágenes de superficies de fracturas correspondientes a dos clases de probetas (SEN y CCT) empleadas en los ensayos de RDIH. En ellas se puede observar que como se dijo anteriormente, no hay rastros de estrías dejadas por los hidruros.

La razón de esta característica del material, puede estar asociado con el hecho de que la tensión de fluencia del material es muy superior a la observada en otras aleaciones de circonio como el Zr-2,5Nb o Zircaloy , pues como se mostró en el Capítulo I (Caracterización del material Excel), se encontró una relación de alrededor de 1,52 veces mayor en la dirección transversal en el tubo de presión experimental ensayado en esta tesis que tiene un 5% de deformación en frío, respecto de un tubo de presión de Zr-2,5 con 30% de deformación en frío, como el empleado por [MIE09,PAR14].



Probeta
CCT-08



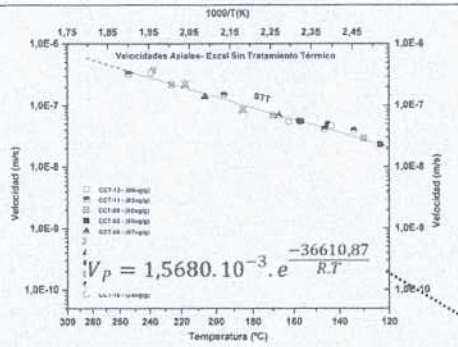
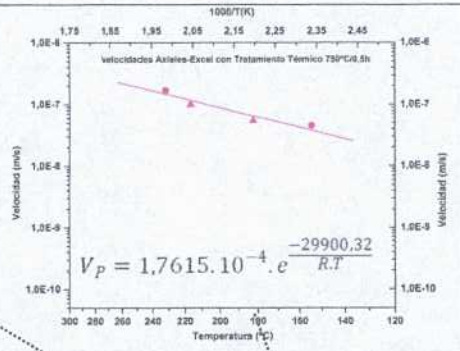
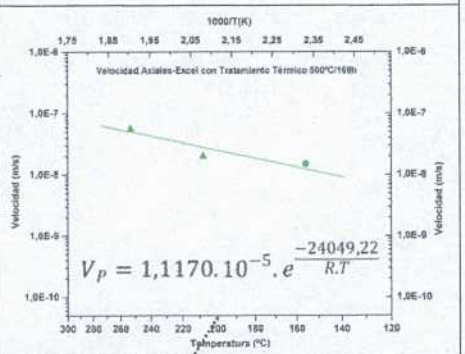
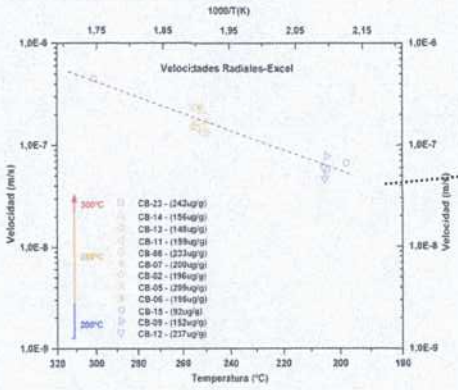
Probeta
SEN, CB-23

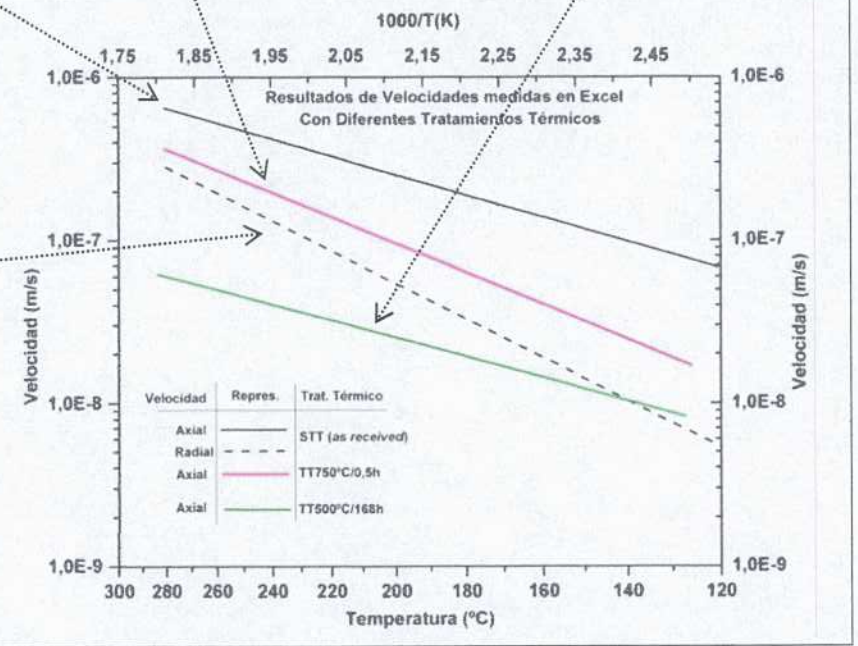
Figura N°66. Superficie de fractura de probetas empleadas en ensayos de RDIH.

Compendio de resultados experimentales.

A fin de resumir los resultados experimentales obtenidos del fenómeno RDIH en la aleación Excel estudiada en esta tesis, se muestra a continuación la tabla 16 con las expresiones de ajuste de las curvas experimentales obtenidas a lo largo del capítulo.

Excel

Velocidad	STT	TT750°/0,5h	TT500°/168h
Axial			
Radial			



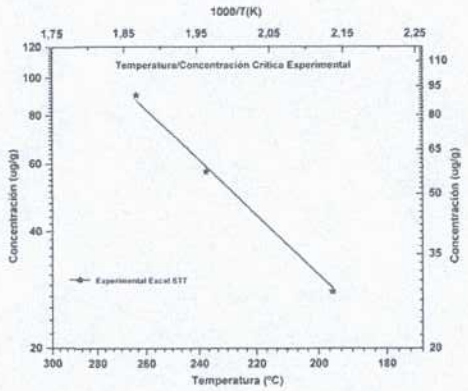
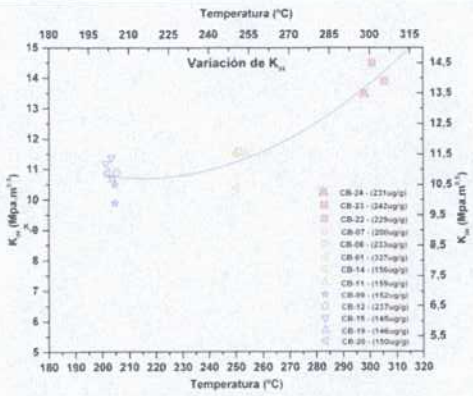
Excel	STT	
	Temp. Crítica	
	Conc. Crítica	
	Factor de Intensidad de tensiones Umbral	

Tabla N°16. Compendio de resultados experimentales obtenidos en los ensayos de RDIH

CONCLUSIONES

- Se encontró que la velocidad de propagación de la fisura por RDIH tiene un comportamiento similar al encontrado en bibliografía para otras aleaciones de circonio como el Zr-2,5Nb y Zircaloy.

- Se obtuvieron los valores experimentales de velocidad de propagación de la fisura en el material Excel con tres tipos de tratamientos térmicos STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h. La máxima velocidad de propagación de la fisura en la dirección axial se dio para el material Excel STT, siendo un poco menor para el material TT750°C/0,5h y muy inferior en el material TT500°C/168h. Estas diferencias pueden explicarse por el modelo de [SSP95] a partir de las variaciones en los términos de difusión y solubilidad del modelo que cambian con los tratamientos térmicos en el material Excel. En los ensayos de velocidad que se hicieron en la dirección radial con el material Excel STT y TT750°C/0,5h se encontró la misma tendencia que en la velocidad axial

- La velocidad de propagación de fisura por RDIH en el material Excel STT es superior a la del material Zr-2,5Nb, siendo para la dirección axial alrededor de 10 veces comparado con el material estudiado por [MIE09, PAR14]. La razón de la mayor velocidad puede estar asociada al hecho de una mayor fracción de la fase β (que se encuentra alineada en la dirección axial), mayor coeficiente de difusión y una mayor tensión de fluencia en el material. En cambio para el material Excel TT500°C/168h la diferencia se hace nula alrededor de los 250°C debido al hecho de la disminución del coeficiente de difusión por la disminución de los caminos rápidos (fase β muy entrecortada) y la disminución de la solubilidad que sufre el material luego del tratamiento térmico y que afectan la velocidad.

- Se obtuvieron los valores experimentales de la Temperatura Crítica/Concentración Critica del material Excel STT. Se encontró un muy buen ajuste con el modelo de [SHP94]. Las proyecciones del modelo con el material Excel TT750°C/0,5h y Excel TT500°C/168h mostraron que la condición de menor temperatura crítica o mayor concentración crítica es para el material Excel TT750°C/0,5h.

- Las comparaciones experimentales con el material Zr-2,5Nb de [CIR02] mostraron que la aleación Excel tiene una Temperatura Crítica de alrededor de 35°C por debajo de la aleación Zr-2,5Nb o una Concentración Crítica superior de 28 µg/g de hidrógeno. Esta Concentración Critica se incrementa a 40 µg/g de hidrógeno, si lo comparamos con los valores del material Excel TT750°C/0,5h extrapolados del modelo teórico de [SSP95]

- Se verificó que la Temperatura Crítica es superior a la temperatura de precipitación, quedando en evidencia que no se requieren hidruros precipitados en el volumen para que se produzca la RDIH.

- Se obtuvieron los valores experimentales del factor de intensidad de tensiones umbral para el material Excel STT en la dirección radial. Se observó que el mismo aumenta con la temperatura. Se encontró un buen ajuste del modelo de [SHP94] con un espesor de hidruro variable. De acuerdo al modelo, el material Excel TT750°C/0,5h tiene un K_{IH} más elevado, efecto que está asociado a la disminución de la tensión de fluencia del material. A partir de los datos recolectados en bibliografía para el material Zr-2,5Nb por más de 20 años [SHP94, CHA06], el factor de intensidad de tensiones umbral para el material Excel STT a 300°C fue de alrededor de 14 MPa.$\sqrt{m}$ hasta 10,8 MPa.$\sqrt{m}$, valores muy superiores a los valores medios en el material Zr-2,5Nb que son de 9,8 MPa.$\sqrt{m}$ a 250°C y 8 MPa.$\sqrt{m}$ a 200°C.

- Se propuso un método para determinar la velocidad de propagación radial de una fisura por RDIH a partir de un ensayo de K_{IH} con una máquina del tipo *Cantilever Beam* (CB). Las velocidades obtenidas con este método son indistinguibles de los obtenidos por medio de ensayos de CB en donde la velocidad de propagación se midió con un K_I alto para independizarse del K_I (zona II de propagación de la velocidad).

- No pudieron observarse las estrías originadas por el avance de la fisuran por RDHI, esto puede asociarse al hecho de que la tensión de fluencia del material es superior a la de otros materiales en la que su distinción es muy clara como el Zr-2,5Nb o el Zircaloy.

- A partir de los resultados obtenidos, el comportamiento de la aleación Excel ante el fenómeno de Rotura Diferida por Hidruros es muy alentador. Hasta el momento es escasa la información publicada sobre esta aleación, por lo que este trabajo tiene gran relevancia para iniciar estudios en el material Excel para ser usado en la confección de tubos de presión de centrales tipo CANDU. Más aun, podemos decir que el material Excel con un tratamiento térmico de 750°C por media hora enfriado en horno (**TT750°C/0,5h**) es el que tiene un mejor comportamiento ante la RDIH. Esto está de acuerdo con los escasos resultados encontrados en bibliografía [ECC95, CHF82, IBC85, CHHPAT] donde indican que la condición para su uso en tubos de presión es con tratamiento térmico final de 750°C/0,5h.

Finis coronat opus.....

REFERENCIAS

- [AMC87] K,F. Amouzouvi, L.J. Clegg , Effect of Heat Treatment on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5 Wt Pct Nb. Metallurgical Transaction A 18, (1987), 1687-1694.

- [BEA76] A. G. Beattie, Energy Analysis in Acoustic Emission, Materials Evaluations 34, (1976), 73-78.

- [CDH06] P. Cirimello, G. Domizzi, R. Haddad-Influence of metallurgical variables on delayed hydride cracking in Zr-Nb pressure tubes. Journal of Nuclear Materials 350, (2006), 135-146.

- [CHA06] K.S. Chan, An Assessment of Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloy Cladding Tubes Under Stress Transients, Work supported by the Y.S. Nuclear Regulatory Research Commission (Contract No.NRC-02-07-006) and Southwest Research Institute®, (2006).

- [CHF82] B.A. Cheadle, R.A. Holt,V .Fidleris, A.R. Causey, V.F. Urbanic, High-Strength, Creep-Resistant Excel Pressure Tubes, Zirconium in the Nuclear Industry-Proceeding of the Fifth International Conference-STP754, (1982).

- [CIR02] P. Cirimello, Influencia de variables metalúrgicas en la velocidad de propagación de fisuras por Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) en Zr-2,5% Nb, Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2002)

- [CML11] C.E.K. Coleman, G.A. McRae, B.W. Leitch, Evaluating the Risk of Delayed Hydride Cracking in Components Made from Zirconium Alloys, Corrosion Solutions Conference 2011-Proceedings, Paper 7C, (2011), 289-296.

- [COL86] C. E. Coleman, Acoustic Emission from zirconium alloys during mechanical and fracture testing, Atomic Energy of Canada Limited AECL-9111, (1986).

- [COX90] B. Cox, Environmentally-induced cracking of zirconium alloys a review, Journal of Nuclear Materials 170, (1990), 1-23.

- [DNP77] R. Dutton, K. Nuttall, M. P. Puls, L. A. Simpson, Mechanisms of Hydrogen Induced Delayed Cracking in Hydride Forming Materials, Metallurgical Transactions A, Volume 8,October ,(1977), 1553-1562.

- [ECC95] C.E. Ells a, C.E. Coleman, B.A. Cheadle, S. Sagat, D.K. Rodgers, The behavior of hydrogen in Excel Alloy. Journal of Alloy and Compounds 231, (1995), 785-791.

- [ELL97] C.E. Ells, A Technical History of Atomic Energy of Canada Limited as Seen from Its Research Laboratories D.G. Hurst, Canada Enters the Nuclear Age, Chapter Twelve, Fuel Channels, (1997).

- [GEC75] W.W. Goerberich, Y.T. Chen, Hydrogen-Controlled Cracking- An Approach to Threshold Stress Intensity, Metallurgical Transactions, 6, (1975), 271-278.

- [GMD07,] A. Grybenas, V. Makarevicius, G .Dundulis Effect of test temperature and load ratio on hydride cracking rate of Zr-2,5Nb alloy N°63. Mechanika, (2007), 21-26.

- [GUA55]-E. A. Gulbransen and K.F. Andrew, Solubility and decomposition pressure of hydrogen in alpha-zirconium. Transactions AIME. Journal of Metals 7, (1955), 136-144.

- [HEC87]C. R. Heiple, S. H. Carpenter, Acoustic Emission Produced by Deformation of Metals and Alloys-A review: Part I , Journal of Acoustic Emission Vol. 6 N° 3 , (1987), 177-204.

- [HUM91] F.H. Huang , E.J. Mills Delayed Hydride Cracking Behavior for Zircaloy-2 Tubing, Metallurgical Transaction A, 1991-22A-2049

- [HYO13] Ahmad Hussain, Dheya Al-Orthmany, Assessment of Aging of Zr-2,5Nb Pressures Tubes for Use in Heavy Water

Reactor, Journal of Natural Sciences Research,Vol 3 N°2, (2013), 96-103.

- [IAEA-TECDOC-1609] Inter-comparison of techniques for inspection and diagnostics of heavy water reactor pressure tubes: Determination of hydrogen concentration and blister characterization, (2009).

- [IAEA-TECDOC-1410] Delayed Hydride Cracking in zirconium alloys pressure tube nuclear reactors, (2004).

- [IAEA98] R. Choubey, DHC Axial velocity test procedure for IAEA round-robin test program, in: AECL Report No. FC-IAEA-02 T1.20.13-CAN-27363-02, (1998).

- [IBC85] E.F. Ibrahim, B.A. Cheadle, Development of zirconium alloys for pressure tube in CANDU reactors, Canadian Metallurgical Quaterly, vol24, N°3, (1985), 273-281.

- [JE01] M.T. Jovanovic, R.L. Eadie, Y. Ma, M. Anderson, S. Sagat, V. Perovic, The effect of annealing on hardness, microstructure and delayed hydride cracking in Zr-2,5Nb pressure tube material, Materials Characterization 47, (2001), 259-268.

- [KHL97] D. Khatamian, V .C. Ling, Hydrogen solubility limits in α- and β-Zirconium. Journal of Alloys and Compounds 253-254, (1997).162-166.

- [KKI04] Y.S. Kim, S.J. Kim, K.S. Im, Delayed hydride cracking in Zr-2,5Nb tube with the cooling rate and the notch tip shape, Journal of Nuclear Materials 335, (2004), 387-396.

- [KPP95] D. Khatamian, Z. L. Puls, C.D., Cann, Hydrogen solubility limits in Excel, an experimental zirconium-based alloy, Journal of Alloys and Compounds 231, (1995),488-493.

- [KRA81] R. Krishnan, M K Asundi, Zirconium alloys in nuclear technology, Procedia Indian Academy Science, Vol 4, (1981), 41-56.

- [LUP13], V.T. Lupori, Caracterización del comportamiento de una aleación de Zr-2,5Nb en función de distintos tratamientos termo-mecánicos, Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2013).

- [MCL10] G.A. McRae, C. E. Coleman, B. W. Leitch, The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials 396, (2010), 130-143.

- [MIE09] J. I. Mieza, Rotura Diferida Inducida por hidruros en la aleación Zr-2,5Nb, Tesis Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín. (2009).

- [MKZ09] V.A. Markelov, P.V. Kotov, and T.N. Zheltkovskaya, Temperature dependence of the velocity of delayed hydride

Cracking in Zr-2.5%Nb alloy, Inorganic Materials: Applied Research, (2010),217-224.

- [MVD11] J.I. Mieza, G. Vigna, G. Domizzi. Evaluation of variables affecting crack propagation by Delayed Hydride Cracking in Zr-2,5Nb with different heat treatments. Journal of Nuclear Materials 411, (2011), 150-159.

- [NOG78] Northwood, D.O, Gilberet, R.W, Hydrides in zirconium-2,5 wt.% niobium alloy pressure tube, Journal of nuclear Materials, 78, (1978),112-116.

- [PAR14] S. Parodi, Determinación de la temperatura máxima de propagación de fisuras por rotura diferida inducida por hidruros en Zr-2.5Nb, Trabajo final de Ingeniería, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín. (2014).

- [CHHPAT)-B.A. Cheadle, R.A. Holt, Low in Reactor creep Zr-Base Alloy tubes, Canadian Patent N°1 163 120, (1984), 1-29.

- [PLS03] M.P. Puls, B.W. Leitch, S.Q. Shi, The effect of Applied stress accommodation Energy and the Solvi for the Formation and Dissolution of Zirconium Hydride, Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions, Edited by N.R. Moody, A.W. Thompson R.E. Ricker, GW Was and R.H. Jones-TMS-, (2003).

- [PSA14] S.A. Parodi, Determinación de la temperatura máxima de propagación de fisura por Rotura Diferida Inducida por Hidruros en Zr-2,5Nb. Tesis de Grado - Instituto Sabato, (2014).

- [PUL90] M.P. Puls, Effect of Crack Tip Stress States and Hydride-Matrix Interaction Stresses on Delayed Hydride Cracking. Metallurgical Transactions, Vol 21, (1990), 2905-2917.

- [PWH10] Z.L. Pan, N. Wang, Z. He ,Measurements of Elastic Modulus in Zr Alloys for CANDU Applications,11th International Conference on Candu Fuel, Niagara Falls, Ontario, Canada,(2010) October, 17-20.

- [SAC86] J. F. Sagat, R Ambler, C. E. Coleman, Application of Acoustic Emission to Hydride Cracking, Atomic Energy of Canada Limited AECL-9258 , (1986).

- [SAP03] S. Sagat, M.P. Puls, Temperature Limit for Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5% Alloys, Transactions of the seventeenth International conference on structural mechanics in reactor technology (SMiRT 17), Prague, Czech Republic, August 17-22, 2003, Paper No. G06-4, (2003), 1-8.

- [SCC94] S. Sagat, C.E. Coleman, M. Griffths, B.J.C. Wilkins, The Effect of Fluence and Irradation Temperature on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb.ASTM STP1245.(1994),35-61.

- [SCR87] C. B. Scruby, An Introduction to Acoustic Emission, Journal of. Physics E Vol. 20 , (1987), 943-953.

- [SHM04] A. A. Shmakov, Critical length and thickness of hydride plates with delayed hydride cracking in zirconium alloys, Atomic Energy, Vol 97, No 4, (2004), 707-712.

- [SHP94] S-Q. Shi, M.P. Puls, Criteria for fracture initiation at hydride in zirconium alloys I. Sharp crack tip. Journal of Nuclear Materials 208, (1994),232-242.

- [SHP94bis] S. Q. Shi, M. P. Puls, Dependence of the threshold stress intensity factor on hydrogen concentration during delayed hydride cracking in zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials 218, (1994), 30-36.

- [SIP79] L. A. Simpson, M.P. Puls, The effects of stress, temperature and hydrogen content on hydride-induced crack growth in Zr-2,5 Pct Nb, Metallurgical Transactions A 10, August (1979), 1093-1105.

- [SIC77] L. A Simpson, C. F. Clarke, Application of the potential-drop method to measurements of hydrogen-induced sub-critical crack growth in zirconium-2.5wt% niobium, Atomic Energy of Canada Limited AECL-5815, (1977).

- [SJS96] G.K. Shek, M.T. Jovanovic, H. Seahra, Ma, D. Li, R.L. Eadie, Hydride Morphology and striation formation during delayed hydride cracking in Zr-2,5%Nb, Journal of Nuclear Materials 231, (1996), 221-230.

- [SKD90] B.C. Skinner, R. Dutton, Hydrogen Diffusivity in α-β Zirconium alloy and its Role in Delayed Hydride Cracking, Hydrogen Effects on Material Behavior N. R. Moody and A.W. Thompson, The Minerals, Metals & Materials Society, (1990).

- [SKK02] E.N. Singh, Niraj Kumar, R. Kishore, S. Roychaudhury, T.K. Sinha, B. P. Kashyap, Delayed Hydride Cracking in Zr-2,5Nb pressure tube material, Journal of Nuclear Materials 304, (2002),189-203.

- [SRS04] R.N. Singh, S. Roychowdhury, V.P. Sinha, T.K. Sinha, P.K. De, S. Banerjee, Delayed hydride cracking in Zr-2,5Nb pressure tube material influence of fabrication routes. Materials Science and Engineering 374, (2004), 342-350.

- [SSP95] S.Q .Shi, G.K. Shek, M.P. Puls-Hydrogen Concentration limit and critical temperatures for delayed hydride cracking in zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials 218, (1995),189-201.

- [SSY07] A. A. Shmakov, R. N. Singh, D. Yan, R. L. Eadie, Y. H. Mayvienko, A combined SIF and temperature model of delayed hydride cracking in zirconium materials, Computational Materials Science 39, (2007) 237-241.

- [WBM90] H.W. Wong, V. K. Bajaj, G.D. Moan, The Role of Leak-Before-Break in Assessment of Flaws Detected in CANDU Pressure Tubes, International Journal of Pressure Vessels and Piping 43, (1990), 23-37.

- [WEF62] D.G. Wetlake, E. S. Fisher, Precipitation of zirconium hydride in alpha-zirconium crystals, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 224, (1962) 254-258.

- [WMS97] D. Wäppling, A.R. Massih, P, Ståhle, A model for hydride-induced embrittlement in zirconium-based alloys, Journal of Nuclear Materials 249, (1997), 249-231.

- [YOC98] Ho-Sik Yoo, Jin-Gon Chung, A review of Pressure Tube Failure Accident in the CANDU Reactor and Methods for Improving Reactor Perfomance, Journa of the Korean Nuclear Society 30, (1998). 262-272

- [YSK05] Young Suk Kim, Driving force for delayed Hydride Cracking of Zirconium alloys, Metals and Materials International 11. (2005), 29-38.

- [YYY09] Yuan Gou, Yanrong Liu. Hongtong Chen, Shihan Ying, Evaluation of delayed hydride cracking in Zr-2,5Nb CANDU and RBMK pressure tubes. Materials and Design 30, (2009), 1231-1235.

- [SCP00] S. Sagat, S. K. Chow, M. P. Puls, C. E. Coleman, Delayed hydride cracking in zirconium alloys in a temperature gradient, Journal of Nuclear Materials 279, (2000), 107-117.

- [SSC09] R.N. Singh, P. Ståhle, J. K. Chakravartty, A.A. Shmakov, Threshold stress intensity factor for delayed hydride cracking in Zr-2,5%Nb pressure tube alloy, Materials Science and Engineering A 523, (2009), 112-117.

TRABAJOS GENERADOS

- Comparison of delayed hydride cracking behavior of two zirconium alloys, L. M. E. Ponzoni, J. I. Mieza, E-De las Heras, G. Domizzi, Journal of Nuclear Materials, Volume 439,(2013),pp238-242.

- Comparison of DHC behaviour of two zirconium alloys, L. M. E. Ponzoni, J.I. Mieza, E-De las Heras, G. Domizzi, Second International conference on advances in nuclear materials, February, Mumbai, India (2011).

- Variación del factor K_{IH} con la temperatura en la aleación Excel de uso nuclear, L. M. E. Ponzoni, J.I. Mieza, E-De las Heras, G. Domizzi, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 13°SAM-CONAMET,Misiones Argentina, Septiembre (2013)

- Estudio de la Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) en dos aleación de circonio para centrales tipo CANDU. L. Ponzoni, J. I. Mieza, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina. Noviembre, (2011).

- Rotura Diferida Inducida por Hidruros en Zr-2,5Nb;método alternativo de prefisuración, J. I. Mieza, L. Ponzoni, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina. Noviembre, (2009).

- Señales de Emisión Acústica como proceso puntual de renovación, J. I. Mieza, L. Ponzoni, M. E. De Las Heras, G. Domizzi,8vo encuentro del grupo Latinoamericano de Emisión Acústica, Buenos Aires Argentina, Septiembre (2013).

- Estudio de las variables que afectan la solubilidad de hidrógeno en Zr-2,5Nb, S. Parodi, L. Ponzoni, J. I. Mieza, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales-14°SAM-CONAMET-Santa Fé, Argentina. Octubre, (2014).

TRABAJOS FUTUROS

- Profundizar el estudio del efecto de las tensiones generadas en la punta de la fisura no consideradas por el modelo de [SSP95] a fin de verificar su efecto en la temperatura crítica/concentración crítica.

- Determinar el K_{IH} en el material Excel con los tratamientos térmicos de 750°C/0,5h y 500°C/168h y corroborar el comportamiento con el modelo de [SHP94].

- Determinación de la velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial del material Excel TT750°C/0,5h y TT500°C/168h.

CONCLUSIONES FINALES

No te detengas...

Walt Whitman

(1819-1892)

Por Lucio Ponzoni

La aleación Excel fue estudiada en diferentes condiciones metalúrgicas (STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h) desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas (Tensión de Fluencia, Microdureza), la solubilidad del hidrógeno y la Rotura Diferida Inducida por Hidruros (Velocidad de propagación, Temperatura/Concentración Crítica, K_{IH}), para lo cual fue necesario el diseño y construcción de una máquina para realizar los ensayos de K_{IH}.

A fin de mejorar la presentación de los resultados, a continuación haremos un compendio de los resultados obtenidos a lo largo de esta tesis, para ello mostraremos en el mismo orden que se escribió esta tesis las conclusiones arribadas en cada capítulo, para dar inicio a las conclusiones y reflexiones finales con la que intentaremos dar respuesta a la pregunta que dio origen a esta investigación: *¿tiene potencial la aleación Excel para su uso como tubo de presión desde el punto de vista de la RDIH?*

A diferencia de los demás capítulos, nos toca decir ahora, finalicemos ya de una vez.....

Conclusiones Capítulo I: Caracterización del material Excel

- La microestructura de la aleación Excel es similar a la del material Zr-2,5Nb en cuanto son bifásicas (α y β), con la fase β alargada en la dirección axial del tubo estando el Sn presente en la fase α mientras que el Mo y Nb presentes en la fase β.

- Se midió la composición química de la aleación, (elementos aleantes e impurezas) encontrando valores similares a los publicados en bibliografía.

- Se determinó la concentración de hidrógeno en el material *as received* y en muestras cargadas en forma gaseosa y se comprobó a partir de mediciones realizadas por cromatografía y contrastadas con un patrón, que el método de la carga gaseosa de hidrógeno es muy preciso.

- Se determinó la fracción de la fase β en el material Excel con diferentes tratamientos térmicos, observando que el contenido de β en el material STT y TT750°C/0,5h es similar (~17%) mientras que con el TT500°C/168h la fracción de β disminuyó a la mitad (~8,5%) mostrando una morfología de partículas similar al encontrado en aleaciones Zr-2,5Nb envejecidas.

- A partir de imágenes de microscopio óptico y realizando un análisis cuantitativo, se puede ver que la cantidad de hidruros en el material Excel (para una muestra con una concentración de hidrógeno determinada) fue superior en el material Excel TT500°C/168h y similar en el material Excel STT y TT750°C/0,5h. Este comportamiento se lo adjudicó al grado de descomposición de la fase β.

- Haciendo un análisis comparativo de la cantidad de hidruros precipitados (usando micrografías ópticas) en el material Excel con una concentración de hidrógeno superior a la de un material Zr-2,5Nb se encontró que la fracción de hidruros en el material Excel era inferior contrariamente a lo esperado, explicándose este comportamiento al hecho de la mayor solubilidad del H en el material Excel.

- Se encontró a partir de imágenes MET que el tamaño de grano del material Excel TT750°C/0,5h es superior al del material en condiciones STT y TT500°C/168h. También del análisis de las

imágenes MET se encontró en el material STT la presencia de la fase metaestable ω de tamaño muy pequeño dentro de los granos β_{ZR}.

- La mayor microdureza en el material Excel se encontró en condición STT, mientras que la mayor disminución se obtuvo luego del TT750°C/0,5h. En el material muy envejecido (Excel TT500°C/168h) no disminuyó en gran medida la microdureza del material.

- No se observó cambios en los valores de microdureza en el material Excel STT con diferentes concentraciones de hidrógeno.

- La resistencia mecánica de la aleación Excel, en las tres condiciones estudiadas (STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h), es superior a la del material Zr-2,5Nb empleado en tubos de presión actuales. Esto fue comprobado a partir de ensayos de tracción uniaxial y de microdureza Vickers.

Conclusiones Capítulo II. Solubilidad de la aleación Excel

- Se determinó la solubilidad de la aleación Excel con diferentes tratamientos térmicos. Se encontró una buena relación de ajuste del tipo Arrhenius CH=A.exp(-Q/RT) para los tres tipos de tratamientos térmicos en el Excel.

- No se encontraron diferencias importantes de solubilidad en el material Excel *as received* y TT a 750°C por 0,5 horas. El material TT a 500°C por 168 horas, que sufrió un importante

envejecimiento de la fase β, tiene una SST muy inferior a las dos anteriores. Las similitudes y diferencias están asociadas con la fracción presente de la fase β en la aleación: 17% *as received*, 17% tratado térmicamente a 750°C/0,5 horas y 8,3% tratado térmicamente a 500°C/168 horas.

- La aleación Excel tiene una mayor solubilidad que la aleación Zr-2,5Nb en condiciones *as received* y TT 750°C/0,5hs, pero superior a la del Excel 500°C por 168 h. Esto también concuerda con la fracción de fase β que en tubos de Zr-2,5Nb es del orden del 10%. También podría existir un efecto de los aleantes ya que estudios previos indican que la presencia del Sn aumenta la solubilidad de la fase α. En tanto que el molibdeno puede jugar un rol fundamental en el aumento de la solubilidad de la fase β.

- Se verificó, como en otros trabajos, que la SSTd solo se vé afectada por el efecto de envejecimiento o sea con la descomposición de la fase β y ω de la aleación (aumento de la Td). Mientras que a la SSTp se le suma el efecto de relevamientos de defectos (el envejecimiento aumenta la Tp en tanto que el relevamiento de defectos la disminuye).

- El material TT/750°C fue más estable que el material STT a los efectos de envejecimiento del material, y se obtuvieron las mayores similitudes de solubilidad con el material estudiado por [KPP95] perteneciente a un tubo de presión de material Excel designado por AECL con el número 598.

- Para temperatura máximas inferiores a la transformación monotectoide, en el material Excel *as received* y el tratado térmicamente a 750°C por 0,5 horas la STTp presenta un mínimo debido al solapamiento de los efectos de envejecimiento y

recuperación de defectos. Por encima de los 600°C la SSTp es afectada por la recuperación de la fase β.

- En el material muy envejecido por el tratamiento térmico a 500°C por 168 h la SSTp aumenta con el tiempo y la temperatura debido al relevado de defectos hasta la temperatura de transformación monotectoide. Por encima de ese valor, el incremento se debe a la recuperación de la fase β y el relevado de defectos.

- A partir de las consideraciones del modelo de solubilidad de [PUL90],[PUL08] y de los resultados obtenidos en las experiencias de solubilidad, se reevaluaron las energías intervinientes en los procesos de disolución y precipitación, incorporando un término de energía de interacción interna asociada con las tensiones generadas por lo hidruros vecinos. Las ecuaciones encontradas explican los resultados experimentales del material Excel estudiado en esta tesis, como también los resultados de [KHA03] y [PPM14].

Conclusiones Capítulo III: Diseño y construcción de máquinas de K_{IH}

- Se diseñaron con éxito dos máquinas de ensayos de K_{IH} con diferentes sistemas de cargas y se construyeron en total tres máquinas en el laboratorio de Hidrógeno en Materiales del CAC. Una de las máquinas diseñadas utiliza un sistema de carga formado por un peso muerto de masa variable con un grado de automatización medio (modelo electroválvula), mientras que el diseño empleado en la construcción de las otras dos máquinas (modelo PAP) utiliza un sistema de carga por medio de un tornillo de potencia comandado por un motor PAP que permite un control más preciso del ensayo, con un grado de automatización mayor.

- Las máquinas fabricadas se emplearon para la medición en el material Excel de K_{IH} y la velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial.

- Estas máquinas se emplearon en la calificación de K_{IH} de los tubos de presión de Zr-2,5Nb fabricados por CONUAR para la extensión de vida de la Central Nuclear Embalse.

- Los ensayos y procedimientos empleados en estas máquinas fueron aprobados por AECL. También se encuentran dentro del sistema de calidad del laboratorio de materiales del CAC que tiene certificación ISO 9001:2008.

- El desarrollo de estas máquinas generó la escritura de dos documentos internos de la Gerencia de Materiales del CAC [GIT-43/14, GIT-44/14] referidos a las máquinas de ensayos de K_{IH}.

- Se usó la experiencia adquirida en la fabricación de estas máquinas para el diseño y construcción de una máquina de ensayo de K_{IH} en vainas de combustibles de Zry-2.

Conclusiones Capítulo IV: Rotura Diferida Inducida por Hidruros en la aleación Excel

- Se encontró que la velocidad de propagación de la fisura por RDIH tiene un comportamiento similar al encontrado en bibliografía para otras aleaciones de circonio como el Zr-2,5Nb y Zircaloy.

- Se obtuvieron los valores experimentales de velocidad de propagación de la fisura en el material Excel con tres tipos de tratamientos térmicos STT, TT750°C/0,5h y TT500°C/168h. La

máxima velocidad de propagación de la fisura en la dirección axial se dio para el material Excel STT, siendo un poco menor para el material TT750°C/0,5h y muy inferior en el material TT500°C/168h. Estas diferencias pueden explicarse por el modelo de [SSP95] a partir de las variaciones en los términos de difusión y solubilidad del modelo que cambian con los tratamientos térmicos en el material Excel. En los ensayos de velocidad que se hicieron en la dirección radial con el material Excel STT y TT750°C/0,5h se encontró la misma tendencia que en la velocidad axial

- La velocidad de propagación de fisura por RDIH en el material Excel STT es superior a la del material Zr-2,5Nb, siendo para la dirección axial alrededor de 10 veces comparado con el material estudiado por [MIE09, PAR14]. La razón de la mayor velocidad puede estar asociada al hecho de una mayor fracción de la fase β (que se encuentra alineada en la dirección axial), mayor coeficiente de difusión y una mayor tensión de fluencia en el material. En cambio para el material Excel TT500°C/168h la diferencia se hace nula alrededor de los 250°C debido al hecho de la disminución del coeficiente de difusión por la disminución de los caminos rápidos (fase β muy entrecortada) y la disminución de la solubilidad que sufre el material luego del tratamiento térmico y que afectan la velocidad.

- Se obtuvieron los valores experimentales de la Temperatura Crítica/Concentración Critica del material Excel STT. Se encontró un muy buen ajuste con el modelo de [SHP94]. Las proyecciones del modelo con el material Excel TT750°C/0,5h y Excel TT500°C/168h mostraron que la condición de menor temperatura crítica o mayor concentración crítica es para el material Excel TT750°C/0,5h.

- Las comparaciones experimentales con el material Zr-2,5Nb de [CIR02] mostraron que la aleación Excel tiene una Temperatura

Crítica de alrededor de 35°C por debajo de la aleación Zr-2,5Nb o una Concentración Crítica superior de 28 μg/g de hidrógeno. Esta Concentración Critica se incrementa a 40 μg/g de hidrógeno, si lo comparamos con los valores del material Excel TT750°C/0,5h extrapolados del modelo teórico de [SSP95]

- Se verificó que la Temperatura Crítica es superior a la temperatura de precipitación, quedando en evidencia que no se requieren hidruros precipitados en el volumen para que se produzca la RDIH.

- Se obtuvieron los valores experimentales del factor de intensidad de tensiones umbral para el material Excel STT en la dirección radial. Se observó que el mismo aumenta con la temperatura. Se encontró un buen ajuste del modelo de [SHP94] con un espesor de hidruro variable. De acuerdo al modelo, el material Excel TT750°C/0,5h tiene un KIH más elevado, efecto que está asociado a la disminución de la tensión de fluencia del material. A partir de los datos recolectados en bibliografía para el material Zr-2,5Nb por más de 20 años [SHP94, CHA06], el factor de intensidad de tensiones umbral para el material Excel STT a 300°C fue de alrededor de 14 MPa.$\sqrt{m}$ hasta 10,8 MPa.$\sqrt{m}$, valores muy superiores a los valores medios en el material Zr-2,5Nb que son de 9,8 MPa.$\sqrt{m}$ a 250°C y 8 MPa.$\sqrt{m}$ a 200°C.

Conclusión general y reflexiones finales

1. Se desarrolló con éxito el diseño y construcción de mecanismos automatizados (máquinas) para la determinación del factor de intensidad de tensiones umbral "K_{IH}" y la medición de la velocidad de propagación de la fisura en la dirección radial.
2. Se estudió en forma exhaustiva la solubilidad de la aleación Excel en las tres condiciones metalúrgicas diferentes, evaluando diferentes efectos sobre la misma, como la temperatura máxima, el tiempo de permanencia, envejecimiento, velocidades de enfriamiento, etc.
3. Se estudió la aleación Excel en diferentes condiciones metalúrgicas obtenidas a partir de tratamientos térmicos en el material suministrado y se la evaluó desde el punto de vista de la Rotura Diferida Inducida por Hidruros para su uso como potencial uso como tubo de presión.

Hasta el día de hoy, la información publicada sobre esta aleación es escasa, por lo que este trabajo tiene gran relevancia para iniciar estudios en el material Excel para ser usado en la confección de tubos de presión de centrales tipo CANDU. A partir de los resultados obtenidos, respecto del comportamiento frente a la RDIH se puede decir que el material Excel es sin dudas un material que tiene mucho potencial para su uso en la industria nuclear, en particular para su uso en tubos de presión de centrales CANDU. Esto no quiere decir que no se requieran más ensayos para hacer un análisis más preciso no solo desde el punto de vista de la RDIH sino también, por ejemplo, desde su comportamiento frente a la irradiación, que no es un tema menor.

Podemos decir que en líneas generales, el comportamiento de la aleación Excel es mejor al de la aleación Zr-2,5 Nb, respecto del

fenómeno RDIH como se muestra en la tabla 1 que resume las propiedades medidas en el material Excel con los diferentes tratamientos térmicos analizados en esta tesis y su comparación con las del Zr-2,5 Nb. En tanto que la tabla 2 muestra las desventajas.

PROPIEDAD	Excel STT	Excel TT750°C/0,5h	Excel TT500°C/168h
Tensión de fluencia	Mayor que Zr-2,5 Nb	Mayor que Zr-2,5 Nb	-
Microdureza Vickers	Mayor que Zr-2,5 Nb	Mayor que Zr-2,5 Nb	Mayor que Zr-2,5 Nb
Solubilidad	Mayor que Zr-2,5 Nb	Mayor que Zr-2,5 Nb	Menor que Zr-2,5 Nb
Temperatura Crítica	Mayor que Zr-2,5 Nb	Mayor que Zr-2,5 Nb	-
Factor de intensidad de tensiones umbral	Mayor que Zr-2,5 Nb	Mayor que Zr-2,5 Nb	-

Tabla N°1. Ventajas de la aleación Excel con diferentes tratamientos térmicos respecto del Zr-2,5 Nb

PROPIEDAD	Excel STT	Excel TT750°C/0,5h	Excel TT500°C/168h
Velocidad de propagación	Mayor que Zr-2,5 Nb	Mayor que Zr-2,5 Nb	Similares a temperaturas de 240°C

Tabla N°2. Desventajas de la aleación Excel con diferentes tratamientos térmicos respecto del Zr-2,5 Nb

También es importante decir que del análisis de los resultados obtenidos en esta tesis, el material Excel en su condición metalúrgica de trefilado en frío con un 3% a 5% con un recocido final de 750°C por media hora y enfriado en horno tiene mejor comportamiento ante la RDIH que en las condiciones suministradas (STT).

Por otro lado, la mayor resistencia mecánica respecto del tubo de Zr-2,5 Nb le abre al Excel un espectro de usos en la industria nuclear donde se requieran mayores temperaturas y presiones para aumentar los rendimientos energéticos de los reactores, como lo indican los últimos trabajos sobre el Excel que lo ubican como una aleación candidata para los tubos de presión de los nuevos reactores CANDU de cuarta generación.

No me dormí sin sueños.....

REFERENCIAS

- [CHA06] K.S. Chan, An Assessment of Delayed Hydride Cracking un Zirconium Alloy Cladding Tubes Under Stress Transients, Work supported by the Y.S. Nuclear Regulatory Research Commissions (Contract No.NRC-02-07-006) and Southwest Research Institute®, (2006).

- [CHF82] B.A. Cheadle, R.A. Holt, V. Fidleris, A.R. Causey, V.F. Urbanic, High-Strength, Creep-Resistant Excel Pressure Tubes, Zirconium in the Nuclear Industry-Proceeding of the Fifth International Conference-STP754, (1982).

- [CIR02] P. Cirimello, Influencia de variables metalúrgicas den la velocidad de propagación de fisuras por Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) en Zr-2,5% Nb, Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2002)

- [ECC95] C.E. Ells a, C.E. Coleman, B.A. Cheadle, S. Sagat, D.K. Rodgers, The behaviour of hydrogen in Excel Alloy. Journal of Alloy and Compounds 231,(1995), 785-791.

- [IBC85] E.F. Ibrahim, V.A. Cheadle, Development of zirconium alloy for pressure tubes in CANDU Reactors, Canadian Institute of Metallurgy 24, (1985), 273-281.

- [IT-GMAT- 43/14]: Mieza, J. Ignacio, Ponzoni, Lucio E. Domizzi, Gladys, Diseño y construcción de una máquina semiautomática para determinación de KIH; Gerencia Materiales. CAC. CNEA, (2014).

- [IT-GMAT- 44/14]: PONZONI, Lucio E., MIEZA, J. Ignacio. IT-GMAT- 44/14, Diseño y construcción de una máquina

automática para determinación de KIH; Gerencia Materiales. CAC. CNEA, (2014).

- [KHA03] D.Khatamian, Effect of β-Zr decomposition on the solubility limits for H in Zr-2,5Nb, Journal of Alloys and Compounds 356-357, (2003), 22-26.

- [KPP95] D.Khatamian,Z.L.Puls,C.D.,Cann, Hydrogen solubility limits in Excel, an experimental zirconium-based alloy, Journal of Alloys and Compounds 231,(1995),488-493.

- [MIE09] J. I. Mieza, Rotura Diferida Inducida por hidruros en la aleación Zr-2,5 Nb, Tesis Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2009).

- [PAR14] S. Parodi, Determinación de la temperatura máxima de propagación de fisuras por rotura diferida inducida por hidruros en Zr-2.5Nb, Trabajo final de ingeniería, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martin. (2014).

- [CHHPAT)-B.A. Cheadle, R.A. Holt, Low in Reactor creep Zr-Base Alloy tubes, Canadian Patent N°1 163 120, (1984), 1-29.

- [PPM14] S. Parodi, L. Ponzoni, J. I. Mieza, M. E. De Las Heras, G. Domizzi, Estudio de las variables que afectan la solubilidad de hidrógeno en Zr-2,5Nb, Trabajo presentado en el XL encuentro de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina .Diciembre, (2014).

- [PUL90] M.P. Puls, Effects if crack tip stress states and Hydride-Matrix interaction stresses on delayed hydride cracking. Metallurgical Transactions A, Vol 21, (1990), 2905-2917.

- [SHP94] S-Q. Shi, M.P. Puls, Criteria for fracture initiation at hydride in zirconium alloys I. Sharp crack tip. Journal of Nuclear Materials 208(1994) 232-242.

- [SSP95] S.Q .Shi, G.K. Shek, M.P. Puls-Hydrogen Concentration limit and critical temperatures for delayed hydride cracking in zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials 218, (1995), 189-201.

ANEXO GENERAL

BONDAD: REPRESENTATIVIDAD DE LA CURVA DE REGRESIÓN

Poder explicativo del modelo

La curva de regresión, tiene carácter de línea media que trata de resumir o sintetizar la información suministrada por los datos. Si tiene carácter de línea media (de promedio, en definitiva), deberá ir acompañada siempre de una medida que exprese su representatividad, es decir, de lo buena que es la curva, ya que el haber obtenido la mejor de todas no da garantías de que sea buena. Se necesita, por tanto, una medida de dispersión, que tenga en cuenta la dispersión de cada observación con respecto a la curva, es decir, lo alejado que se encuentra cada punto de la curva. Es decir, se debe evaluar esas distancias verticales a la curva, es decir, los errores o residuales.

Si las dispersiones son pequeñas, la curva será un buen representante de la nube de puntos, o lo que es lo mismo, la bondad de ajuste del modelo será alta. Si la dispersión es grande, la bondad de ajuste será baja.

Una forma de medir dicha bondad de ajuste es precisamente evaluando la suma de los cuadrados de los errores. Por tanto, se llamará varianza residual a la expresión:

$$S_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(y_i - y_i^* \right)^2}{n} \qquad \text{E1}$$

Si la varianza residual es grande, el modelo será malo, es decir, la curva no explicará el comportamiento general de la nube.

La cota máxima de la varianza residual es la varianza que se trata de explicar mediante el modelo de regresión, es decir, la varianza de la

variable dependiente. Por tanto, sin más que hacer relativa la varianza residual respecto de su máximo valor, y multiplicando por 100, se obtiene el porcentaje de variación no explicado por el modelo:

$$\%\ de\ variaciones\ sin\ explicar = \frac{S_e^2}{S_y^2} 100 \quad \text{E2}$$

En el que es fácil obtener una medida R2 o coeficiente de determinación que indique el porcentaje de variación controlada o explicada mediante el modelo. Expresado en tantos por 1, será:

$$R^2 = 1 - \frac{S_e^2}{S_y^2} \quad \text{E3}$$

Como puede observarse, a partir de la expresión anterior: 0< R2 <1. Por tanto:

• Si R^2 =1 no hay residuos: habrá una dependencia funcional. Cuanto más se acerque dicho valor a la unidad, mayor poder explicativo tendrá el modelo de regresión. Cuanto más cercano a 0 esté dicho valor, menor poder explicativo;

• Si R^2 = 0 entonces X no explica en absoluto ninguna de las variaciones de la variable Y , de modo que o bien el modelo es inadecuado, o bien las variables son independientes.

La información presentada en esta sección fue extraída de apuntes presentados por la Sociedad Española de Bioquímica Clínica y Patología Molecular asociado al módulo 3-Regresión logística y múltiple. (www.seqc/es/es/Varios/7/40/Modulo_3:Regresion_logistica_y_multiple/).

PAR CINEMÁTICO

La unión de dos cuerpos que se tocan y que permite el mutuo movimiento relativo de ellos se llama par cinemático o junta cinemática. Al movimiento relativo de cada eslabón del par cinemático se le imponen limitaciones. Estas limitaciones dependen del método de unión de los eslabones. A estas limitaciones se las conoce como condiciones de enlace en los pares cinemáticos.

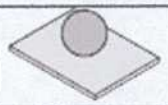
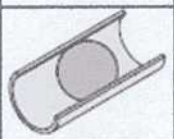
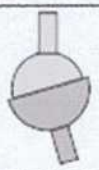
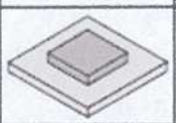
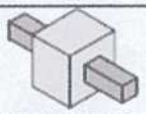
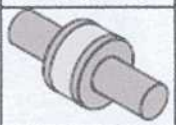
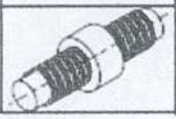
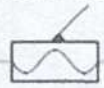
Clase del par	Condiciones de enlace	Grados de Libertad	Nombre	Dibujo	Representación Esquemática
I	1	5	Esfera - plano		
II	2	4	Esfera - cilindro		
III	3	3	Esférica o rótula		
III	3	3	Plana		
IV	4	2	Cilíndrica		
IV	4	2	Rótula con pasador		
V	5	1	Prismático		
V	5	1	Rotación		
V	5	1	Helicoidal		

Figura A1.Clasificación de los pares cinemáticos.

La información presentada en esta sección fue extraída de apuntes de la carrera de Ingeniería Mecánica de la Universidad Tecnológica de Pereira-Colombia.

HIDRÁULICA

Introducción

En este anexo se muestra el modelo fisicomatemático planteado para el desarrollo de la máquina de ensayo de K_{IH} modelo Electroválvula.

Variables empleadas

Antes de empezar con el desarrollo de conceptos teóricos, se detallan a continuación las variables que se van a emplear en el análisis hidráulico de la máquina de ensayo de K_{IH} modelo Electroválvula.

Símbolo	Nombre
Q	Caudal volumétrico
h	Altura geométrica
p	Presión hidrostática del fluido
v	Velocidad del fluido
t	Tiempo
m	Masa de fluido
ρ	Densidad del fluido
γ	Peso específico del fluido

Tabla A1: Símbolos y nombres de las variables empleadas en el análisis hidráulico de la maquina K_{IH} modelo Electroválvula

Variación de la masa con el tiempo.

Como se comentó anteriormente en el capítulo, para un recipiente que dispone de un orificio en el fondo es posible encontrar una función que relación la masa de agua descargada y el tiempo transcurrido. Planteando un balance de masa (ecuación de continuidad) y un balance de energía y trabajando con estas relaciones es posible hallar esa relación.

En la figura A2 se muestra las condiciones iniciales (h_1,m_0) y las condiciones finales (h-dh=h_2,m_f) de la masa del fluido dentro del recipiente luego de un intervalo Δt.

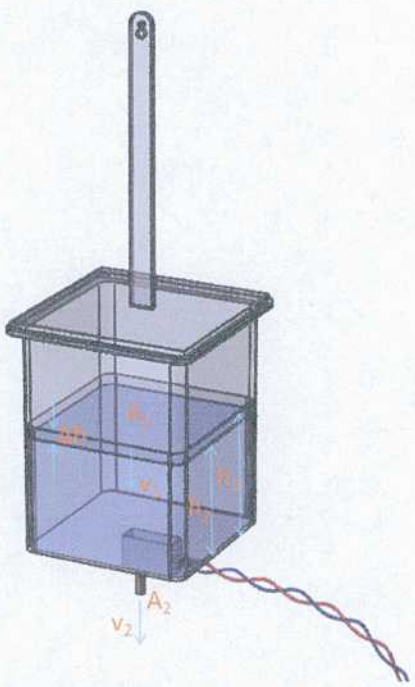


Figura A2. Representación de las variables empleadas en el análisis hidráulico con el recipiente de carga.

Por la ecuación de continuidad podemos decir que:

$$Q_1 = Q_2 \qquad \text{E4}$$

$$A_1.v_1 = A_2.v_2 \qquad \text{E5}$$

Para un intervalo de tiempo Δt, el volumen de agua que sale es:

$$A_1.v_1.\Delta t = A_2.v_2.\Delta t \qquad \text{E6}$$

$$A_1.\Delta h = A_2.v_2.\Delta t \qquad E7$$

$$\Delta h = \frac{A_2.v_2.\Delta t}{A_1} \qquad E8$$

Si planteamos un balance de energía entra los puntos iniciales y finales y obtenemos:

$$\frac{p_1}{\rho} + \frac{{v_1}^2}{2.g} + h_1 - pérdidas = \frac{p_2}{\rho} + \frac{{v_2}^2}{2.g} + h_2 \qquad E9$$

Podemos simplificar esta ecuación obviando las pérdidas de cargas pues si bien son importantes en todo proceso de conducción hidráulico, en este caso las velocidades desarrolladas son muy pequeñas y su peso en la expresión es despreciable.

A partir de las consideraciones previas, y trabajando con presiones manométricas, el balance de energía se reduce a:

$$\frac{{v_1}^2}{2.g} + h_1 = \frac{{v_2}^2}{2.g} + h_2 \qquad E10$$

Pero debido a la relación de áreas $A_1 >>> A_2 \rightarrow v_1 <<< v_2$, entonces:

$$h_1 = \frac{{v_2}^2}{2.g} + h_2 \qquad E11$$

$$h_1 - h_2 = \frac{{v_2}^2}{2.g} \qquad E12$$

O bien:

$$\Delta h = \frac{{v_2}^2}{2.g} \quad \text{E13}$$

Relacionando la expresión E8 y E13, tenemos que

$$v_2 = 2.g.\frac{A_2}{A_1}.\Delta t \quad \text{E14}$$

Encontrada la relación de la velocidad de la descarga respecto de tiempo, se puede hallar ahora la masa respecto del tiempo:

$$v_2.A_2.\rho = 2.g.\frac{A_2}{A_1}.\Delta t.A_2.\rho \quad \text{E14}$$

$$m = 2.g.\rho.\frac{{A_2}^2}{A_1}.\Delta t \quad \text{E15}$$

$$m = 2.\gamma.\frac{{A_2}^2}{A_1}.\Delta t \quad \text{E16}$$

Llegamos a la expresión que buscábamos, que relaciona la masa de agua extraída del recipiente en función del tiempo.

PARTICIPACIÓN EN PROYECTOS CIENTÍFICOS - TECNOLÓGICOS

PROYECTO DEPARTAMENTAL: PREDICCIÓN Y EVALUACIÓN DE DAÑO POR HIDRÓGENO Y LA IRRADIACIÓN EN COMPONENTES BASE CIRCONIO DE CENTRALES NUCLEARES.

CONTINUACIÓN.

Año 2010. Monto del proyecto $25000

Año 2011. Monto del proyecto $17500

Año 2012. Monto del proyecto $25500

Año 2013. Monto del proyecto $142650

Año 2014. Monto del proyecto $46412

Año 2015. Monto del proyecto $11800

CONTRATO DE ASISTENCIA TECNOLÓGICA ENTRE LA FUNDACION JOSÉ A. BALSEIRO Y LA EMPRESA CONUAR S.A. PARA LA REALIZACIÓN DE ENSAYOS DE CALIFICACIÓN DE CINCO (5) TUBOS DE PRESIÓN SEGÚN DOCUMENTOS TS N° 261/12 CONUAR: Monto $540000

Agradecimientos

Bueno ha llegado el momento, este momento tan deseado de concluir una etapa que inició hace más de 5 años. Agradecimientos muchos, Gla que en estos años más que una directora se ha comportado como una madre, quien ha confiado en mí y me ha apoyado en cada instante de este proyecto para finalizarlo, a Nacho, mí codirector, pocas personas he conocido con su capacidad de razonamiento y síntesis, me siento afortunado de haberlos tenido como guía a ambos, esto no sería posible sin la dedicación que me han dado.

También quiero agradecer a todos los que me han ayudado de una u otra forma en la elaboración de esta tesis, no puedo dejar de nombrar a Pablo Reynoso y Ariel Danon que me han permitido usar CDB por meses para que pueda hacer mí centena de ensayos, a Zaira Celiz que ha obtenido las imágenes que necesitaba para las discusiones del capítulo de materiales, a todo el grupo de metalografía por la buena onda, a Adriana por la ayuda en la obtención de las imágenes SEM y por supuesto a la COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA y en particular al INSTITUTO SABATO con todos sus docentes/investigadores que han ayudado a mi formación.

A mis compañeros de oficina, el Gran Santi y Evange, gracias por soportar mis locuras y apoyarme en los buenos y malos momentos de mi estadía de escritura. Santi, creo que ambos vamos a extrañar esos increíbles debates...y más esas bromas...

A todo el grupo de Hidrógeno en Materiales, Pablo, Mil, Martín, Sara, Guille, Alfredo, Seba, Caro, Ana, José, Andrés, Luciano.

A Guille, una amiga que he ganado y me ha alentado para que termine la tesis...

A Mirta, quien cada mañana me ha recibido con una sonrisa y que sin su ayuda con el orden de mi escritorio, hubiera perdido más de un paper valioso para esta tesis...

Al gendarme Alberto, quien se ha apiadado de mis largas estadías de escritura solitarias y nocturnas en la oficina para cebarme un auténtico terere misionero y despejarme para charlar de algo mundano.

A Alberto y Haydee por bancarme desde el primer día que conocí a Marce, el mayor tesoro de mi vida con el que hace ya más de 6 años vivimos juntos y ha soportado a lo largo de estos años de convivencia mis locuras, mis despertares bruscos por las madrugadas para salir corriendo en la búsqueda de un lápiz y papel para escribir alguna idea, alguna respuesta o una discusión de esta tesis...por lo que puedo decir literalmente que gran parte del desarrollo de esta tesis es parte de mis sueños...

Y por supuesto a ella... alguien dijo una vez que somos un instante en esta vida, gracias por compartir ese instante conmigo amor, te amo.

Quiero terminar esta tesis con los versos de un poema de Walt Whitman, tal vez la mejor forma de sintetizar estos 5 años de mucho esfuerzo y sacrificio y la mejor forma de despedirme de esta tesis. Este poema significa mucho para mí, y dice así:

No dejes que termine el día sin haber crecido un poco,
sin haber sido feliz, sin haber aumentado tus sueños.
No te dejes vencer por el desaliento.
No permitas que nadie te quite el derecho a expresarte,
que es casi un deber.
No abandones las ansias de hacer de tu vida algo extraordinario.
No dejes de creer que las palabras y las poesías
sí pueden cambiar el mundo.

Pase lo que pase nuestra esencia está intacta.
Somos seres llenos de pasión.
La vida es desierto y oasis.
Nos derriba, nos lastima,
nos enseña,
nos convierte en protagonistas
de nuestra propia historia.
Aunque el viento sople en contra,
la poderosa obra continúa:
Tú puedes aportar una estrofa.
No dejes nunca de soñar,
porque en sueños es libre el hombre.
No caigas en el peor de los errores:
el silencio.
La mayoría vive en un silencio espantoso.
No te resignes.
Huye.
"Emito mis alaridos por los techos de este mundo",
dice el poeta.
Valora la belleza de las cosas simples.
Se puede hacer bella poesía sobre pequeñas cosas,
pero no podemos remar en contra de nosotros mismos.
Eso transforma la vida en un infierno.
Disfruta del pánico que te provoca
tener la vida por delante.
Vívela intensamente,
sin mediocridad.
Piensa que en ti está el futuro
y encara la tarea con orgullo y sin miedo.
Aprende de quienes puedan enseñarte.
Las experiencias de quienes nos precedieron

de nuestros "poetas muertos",
te ayudan a caminar por la vida
La sociedad de hoy somos nosotros:
Los "poetas vivos".
No permitas que la vida te pase a ti sin que la vivas...

No te detengas

Whalt Whitman

(1819-1892)

Y a él.....que me está mirando desde lejos y del que nunca olvidaré sus palabras, *no te duermas sin sueños hijo...*

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC