



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**INFLUENCIA DE VARIABLES
METALÚRGICAS EN LA VELOCIDAD
DE PROPAGACIÓN DE FISURAS
POR ROTURA DIFERIDA INDUCIDA
POR HIDRUROS (RDIH) EN Zr - Nb**

Pablo Gabriel Cirimello

enviado inis
2006

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

**Influencia de variables metalúrgicas en la velocidad de
propagación de fisuras por Rotura Diferida Inducida
por Hidruros (RDIH) en Zr-Nb ^(*)**

Por Ing. Pablo Cirimello

Directores:

**Lic. Roberto Haddad
Dra. Gladys Domizzi**

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

República Argentina

2002

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C.A.C.

**A mis padres, por traerme a este incierto y emocionante
mundo**

**A Ana, maravillosa compañera en la aventura de darle
sentido a todo esto**

Esta Tesis se realizó en las instalaciones del Centro Atómico Constituyentes, dependiente de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Gracias a un convenio OIEA - CNEA, se contó con material de tubos de presión de tipo CANDU y RBMK.

Quisiera agradecer además a todos los que colaboraron en la concreción de este trabajo:

- A Roberto Haddad y Gladys Domizzi, quienes me dirigieron con mucha paciencia y gran dedicación.
- A Pascual Coronel y Claudio Lafont (Grupo CORROSIÓN) por la invalorable ayuda brindada.
- A Rafael Mizrahi, coordinador del contrato particular CP-E 11/99 CNEA - NASA.
- A Dr. Banchik y Lic. Ríos del Laboratorio LMFAE (CAE) por los análisis de hidrógeno.
- A Silvia Balart quien nos cedió hornos del Grupo DIFUSIÓN para realizar tratamientos térmicos.
- A E.Chomik (CNEA) y Nelson Alvarez Villar (CITEFA) por el prefisurado de las probetas.
- A Ricardo Montero y Ramón Castillo Guerra por la ayuda en técnicas metalográficas.
- A Oscar "Toto" Romanelli por la reparación del módulo de adquisición.
- A F.Póvolo y E.Hermida por el préstamo de la soldadora de punto.
- A los trabajadores de la CNEA que hacen posible que se hagan trabajos como éste.

Por último un reconocimiento especial a mis compañeros Claudia, Martín, Sandra, Oscar, Analía, Fabián, Alejandro, Alejandro y Alejandro por la calidez de los momentos compartidos.

Resumen

Este trabajo de tesis analiza la propagación de fisuras provocada por el mecanismo conocido como Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) en tubos de presión de Zr-2,5%Nb. Para este fin se ha trabajado con dos tipos de tubos de presión de origen distinto: tipo CANDU (Canadá) y tipo RBMK (Rusia).

Los parámetros de fisuración analizados son la temperatura crítica T_c (máxima temperatura a la que puede ocurrir el fenómeno de RDIH) y la velocidad de propagación de fisuras por RDIH, V_p , en el sentido axial.

Se ha estudiado la influencia del efecto memoria (fenómeno que se da en la precipitación de hidruros) y del tipo de fisura (fatiga o RDIH) sobre T_c . No se ha encontrado influencia de estos efectos. En cambio se encontró variación de T_c con el contenido de hidrógeno de la muestra, en acuerdo a trabajos previos. Muestras provenientes de tubos con microestructuras diferentes e igual contenido de hidrógeno presentaron valores de T_c similares.

Se corroboró que puede haber propagación por RDIH aún sin haber hidruros precipitados en el volumen.

Por otro lado, se han hecho mediciones de V_p para un rango de temperaturas y contenidos de hidrógeno de importancia tecnológica. Se implementaron dos técnicas para medir V_p a diversas temperaturas con una sola probeta, lo que redundó en ahorro de tiempo y material.

Se encontró una variación del tipo Arrhenius de V_p con la temperatura, para temperaturas inferiores a la de precipitación. A temperaturas mayores a las de precipitación y menores a la crítica, la velocidad disminuye con la temperatura.

Las mediciones de V_p en función de la temperatura se han realizado para los dos materiales mencionados, que fueron previamente caracterizados en cuanto a su microestructura y dureza. En el material RBMK, que presenta la fase β esferoidal se midió una velocidad menor que el CANDU, en el cual la fase β se encuentra formando láminas continuas. A este efecto se superpone el de la tensión de fluencia (σ_Y): el material del TP RBMK tiene menor σ_Y , presentando menor V_p . Se cree, no obstante, que el efecto de la microestructura es más importante en V_p porque influye decisivamente en la difusión de hidrógeno desde el volumen de la muestra hacia la punta de la fisura.

El análisis de la distribución de hidruros anterior y posterior a los ensayos de RDIH, permitió observar fenómenos en acuerdo a conocimientos previos respecto a la precipitación de hidruros en ausencia o presencia de tensiones externas aplicadas, en tubos de presión: los hidruros precipitan mayoritariamente como plaquetas con sus normales paralelas a la dirección radial. Ante la aplicación de una tensión externa precipitan reorientados con su normal alineada con la dirección de la tensión.

Índice

I. Introducción.....	1
I.1. Antecedentes de falla por Rotura Diferida Inducida por Hidruros en tubos de presión.....	1
I.2. Criterio Leak Before Break (LBB)	4
I.3 Características microestructurales del material del tubo de presión.....	5
I.4: Sistema Zr –H.....	6
I.4.1 Hidruros.....	6
I.4.2 Solubilidad sólida terminal.....	7
I.4.3 Efecto memoria.....	9
I.5 Rotura Diferida Inducida por Hidruros.....	9
I.5.1 Mecanismo.....	9
I.5.2 Efecto del ciclado térmico.....	15
I.5.3 Teoría de K_{IH}	22
Referencias.....	25
II.Técnicas experimentales.....	27
II.1 Materiales.....	27
II.2 Procedimiento de hidruración.....	29
II.2.1 Carga electroquímica.....	29
II.2.2 Tratamientos térmicos.....	30
II.3 Ensayos de RDIH.....	32
II.3.1 Corte de Probetas – Análisis químico.....	32
II.3.2 Prefisurado por fatiga.....	33
II.3.3 Máquina para ensayos de RDIH.....	33
II.3.4 Ensayos.....	33
Ensayo de determinación de T_c	34
Ensayo de determinación de $V_p(T)$	35
II.4 Análisis de superficie de fractura.....	39
Uso del DCPD para el cálculo de V_p	40
Análisis por microscopía electrónica.....	41
Referencias.....	42

III. Resultados.....	43
III.1 Material de los tubos de presión.....	43
III.2 Hidruración.....	47
III.2.1 Análisis químico.....	47
III.2.2 Distribución de hidruros.....	47
III.3 Determinación de Tc.....	56
III.3.1 Efecto memoria.....	56
III.3.2 Mediciones de Tc.....	57
III.4 Medición de Vp.....	60
III.5 Análisis metalográficos y fractográficos.....	64
Referencias.....	66
IV. Discusión.....	67
Temperatura crítica (Tc)	67
Velocidad de propagación (Vp).....	68
Referencias.....	72
V. Conclusiones.....	73
Mecanismo de RDIH.....	73
Técnicas experimentales.....	74
Líneas de trabajo futuras.....	75
Anexo I: Ejemplo de procedimientos de ensayos de determinación de Tc y Vp	76
Anexo II: Cuantificación de hidrógeno por análisis de metalografías de distribución de hidruros.....	77

I. Introducción

I.1. Antecedentes de falla por Rotura Diferida Inducida por Hidruros en tubos de presión

Los recipientes de presión de un reactor tipo CANDU, que alojan los elementos combustibles de UO_2 natural, son tubos de 6 m de largo, 103 mm de diámetro interno y 4 mm de espesor de pared. El material comúnmente utilizado para su construcción es Zr-2,5% en peso de Nb, trabajado en frío y relevado de tensiones.

Se utilizan aleaciones de zirconio por su baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos, buena resistencia mecánica, ductilidad y alta resistencia a la corrosión.

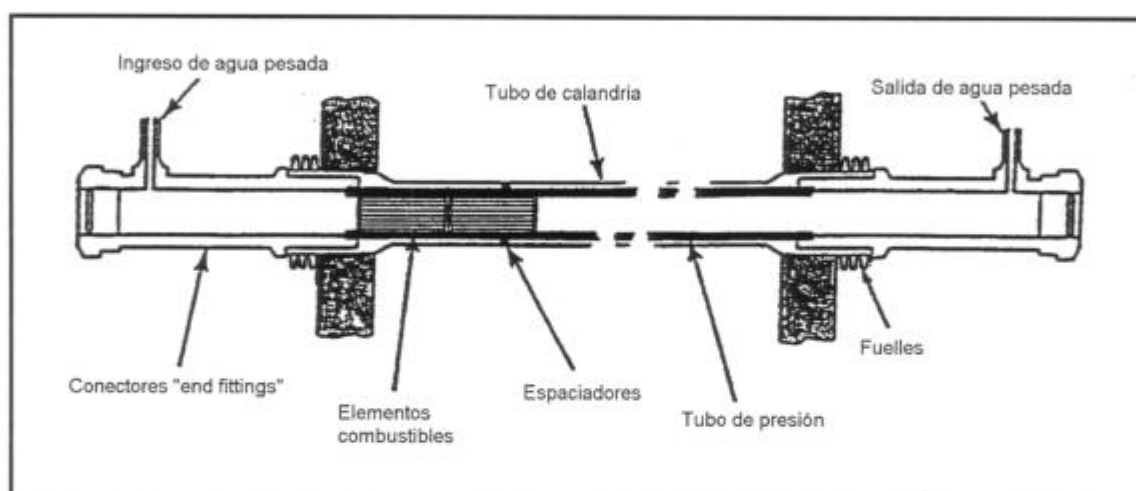


Fig. I. 1: Esquema de los tubos de presión de las centrales de tipo CANDU [1]

Los tubos se encuentran dispuestos en forma horizontal (Fig. I. 1) y por su interior circula agua pesada (D_2O) a modo de refrigerante ocasionando en los TP las siguientes condiciones operativas aproximadas [1]:

- Presión interna : 10 Mpa
- Temperatura a la entrada del refrigerante (T_{inlet}) : 250°C
- Temperatura a la salida del refrigerante (T_{outlet}): 315°C

Por fuera de los TP se aloja el gas anular (comúnmente CO_2) que cumple la función de aislante térmico entre el TP y el tubo de calandria (TC), concéntrico al anterior (Fig. I. 2). Si el gas es CO_2 , además es su función restaurar cualquier daño existente en la capa de óxido para la protección del ingreso de hidrogeno al TP desde la atmósfera anular.

El TC es de Zircaloy-2, con un espesor de pared de 1,4 mm y diámetro interno de 129 mm. Por fuera del mismo circula el fluido moderador (D_2O) a 60°C.

El proceso de fabricación de los TP incluye el extrudado en caliente del tubo y un proceso de trabajado en frío. Este último produce una textura cristalográfica tal que la mayoría de los polos basales se alinean próximos a la dirección circunferencial.

Si bien inicialmente los TP poseen bajo nivel de hidrógeno, pueden incorporar deuterio durante la vida en servicio, lo que sumado a la presencia de fallas o fisuras y de tensiones residuales o aplicadas, puede dar lugar a la falla del TP por un proceso denominado Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH). (Ver I.3).

Existen antecedentes de falla de componentes Zr-2.5%Nb en centrales de tipo CANDU por el mecanismo de RDIH [2]. En 1972 se observaron fisuras en soldaduras de elementos combustibles y en 1974 hubo roturas en los tubos de presión de las unidades 3 y 4 de la Central Nuclear de Pickering. En ambas circunstancias el responsable de la fisuración fue un mecanismo de RDIH.

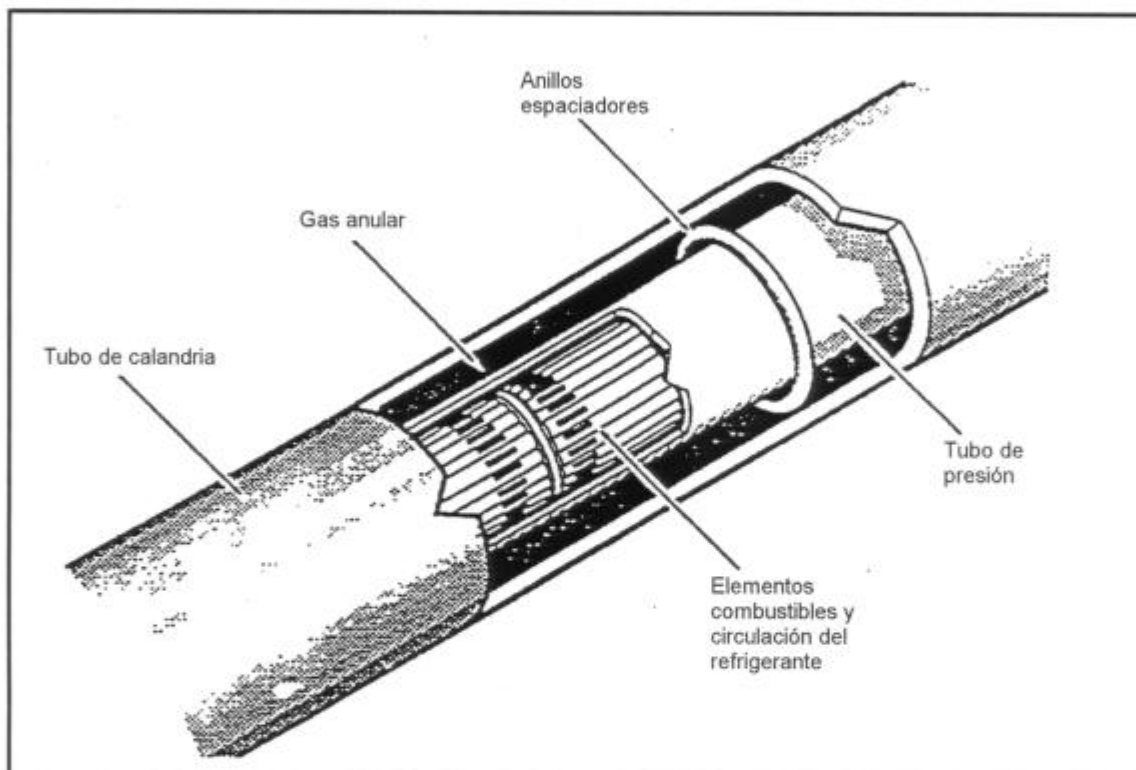


Fig. I. 2: Esquema de los elementos combustibles alojados en el interior de los tubos de presión [1].

En el caso de los TP, cuando la unidad 3 fue puesta en servicio tras una parada programada, se detectó la presencia de agua pesada en el gas anular (nitrógeno en este caso) que circula entre TP y TC. La pérdida se debía a fisuras presentes en 17 de los 390 TP del reactor, que fueron reemplazados en el término de 8 meses. En 1975, dos TP de la Unidad 4 sufrieron similares fallas. La inspección por ultrasonido reveló la presencia de otras 52 fisuras que aún no eran pasantes, y los correspondientes TP fueron reemplazados en el término de 10 meses.

Los TP de reactores de tipo CANDU están sujetos por medio de piezas de acero inoxidable conocidas como "end fittings". Las uniones entre TP y "end fittings" se realizan por medio de una expansión y rolado del tubo de presión dentro de los end-fittings. Si el procedimiento no se realiza correctamente, se producen altas tensiones residuales del tipo circunferencial (hoop), de hasta el orden de 600 Mpa. Estas altas tensiones se sitúan más allá de la línea de contacto entre TP y end-fitting. Las fisuras fueron halladas en este lugar.

Las fisuras eran longitudinales y se iniciaron en la superficie interior de los TP. Las superficies de fractura eran del tipo frágil y presentaban bandas concéntricas, de distinto color, con centro en el origen de la fisura. La coloración se debía a que las superficies de fractura estaban cubiertas por distintos espesores de óxido. Las bandas se correspondían directamente con cada parada (shut-down) del reactor. La fisuración ocurría solo cuando los TP estaban fríos, a menos de 137°C, y la velocidad de propagación de fisura estaba en el rango de 10^{-10} a 10^{-8} m/s.

La fisuración en la zona de altas tensiones residuales ocurrió de la siguiente manera:

- (1) Cuando los TP fueron primeramente calentados hasta una temperatura de 262 °C, los hidruros presentes en el material se disolvieron.
- (2) En el enfriamiento, el hidrógeno precipitó en las zonas de altas tensiones residuales.
- (3) Algunos de estos hidruros precipitaron en indentaciones agudas de la superficie interior de los tubos. Estas indentaciones fueron causadas por granallado durante el proceso de fabricación, siendo su máxima profundidad del orden de 15 μm .
- (4) Los hidruros crecieron en el gradiente de tensiones generado por las indentaciones, y eventualmente algunos rompieron antes de que el reactor recomenzara su funcionamiento.
- (5) Las fisuras crecieron por el mecanismo de RDIH explicado en Sección I.3
- (6) Cuando el reactor fue calentado a temperatura de operación, los hidruros se disolvieron, el crecimiento de fisura cesó, y las superficies de fracturas se oxidaron.
- (7) En las subsecuentes paradas del reactor, continuó el crecimiento de fisura hasta que alguna fisura se hizo pasante en el espesor y la pinchadura fue detectada.

En las unidades en operación, los canales con TP fisurados fueron reemplazados. En las unidades que se detectó el rolado defectuoso, se realizó un relevado de tensiones in situ.

I.2. Criterio Leak Before Break (LBB)

Una fisura preexistente en la pared del TP puede crecer, por el mecanismo de RDIH, hasta atravesar el espesor antes de que ésta alcance longitud crítica en la dirección axial y se produzca rotura catastrófica (es decir que K_I alcanza el K_{IC} del material)(Figura I.3). En estas circunstancias el tubo se pincha produciendo un escape de líquido refrigerante (D_2O), que es detectado por presencia de humedad en el gas anular. De esta manera es posible comenzar una maniobra de detención del reactor antes de que la fisura alcance longitud crítica (a_c). Esto se conoce como criterio Leak Before Break (LBB)[1].

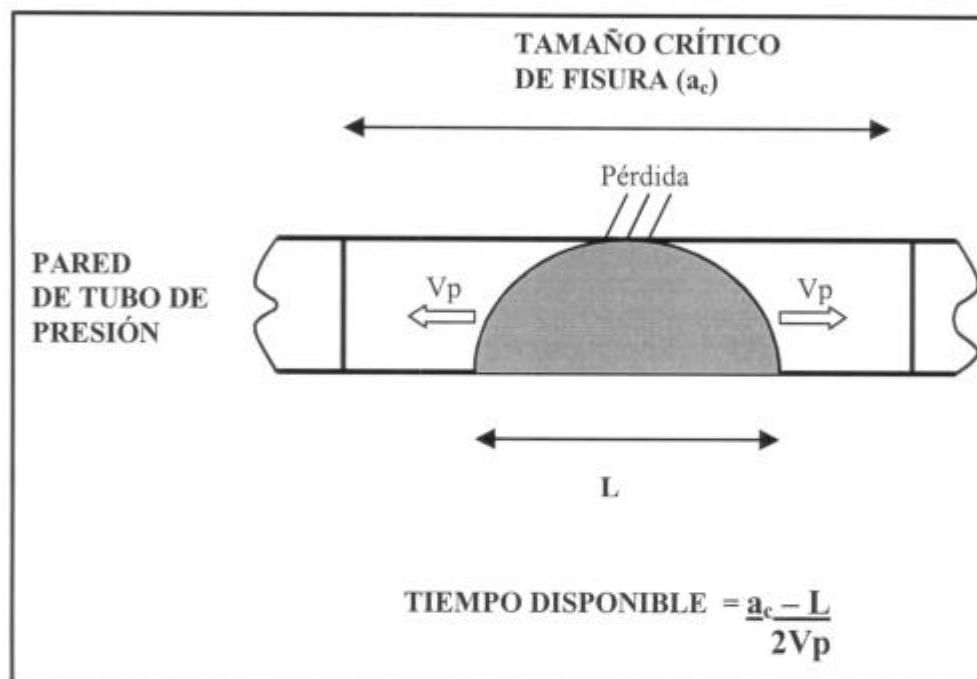


Fig. I. 3: Esquema del criterio LBB

El tiempo disponible para un eventual procedimiento de parada es función de la longitud de fisura crítica (a_c) y de la velocidad de propagación de fisura (V_p) en la dirección axial del tubo, y puede calcularse de acuerdo a la fórmula mostrada en la Fig. I. 3.

La presencia y tamaño de fisuras en las paredes de TP pueden ser detectadas por inspección no destructiva (END).

El tamaño de fisura crítica (a_c) es una característica del material que puede ser determinada en laboratorio por ensayos de Mecánica de Fractura.

Para una evaluación completa de la criticidad de una fisura resta conocer la velocidad de propagación por RDIH (V_p) y su variación con la temperatura y condiciones microestructurales del material.

I.3 Características microestructurales del material del tubo de presión.

El material de los tubos de presión es comúnmente una aleación de Zr y 2,5% en peso de Nb, el cual a esa composición y a temperatura ambiente presenta dos fases α_{Zr} y β_{Zr} . En la Fig. I. 4 se muestra el diagrama de equilibrio Zr-Nb.

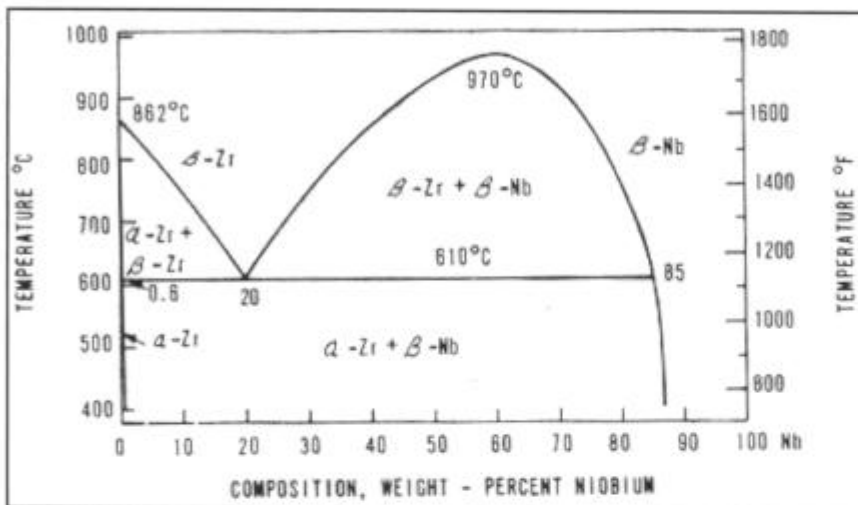


Fig. I. 4: Diagrama de equilibrio Zr-Nb [4]

β_{Zr} (20% de Nb en peso) es inestable por debajo de 610°C y descompone con el tiempo y temperatura en una fase metaestable ϖ y posteriormente en β_{Nb} [4].

α_{Zr} puede contener un máximo de 0,6% en peso de Nb, mientras que β_{Nb} contiene 85% en peso de Nb. Es decir que tenemos una fase con mayor parte de Zr y otra enriquecida en el aleante.

En referencia a la microestructura del material hay que mencionar la presencia de hidruros de zirconio (Ver I.4), producto de la incorporación de hidrógeno en el proceso de fabricación.

Debido a la proceso de fabricación (trabajado en frío) los granos están alargados preferentemente en la dirección axial. Así mismo, el trabajado deja una textura cristalográfica, como ya fue mencionado en I.1.

Sagat – Coleman [3] dan los siguientes valores de fracciones de orientación del polo basal: 0,32 (radial), 0,61 (circunferencial), 0,07 (axial), para tubos de tipo CANDU.

I.4: Sistema Zr –H

I.4.1 Hidruros

Las distintas fases en equilibrio del sistema Zr-H pueden observarse del diagrama de equilibrio (Fig. I. 5), para distintas composiciones y temperatura.

De este diagrama de equilibrio se deduce la posibilidad de obtener dos tipos de hidruros:

- δ , para concentraciones más altas de 1,43% en peso, estructura fcc.
- ϵ , para concentraciones más altas que el anterior, estructura fct.

En condiciones fuera de equilibrio se obtiene el hidruro γ , de estructura fct y composición del orden de 50%at. de H.

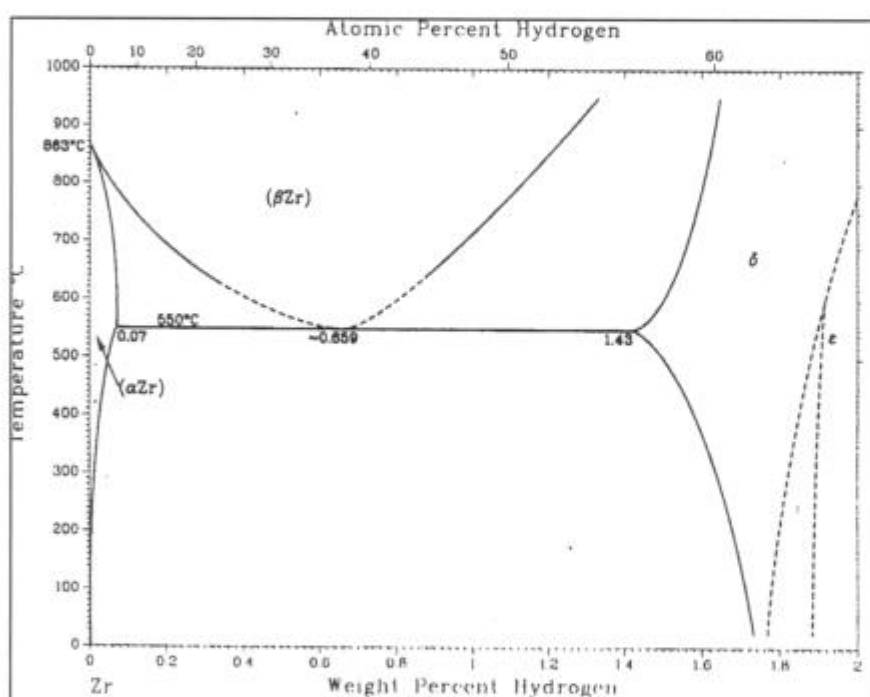


Fig. I. 5: Diagrama de equilibrio Zr-H [4]

Se observó por microscopía electrónica [5] que los hidruros δ observados a nivel de microscopía óptica son placas que están constituidas por apilamiento de plateletas con el plano de hábito próximo al basal del Zr. El hidruro γ precipita en forma de agujas paralelas a la dirección $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$.

En los TP de tipo CANDU las condiciones de fabricación determinan que las plaquetas de hidruros se orientan con sus normales paralelas a la dirección radial. En presencia de tensiones externas de tracción (superado cierto límite) precipitan (se reorientan) con sus normales paralelas a la tensión aplicada [6].

En el caso de los TP de la Central de Pickering 3 y 4 fallados por RDIH se observó que en las zonas de altas tensiones residuales los hidruros tenían su normal paralela a la dirección circunferencial, mientras que en el interior del TP mantenían la dirección radial. Es decir que había una reorientación en la zona de altas tensiones residuales.

Los enfriamientos lentos ($<2^{\circ}/\text{min}$) favorecen la precipitación de hidruros δ , mientras que γ aparece con enfriamientos más rápidos ($>10^{\circ}\text{C}$), pudiéndose dar una combinación de ambos para valores intermedios.

Es importante notar, que la precipitación de hidruros está acompañada por una importante deformación en la matriz, que produce tensiones en ésta y en el hidruro.

Parte de estas tensiones se acumulan en forma elástica (recuperable en la disolución del precipitado) y parte en forma plástica. Existe deformación plástica en el propio precipitado y en la matriz, manifestado por loops de dislocaciones detectables por microscopía electrónica. Esta deformación plástica causada por los hidruros en su precipitación es responsable de dos efectos que se tratará en lo siguiente: i) histéresis en la solubilidad sólida terminal obtenida por disolución- precipitación ii) efecto memoria.

I.4.2 Solubilidad sólida terminal

La solubilidad sólida terminal (TSS) de hidrógeno y deuterio en aleaciones de Zr-2,5%Nb ha sido estudiada por varios autores, aquí se hará referencia al trabajo de Pan-Ritchie y Puls [7]. Ha sido probado que existe una histéresis entre la precipitación (TSSP) y de disolución (TSSD) de los hidruros, debido a la energía perdida en forma de deformación plástica de la matriz durante la precipitación.

Las técnica utilizada por Pan para obtener las curvas de solubilidad fue fricción interna (específicamente por módulo de elasticidad dinámico (DEM)), existiendo además trabajos en que se utilizan técnicas calorimétricas (DSC) y scattering de neutrones de bajo ángulo (SANS).

El proceso de nucleación y precipitación de hidruros en Zr-2,5%Nb es muy complejo, y la temperatura correspondiente a TSSP (T_p) es función de i) la microestructura del material ii) la máxima temperatura de solubilización alcanzada previo a la precipitación (T_{MAX}) iii) la velocidad de enfriamiento. TSSD también estaría afectada significativamente por la historia previa del material.

En el trabajo de Pan [7] se hallaron dos tipos de valores TSSP denominados TSSP1, correspondiente a una T_{MAX} alta ($420\text{-}450^{\circ}\text{C}$) y una TSSP2 ($250\text{-}360^{\circ}\text{C}$), correspondiente a una T_{MAX} baja. Esto tiene explicación en el hecho de que a una T_{MAX} alta, se relevan las tensiones dejadas por los hidruros precipitados, necesitándose de un mayor sobreenfriamiento para nuclear una nueva partícula (TSSP1). A una T_{MAX} más baja se requiere de menor sobreenfriamiento ya que no ha sido removida totalmente la deformación plástica dejada por los antiguos hidruros precipitados (TSSP2). TSSP1 correspondería a *nucleación* de hidruros. TSSP2 correspondería a la concentración en equilibrio de hidruros que *crecen*.

La Tabla I. 1 resume los resultados de éste y otros autores.

TSSD	
Pan	$C_H^D = 8.080 \times 10^4 \exp [-34520/RT]$ $\mu\text{g/g}$
Kearns	$C_H^D = 1.200 \times 10^5 \exp [-35900/RT]$ $\mu\text{g/g}$
Slattery	$C_H^D = 6.860 \times 10^4 \exp [-33570/RT]$ $\mu\text{g/g}$
TSSP	
Pan	$C_H^{P1} = 2.470 \times 10^4 \exp [-25840/RT]$ $\mu\text{g/g}$
Pan	$C_H^{P2} = 3.150 \times 10^4 \exp [-27990/RT]$ $\mu\text{g/g}$
Slattery	$C_H^P = 4.110 \times 10^4 \exp [-28000/RT]$ $\mu\text{g/g}$
Dónde $R=8,314 \text{ J/mol.K}$	

Tabla I. 1: Expresiones para la solubilidad sólida terminal encontradas en la literatura [7].

Los autores encontraron que la histéresis disolución – precipitación de hidruros en Zr-2,5Nb puede ser extendida si se disminuye la velocidad de enfriamiento o si la probeta es sometida a un previo recocido a altas temperaturas.

Aún si $T_{MAX} < T$ correspondiente a TSSD (T_d), una temperatura T_p puede ser detectada.

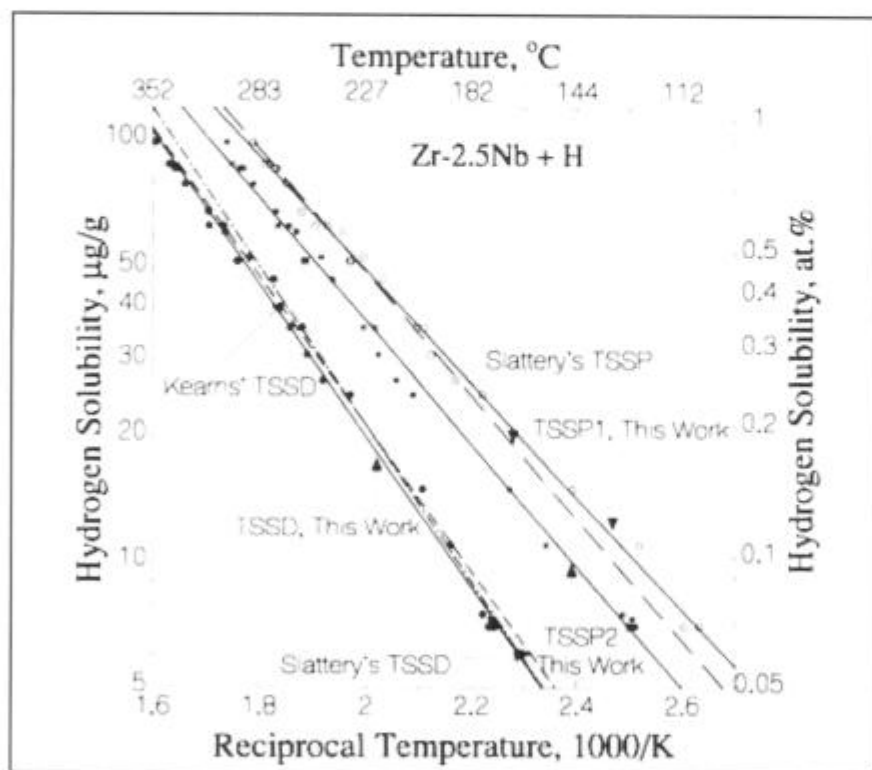


Fig. I. 6: Curvas de Solubilidad Sólida Terminal en función de la temperatura [7]

En la Fig. I. 6 se representan las curvas de solubilidad en función de la temperatura presentadas en el trabajo de Pan [7].

I.4.3 Efecto memoria

Parte de los resultados hallados por Pan [7] encuentran explicación en el llamado *efecto memoria* que ha sido descrito por Cameron – Duncan [8] y otros trabajos.

En estos trabajos se observó que la distribución de hidruros precipitados era influenciada por la historia térmica previa del material. Existen defectos en la red (loops de dislocaciones) que quedan después de la disolución en los sitios de nucleación previa. Estos sitios son preferenciales de la nucleación posterior.

Dicho en otros términos, en una aleación de zirconio en la que hay partículas de hidruro precipitadas, si se solubilizan dichas partículas y luego se vuelve a enfriar el material, se observa que la precipitación se produce en los antiguos sitios de nucleación (de los hidruros previos).

Esto explicaría, por ejemplo, la dependencia de TSSP con T_{MAX} y con la historia térmica del material. Cuando T_{MAX} es suficientemente alta se disuelven los loops de dislocaciones eliminando de esta manera el efecto memoria.

I.5 Rotura Diferida Inducida por Hidruros

I.5.1 Mecanismo

Los tubos de presión (TP) de las centrales tipo CANDU poseen inicialmente baja concentración de hidrógeno (< 5 ppm en peso). Sin embargo durante la vida en servicio ingresa hidrógeno equivalente (deuterio + hidrógeno) por un proceso corrosivo y por difusión a través de los end-fittings.

En materiales formadores de hidruros, en presencia de fisuras y tensiones (aplicadas o residuales) el incremento en el contenido de hidrógeno puede originar el tipo de falla conocido como rotura diferida inducida por hidruros (RDIH).

Este fenómeno consiste en:

- 1) Producción de un flujo de hidrógeno hacia la punta de la fisura, impulsado por el gradiente de tensiones existente en la misma.
- 2) Precipitación de hidruros en la punta de la fisura.
- 3) La rotura de los hidruros precipitados en la punta de la fisura produce un avance de la misma.
- 4) Se repite el proceso a partir de 1) lo que determina el avance de la fisura en pasos.

Ya en 1977, Dutton et al [9] acumulaban suficiente evidencia experimental que avalaba este mecanismo:

- a) Se observaron hidruros en la punta de fisuras que propagan.
- b) La ruptura ocurre de manera intermitente: los períodos de arresto se asocian con la acumulación de hidruros.
- c) A temperaturas por encima de la de solubilidad no existe fisuración.

- d) En las superficies de fractura se observan características propias del clivaje de plateletas de hidruros.

Cuando se observa la superficie de fractura, de una fisura que creció por RDIH, se observan estriaciones paralelas al frente de fisura de cierto largo L que puede ser uniforme o no. En la Fig. I. 7 se muestra un ejemplo de este tipo de estriaciones [10].

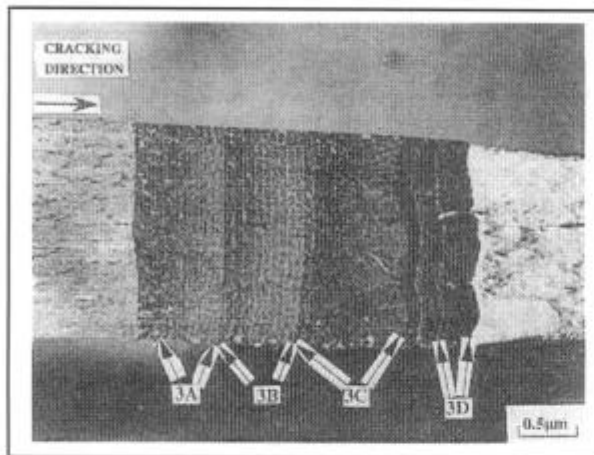


Fig. I. 7: Superficie de fractura de RDIH donde se distinguen estriaciones con distinto espaciado, ya que se realizaron tramos de propagación a distintos K_I y a distintas temperaturas [10]

Las estriaciones, corresponderían a intervalos de clivaje frágil correspondiente a la ruptura de hidruros precipitados en la punta de la fisura. Los límites entre estriaciones serían períodos de arresto de la fisura en la matriz dúctil.

Sheck et al [10] realizaron un estudio de RDIH por las técnicas de emisión acústica (EA) y de caída de potencial (DCPD). Se encontró correspondencia entre los eventos de EA y los saltos de DCPD. Es decir se avala el avance de “a pasos” de la fisura con la ruptura de las placas de hidruros en la punta de la fisura.

También Dutton et al [9] encontraron correspondencia entre metalografías transversales donde se observan clusters de hidruros alrededor del plano de la fisura, y el largo de las estriaciones de la superficie de fractura.

Sheck et al [10] estudiaron la variación del largo L de las estriaciones con la temperatura y con el factor de intensidad de tensiones K_I . Observaron las siguientes tendencias:

- Aumento de L con la temperatura.
- Disminución de L con el aumento de K_I .

El largo de las estriaciones variaba en el orden de 40-60 μm .

En [11] Simpson- Puls encontraron dependencias experimentales de la velocidad de propagación axial por RDIH (V_p), con K_I y con la temperatura. Encontraron que existe un K_I umbral (K_{IH}) por debajo del cual no hay propagación de fisura por RDIH, y por encima del cual hay un intervalo de valores de K_I en el cual la V_p es independiente de K_I (Fig. I. 8):

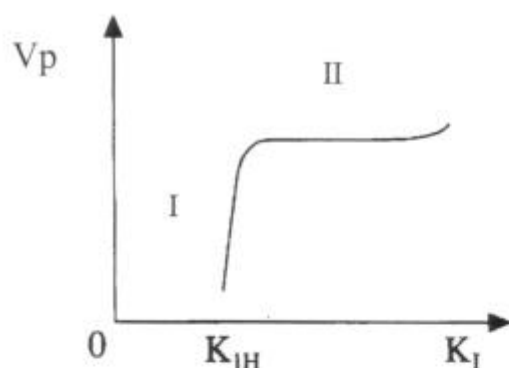


Fig. I. 8: Variación de V_p por RDIH con el factor de intensidad de tensiones K_I

El valor que encontraron para K_{IH} en la dirección axial fue de $6 \text{ Mpa.m}^{1/2}$, valor insensible a la variación de T , en el rango $120 - 300^\circ\text{C}$. Encontraron, también, que la transición $I \rightarrow II$ es a 7 u $8 \text{ Mpa.m}^{1/2}$.

Coleman y Ambler [2], midieron $K_{IH} = 4,5 \text{ Mpa.m}^{1/2}$ para propagación en el plano radial-axial. También ellos describieron la existencia de un tiempo de incubación antes de que se inicie la propagación de fisura. Este tiempo es notado por la ausencia de eventos de EA, o de crecimiento del DCPD, habiéndose cargado la probeta. Es el tiempo que insume la migración de hidrógeno de la fuente al sumidero (punta de fisura), la precipitación y el crecimiento de hidruros hasta un largo crítico.

En ambos trabajos [2] [11] se encontró una dependencia de V_p con $1/T$ del tipo Arrhenius:

$$V_p = A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{I.1}$$

con un valor de $Q = 69.5 \text{ kJ/mol}$

En la Tabla I. 2 se presentan valores de velocidad de propagación axial (V_p) reportados en la literatura.

Rango de temperaturas ($^\circ\text{C}$)	V_p axial (m/s)	Ref.
250-300	$10^{-8} - 10^{-9}$	[12]
108-300	$A = 2,7 \cdot 10^{-1}$ $Q = 65,5 \text{ kJ/mol K}$	[9]
160-250	$A = 3,2 \cdot 10^{-4}$ $Q = 38 - 42 \text{ kJ/mol K}$	[13]

Tabla I. 2: Valores experimentales de V_p reportados en la literatura [4]

Se encontró también que la velocidad de propagación era muy sensible a las condiciones de la punta de la fisura: tensiones residuales o blunting alteran los valores de velocidad. También se encontraron diferencias en los valores de velocidad según si el material era hidrurado en laboratorio o se ensayaba *as-received*. La razón puede ser la diferencia en morfología de hidruros.

Las fisuras encontradas en Pickering son de tipo semi – elípticas con el eje mayor en la dirección axial y el menor en la dirección radial. La relación entre ambas longitudes era de 1,5 – 2.

La causa de esto es adjudicada por Coleman [2] a que existen más fronteras de granos en la dirección radial que en la axial por la anisotropía microestructural de los tubos, generando menor velocidad de propagación en la dirección radial que en la axial.

En el trabajo de Sagat – Coleman [3] se determina experimentalmente velocidades radiales y axiales por RDIH en material irradiado, encontrándose una relación V_a/V_r de 1,7 - 1,9 .

En el marco de un proyecto coordinado por la Agencia Internacional de Energía Atómica [14-18] se han realizado mediciones de velocidad de propagación de fisuras en la dirección axial (V_p) por RDIH, con probetas tipo CCT (Curvas Compactas de Tracción) siguiendo el procedimiento de ensayo de la Fig. I. 9:

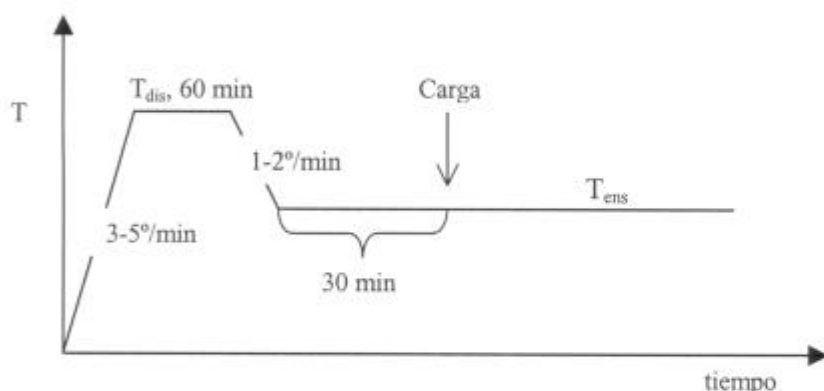


Fig. I. 9: Procedimiento de ensayo para determinación de V_p

Algunos de los resultados de velocidad de propagación axial (V_p) obtenidos según este procedimiento se muestran en la Tabla I. 3:

CH(ppm)	Tdis(°C)	Tens(°C)	Vp(m/s)	Ref.
55	318	250	5,80E-08	[14]
56	315	250	6,30E-08	
55	318	250	7,90E-08	
53	315	250	9,10E-08	
79	327	283	8,26E-08	[15]
79	327	283	6,33E-08	
79	327	283	5,61E-08	
79	327	283	6,94E-08	
79	327	283	6,84E-08	
32	259	144	5,07E-09	
32	259	144	4,94E-09	
32	259	144	4,83E-09	
32	259	144	4,46E-09	
32	259	144	5,18E-09	
76	335	283	4,76E-08	
76	335	283	5,01E-08	
76	335	283	4,32E-08	
76	335	283	5,59E-08	
76	335	283	5,92E-08	
59	315	250	8,94E-08	[16]
58	315	250	9,95E-08	
59	315	249	8,06E-08	
59	315	249	7,99E-08	
59	320	254	9,15E-08	
58	320	255	9,11E-08	
58	316	250	8,35E-08	
58	317	251	8,71E-08	
32	276	162	8,73E-09	[17]
32	277	161	8,77E-09	
32	275	161	7,86E-09	
46	296	228	5,65E-08	
46	296	227	6,04E-08	
46	297	226	5,56E-08	
59	315	250	1,00E-07	[18]
59	313	250	9,25E-08	
59	314,5	250	9,49E-08	
59	314	249,5	9,86E-08	
59	315	250	1,05E-07	
59	315	249,5	9,46E-08	
59	304,5	273	2,84E-08	
59	314,5	249,5	8,94E-08	
59	314	249,5	9,12E-08	
59	315	249	8,53E-08	

Tabla I. 3: Valores medidos de Vp por distintos autores.

Existen en la literatura diversos intentos por modelar el crecimiento de fisuras por RDIH. Dutton et al [9] propusieron un modelo que combina la teoría de difusión de solutos intersticiales hacia la punta de una fisura en un gradiente de tensiones, con los conceptos de precipitación de plateletas de hidruros en la punta de una fisura asistida por tensiones externas.

Se busca expresar el flujo de hidrógeno hacia la zona de la punta de la fisura como una función de parámetros difusionales y de fractomecánica. Utilizando una geometría idealizada (cilíndrica) calculan la velocidad de crecimiento de hidruros, asumiendo que ésta es equivalente a la velocidad de propagación de la fisura. Esto no es rigurosamente cierto ya que el hidruro debe alcanzar un largo crítico antes de romper, produciendo un crecimiento de fisura de a pasos y no continuo.

Como ya fue mencionado, la precipitación de hidruros en la matriz va acompañada de una expansión importante de volumen, por lo que es energéticamente más favorable que el hidruro precipite en una zona altamente traccionada (punta de fisura). Esto se traduce en una disminución de la solubilidad en ese lugar. Existirá, por lo tanto un término en la ecuación de flujo de hidrógeno (J_H) correspondiente al gradiente de concentración.

Por otro lado la presencia del gradiente de tensiones en la punta de la fisura produce la difusión de hidrógeno desde lejos (L) hacia la punta (I), ocasionando un segundo término actuante en J_H (drift).

Entonces la ecuación difusional será:

$$J_H = -\frac{D_H}{\Omega_{Zr}} \left[\nabla C_H + \frac{C_H}{RT} \nabla \phi \right] \quad I.2$$

donde

$$\phi = V_H \left(\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\sigma_{ii}^2}{E} \right) \quad I.3$$

C_H = Fracción atómica de hidrógeno en α -Zr

D_H = Coeficiente de difusión de hidrógeno en α -Zr

Ω_{Zr} = Volumen atómico de Zr en α -Zr

V_H = Volumen molar de hidrógeno en α -Zr

σ_{ii} = Componentes principales de la tensión cercanos a la punta de la fisura

E = Módulo de Young

Se asume a) estado estacionario $\nabla J_H = 0$ y b) todo hidrógeno entrando en la zona de la punta de la fisura ($r=l$), precipita en el extremo de un hidruro preexistente.

De esta manera se alcanza una expresión de la velocidad que fue perfeccionada en un trabajo posterior de Puls [19] teniendo en cuenta la histéresis en la solubilidad:

$$Vp = \left(\frac{2\pi \cdot D_H}{\Omega_{Zr} \cdot \Phi(L, l) \cdot t_{hyd} \cdot N_H \cdot x} \right) [E_L - E_I] \quad 1.4$$

donde

D_H = Coeficiente de difusión de H en Zr

Ω_{Zr} = Volumen atómico del Zr

N_H = Densidad atómica del hidruro

t_{hyd} = espesor de la plateleta de hidruro en la punta de la fisura

x = número de átomos de hidrógeno en hidruros de composición ZrH_x

$\phi(L, l) = \int [\exp(p(r)V_H/RT) \cdot dr/r] \approx \ln(L/l)$;

$p(r)$ = tensión hidrostática en r

E_L = Solubilidad en L: fuente

E_I = Solubilidad en I: sumidero

En estos trabajos se supone que en la **etapa I** (Ver) el hidruro crece dentro del campo de tensiones elástico en las adyacencias a la punta de la fisura, por lo cual la fuerza impulsora para la difusión aumenta con K_I (por lo que Vp aumenta con K_I). En la **etapa II** el hidruro crece en la zona plástica, ya que K_I es más alto y el radio plástico aumenta. Esto hace que la Vp dependa débilmente de la tensión que es aproximadamente constante en un valor $M \cdot \sigma_Y$.

Uno de los hallazgos de este modelo es que por debajo de TSS, (en realidad de TSSP1 O TSSP2 según corresponda), la velocidad de propagación es independiente de la concentración de hidrógeno.

La gran falencia del modelo es el hecho de no considerar la morfología de los hidruros en la punta de la fisura y cómo estos rompen. No predice la existencia de K_{IH} , tema tratado posteriormente por Shi - Puls [20].

También hay que notar que el modelo de la ec.(I.3) fue planteado para el caso en el que existen hidruros precipitados en el volumen de la muestra.

1.5.2 Efecto del ciclado térmico

La propagación de una fisura por RDIH depende, como fue mencionado, de la temperatura. Sin embargo, distintos autores encontraron que el ciclo térmico aplicado para llegar a esa temperatura puede afectar la velocidad de propagación.

Coleman – Ambler [2] notaron que si se realiza un ciclo térmico de calentamiento hasta una temperatura superior a la de la solubilización y enfriamiento hasta temperatura de ensayo, con carga, la propagación de fisura ocurre durante el enfriamiento, según lo demuestra la siguiente evidencia experimental:

- Las probetas que fueron calentadas bajo carga pero enfriadas sin carga no sufrieron fisuración.
- El crecimiento de fisura fue igual para probetas cargadas durante todo el ciclo térmico que para probetas cargadas solo en el enfriamiento.
- Las estriaciones decrecían a medida que se alejaban del frente de fisura original, lo que indica que el crecimiento fue durante enfriamiento (L decrece con T).

Otro dato de suma importancia es que los valores de velocidad para ensayos de enfriamiento con carga aplicada son hasta seis veces mayor a los valores medidos en ensayos isotérmicos sumados. Este incremento en la velocidad fue atribuido a la precipitación de hidruros durante el enfriamiento, con sus normales paralelas a la tensión (reorientados), como se mencionó en I.4.1.

Ambler [21] encontró que si se llega a temperatura de ensayo de RDIH, calentando desde temperatura ambiente, existe una temperatura (T_{DAT}) a partir de la cual la velocidad de propagación decrece cuando aumenta la temperatura. Es decir se revierte la tendencia de la ec. I.1. Además encontró para igual contenido de hidrógeno que el valor de T_{DAT} varía con la distribución y tamaño de los hidruros presentes antes del calentamiento. T_{DAT} era mucho mayor para una distribución más fina de precipitados (enfriada desde alta temperatura por templado en agua con hielo) que para las probetas que fueron enfriadas en horno desde alta temperatura. En la Fig. I. 10 se muestran algunos de los resultados encontrados.

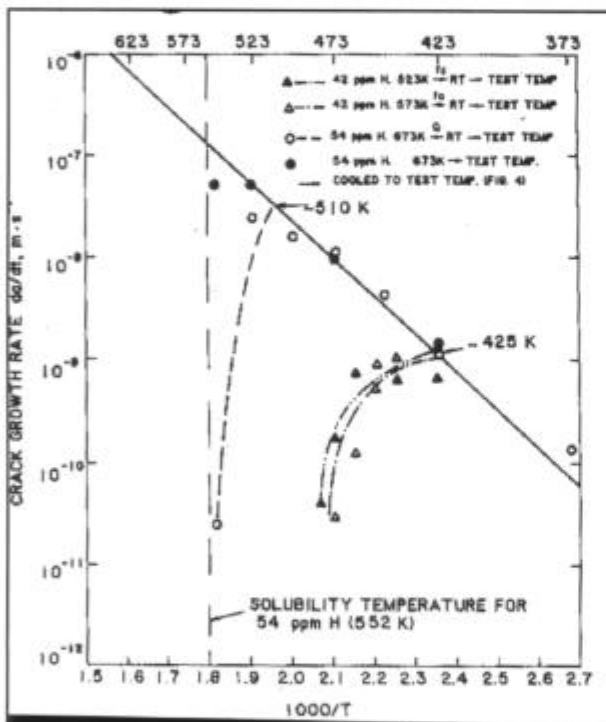


Fig. I. 10: Mediciones de velocidad de propagación axial para distinta velocidad de enfriamiento hasta temperatura ambiente. Notar la existencia de una temperatura T_{DAT} a partir de la cual la velocidad decrece con aumento de temperatura de ensayo.

Shi et al [22] reunieron abundantes datos experimentales acerca de cómo varía V_p con la temperatura tanto en enfriamiento como en calentamiento. Encontraron, principalmente, dos temperaturas características del proceso: T_C y T_h . T_C es la máxima temperatura a la que puede ocurrir RDIH, cuando uno se aproxima a la T de ensayo desde temperaturas superiores (enfriando).

T_h se encuentra calentando desde T_C en pequeños saltos de 1-2°C hasta que a una dada temperatura T no hay RDIH, se produce arresto de la fisura: esa T es T_h . Ambas temperaturas son menores a la temperatura correspondiente a TSSD (T_d).

Shi et al [22] observaron también una temperatura (T_A) a partir de la cual tampoco hay RDIH, cuando se calienta la muestra hasta T desde temperatura ambiente (equivalente a la llamada T_{DAT} por Ambler).

El procedimiento para encontrar T_c (empleado en el trabajo de Shi) consiste en llevar la muestra a una temperatura de solubilización T_{sol} 50°C por encima de T_d , dónde se disuelven los hidruros. Luego enfriar hasta T ensayo y mantener al menos 24 hs, en ésta. Si a dicha T no hay RDIH, enfriar 1-2°C y esperar otro tanto de tiempo. Se procede de esta manera hasta que se llega a una temperatura en la cual hay propagación de fisura: T_c (*Procedimiento A*). Este ciclado se repite hasta 3 veces, encontrándose una T_c en cada ciclo, como se esquematiza en la Fig. I. 11.

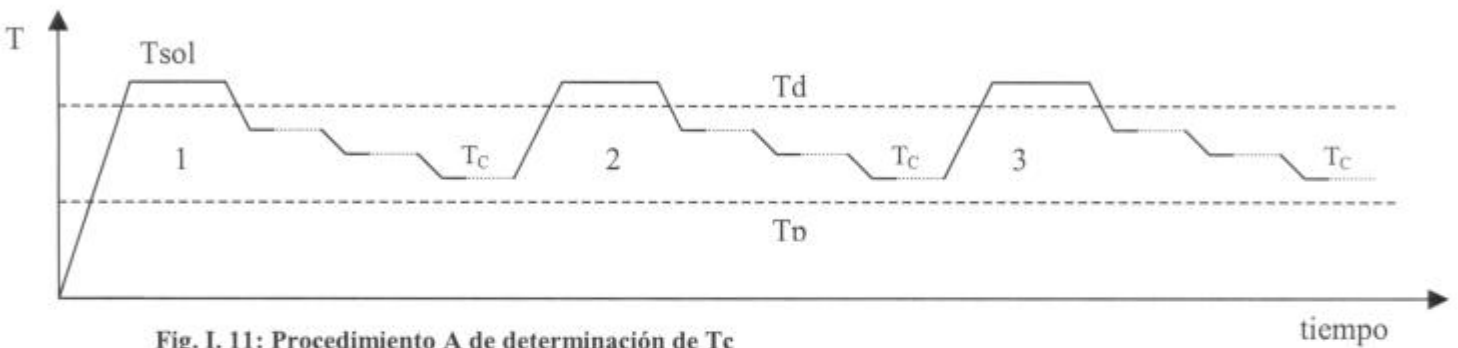


Fig. I. 11: Procedimiento A de determinación de T_c

Un procedimiento alternativo consiste en enfriar desde T_{max} hasta T ensayo suficientemente baja para detectar RDIH. Luego volver a ciclar y llevar a una T ensayo 1-2°C por encima y así sucesivamente hasta encontrar una temperatura a la que no hay RDIH: T_c (*Procedimiento B*), esquematizado en la Fig. I. 12:

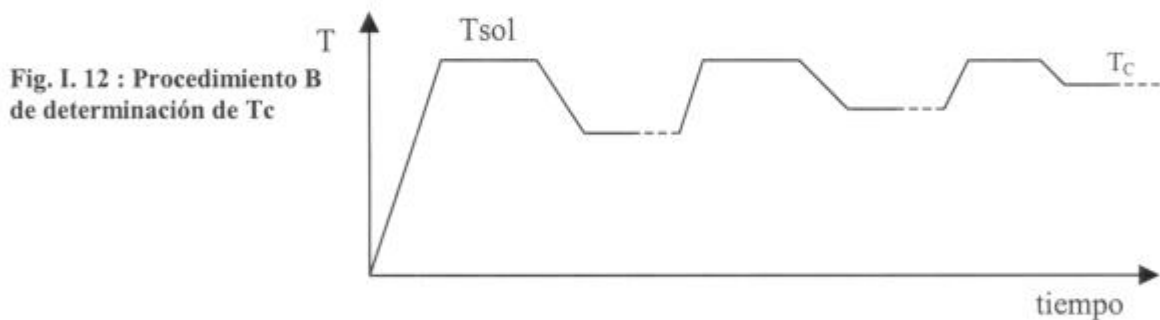


Fig. I. 12 : Procedimiento B de determinación de T_c

Si en el procedimiento A, después de encontrar T_c se eleva la T de a saltos de 1-2°C y se espera suficientemente para ver si hay RDIH o no, se llega a una T dónde ya no hay crecimiento de fisura: T_H , como se esquematiza en la Fig. I. 13.

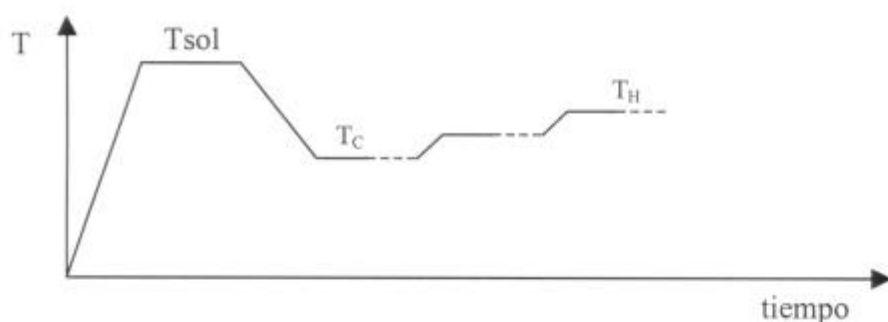


Fig. I. 13: Procedimiento de determinación de T_H

En la Tabla I. 4 se presentan los resultados encontrados por Shi et al [22] con la metodología especificada.

Nro.Probeta	C_H (ppm)	Ciclos	T_c ($^{\circ}C$)	T_H ($^{\circ}C$)
7-1	7	1	157	162
		2	157	162
30-1	29.2	1	209	234
		2	228	233
		3	228	235
39-1	41.4	1	244	250
		2	246	253
		3	250	254
39-2	39.7	1	245	250
		2	246	250
		3	247	252
39-3 (B)	37.0	1	239	-
		2	241	-
		3	243	-
		4	245	-
		5	247	-
53-1	54.2	1	265	272
		2	263	274
		3	272	276
53-2	52.8	1	268	269
		2	268	271
		3	273	279
67-1	67.2	1	278	-
		2	281	286
		3	284	-
67-2 (B)	68.1	1	275	-
		2	278	-
		3	280	-
86-1	86.2	1	296	318
86-2	86.2	1	292	306
		2	304	324

Tabla I. 4: Resumen de resultados obtenidos por Shi [22]. Todas los T_c obtenidas por procedimiento A, excepto las que se aclara (B).

Es interesante notar que los valores hallados de T_C son mayores a los correspondientes a T_p , con lo que se demuestra que no es necesario que haya hidruros precipitados en el volumen para que se inicie el proceso de RDIH.

Destacamos de los resultados presentados, que las T_C van aumentando en sucesivos ciclos para cada contenido de H. Por ejemplo entre el primero y segundo ciclo de la probeta 30-1, hay 19°C de diferencia en el valor de T_C . Shi et al [22] atribuyen esta diferencia a dos efectos: i) el primer ciclo se realiza partiendo de una fisura por fatiga y el segundo de una de RDIH, con la consecuente diferencia en el estado de tensiones (menor tensión hidrostática en la fisura por fatiga) ii) el *efecto memoria* puede hacer más fácil la precipitación: en el primer ciclo no es esperable la presencia de hidruros previamente precipitados en la punta de la fisura, pero una vez iniciado el proceso de RDIH pueden quedar hidruros precipitados sin romper en ese lugar. Dado que la T_{sol} empleada por los autores (50°C por encima de T_d) no es suficientemente alta para recuperar la deformación dejada por los hidruros el efecto memoria facilita la precipitación en ciclos sucesivos, con el consiguiente aumento de T_c (ya que el ΔT requerido es menor).

El argumento ii, puede explicar las diferencias de T_c halladas por los autores entre primeros y segundos ciclos, pero no las diferencias halladas entre segundos y terceros ciclos.

La presencia de hidruros en la punta de la fisura (fracturados o no) puede ser también la causa de que la temperatura de arresto después de iniciado RDIH (T_H) sea mayor a la de inicio del proceso por enfriamiento (T_C - alrededor de 5°C mayor).

Shi et al [22] hacen un desarrollo teórico para el calculo de T_C , T_H y T_A basado en el modelo propuesto por Dutton [9] de flujo estacionario descrito en I.5.1. 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 (Fig. I. 14):

$$C_{MAX} = \beta \cdot C_0 \quad I.5$$

$$\text{donde } \beta = \frac{\exp[\phi(r_p) - \phi(L)]}{1 + \frac{1}{3}\phi(L)} \quad I.6$$

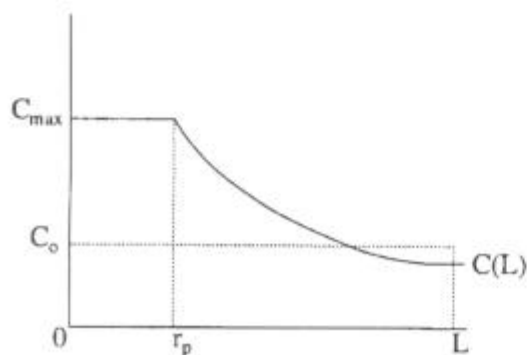


Fig. I. 14: Perfil de concentración a medida que nos alejamos de la punta de fisura [6]

$\phi(r)$ es el término de potencial de la tensión (drift), que se define como función de la tensión hidrostática.

La condición de inicio de RDIH puede fijarse pidiendo que la concentración en la zona plástica sea igual a la concentración de precipitación de hidruros C^f :

$$C_{MAX} = C^f \quad I.7$$

Considerando que

$$C^f = A \exp [-Q^f / RT] \quad I.8$$

donde Q^f = Energía de activación para formación de hidruros.
Introduciendo I.8 junto a I.5 y I.6 en I.7 resulta para $L \rightarrow \infty$:

$$C_0 = A \exp [-Q^f / RT - \Phi(r_p)] \quad I.9$$

C_0 es la concentración límite para que se inicie RDIH a una dada temperatura T . Alternativamente se puede encontrar una máxima temperatura T_c para la cual RDIH es posible, a una dada concentración C_0 :

$$T_c = \frac{Q^f}{R \cdot \ln[A / C_{MAX}]} \quad I.10$$

I.10 es una ec. trascendente ya que C_{MAX} es función de ϕ que a su vez depende de T_c ; puede resolverse numéricamente o gráficamente mediante la intersección de C^f y C_{MAX} (Fig. I. 15).

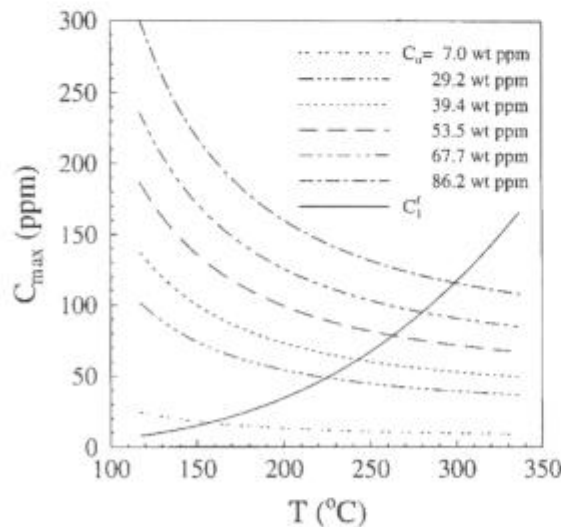
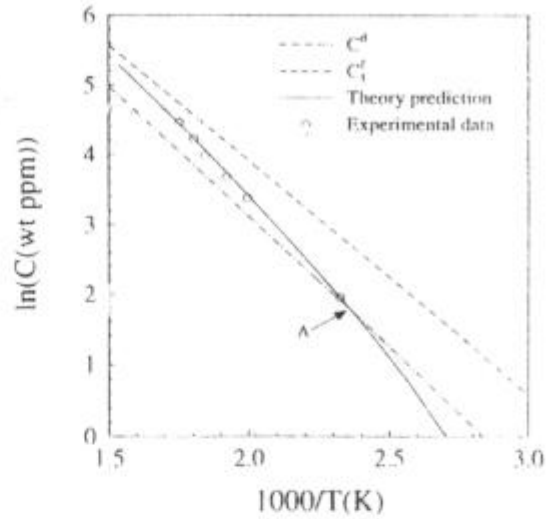


Fig. I. 15: Obtención de T_c a partir de C^f y C_{MAX}

La concentración mínima para que se produzca RDIH puede representarse en función de la temperatura. Esto se visualiza en la curva continua de la Fig. I. 16. También se grafican las curvas de solubilidad sólida terminal (C^d y C^f).

Fig. I. 16: La condición para ocurrencia de RDIH es que para cada concentración la temperatura sea inferior a T_c (puntos a la derecha de la línea continua)



En este trabajo, se encontraron expresiones análogas a la I.10 para T_H y T_A :

$$T_A = \frac{Q^d - Q^f - V_H P(r_p)}{R \ln(B / A)} \quad \text{I.11}$$

$$T_H = \left\{ \frac{1}{T_C} - \frac{R \ln(\alpha)}{Q_g^f} \right\}^{-1} \quad \text{I.12}$$

Q^d = Energía de activación para disolución de hidruros

A = Factor preexponencial en C_0

B = Factor preexponencial en C^d

P = Tensión hidrostática

Q_g^f = Energía de activación para crecimiento de hidruros

α = relación entre la concentración necesaria para nuclear y la concentración necesaria para crecer hidruros.

Como ya fue mencionado (I.4.2), la concentración de hidrógeno necesaria para *nuclear* hidruros (TSSP1) es mayor a la necesaria para *crecimiento* de hidruros (TSSP2). Por este motivo una vez que los hidruros han nucleado dentro y más allá de la zona plástica (a $T < T_C$), la concentración de hidrógeno en esta región está sobresaturada respecto al crecimiento de hidruros. Consecuentemente, un pequeño aumento de temperatura no detendrá el crecimiento de los hidruros existentes, y el proceso de RDIH continuará. La RDIH solo se detendrá cuando (a) la temperatura sea lo suficientemente alta como para que la concentración de hidrógeno no sea suficiente para *crecimiento* de hidruros (b) las plateletas de hidruros avancen hasta una región en la que la concentración de hidrógeno no es suficientemente alta para continuar el *crecimiento* y aún no alcanzó un largo suficiente para romper. Por este motivo, la histéresis $T_C - T_H$.

Esto implica que el mecanismo de inicio de RDIH en la punta de la fisura es diferente del que opera durante el crecimiento: el inicio requiere de un mayor nivel de sobresaturación de hidrógeno con respecto a TSSD que el proceso de propagación.

La Fig. I. 17 ilustra el significado de las temperaturas T_c y T_A , la primera es la temperatura de ensayo más alta a la cual hay propagación de fisura cuando se llega desde temperatura de solubilización. En cambio T_A es la temperatura más alta a la cual se puede obtener propagación cuando se llega a la temperatura de ensayo desde temperatura ambiente. Notar que la temperatura T_c será diferente para muestras con diferente concentración inicial de hidrógeno. Por otro lado para distintas concentraciones, cuando la temperatura de ensayo esté por debajo de T_p las velocidades medidas se distribuyen según la misma recta tipo Arrhenius, ya que la concentración a cada temperatura es la correspondiente a TSSP. Por último como señalan Shi- Puls [22] las velocidades aproximándose a la temperatura de ensayo desde temperaturas superiores o desde temperatura ambiente no tienen porque ser iguales.

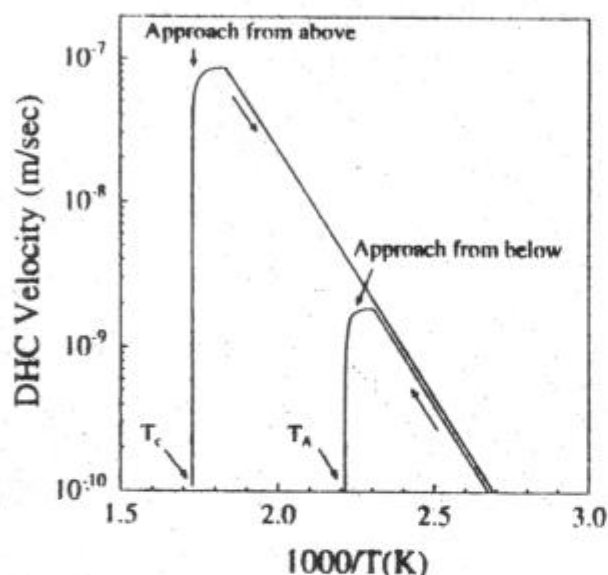


Fig. I. 17: Variación de la velocidad de propagación de fisuras por RDIH dependiendo de la dirección de aproximación a la temperatura de ensayo.

I.5.3 Teoría de K_{IH}

Shi y Puls [20] desarrollaron un modelo para entender el inicio de la fisuración por RDIH. Postularon que se producirá la rotura del hidruro (y por consiguiente el avance de la fisura) cuando la tensión local en el hidruro (σ^{local}) supere la tensión de rotura (σ_r^h) propia del hidruro. La σ^{local} se compone linealmente de la tensión externa que actúa efectivamente sobre el hidruro (σ_{eff}), sumado a la tensión que se genera por formación del hidruro (σ^h); esta última de compresión:

$$\sigma_{eff} + \sigma^h \geq \sigma_r^h \quad I.13$$

La σ_{eff} puede hallarse a partir de la solución de Hutchinson-Rice-Rosengren para la tensión en la punta de fisura cuando hay una tensión externa actuante asumiendo material elasto-plástico perfecto, dentro de la zona plástica:

$$\sigma_n \approx \frac{\sigma_y}{1 - 2\nu} \quad I.14$$

donde

ν = coeficiente de Poisson del material.
 σ_Y = Tensión de Fluencia del material.
 σ_n es la tensión normal al plano de la fisura.

Fuera de la zona plástica la tensión decae como $\frac{1}{\sqrt{r}}$.

Suponiendo que la normal sea la única componente que nos interesa y que se desprecia los efectos de relajación podemos decir:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_n$$

Por otro lado puede calcularse σ^h para una placa con forma de disco, y haciendo simplificaciones físicas:

$$\sigma^h = -\alpha \left(\frac{E \varepsilon_n}{1 - \nu^2} \right) \left(\frac{t}{L} \right) \quad \text{I.15}$$

donde

α = constante proporcional
 t y L = espesor y diámetro del hidruro con forma de disco, respectivamente
 ε_n = La deformación normal producida por el hidruro
 E = Módulo de Young

De esta manera, si representamos $\sigma_{\text{local}} = \sigma_{\text{eff}} + \sigma^h$ en función del largo del hidruro, para distintos K_I vemos que solo a partir de un dado K_I se alcanza el valor de rotura del hidruro: K_{IH} . (Ver Fig. I. 18). De otra manera si dejamos fijo el K_I ($>K_{IH}$) y variamos el largo L del hidruro, encontramos que existe un L a partir del cual se alcanza el valor de fractura: largo crítico L_c .

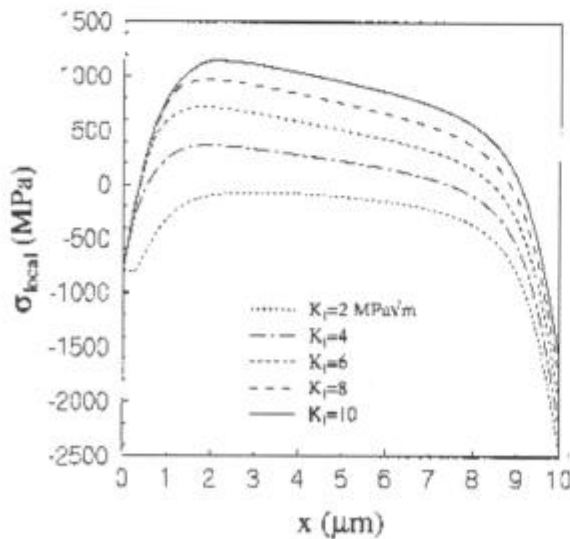


Fig. I. 18: Variación de σ_{local} con el largo del hidruro (x), para distintos K_I . Se visualiza que solo a partir de un dado K_I (K_{IH}) la σ_{local} alcanza la σ de rotura del hidruro.

El mecanismo de propagación de fisuras por RDIH requiere no sólo de la migración de hidrógeno hacia la punta de la fisura y su precipitación en forma de hidruro: también es necesario el crecimiento de éste hasta un largo crítico L_c . Reemplazando las expresiones halladas para σ_{eff} y σ^h y pidiendo que σ_{local} sea igual a σ_f^h , se encuentra:

$$\frac{L_c}{t} = \frac{\alpha \cdot E \cdot \epsilon_n}{(1 - \nu^2) \cdot \left(\frac{\sigma_y}{1 - 2\nu} - \sigma_f^h \right)} \quad I.16$$

Existe una correspondencia entre L_c y el largo de las estriaciones observadas en las superficies de fractura por RDIH.

Referencias

- [1] M.P.Puls, "Assessment of aging of Zr-2.5Nb pressure tubes in CANDU reactors", Nuclear Engineering and Design 171, (1997), pp.137-148.
- [2] C.E.Coleman y J.R.Ambler, "Delayed Hydrogen Cracking in Zr-2.5Nb Alloy", Reviews on Coatings and Corrosion Vol.3 273, (1979), p.105
- [3] S.Sagat, C.Coleman, M.Griffiths, y B.Wilkins, "The effect of fluence and irradiation temperature on Delayed Hydrogen Cracking in Zr-2.5Nb", ASTM-STP 1245, (1994), pp.35-61.
- [4] Gladys Domizzi, "Influencia del Hidrógeno sobre aleaciones de Zirconio", Tesis para optar al título Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología "Prof.Jorge Sábato", (2000).
- [5] V.Perovic, G.C.Weatherly y C.J.Simpson, "Hydride precipitation in α/β zirconium alloys", Acta Metallurgica, No 9, (1983), pp.1381-1391.
- [6] M.Leger y A.Donner, Canadian Met.Quarterly, "The effect of stress on orientation of hydrides in zirconium alloy pressure tube materials", Vol.24 N°3, (1985), pp.235-244
- [7] Z.L.Pan, I.G.Ritchie y M.P.Puls, "The Terminal Solid Solubility of Hydrogen and Deuterium in Zr-2.5Nb Alloys", Journal of Nuclear Materials 228, (1996), pp.227-237.
- [8] D.J.Cameron y R.G.Duncan, "On the existence of a memory effect in hydride precipitation in cold-worked Zr-2.5%Nb", Journal of Nuclear Materials 68, (1977), pp.340-344.
- [9] R.Dutton, K.Nuttall, M.P.Puls and L.A.Simpson, "Mechanisms of Hydrogen Induced Delayed Cracking in Hydride Forming Materials", Metallurgical Transactions 8A, (1977), pp.1553-1565.
- [10] G.K.Shek, M.T.Jovanovic, H.Seahra, Y.Ma, D.Li y R.L Eadie, "Hydride morphology and striation formation during delayed hydrogen cracking in Zr-2.5Nb", Journal of Nuclear Materials 231, (1996), pp.221-230.
- [11] L.A.Simpson y M.P.Puls, "The Effects of Stress, Temperature and Hydrogen Content on Hydride – Induced Crack Growth in Zr – 2.5 Pct Nb", Metallurgical Transactions 10A, (1979), pp.1093-1103.
- [12] C.J. Simpson y K.Nuttall, 3rd Int. Conf. Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM 633. Ed. Por A.L.Lowe Jr y G.W.Parry (1977), 608.
- [13] S.S.Kim, S.C. Kwon, Y.S.Kim, "The Effect of Texture Variation on Delayed Hydride Cracking Behavior of Zr-2.5Nb Plate", Journal of Nuclear Materials 273, (1999), pp.52-59.

-
- [14] M.Roth, Crack propagation measurements on Zr-2.5%Nb CANDU Pressure-Tube, Progress Report, Romania (2001)
- [15] R.Levinskas, Investigation of Delayed Hydride Cracking of Zirconium based Alloys, Progress Report, Lithuania (2001)
- [16] R.Choubey – C.E.Coleman, Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys, Progress Report, Canada (1999)
- [17] K.L.Ali, A.A.Khan, Y.Manzoor y M.Musaddiq, Hydrogen and Hydride Induced Degradation of the Mechanical and Physical Properties of Zirconium Alloys, Progress Report, Pakistan (2000)
- [18] R.Haddad, A.Loberse, A.Yawny, A.Baruj, H.Troiani y P.Riquelme, Determination of Crack Propagation Velocity during Delayed Hydride Cracking (DHC) of Zr Alloys, Progress Report, Argentina (1999).
- [19] M.P.Puls, “Effects of Crack Tip Stress and Hydride-Matrix Interaction Stresses on Delayed Hydride Cracking”, Metallurgical Transactions 21 A, (1990), pp. 2905-2917
- [20] S.Q.Shi y M.P.Puls, “Criteria for fracture initiation at hydrides in zirconium alloys. I. Sharp crack tip”, Journal of Nuclear Materials 208 (1994), pp.232-242.
- [21] J.F.R.Ambler, “Effect of Direction of Approach to Temperature on the Delayed Hydrogen Cracking Behavior of Cold-Worked Zr-2.5Nb”, ASTM STP 824, (1984), pp.653-674.
- [22] S.Q.Shi, S.K.Shek y M.P.Puls, “Hydrogen Concentration Limit and Critical Temperatures for Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys”, Journal of Nuclear Materials 218, (1995), pp.189-201.

II.Técnicas experimentales

El procedimiento experimental para el estudio de RDIH en tubos de presión es el siguiente:

1. Caracterización del material de los tubos de presión.
2. Hidruración de secciones de TP; comprende carga electroquímica y tratamientos térmicos.
3. Corte de probetas tipo CCT (Curvas Compactas de Tracción), representadas en la Fig. II. 5 .
4. Análisis químico y metalográfico.
5. Prefisurado por fatiga.
6. Ensayos de RDIH (determinación de Tc y de Vp).
7. Análisis de la superficie de fractura.

II.1 Materiales

Se emplearon muestras de dos tubos de presión de distinto origen, provistas por un convenio con el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) [1]:

- ❑ Tipo CANDU (Origen: Canadá)
- ❑ Tipo RBMK (Origen: Rusia)

El material de los TP era Zr-2,5%en peso Nb, con un máximo de 3,23 ppm de H.

Las tensiones de fluencia en la dirección tangencial de ambos materiales se detallan en las Tabla II. 1 [2]:

	CANDU	RBMK
Tensión de fluencia (σ_{02}^T) a T = 250°C	596,7 Mpa	524,0 Mpa

Tabla II. 1: Propiedades mecánicas del material de ambos tubos de presión [2].

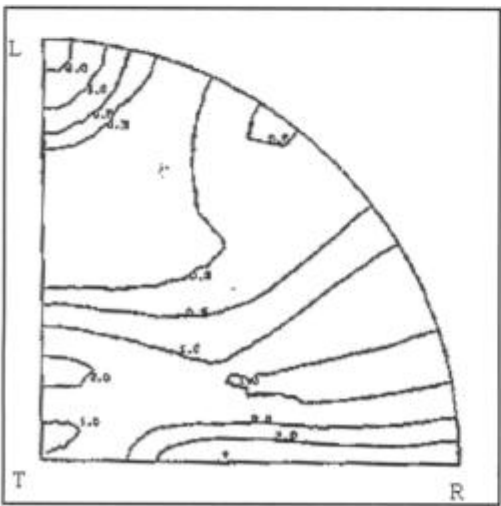


Fig. II. 1: Textura cristalográfica del material del TP de tipo RBMK: $F_R = 0,41$; $F_t = 0,42$; $F_L = 0,17$.

En la Fig. II. 1 se muestra la textura cristalográfica del tubo RBMK provista por el fabricante. En la Fig. II. 2 se muestra la textura típica de los tubos CANDU [3].

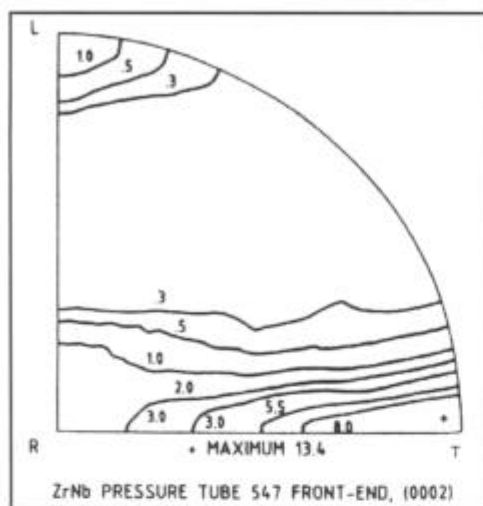


Fig. II. 2: Textura cristalográfica típica de un material del TP de tipo CANDU: $F_R = 0,32$; $F_t = 0,61$; $F_L = 0,07$

Se realizó un estudio metalográfico para caracterizar la microestructura de los materiales de ambos tubos de presión. El estudio se hizo mediante pulido mecánico y ataque químico con las siguiente solución:

- Acido Nítrico (45ml)
- Agua destilada (45ml)
- Acido Fluorhídrico (6ml)

Se realizó también un estudio metalográfico para revelar la presencia de hidruros en el material, por medio de ataque químico con la siguiente solución:

- Acido Nítrico (45ml)
- Acido Láctico (45ml)
- Acido Fluorhídrico (6ml)

Finalmente, se tomaron medidas de dureza Vickers de ambos materiales.

II.2 Procedimiento de hidruración

II.2.1 Carga electroquímica

La hidruración de las secciones de tubo de presión, de dónde se extrajeron las probetas CCT, se realizó siguiendo el esquema general del procedimiento de carga electroquímica desarrollado en Canadá y especificado por A.D.Leapage [4].

Las muestras a hidrurar eran secciones de los TP de 77 mm de ancho x 30 mm de alto, y de 77 mm de ancho x 62 mm de alto.

A las mismas se les realizó un tratamiento previo de limpieza de óxido superficial, pulido y desengrasado.

La celda electroquímica se esquematiza en la Fig. II. 3 y se compone de:

1. Celda o contenedor de la solución.
2. *Cátodo*: la pieza de Zr-2,5%Nb a hidrurar.
3. *Anodo*: Una pieza de plomo (Pb) que guarda una relación de área de 2:1 con el Zr; situada a una distancia del orden de 50 mm del cátodo.
4. Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1M (electrolito)
5. Dispositivo para precalentar la solución y para refrigerarla una vez iniciada la reacción electroquímica (baño de termostatación).
6. Condensador de recuperación de agua evaporada.
7. Conexiones eléctricas con cables de Zr.
8. Fuente de corriente.
9. Termómetro.

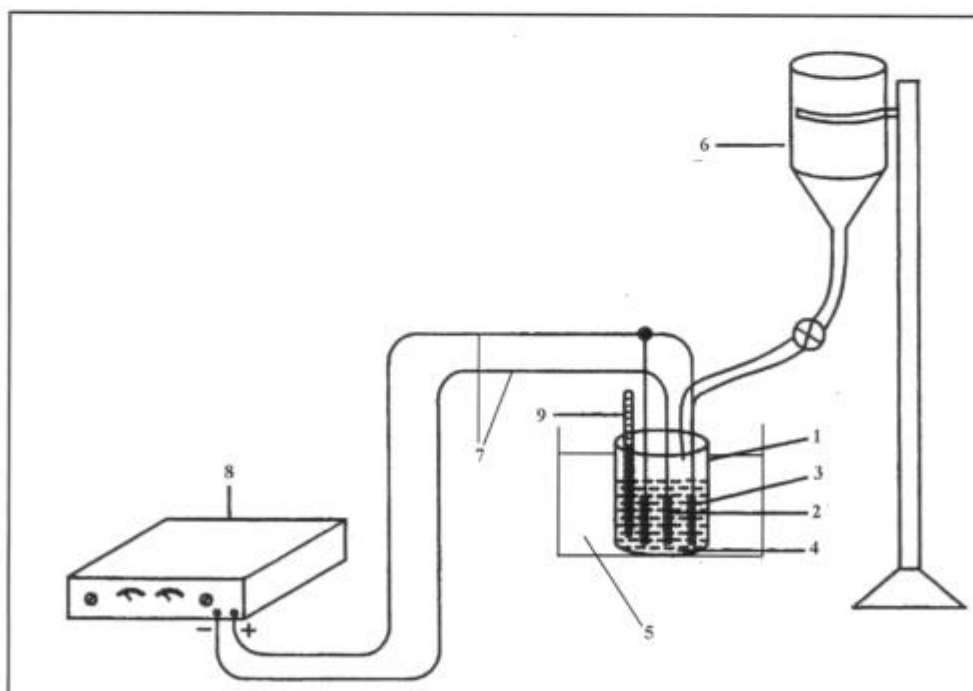


Fig. II. 3: Esquema de la celda electroquímica utilizada para hidruración.

Condiciones operativas:

- Temperatura del baño: $65 \pm 5^\circ\text{C}$.
- Densidad de corriente $i = 0,2 \text{ A/cm}^2$.
- Tiempo de hidruración: Es función de la capa de hidruro requerida. Se calcula mediante las ecuaciones de difusión a la temperatura del baño, con el coeficiente de difusión de H en Hidruro de Zr y las medidas de la pieza, basados en el trabajo de Sawatzky [5].

Al final de cada hidruración se obtiene una capa superficial de hidruro de zirconio. Después de la carga catódica se analiza la pieza en forma metalográfica para constatar la existencia y uniformidad de dicha capa.

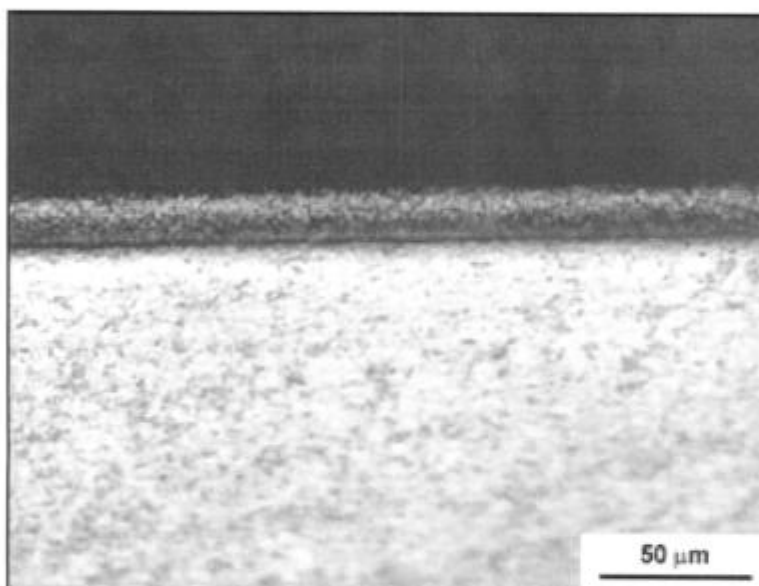


Fig. II. 4: Capa de hidruro de zirconio que se forma en la superficie de la muestra por reacción electroquímica.

En la Fig. II. 4 se ejemplifica este procedimiento con una metalografía dónde se distingue la pieza y la capa superficial de hidruro de zirconio.

Para la obtención de las metalografías con revelados de hidruros se hace un pulido mecánico con papel de lija desde grano más grueso (220) hasta más fino (2500). Por último se hace un pulido químico con la solución mencionada en II.1.

II.2.2 Tratamientos térmicos

Una vez generada una capa de hidruro de zirconio en la superficie de la muestra, es necesario tratar térmicamente la muestra para difundir el hidrógeno hacia el interior, obteniendo una distribución uniforme de hidruros. Con este fin se realizaron dos tratamientos térmicos por muestra.

La concentración de H buscada, queda fijada por la temperatura a la que se realiza el tratamiento térmico, ya que para cada temperatura existe una solubilidad sólida terminal, tomándose en nuestro caso como referencia el trabajo de Kearns [6].

El tiempo del tratamiento queda fijado por la resolución de la ecuación de difusión en una placa:

$$t = 1.5 L^2/D$$

donde L es el ancho de la placa y D el coeficiente de difusión de H en Zr a la T del tratamiento.

En el primer tratamiento térmico el enfriamiento de la pieza se realiza rápidamente en aire. Se busca impedir la difusión de hidrógeno desde el volumen hacia la capa superficial de hidruro remanente y la formación de una capa sub-superficial deshidrurada. Los valores de nivel de hidrógenos alcanzados se presentan en la Tabla III. 1.

Si bien este tratamiento garantiza homogeneidad, al ser el enfriamiento muy rápido, el largo de los hidruros precipitados es pequeño, y esto no reproduce fielmente las condiciones del material en el reactor durante operación.

Probetas	Origen	T del TT	C _H (ppm)
3401-3402-3403	CANDU	256°C	35
4001	CANDU	264°C	40
5901-5902-5903 5904-5905	CANDU	294°C	60
7202-7203	CANDU	306°C	71
R3401-R3402-R3403	RBMK	254°C	34
R5901-R5902-R5903- R5904-R5905-R5906	RBMK	292°C	59
R7201-R7202	RBMK	307°C	72

Tabla III. 1: Contenidos de H alcanzados durante los tratamientos térmicos.

Por este motivo se realizó un *segundo* tratamiento térmico, esta vez a mayor temperatura y con enfriamiento lento en horno, con el objeto de permitir el alargamiento de los hidruros precipitados.

Previo a este *segundo* recocido se removió la capa residual de hidruro para impedir que aumente la concentración de H durante el mismo. Esta remoción se realizó mediante pulido mecánico y decapado químico. Se constató metalográficamente que toda la capa había sido removida.

Las condiciones operativas del segundo tratamiento térmicos de cada muestra fueron las siguientes:

- T = 350°C
- Tiempo = 2,5 hs.
- Enfriamiento en horno

La temperatura elegida obedece al criterio de tratar la muestra a una temperatura por encima de la de solubilidad sólida terminal (TSSD) y acelerar el proceso de difusión, pero a la vez estar por debajo de temperaturas donde ocurran posibles transformaciones microestructurales.

II.3 Ensayos de RDIH

II.3.1 Corte de Probetas – Análisis químico

Una vez hidruradas las secciones de TP, de éstas se cortaron con fresadora 3 o 6 probetas tipo Curvas Compactas de Tracción (CCT), según norma ASTM E-399 [7]. En la Fig. II. 5 se esquematizan dos vistas de este tipo de probetas.

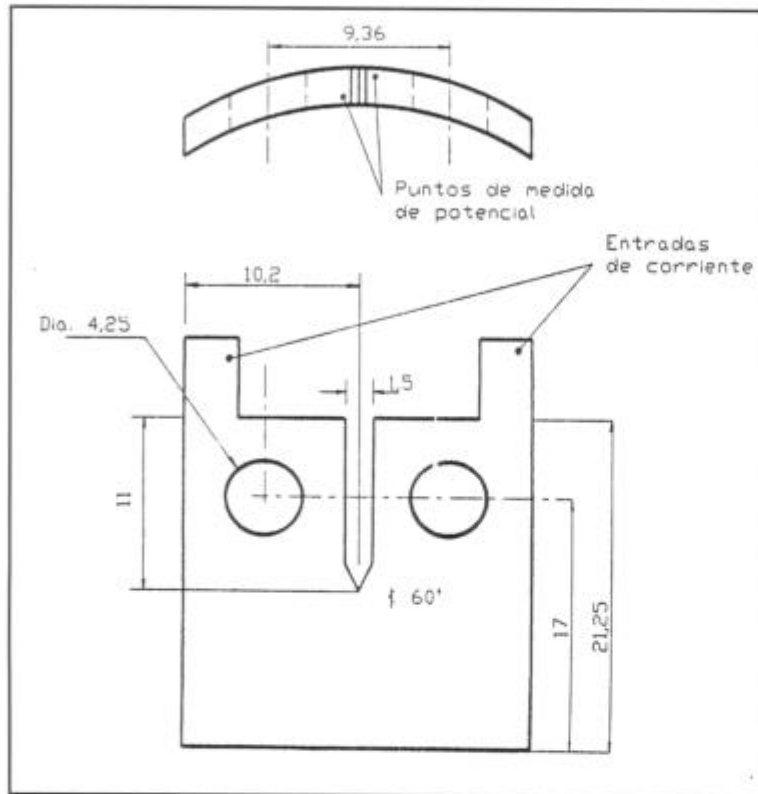


Fig. II. 5 Esquema de las probetas tipo CCT mecanizadas a partir de TP; (medidas en mm).

El espesor de las probetas es el correspondiente al espesor nominal del TP.

Del corte se extrajeron ciertas porciones sobrantes que fueron utilizadas para análisis metalográfico, y para análisis químico (Fig. II. 6) a fin de determinar el contenido de hidrógeno.

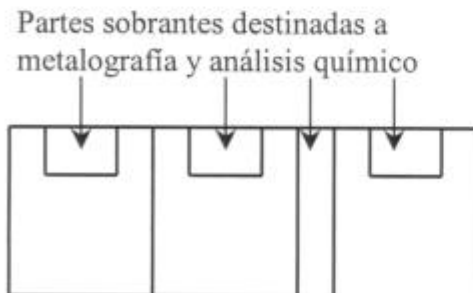


Fig. II. 6: Esquema de las muestras de TP de donde se extrajeron partes sobrantes para análisis químico y metalográfico.

El análisis químico se realizó con un equipo LECO, con patrones de Ti.

II.3.2 Prefisurado por fatiga

A las probetas CCT, una vez mecanizadas, se les realizó una prefisura por fatiga, a fin de partir de un radio de entalla que determine un K_I suficiente ($K_I > K_{IH}$) para iniciar la propagación por RDIH.

Las condiciones del prefisurado por fatiga fueron las siguientes:

1ª Etapa: Ciclado de 1500-6000 ciclos aprox. (esto varía con cada probeta) a un $\Delta K = 10 \text{ Mpa.m}^{1/2}$

2ª Etapa: Ciclado de 15000-30000 ciclos aprox. a un $\Delta K = 6,5 \text{ Mpa.m}^{1/2}$

La prefisura por fatiga se hacía crecer hasta una longitud aproximada de 1,7 mm, de manera que sumada a la entalla mecánica se logra una relación entre fisura y largo $a_0/W = 0,5$.

II.3.3 Máquina para ensayos de RDIH

Los ensayos de RDIH son del tipo de tracción a carga constante, realizados con un dispositivo de tracción uniaxial. Este dispositivo está compuesto por un sistema de palanca para aplicar carga, un tren de carga, mordazas de sujeción de la probeta y un horno, adecuadamente calibrado. El dispositivo está instrumentado para medición de temperatura (2 termocuplas tipo K) y cables para medir propagación de fisura por el método de Caída de Potencial, que abreviaremos DCPD: Direct Current Potential Drop. El tren de carga se esquematiza en la Fig. II. 8 y la Fig. II. 7 es una fotografía dónde se ve el tren de carga y el horno utilizados. El sistema se completa con una fuente de corriente, un autotransformador regulable (Variac) para regular la potencia del horno, y el sistema electrónico de adquisición de datos y de control de los dispositivos de potencia (Variac y Fuente).

El método de DCPD consiste en circular una corriente constante por la probeta durante la medición. Al mismo tiempo que circula la corriente se monitorea la caída de potencial en la probeta. Esta caída de potencial es función de la resistencia de la probeta, que a su vez es función de la sección transversal de la misma. Cuando crece una fisura por RDIH, la sección transversal disminuye, varía la resistencia y esto puede detectarse por variación en la caída de potencial (DCPD). Una explicación detallada de la técnica puede verse en [8].

II.3.4 Ensayos

Se realizaron dos tipos de ensayos:

1. Ensayos de determinación de temperatura crítica (T_c)
2. Ensayos de determinación de velocidad de propagación en función de la temperatura ($V_p(T)$)

Ensayo de determinación de T_c

La determinación de T_c se realiza siguiendo los siguientes pasos, por ciclo:

1. Se eleva la temperatura de la muestra hasta una temperatura en que los hidruros se encuentran completamente solubilizados (T_{SOL}).
2. Se mantiene a T_{SOL} durante 1h.
3. Se desciende hasta T de ensayo (T_{ENS}). Después de media hora se carga. T_{ENS} se sitúa por debajo de T correspondiente a TSSD (T_d) pero por encima de la temperatura de precipitación TSSPI.
4. Si no se produce crecimiento de fisura (detectado por aumento en el DCPD) en un intervalo de tiempo dado, se desciende la temperatura un cierto intervalo ΔT , y se mantiene la pieza cargada a esa T .
5. Se procede como en 4 hasta que se detecta crecimiento de fisura. A la máxima T a la que ocurre crecimiento de fisura se la denomina T_c . Una vez determinada T_c se retira la carga y se enfría la probeta.

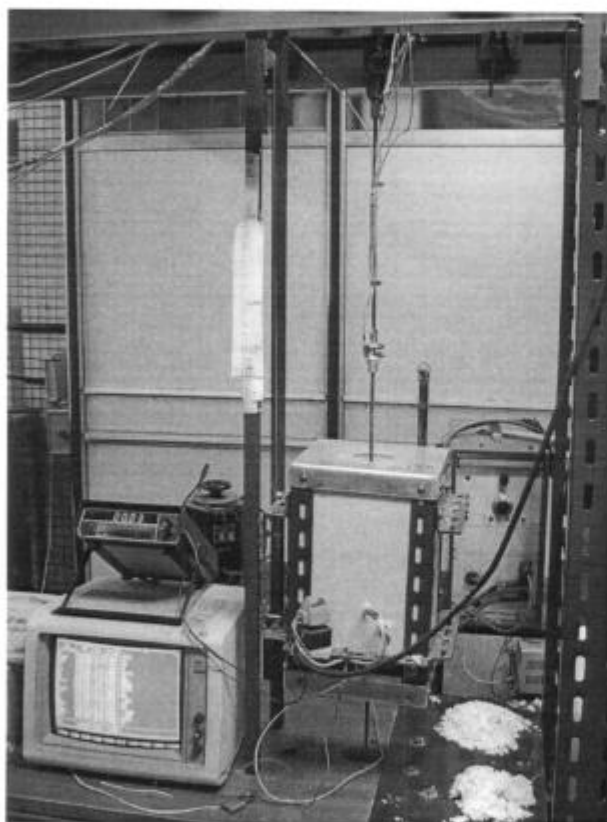


Fig. II. 7: Fotografía dónde se visualiza el tren de carga y el horno de la máquina de ensayos de RDIH

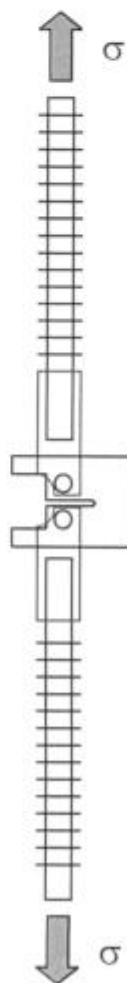


Fig. II. 8: Esquema de del dispositivo de tracción uniaxial

El intervalo ΔT mencionado en el punto 4, era de 4°C , en un primer ciclo térmico, y de 2°C en un segundo ciclo térmico.

La T_{sol} fue fijada en 330°C . En un grupo de probetas los ensayos de determinación de T_c se repitieron con una T_{sol} de 430°C a fin de remover la deformación dejada por los hidruros precipitados en la punta de la fisura en el ciclo anterior, e indagar si esto puede provocar una variación en la T_c . Es decir, corroborar si la T_c está afectado por el *efecto memoria*, como se discutió en I.5.

El esquema de ensayo (Fig. II. 1) para determinación de T_c es similar al presentado en sección I.3 del trabajo de Shi-Shek y Puls [9].

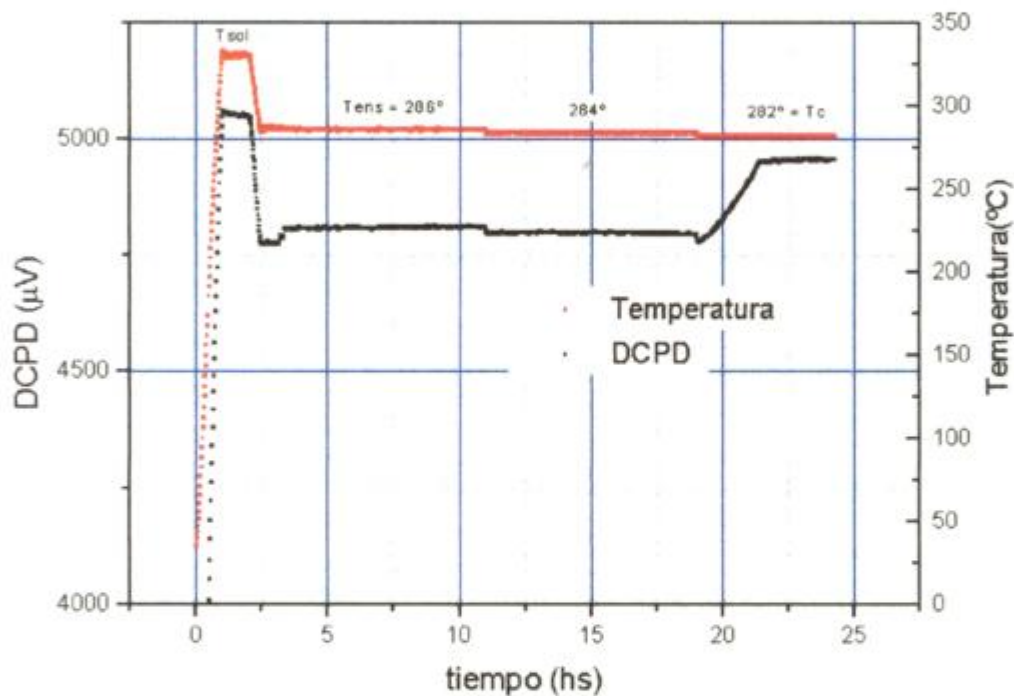


Fig. II. 1: Esquema de ensayo para la determinación de T_c .

Ensayo de determinación de $V_p(T)$

A fin de poder medir la velocidad de propagación en para distintas temperaturas, en una única probeta, se emplearon dos métodos de medición:

- Método de la sobrecarga
- Método de oxidación diferencial

En el método a) se procede de la siguiente forma:

- Se eleva la temperatura de la muestra hasta una temperatura en que los hidruros se encuentran completamente solubilizados (T_{sol}).
- Se mantiene a T_{sol} durante 1h.
- Se desciende hasta T de ensayo (T_{ens}). Después de media hora se carga. T_{ens} es la T_c medida en el ensayo de determinación de T_c .

4. Se deja propagar un cierto tiempo a dicha T , y luego se descende en forma sucesiva en intervalos ΔT , dejando propagar en cada escalón de T . En la Fig. II. 2 se representa el procedimiento de ensayo.
5. A fin de poder distinguir en la superficie de fractura las longitudes de crecimiento de fisura correspondientes a cada intervalo de temperatura, al final de cada tramo de propagación (paso 4), se aplica una sobrecarga por un instante muy corto de tiempo (2min) que deja una estriación más brillante en la superficie de fractura.

El intervalo ΔT mencionado en 4 era de 5°C si se buscaba conocer $V_p(T)$ en el entorno de T_c y TSSP1, o de 20°C cuando se buscaba conocer una distribución de $V_p(T)$ para un intervalo amplio de temperaturas a fin de buscar los parámetros de la relación tipo Arrhenius mencionada en I.

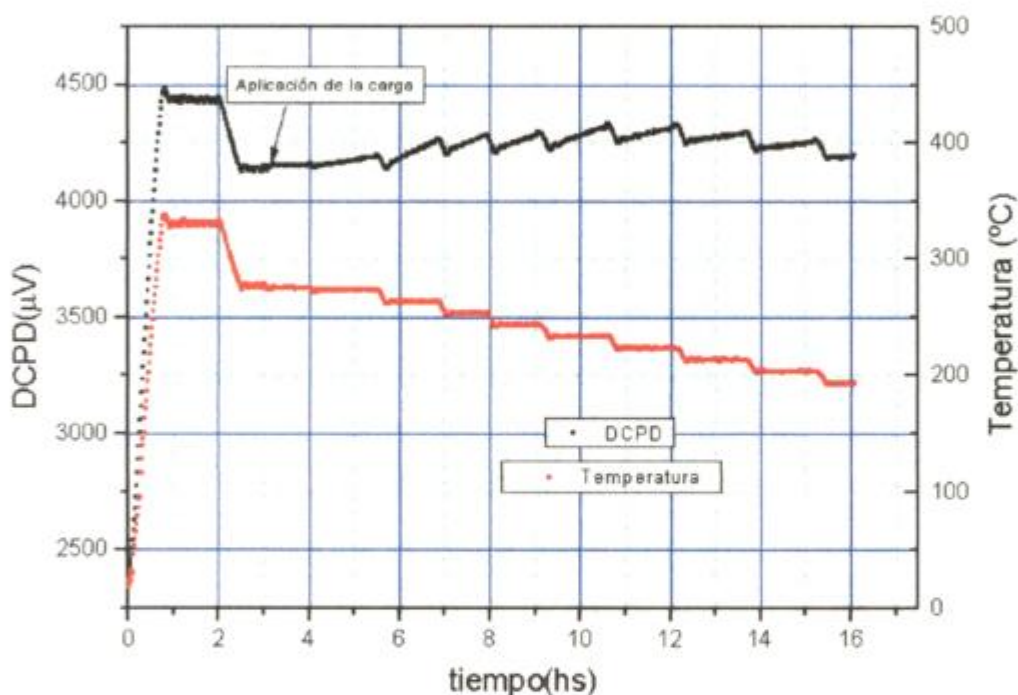


Fig. II. 2: Esquema de ensayo de medición de velocidad de propagación en función de la temperatura

En el método b) se procede de la siguiente forma:

1. idem método a)
2. idem método a)
3. Se descende la temperatura hasta aquella T en la que se desea medir V_p . Después de media hora se carga y se deja propagar 2hs.
4. Se descarga y se eleva la temperatura hasta una T tal que sea mayor a la de solubilización (T_d).
5. Se deja la muestra a dicha temperatura durante 1h para hacer una oxidación de la superficie de fractura crecida hasta ese momento.
6. Se repite 3, 4 y 5 alternativamente para las distintas temperaturas a las que se desea medir V_p .

Este procedimiento permite distinguir los distintos tramos de propagación por la diferente coloración de cada tramo, ya que la oxidación se realiza a temperaturas diferentes. En la Fig. II. 3 se visualiza el procedimiento descrito.

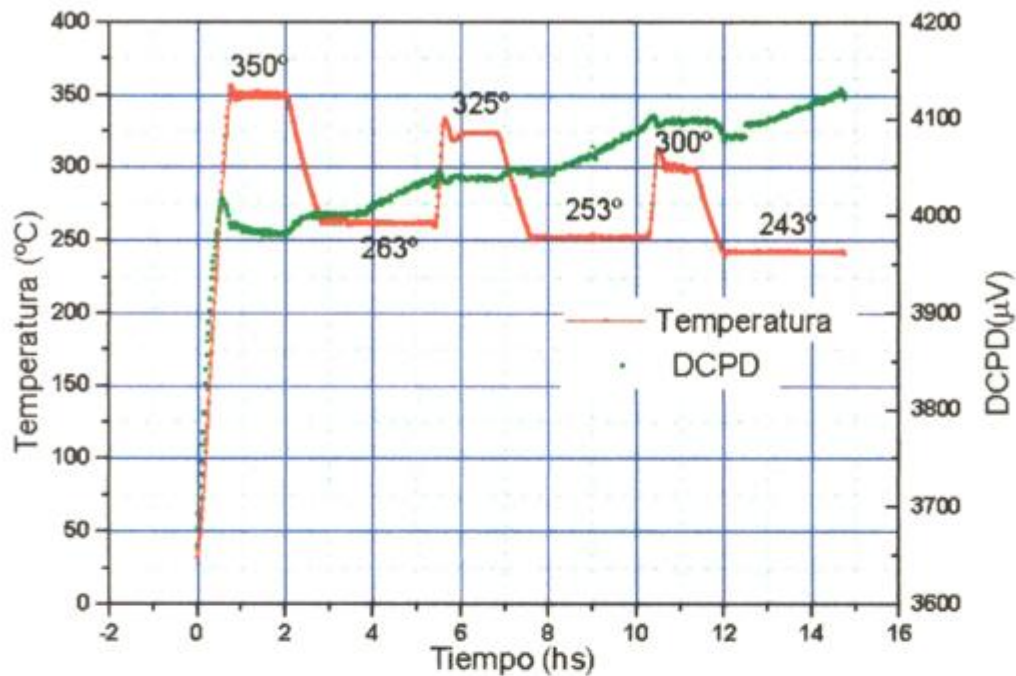


Fig. II. 3: Ciclo térmico realizado para medir velocidad de propagación a distintas temperaturas.

Tanto en este tipo de ensayo como en los de determinación de T_c se han seguido las recomendaciones de OIEA [10] en cuanto a rampas de calentamiento ($3\text{-}5^\circ\text{C}/\text{min}$), tiempo de solubilización (1h), rampa de enfriamiento ($1\text{-}2^\circ\text{C}/\text{min}$), tiempo de espera a la T_{ENS} para aplicar carga (1/2h) y valor inicial de K_I ($\geq 10\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

El esquema de las probetas ensayadas se muestra en la Tabla II.2.

Probeta	Origen	C_H TARGET (ppm)	Tipo de Ensayo
7202	CANDU	72	Tc – Vp(T):Método a)
7203	CANDU	72	Tc – Vp(T): Método a)
4001	CANDU	40	Tc – Vp(T):Método a)
6002	CANDU	60	Tc
5901	CANDU	59	Tc – Vp(T):Método a)
5902	CANDU	59	Tc
5903	CANDU	59	Tc – Vp(T): Método a)
5904	CANDU	59	Tc – Vp(T): Método a)
5905	CANDU	59	Tc – Vp(T): Método a)
3401	CANDU	34	Tc – Vp(T): Método a)
3402	CANDU	34	Tc
3403	CANDU	34	Tc – Vp(T): Método b)
R7201	RBMK	72	Tc – Vp(T): Método a)
R7202	RBMK	72	Tc – Vp(T): Método a)
R5901	RBMK	59	Tc
R5902	RBMK	59	Tc – Vp(T): Método b)
R5903	RBMK	59	Tc – Vp(T): Método b)
R5904	RBMK	59	Tc – Vp(T): Método b)
R3401	RBMK	34	Tc – Vp(T): Método b)
R3402	RBMK	34	Tc – Vp(T): Método b)
R3403	RBMK	34	Tc – Vp(T): Método b)

Tabla II. 2: Esquema de las probetas ensayadas y el tipo de ensayo realizado

II.4 Análisis de superficie de fractura

Una vez realizados los ensayos de RDIH, se produce la rotura final de la probeta, por medio de un fatigado a temperatura ambiente. De esta manera en la superficie de fractura se espera distinguir las siguientes zonas (Fig. II. 12):

- Entalla mecánica
- Prefisura por fatiga
- *Propagación por RDIH*
- Fatiga
- Rotura por inestabilidad dúctil

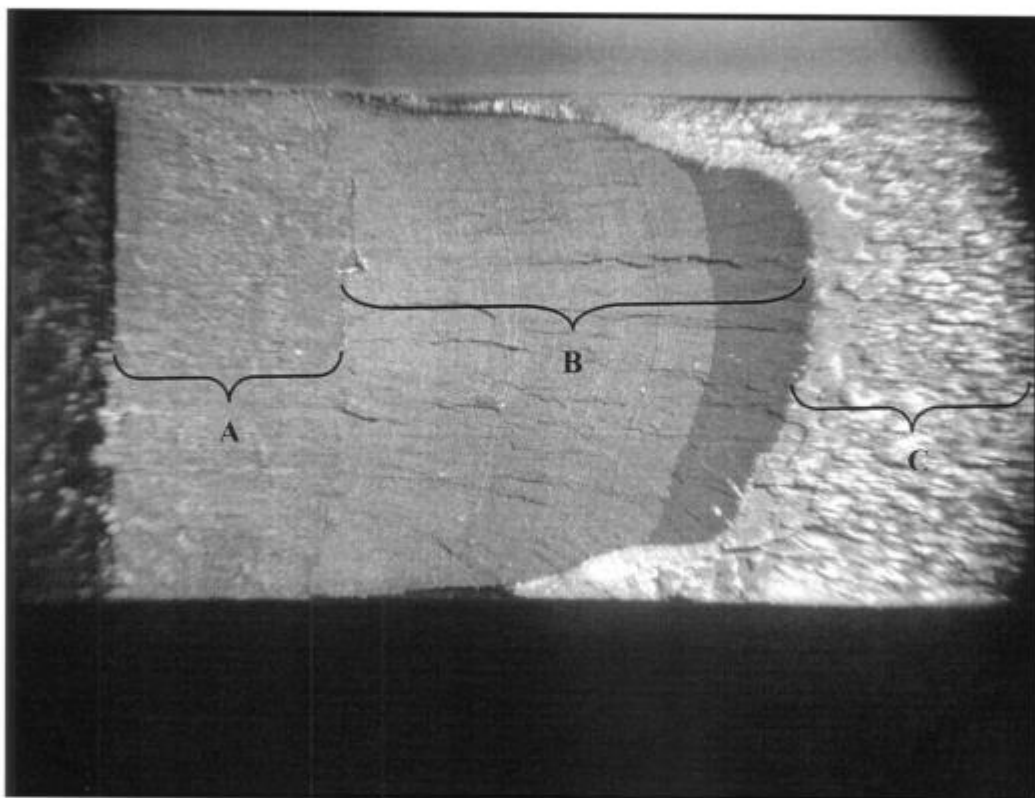


Fig. II. 12: Superficie de fractura de probeta CCT, dónde se distingue A) Prefisura por Fatiga B) Rotura por RDIH C) Fatiga e inestabilidad dúctil

Una vez expuesta la superficie de fractura, se procede a medir la longitud de avance de fisura de la prefisura por fatiga y los distintos tramos de RDIH (Δa_i), a fin de poder determinar, para cada tramo la V_p .

La medición de longitudes de fisura se realiza por dos métodos:

1. Medición de 9 longitudes por frente de avance, y luego promediado.
2. Determinación de área de la superficie de fractura, y luego división por el ancho de la probeta.

En este trabajo se utilizó preferentemente el método 1), ya que la gran cantidad de avances de fisura por medir en cada probeta hacen más engorroso el método 2).

La medición se realiza con auxilio de microscopio óptico a fin de determinar con certeza dónde empieza y dónde termina cada tramo de propagación.

En el caso de las probetas ensayadas por el método a) el final de cada tramo de propagación a una dada T, está determinado por una estriación más brillante provocada por la sobrecarga.

En el caso de las probetas ensayadas por el método b) los distintos tramos de propagación tenían una coloración diferente dada por la oxidación a diferente temperatura. De esta manera era muy sencillo distinguir inicio y final de propagación por inicio y final de una coloración.

Se obtiene así el valor de longitud de fisura por RDIH (Δa_i) para cada tramo de propagación. Cada tramo representa una T diferente, que se conoce por los registros del ensayo. El valor de tiempo de propagación (t_i) se obtiene de los registros de DCPD, que indican cuando empieza y cuando termina el crecimiento de fisura. Así la velocidad de cada tramo (cada T) queda determinada simplemente por:

$$V_i = \Delta a_i / t_i$$

Uso del DCPD para el cálculo de V_p

Es posible determinar la velocidad de propagación de fisura correlacionando la longitud de fisura Δa con el cambio en el potencial eléctrico que produce ese incremento de la fisura ΔV .

Se puede demostrar [11] que existe una relación lineal entre $\Delta V/V_0$ y $\Delta a/a_0$, de manera que cada valor de ΔV puede ser correspondido a uno de Δa y de esa manera determinar V_p .

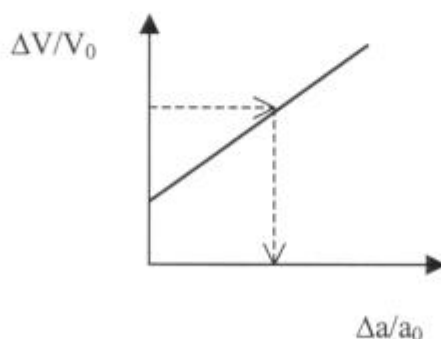


Fig. II. 13: Relación lineal entre $\Delta V/V_0$ y $\Delta a/a_0$ que puede ser usada para medición de Δa

Sin embargo, es difícil lograr una constante de proporcionalidad invariable entre ensayo y ensayo, ya que hay parámetros locales como las resistencias de las soldaduras,

pequeñas diferencias geométricas, etc. que cambian con cada ensayo, y varía por tanto la pendiente de la recta de calibración.

Se presenta, así mismo, otro inconveniente ya notado por Simpson – Clarke [11] y Simpson - Puls [12]: a bajos valores de K_I , las paredes de las superficies de fractura pueden tocarse, ocasionando cortocircuitos y modificando el valor de ΔV que correspondería naturalmente. Para el mismo avance de fisura, pero a mayor K_I las paredes se separan y cambia el valor de ΔV . En síntesis se presenta una dependencia de la constante de proporcionalidad con el valor de K_I , que sólo puede eliminarse a altos valores de K_I .

Análisis por microscopía electrónica

Se realizó, así mismo, análisis de la superficie de fractura por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Por medio del SEM se analizaron los modos de fractura (clivaje, dúctil) de distintas zonas de la superficie de fractura, la distribución y orientación de hidruros y las estriaciones.

Referencias

- [1]: Convenio CNEA - IAEA N° 10698.
- [2]: V.A.Markelov, T.N. Zheltkovskaya y V.V. Tsvelev, "Measurement of velocity of delayed hydrogen cracking in samples of Zr-2.5Nb CANDU and RBMK pressure tube", Final Report, FSUE VNIINM, 2002.
- [3]: M.Griffiths, C.K.Chow, C.E.Coleman, R.A.Holt, S.Sagat, y V.F.Urbanić, Report AECL N°10844 (1993).
- [4]: A.D.Leapage, W.A.Ferris y G.A.Ledoux, "Procedure for Adding Hydrogen to Small Sections of Zirconium Alloys", AECL, (1998).
- [5]: A.Sawatsky, "Hydriding Zry-2 by electrolysis", Report AECL N°1046, (1960).
- [6]: J.Kearns, Journal of Nuclear Materials 22, (1967), pp.298.
- [7]: "Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials", ASTM- E399-83 (1983).
- [8]: S.Maruffo, R.Haddad, "Influencia de la microestructura y de la temperatura en la susceptibilidad a la CBT inducida por I₂ en chapa de Zry-4 estudiada mediante DCPD", Tesis de Grado, Instituto Balseiro, (1995).
- [9]: S.Q.Shi, S.K.Shek y M.P.Puls, "Hydrogen Concentration Limit and Critical Temperatures for Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys", Journal of Nuclear Materials 218, (1995), pp.189-201.
- [10]: R.Choubey, "DHC axial velocity test procedure for IAEA round-robin test program", AECL, (1998).
- [11]: L.A.Simpson y C.F.Clarke, "Application of the Potential-Drop method to measurements of hydrogen-induced sub-critical crack growth in Zr-2,5%Nb", AECL-5815, (1977).
- [12]: L.A.Simpson y M.P.Puls, "The Effects of Stress, Temperature and Hydrogen Content on Hydride – Induced Crack Growth in Zr – 2.5 Pct Nb", Metallurgical Transactions 10A, (1979), pp.1093-1103.

III. Resultados

III.1 Material de los tubos de presión

Se realizó una caracterización de los materiales de los TP, en cuanto a dureza, por medio de mediciones de microdureza Vickers, en muestras no hidruradas del material de ambos tipos de TP. Se utilizó una carga de 200 gramos. Los valores de dureza medidos se muestran en la Tabla III. 1.

Material	Orientación	Dureza Vickers
CANDU	Radial- Circunferencial	272,7
	Radial-Axial	341
RBMK	Radial-Circunferencial	238,3
	Radial-Axial	249,9

Tabla III. 1: Mediciones de dureza Vickers realizadas en los materiales de los TP. La carga utilizada fue de 200g. Cada valor es promedio de tres mediciones.

Se desprende de los valores medidos una mayor dureza del material de los tubos CANDU respecto al de RBMK. Esto se condice con la mayor tensión de fluencia del material del TP tipo CANDU que la del TP tipo RBMK, detalladas en la Tabla II.1.

En cuanto a la microestructura, se realizó análisis por microscopía óptica y electrónica, a fin de observar las distintas fases presentes y su distribución.

En las Fig.III. 1 y Fig.III. 2 se muestran imágenes de la microestructura del material del TP tipo CANDU. Las imágenes se obtuvieron por microscopía electrónica, de muestras no hidruradas del material del TP. Se distingue la típica estructura bifásica $\alpha+\beta$, donde α es la fase más oscura y que se encuentra en mayor proporción. La fase β está conformada por láminas blancas. En el corte RC (radial-circunferencial) mostrado en la Fig.III. 1 se observa una mayor alineación de las láminas según la dirección circunferencial. En el corte RA (radial-axial) mostrado en la Fig.III. 2 se ve que las placas presentan un alargamiento mayor en la dirección axial.

En este material, se detectó una inhomogeneidad en la distribución de las fases, caracterizada por bandas donde la densidad de láminas β es menor (Fig.III. 3).

En el análisis por microscopía óptica se observaron hidruros en este material, que ya están presentes antes del proceso de carga electroquímica realizado en nuestro trabajo.

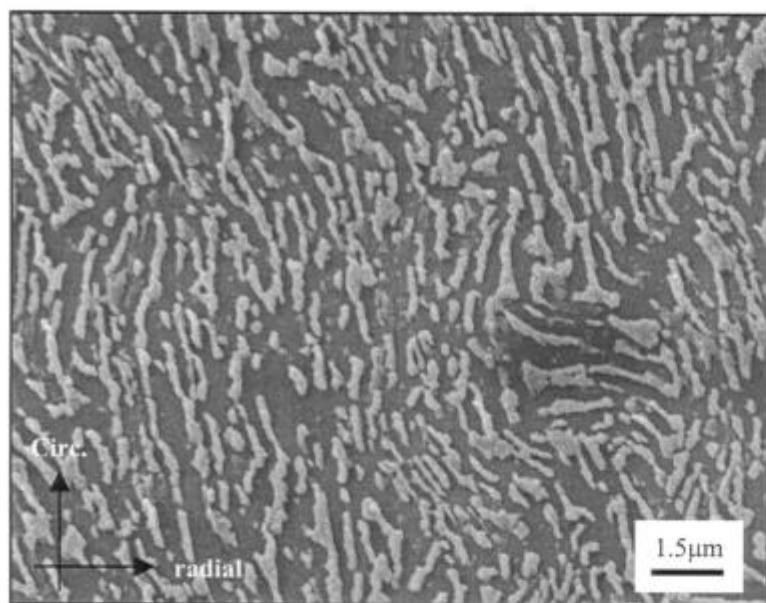
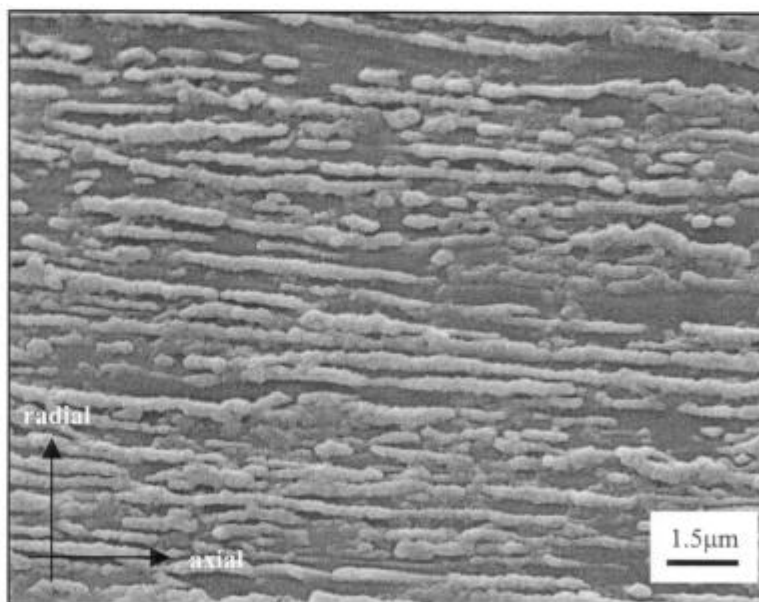


Fig.III. 1:Imagen de microscopía electrónica de la microestructura del material del TP tipo CANDU. La fase oscura es α . La fase blanca es β . Corte RC.

Fig.III. 2: Imagen de microscopía electrónica de la microestructura del material del TP tipo CANDU. La fase oscura es α . La fase blanca es β . Corte RA.



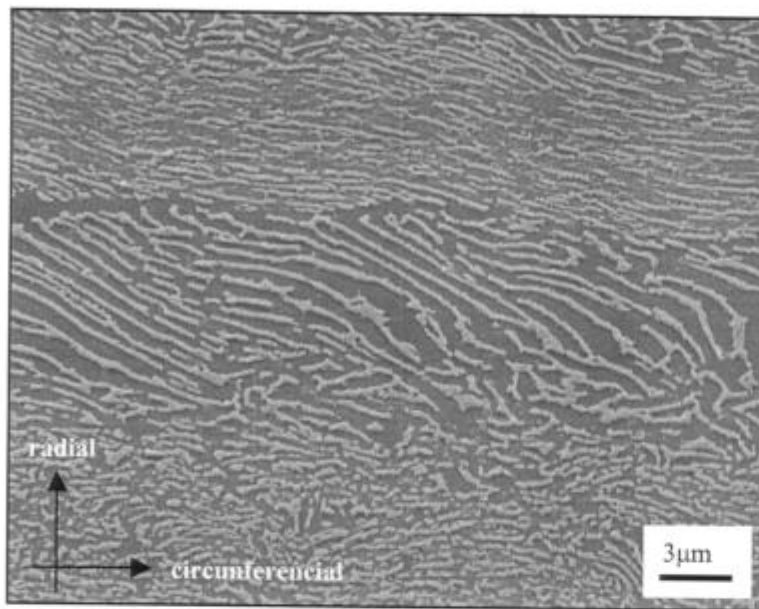


Fig.III. 3: Imagen de microscopía electrónica de la microestructura del material del TP tipo CANDU. Se distingue una banda de distinta distribución de las fases. La fase oscura es α . La fase blanca es β . Corte RC.

En las Fig.III. 4 y Fig.III. 5 se muestran imágenes de la microestructura del material del TP tipo RBMK. Estas imágenes también se obtuvieron por microscopía electrónica, en base a muestras no hidruradas extraídas del TP. Se observa una estructura $\alpha + \beta$ menos anisotrópica que la del tubo CANDU. La fase β está altamente globulizada.

En el análisis por microscopía óptica no se encontraron hidruros, provenientes del proceso de fabricación. Tampoco se detectó el tipo de inhomogeneidades halladas en el material del tubo de tipo CANDU.

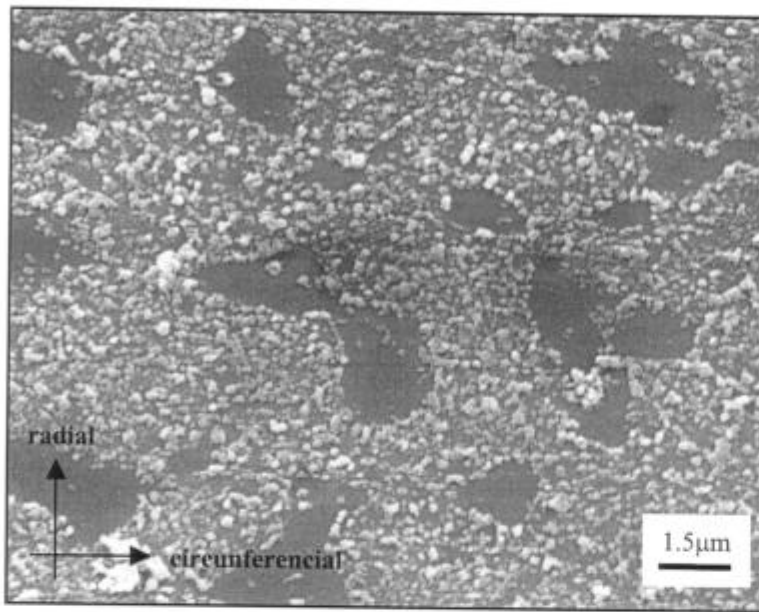
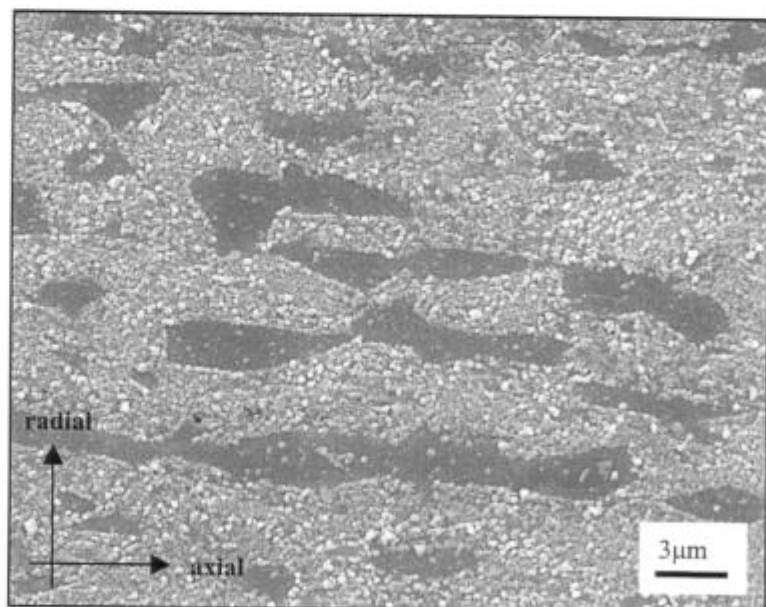


Fig.III. 4: Imagen de microscopía electrónica de la microestructura del material del TP tipo RBMK. La fase oscura es α . La fase blanca es β . Corte RC.

Fig.III. 5: Imagen de microscopía electrónica de la microestructura del material del TP tipo RBMK. La fase oscura es α . La fase blanca es β . Corte RA.



III.2 Hidruración

III.2.1 Análisis químico

Según fue explicado en II, se extrajeron muestras de los TP que habían sido cargadas con hidrógeno en forma electroquímica y fueron analizadas químicamente para cuantificar el contenido de hidrógeno. En la Tabla III. 2 se muestran los valores de contenido de hidrógeno buscados, los obtenidos de acuerdo a las temperaturas del tratamiento térmico (Ver II) y de acuerdo a los análisis químicos.

TP	C _H BUSCADA (ppm)	C _H s/TT (ppm)	C _H s/Análisis Qco. (ppm)
CANDU	34	35	-
CANDU	40	40	35,3
CANDU	59	60	70 ± 7
CANDU	72	71	63 ± 10
RBMK	34	34	-
RBMK	59	59	50±2
RBMK	72	72	66±0,6

Tabla III. 2: Valores de C_H de las probetas estimados a partir de la temperatura del tratamiento térmico, y según los análisis químicos realizados con equipo LECO.

Se aprecia una importante dispersión de los resultados arrojados por los análisis químicos, por lo que se dará como válidos los valores de contenido de hidrógeno que se corresponden con la curvas de solubilidad sólida terminal y de acuerdo a las temperaturas a las que se realizaron los tratamientos térmicos correspondientes, tal como se explicó en II. Estas concentraciones se contrastarán con los valores medidos de T_c, que nos indicarán el grado de exactitud (en comparación con curvas de T_c-C_H de otros autores) y de precisión (grado de homogeneidad entre probetas tratadas a la misma temperatura) de esta suposición.

III.2.2 Distribución de hidruros

Siguiendo la metodología para revelar hidruros a partir de pulido mecánico y químico detallada en II, se obtuvieron metalografías que permiten conocer la distribución de hidruros para cada nivel de concentración de hidrógeno.

Estas metalografías son de utilidad para analizar si la hidruración es efectiva en cuanto a **cantidad, uniformidad y morfología** de hidruros. En este sentido se espera que haya una distribución uniforme y con hidruros alargados, reproduciendo las eventuales condiciones del reactor en operación.

En las Fig.III. 6 y Fig.III. 7, se observan distribuciones de hidruros correspondientes a una muestra cargada con 72 ppm de hidrógeno. En la Fig.III. 6, correspondiente al corte radial-circunferencial (corte R-C), se observan hidruros orientados preferentemente en la dirección circunferencial del TP, con casi nula componente radial. En el corte según el plano radial-axial (R-A) los hidruros están

orientados en la dirección axial (Fig.III. 7) y presentan una mayor longitud que en el corte R-C.

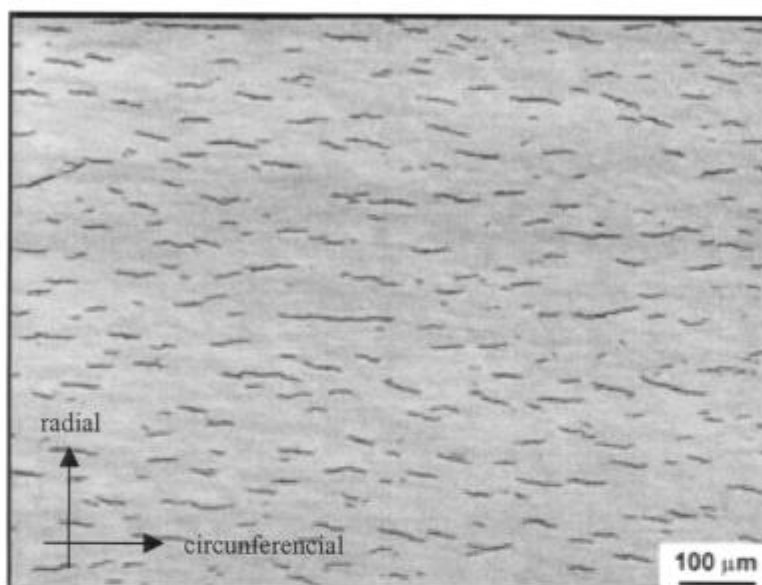
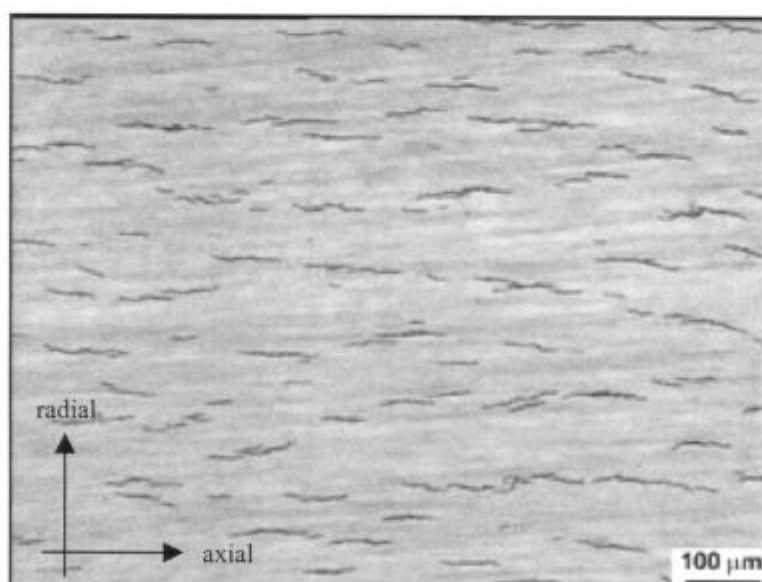


Fig.III. 6:Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 72 ppm de H de tubo tipo CANDU. Corte R-C

Fig.III. 7: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 72 ppm de H de tubo tipo CANDU. Corte R-A.



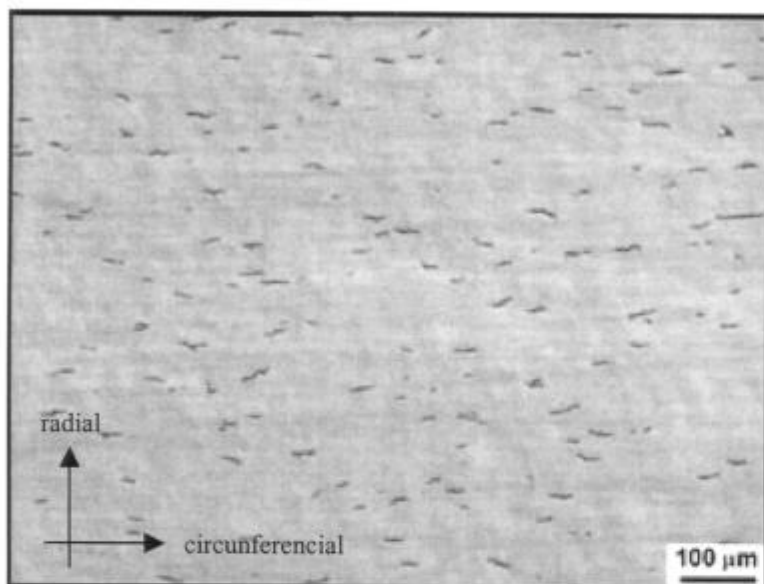
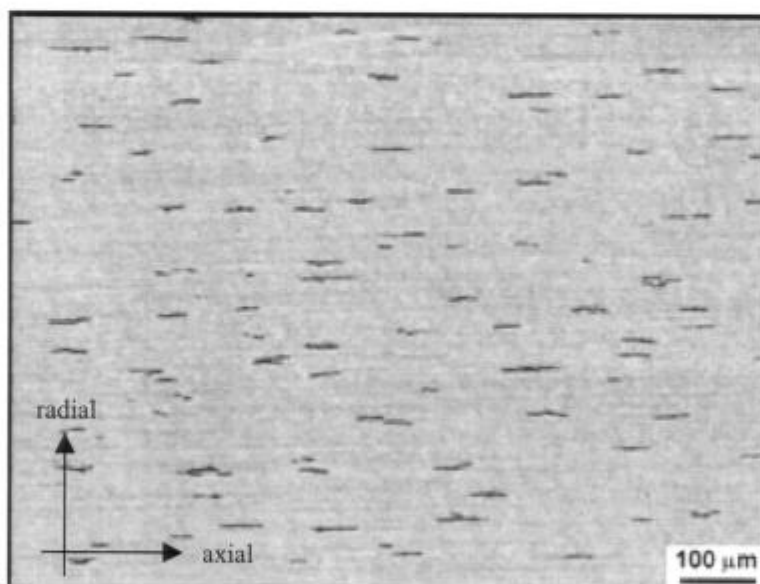


Fig.III. 8: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 34 ppm de H de tubo de presión de tipo CANDU. Corte R-C

Fig.III. 9: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 34 ppm de H de tubo de presión de tipo CANDU. Corte R-A



En las Fig.III. 8 y Fig.III. 9 se muestran distribuciones de hidruros correspondientes a una muestra de 34 ppm de hidrógeno, según los cortes R-A y R-C respectivamente. Se observa menor cantidad y menor largo de hidruros con respecto a las muestras de 72 ppm. Al igual que en éstas se observa mayor largo de hidruros en el corte R-A (Fig.III. 9) que en el R-C (Fig.III. 8).

Análogos resultados se han encontrado en muestras de 59 ppm.

Generalizando, podemos decir que en el material del TP CANDU los hidruros constituyen placas cuya normal se ubica preferentemente en la dirección radial, tal como se describió en I.4.

Mediante las metalografías realizadas se verificó la efectividad del método de hidruración, en cuanto a uniformidad y morfología de los hidruros, en todo el espesor de las muestras.

Se realizaron también metalografías de hidruros de las muestras extraídas del TP de tipo RBMK. En las Fig.III. 10 y Fig.III. 11 se ven las metalografías correspondientes a las muestras con 34 ppm de H. En el corte R-A predomina la alineación de los hidruros con la dirección axial. En el corte R-C, además de los hidruros paralelos a la dirección circunferencial hay numerosos hidruros orientados radialmente, o con una fuerte componente radial.

Por otro lado, no se observan grandes diferencias en el largo de los hidruros en ambos planos.

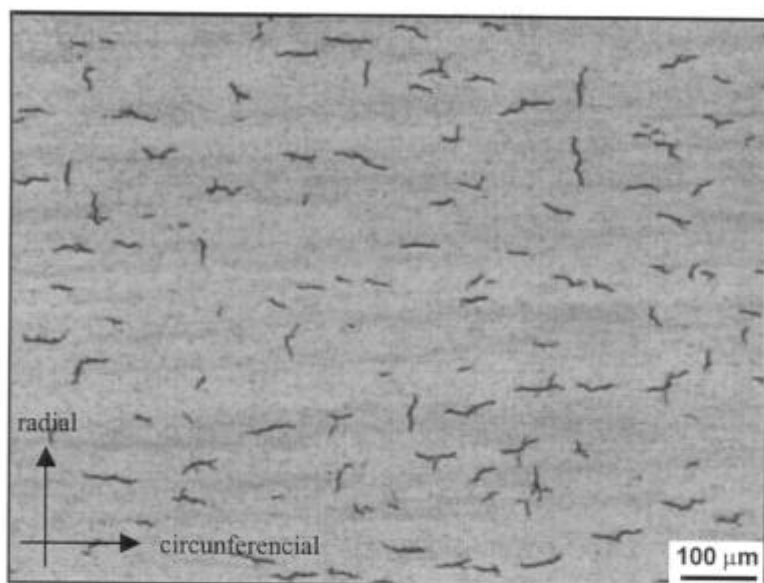
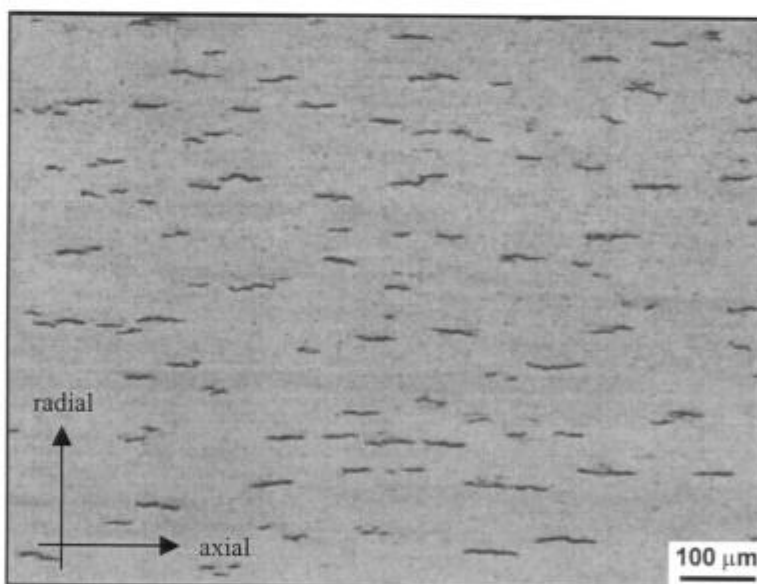


Fig.III. 10: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 34 ppm de H de tubo de presión de tipo RBMK. Corte R-C.

Fig.III. 11: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 34 ppm de H de tubo de presión de tipo RBMK. Corte R-A.



En las Fig.III. 12 y Fig.III. 13 se muestran metalografías correspondientes a muestras de 59 ppm de H, y tomadas cerca de la cara externa del tubo. Se observa en la Fig.III. 12 que en esta zona hay numerosos hidruros orientados radialmente. En el corte axial (Fig.III. 13) se observan hidruros de formas irregulares extendidos en el plano radial-axial. De estas observaciones se deduce que hay hidruros con forma de placa cuya normal es paralela a la dirección circunferencial del tubo, a diferencia del resto de los hidruros cuya normal es paralela a la dirección radial.

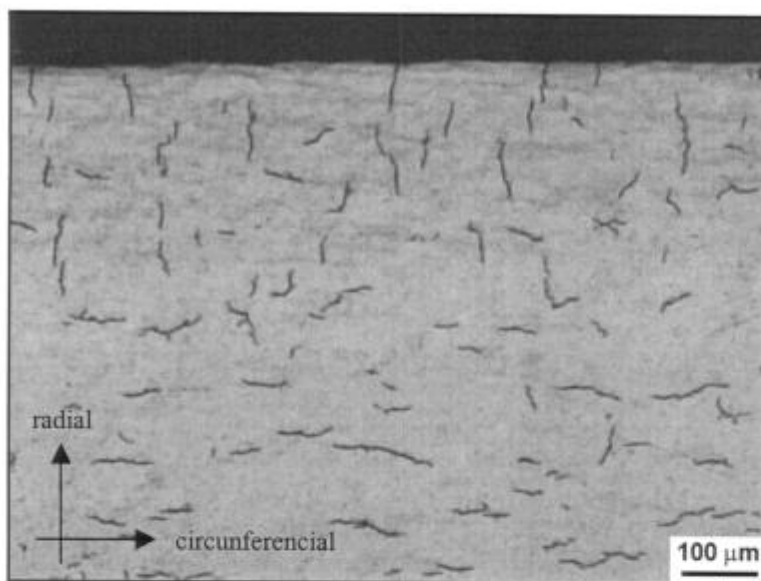
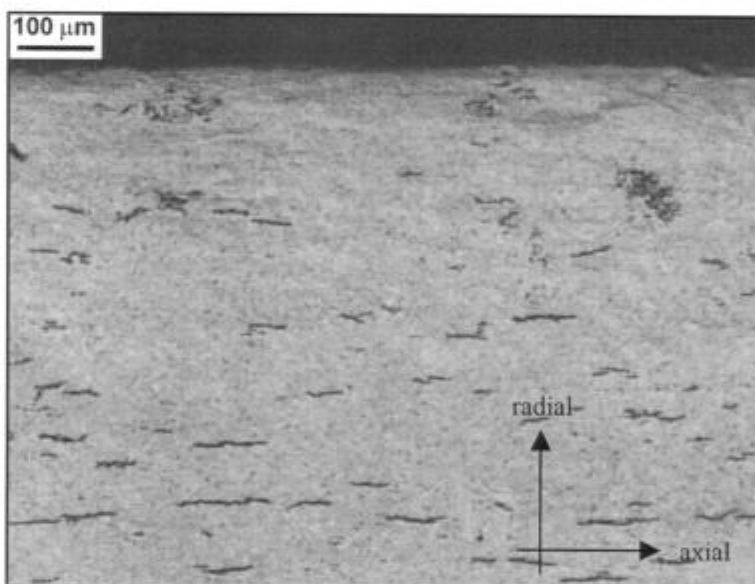


Fig.III. 12: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 59 ppm de H de tubo de presión de tipo RBMK. Corte R-C. Cara externa del tubo.

Fig.III. 13: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 59 ppm de H de tubo de presión de tipo RBMK. Corte R-A. Cara externa del tubo.



Recorriendo el espesor de la pared del tubo se observa que la densidad relativa de plateletas con distinta orientación va cambiando. En las Fig.III. 14 y Fig.III. 15 se observan metalografías tomadas en zonas dónde los hidruros tienen sus normales preferentemente en la dirección radial.

En tanto que en las Fig.III. 16 y Fig.III. 17 se observan metalografías del medio del espesor del tubo donde se ven numerosos hidruros con su normal orientada en la dirección radial y otros con su normal orientada en la dirección circunferencial. Estas variaciones de orientación de los hidruros en el espesor del tubo corresponderían a un perfil de tensiones residuales dejado por el conformado de los tubos, como fue descripto por Leger [1] , para tubos de tipo CANDU.

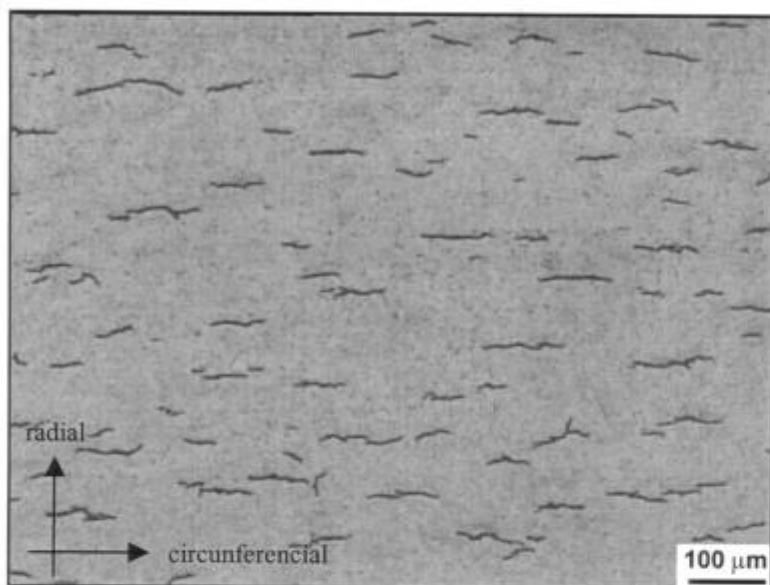


Fig.III. 14: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 59 ppm de H de tubo de presión de tipo RBMK. Corte R-C.

Fig.III. 15: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 59 ppm de H de tubo de presión de tipo RBMK. Corte R-A.

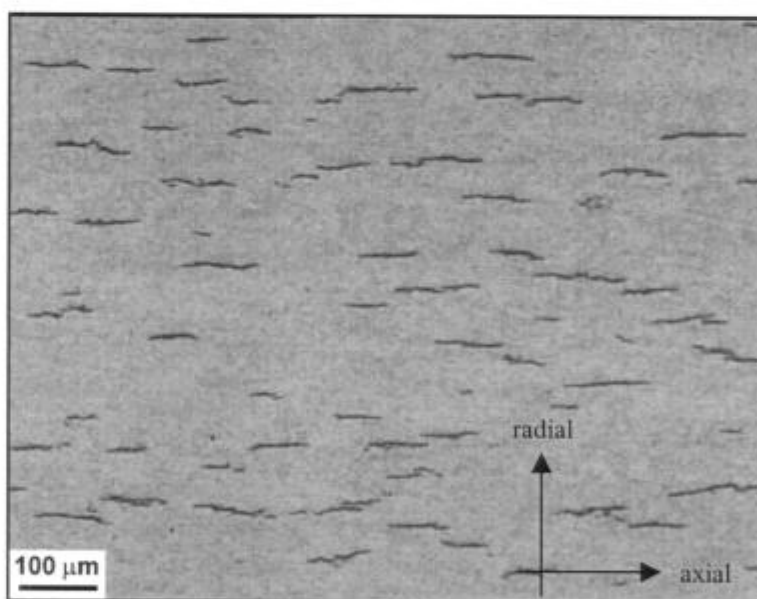


Fig.III. 16: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 59 ppm de H de tubo de presión de tipo RBMK. Corte R-C.

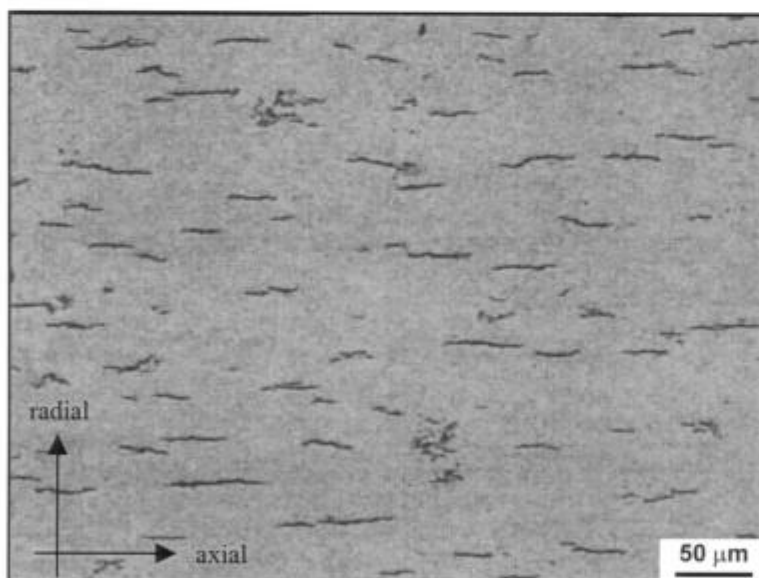
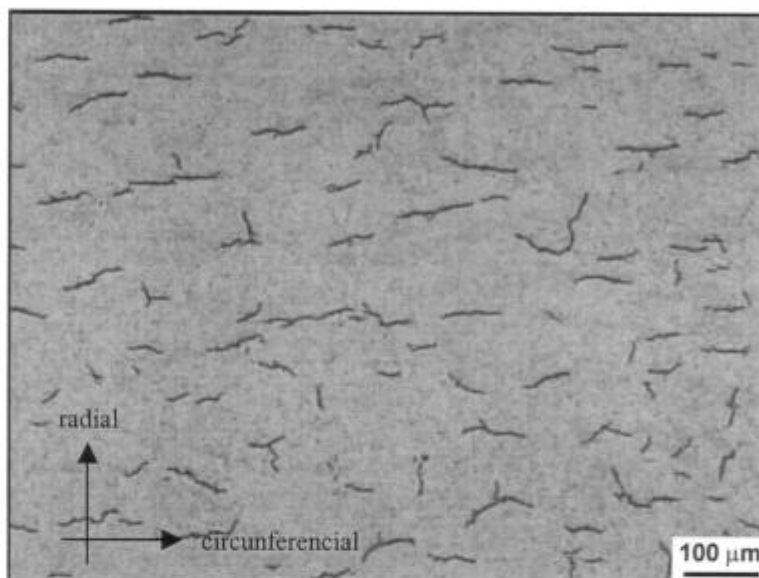


Fig.III. 17: Distribución de hidruros correspondiente a una muestra de 59 ppm de H de tubo de presión de tipo RBMK. Corte R-A. Cara externa del tubo.

Por último, en la Fig.III. 18 se muestra en detalle un hidruro compuesto con ramificaciones de distinta orientación, entre las que prevalece la circunferencial, y una mixta radial-circunferencial.

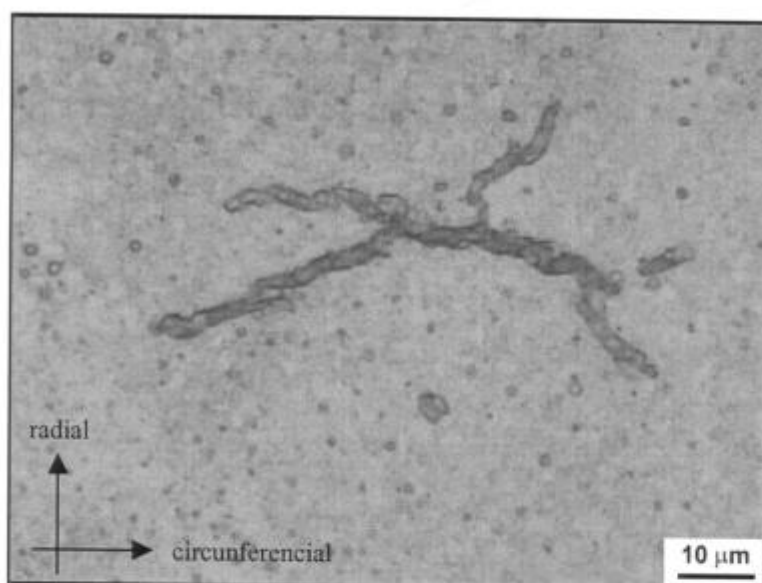


Fig.III. 18: Detalle de un hidruro ramificado en distintas orientaciones, correspondiente a la muestra de 34 ppm.

Sintetizando lo hasta aquí expuesto, comparando las distribuciones de hidruros de ambos materiales, se encuentra que la diferencia más significativa es que en el material RBMK se observan hidruros con su normal paralela a la dirección circunferencial, que no se presentan en el material CANDU.

Otra diferencia encontrada es que en el caso del material de los TP RBMK, no hay mayor largo de hidruros en la dirección axial respecto a la circunferencial, diferencia sí encontrada en el material de los TP tipo CANDU. Esto está asociado a la mayor isotropía de la microestructura del material del TP RBMK, y por consiguiente menor anisotropía en la difusión de hidrógeno.

Como se explicó anteriormente, las plateletas de hidruros observables por microscopía electrónica precipitan en un plano próximo al basal. Si analizamos la textura de ambos materiales (Ver II.1) encontramos que en ambos hay una fracción importante de polos basales orientados según la dirección circunferencial (mayoritaria en el caso del TP tipo CANDU). De acuerdo a esto es de esperar una mayor cantidad de hidruros orientados con su normal en la dirección circunferencial. Sin embargo no se ven de estos hidruros en las metalografías del TP tipo CANDU. De acuerdo al trabajo de Perovic [2] esto se debe a que los granos cuyos polos basales tienen la dirección circunferencial se encuentran sometidos a microtensiones de compresión que impiden la precipitación en dichos granos. En tanto que los que tienen el polo basal en la dirección radial se encuentran en tracción, por lo que la precipitación se ve favorecida. La presencia de hidruros con normales en la dirección circunferencial en el TP tipo RBMK, puede deberse a que el estado de macro y microtensiones es diferente. Esto podría deberse a diferencias en el proceso termomecánico de fabricación de los tubos que redunda en diferencias de microestructura y/o textura.

El grupo de metalografías donde se aprecia la distribución de hidruros en el material, fueron analizadas cuantitativamente a fin de relacionar la fracción de área ocupada por hidruros con contenido de hidrógeno. Los resultados hallados se detallan en el Anexo.

III.3 Determinación de Tc

III.3.1 Efecto memoria

Según se especificó en II, un grupo de probetas fueron ensayadas para determinar Tc, con una Tsol primeramente de 330°C y en un siguiente ciclo de 430°C, a fin de evaluar la incidencia del efecto memoria en Tc.

En el primer ciclo la Rotura Diferida se inicia en una fisura obtenida por fatiga, que nunca presentó hidruros precipitados en la punta. En el segundo ciclo, la fisura inicial proviene del ciclo de RDIH anterior y presenta la deformación dejada por hidruros precipitados en el frente de fisura (si se solubiliza a 330°C). Si en cambio se solubiliza a 430°C se elimina completamente la deformación dejada por los hidruros precipitados en el ciclo anterior (eliminación del efecto memoria), con la consiguiente disminución del valor de Tc, ya que sería energéticamente más desfavorable la nucleación de un hidruro sin deformación previa de la red.

En la Tabla III. 3 se muestran los resultados obtenidos. En la probeta 7202 no se observó diferencia en el valor de Tc medido en el primer y segundo ciclo. En estos la Tsol fue de 330°C y se encuentran superpuestos dos efectos: el diferente tipo de prefisura (por fatiga en el ciclo 1 y por RDIH en el segundo) y el efecto memoria. Ambos efectos deberían producir un incremento en Tc en el segundo ciclo. Sin embargo los valores medidos coinciden, dentro del error de las mediciones (2°C en el ciclo 1 y 1°C en el ciclo 2). Si se comparan los ciclos 2 y 3, en donde las prefisuras son producidas por RDIH, debería encontrarse una disminución de Tc en el tercero, donde el efecto memoria fue eliminado. Contrariamente, se observó un incremento, dentro del error de la medición.

En las muestras 7203 y 6002 se realizaron mediciones de Tc en varios ciclos donde la solubilización previa se hizo a 330°C, los valores encontrados fueron perfectamente repetitivos, con un error de 1°C. Luego se realizó un último ciclo con Tsol= 430°C y se encontró que el valor de Tc no varía.

Se infiere por lo tanto la no incidencia de Tsol en Tc. Por este motivo, los ensayos de determinación de Tc para el resto de las probetas se realizaron solubilizando a Tsol = 330°C.

Origen	Probeta	C _H (ppm)	Ciclo	Tsol	Tc
CANDU	7202	71	1	330°C	283°C
			2	330°C	283°C
			3	430°C	285°C
CANDU	7203*	71	3	330°C	293°C
			5	330°C	293°C
			7	430°C	293°C
CANDU	6002*	60	2-5	330°C	281°C
			6	430°C	281°C

Tabla III. 3: Medición de Tc para Tsol diferentes, a fin de evaluar la posible incidencia del efecto memoria en Tc. * Los ciclos no reportados presentaron inconvenientes de medición.

III.3.2 Mediciones de Tc

En los ensayos de medición de Tc se obtuvieron idénticos valores de Tc entre el primer y segundo ciclo, ambos con $T_{sol}=330^{\circ}\text{C}$. Esto indica que no hay un efecto apreciable de la forma de la fisura a partir de la cual se inicia el ensayo: ya sea a partir de una fisura de fatiga (primer ciclo) o de RDIH (segundo ciclo). En las Tabla III. 4 y Tabla III. 5 se reportan los valores obtenidos para probetas extraídas de TP tipo CANDU y tipo RBMK respectivamente, con un error de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. También se reportan los valores de Tp, que es la temperatura de precipitación correspondiente a TSSP2 (es decir la que corresponde a precipitación habiendo solubilizado en el rango 250°C - 360°C).

Se desprende de la comparación de Tc y Tp que el proceso de RDIH puede comenzar sin que haya hidruros precipitados en el volumen. Este hecho ya fue analizado por Shi [3] y corroborado experimentalmente.

Origen	Probeta	C _H (ppm)	Tp (°C) [4]	Tc (°C)	ΔT (°C) (Tc-Tp)
CANDU	3401	35*	-	200	-
CANDU	3403	35*	-	196	-
CANDU	4001	40	231,8	245	13,2
CANDU	5901	60	264,5	275	10,5
CANDU	5902	60	264,5	273	8,5
CANDU	5903	60	264,5	273	8,5
CANDU	5904	60	264,5	273	8,5
CANDU	5905	60	264,5	275	10,5
CANDU	7202	71*	-	283	-
CANDU	7203	71*	-	293	-

Tabla III. 4: Resultados experimentales de Tc medidos en probetas extraídas de TP tipo CANDU. En las probetas indicadas con * no se asegura un tratamiento térmico homogéneo, por lo que no hay certeza del contenido de hidrógeno de las mismas.

Origen	Probeta	C _H (ppm)	Tp (°C) [4]	Tc (°C)	ΔT (°C) (Tc-Tp)
RBMK	R3401	34	219,8	239	19,2
RBMK	R3402	34	219,8	241	21,2
RBMK	R3403	34	219,8	241	21,2
RBMK	R5901	59	263,1	269	5,9
RBMK	R5902	59	263,1	271	7,9
RBMK	R5903	59	263,1	277	13,9
RBMK	R5905	59	263,1	271	7,9
RBMK	R7201	72	280,6	283	2,4
RBMK	R7202	72	280,6	285	4,4

Tabla III. 5: Resultados experimentales de Tc medidos en probetas extraídas de TP tipo RBMK.

Estos resultados muestran que para evaluar una situación potencial de RDIH en un tubo de presión con un dado contenido de hidrógeno C_H, no bastaría con el conocimiento de las curvas TSSP en función de la temperatura, sino que es preciso conocer Tc, para el nivel de hidrógeno C_H.

En las Fig.III. 19 y Fig.III. 20 se presentan los valores de Tc medidos, comparados con las curvas de solubilidad sólida terminal [4] y los valores de Tc medidos por Shi [3].

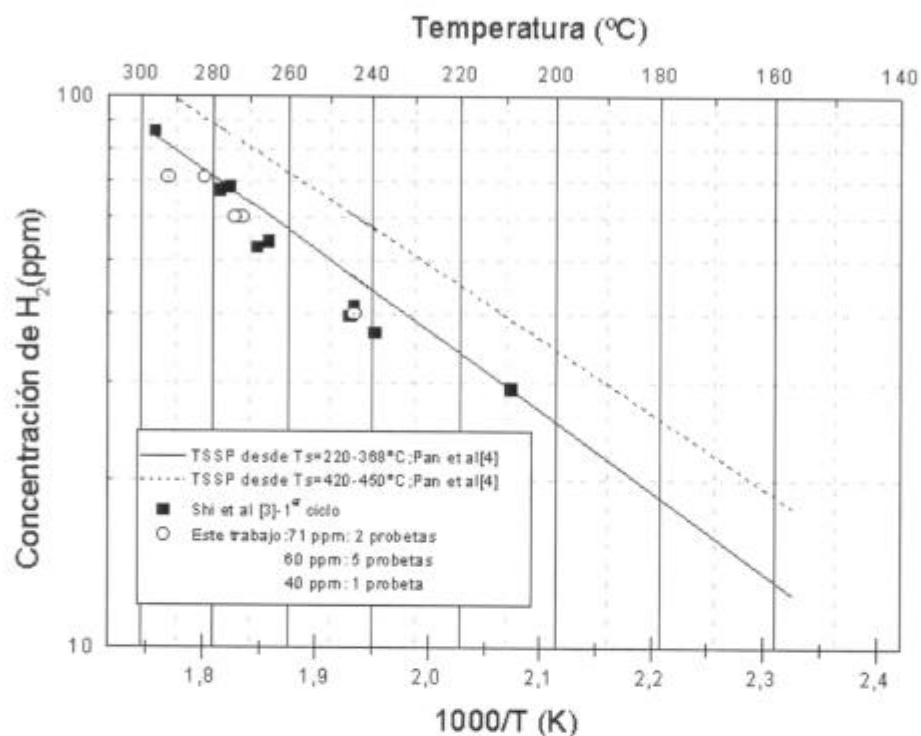


Fig.III. 19: Mediciones de Tc correspondientes al material de TP tipo CANDU en comparación con las curvas de solubilidad medidas por Pan [4] y los valores de Tc medidos por Shi [3].

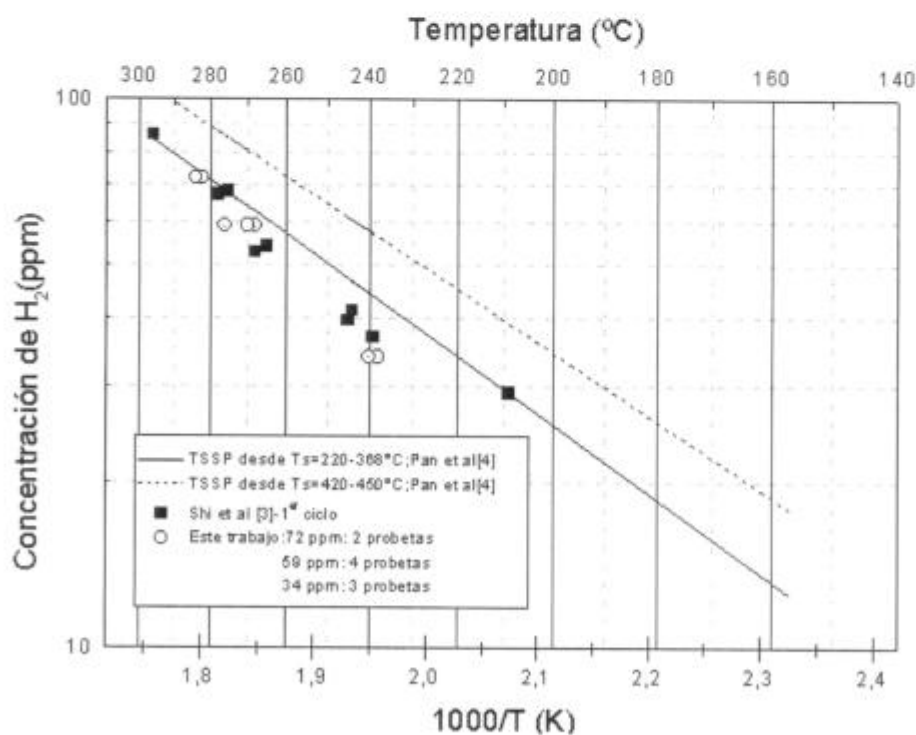


Fig.III. 20: Mediciones de Tc correspondientes al material de TP tipo RBMK en comparación con las curvas de solubilidad medidas por Pan [4] y los valores de Tc medidos por Shi [3].

Los valores obtenidos de T_c siguen una tendencia similar con la temperatura en los dos TP. En el caso de las muestras con concentraciones de 34 y 72 ppm de hidrógeno no podemos comparar los valores entre TP tipo CANDU y RBMK ya que no hay certeza de homogeneidad en el tratamiento térmico en el caso del TP tipo CANDU. En el caso de las muestras de 60 ppm (CANDU) la $T_{c_{prom}}=273,8^{\circ}\text{C}$ y en las muestras de 59 ppm (RBMK) $T_{c_{prom}}=272^{\circ}\text{C}$. Vemos que los valores obtenidos son similares (con una diferencia del orden de los 2°C , que está dentro del orden del error de la técnica empleada). Esto indicaría que las variaciones microestructurales y/o de propiedades mecánicas entre ambos TP no inciden en T_c . Dentro de las diferencias observadas en estos dos materiales, el efecto de la concentración de hidrógeno sobre la T_c parece predominar.

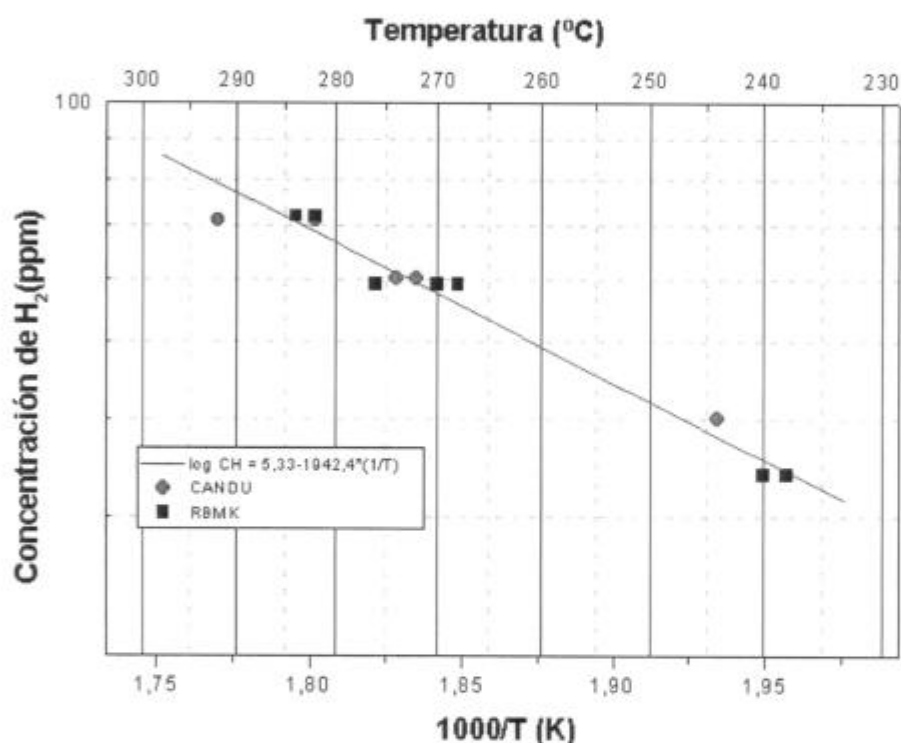


Fig.III. 21: Valores de T_c - C_H de probetas extraídas de tubos CANDU y RBMK.

En la Fig.III. 21 se muestran los valores medidos de T_c para ambos tipos de TP.

Se observa que ambos tiene una tendencia similar con C_H y se presenta una posible regresión lineal de los puntos. Es decir que dada una temperatura de operación del TP, podemos calcular la C_H crítica a partir de la cual tendrá lugar el fenómeno de RDIH.

La medición de T_c sirvió además para evaluar el proceso de hidruración. En el caso de las probetas que tuvieron un tratamiento térmico homogéneo los resultados de T_c presentan una dispersión del orden del error experimental, lo que estaría indicando alta homogeneidad en los contenidos de hidrógeno.

III.4 Medición de Vp

En la medición de velocidad de propagación por RDIH, se buscó conocer la distribución de Vp con la temperatura. Los resultados se muestran en las Fig.III. 1 y Fig.III. 2, para TP CANDU y RBMK respectivamente.

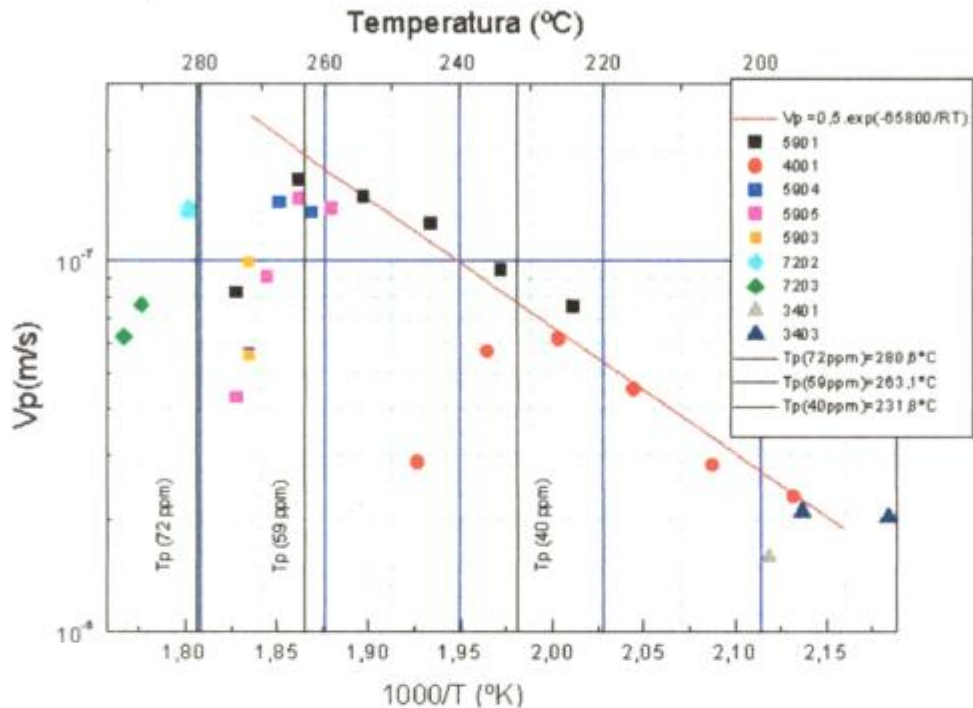


Fig.III. 1: Mediciones de Vp realizadas para distintas temperaturas. Material del TP tipo CANDU.

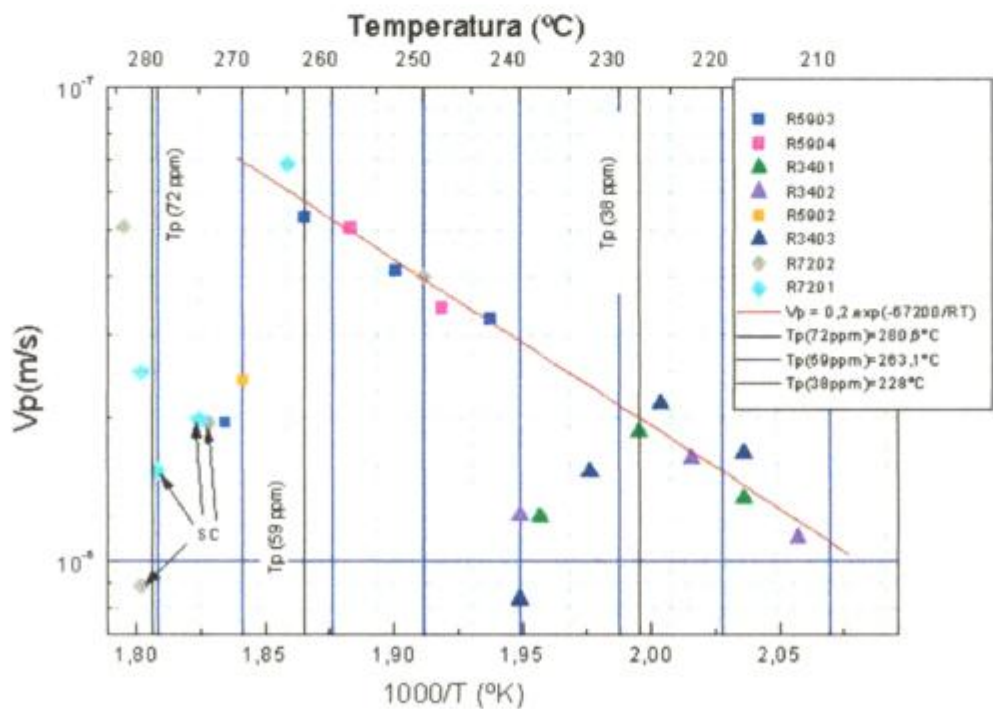


Fig.III. 2: Mediciones de Vp realizadas para distintas temperaturas. Material del TP tipo RBMK.

Pueden extraerse las siguientes reglas generales a partir de estas Figuras:

1. Para cada concentración de hidrógeno a las temperatura T tal que $T_p < T < T_c$ la velocidad tiende a aumentar desde un mínimo (correspondiente a T_c) hasta un máximo próximo a T_p .
2. Para $T < T_p$ (en presencia de hidruros precipitados en todo el volumen) la velocidad sigue una distribución tipo $V_p = A \cdot \exp(-Q/RT)$, (Arrhenius) independiente del contenido de hidrógeno. En la Tabla III. 6 se especifican los valores de A y Q calculados para cada material.
3. Si bien la dependencia con T (para $T < T_p$) no depende de la concentración de H , el valor máximo de V_p (V_{MAX}) medido para cada concentración aumenta con la concentración, puesto que se puede llegar a T más altas en condiciones de hidruros precipitados en el volumen (T_p más alta), lo que implica un mayor valor de V_p .

Los puntos marcados con "SC", de la Fig.III. 23, se apartan del comportamiento general. Estas mediciones se vieron afectados por la utilización del método de "sobrecarga" (método a)); en IV, se analiza en detalle estos puntos. Una comparación de las distribuciones de $V_p(T)$ para ambos tipos de tubos se muestra en la Fig.III. 24. Las velocidades de propagación del material del TP tipo CANDU son, en general, mayores que las medidas para el material del TP tipo RBMK. La energía de activación Q obtenida es similar, pero el A es mayor en el caso del material del TP tipo CANDU. Los valores de A y Q , correspondientes a cada TP son comparados con los reportados a la literatura en la Tabla III. 6.

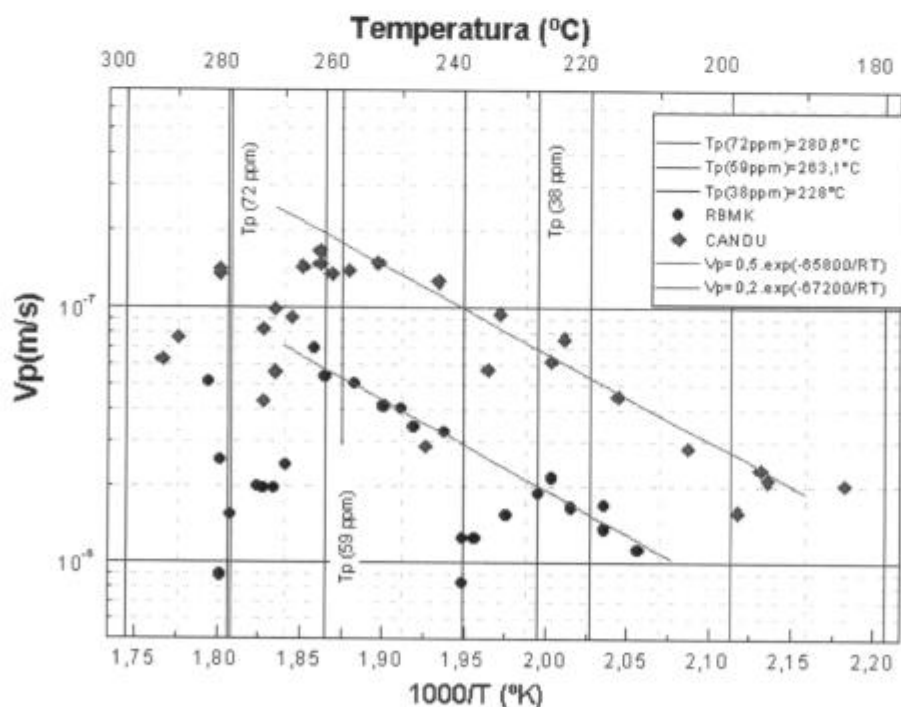


Fig.III. 24: Mediciones de velocidad de propagación por RDIH para probetas extraídas de TP tipo CANDU y tipo RBMK.

Tipo de TP	A	Q (kJ/mol)
CANDU	0,5	65,8
RBMK	0,2	67,2
Otros autores:		
Simpson –Puls [5]	0,27	65,5
Kim [6]	0,0032	38-42
Ambler [7]	0,68	71,5
Sagat [8]	0,053	60

Tabla III. 6: Parámetros de la Ley de Arrhenius ($V_p = A \cdot \exp(-Q/RT)$) para la velocidad de propagación por RDIH, medidos en este trabajo y por otros autores.

La explicación de esta diferencia de velocidades radica en diferencias microestructurales y de propiedades mecánicas entre ambos tubos. Esto es tratado en extenso en IV.

III.5 Análisis metalográficos y fractográficos

Una vez realizados los ensayos de RDIH, se analizó la distribución de hidruros alrededor de la zona de la fisura. En la Fig.III. 25 se muestra un corte circunferencial axial, en las adyacencias a la zona de fisura. En las adyacencias de la prefisura por fatiga se distinguen hidruros como plateetas, es decir que yacen en el plano circunferencial-axial.

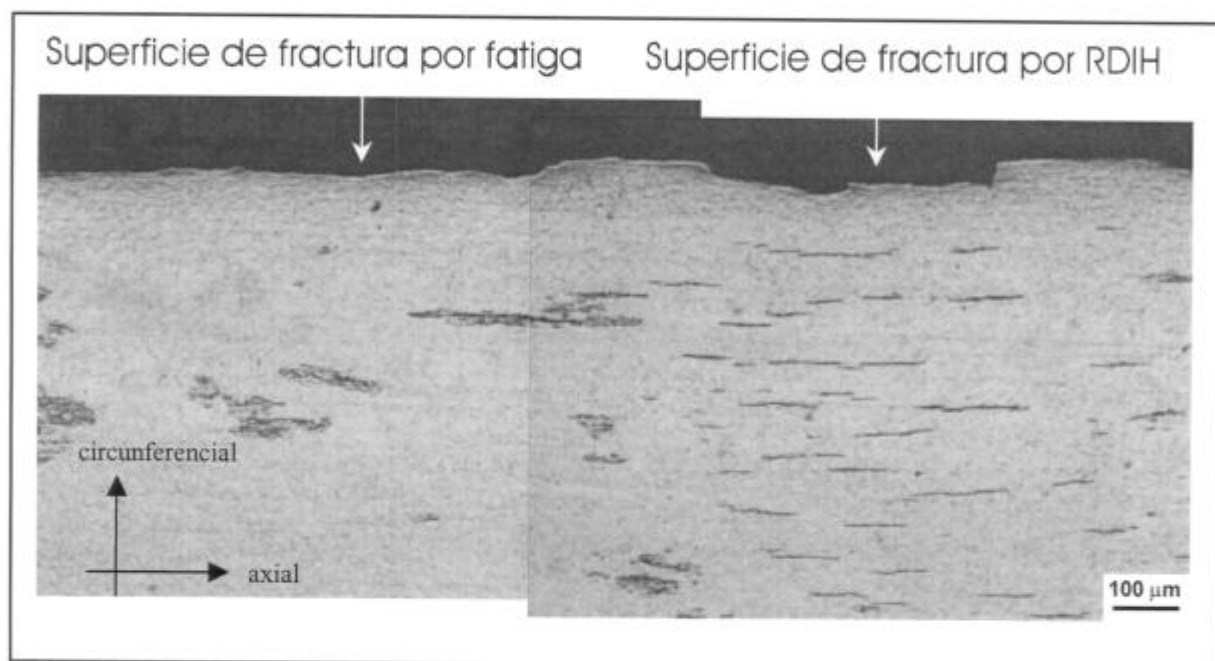


Fig.III. 25: Vista del plano circunferencial-axial de una probeta extraída de TP tipo CANDU, en las adyacencias de la fisura.

La fisura por RDIH se distingue de la de fatiga por una superficie con abruptos cambios de inclinación. En las cercanías de la fisura por RDIH se distinguen hidruros con sus normales en la dirección circunferencial. Estos hidruros dejan de verse a distancias mayores de 500 μm medidas desde la fisura. Precipitan durante el ensayo, mientras la carga se encuentra aplicada, en el ligamento que queda entre la zona fracturada por RDIH y la pared de la probeta (tunneling, ver Fig.II.12). Al ser esta zona muy delgada, la tensión supera el valor límite para precipitar placas en el plano R-A, con su normal paralela a la tensión aplicada (dirección circunferencial), tal como fue descrito por Leger y Donner [1].

En cambio, las placas de hidruros precipitadas a lo largo de la fisura (también en el plano R-A) se rompen a medida que esta avanza y no alcanzan a revelarse en el corte C-A porque su espesor es del orden del micrón. Se observan sobre la superficie de fractura, entre los límites de estriaciones.

El resto de los hidruros (incluidos los que están en las adyacencia a la fisura por fatiga) precipitan durante el enfriamiento final sin carga externa aplicada.

Es decir que estas figuras confirman lo expuesto en III.2: los hidruros libres de tensiones externas precipitan en el plano circunferencial-axial. Los que están sometidos a una tensión externa (incrementada por la punta de RDIH y por menor sección de la probeta) que supera cierto límite precipitan reorientados con su normal alineada con la tensión (dirección circunferencial).

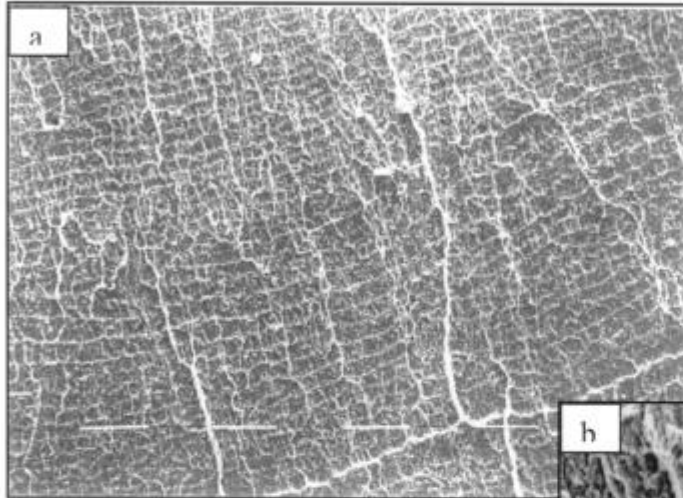


Fig.III. 26 a):Superficie de fractura por RDIH, donde se distinguen estriaciones y ligamentos dúctiles.
b):Visión ampliada de las estriaciones

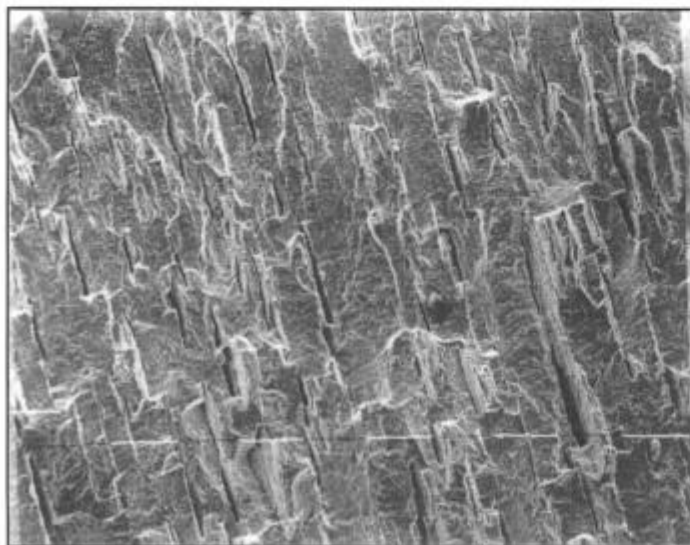
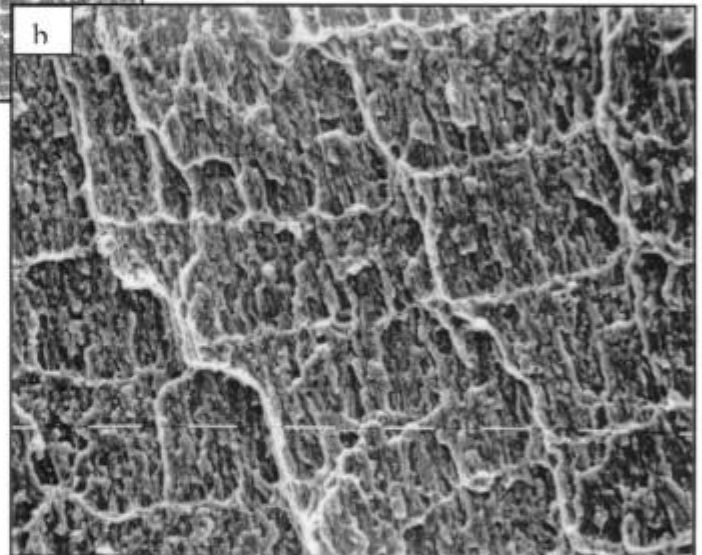


Fig.III. 27: Superficie de fractura posterior a la zona de RDIH, donde se distinguen fisuras secundarias provocadas por los hidruros que yacen en el plano circunferencial-axial.

En la Fig.III. 26 se distinguen las estriaciones propias de la superficie de fractura por RDIH, tal como se describió en I. Las estriaciones tienen un tamaño del orden de los $20 - 25 \mu\text{m}$, que se corresponde con los valores de L_c postulados en la literatura [9] . En Fig.III. 26 b) se ve un detalle de las estriaciones dónde se distinguen superficies de fractura frágil interrumpidos por estrias dúctiles.

Esta serie de figuras avalan el mecanismo de RDIH descrito en I.

La Fig.III. 27 corresponde a la zona de la superficie de fractura posterior a la de RDIH, es decir a la que rompe por desgarramiento dúctil a temperatura ambiente (zona C de la Fig.II.12). Se distinguen fisuras secundarias provocadas por los hidruros que yacen en el plano circunferencial-axial.

Referencias

- [1]: M.Leger y A.Donner, Canadian Met.Quarterly, "The effect of stress on orientation of hydrides in zirconium alloy pressure tube materials", Vol.24 N°3, (1985), pp.235-244
- [2]: V.Perovic, G.C.Weatherly y C.J.Simpson, "Hydride precipitation in α/β zirconium alloys", Acta Metallurgica, No 9, (1983), pp.1381-1391.
- [3]: S.Q.Shi, S.K.Shek y M.P.Puls, "Hydrogen Concentration Limit and Critical Temperatures for Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys", Journal of Nuclear Materials 218, (1995), pp.189-20
- [4]: Z.L.Pan, I.G.Ritchie y M.P.Puls, "The Terminal Solid Solubility of Hydrogen and Deuterium in Zr-2.5Nb Alloys", Journal of Nuclear Materials 228, (1996), pp.227-237.
- [5]: L.A.Simpson y M.P.Puls, "The Effects of Stress, Temperature and Hydrogen Content on Hydride – Induced Crack Growth in Zr – 2.5 Pct Nb", Metallurgical Transactions 10A, (1979), pp.1093-1103.
- [6]: S.S.Kim, Y.S.Kim, " K_{IH} in radial textured Zr-2,5%Nb pressure tube", Journal of Nuclear Materials 279, (2000), pp.286-292.
- [7]: J.F.R.Ambler, "Effect of Direction of Approach to Temperature on the Delayed Hydrogen Cracking Behavior of Cold-Worked Zr-2.5Nb", ASTM STP 824, (1984), pp.653-674.
- [8]: S.Sagat, C.Coleman, M.Griffiths, y B.Wilkins, "The effect of fluence and irradiation temperature on Delayed Hydrogen Cracking in Zr-2.5Nb", ASTM-STP 1245, (1994), pp.35-61.
- [9]: G.K.Shek, M.T.Jovanovic, H.Seahra, Y.Ma, D.Li y R.L Eadie, "Hydride morphology and striation formation during delayed hydrogen cracking in Zr-2,5Nb", Journal of Nuclear Materials 231, (1996), pp.221-230.

IV. Discusión

Temperatura crítica (T_c)

Shi [1] midió una T_c que varía de ciclo en ciclo. Atribuyó este resultado a dos causas posibles: el diferente efecto concentrador de una fisura de fatiga y una de RDIH, y el *efecto memoria* en la punta de la fisura. Sin embargo, en este trabajo esto no pudo ser constatado: no existió influencia del efecto memoria en T_c, ni del radio de la entalla inicial (fatiga o RDIH).

Primeramente hay que hacer la salvedad de que estos dos efectos están superpuestos en el caso del tipo de ensayos realizados por Shi [1]. En el presente trabajo, en cambio, en un primer grupo de ensayos se determinó la no influencia del efecto memoria (al solubilizar a 430°C y no encontrar diferencias en T_c respecto a la solubilización a 330°C) y en los ensayos posteriores se comprobó la no influencia del radio de entalla inicial.

Por otro lado es preciso aclarar que el criterio de decisión respecto a la ocurrencia o no de RDIH a una dada temperatura es diferente en nuestro caso respecto al del trabajo citado. En la metodología empleada por Shi [1] presentada en **I**, se determinó T_c descendiendo la temperatura de a saltos ΔT y esperando en cada temperatura tiempos de por lo menos 24 hs. El procedimiento empleado en este trabajo es idéntico a excepción de que el tiempo de espera por escalón es mucho menor (del orden de 2 hs). Se adoptó este criterio por razones de orden práctico en cuanto a la posibilidades de los dispositivos experimentales. No obstante esta diferencia, se estima que los resultados son enteramente comparables, ya que se encuentran en el mismo rango dentro del error experimental, como se muestra en las Fig.19 y Fig.20, de **III**.

Con respecto a la no influencia del efecto memoria en T_c, una posible explicación a este resultado puede ser la siguiente: un hidruro que precipita en la punta de la fisura y no alcanza a crecer hasta su largo crítico, cuando es removida la carga, permanece precipitado en la punta de la fisura, hasta que en el ciclo siguiente se disuelve a la temperatura de solubilización. Cuando se desciende la temperatura, la precipitación está favorecida por la deformación plástica dejada por ese hidruro (efecto memoria), y por lo tanto la T_c aumentará (ya que es energéticamente más favorable la precipitación y se requiere de menor sobreenfriamiento). Ahora, si el K_I es lo suficientemente alto el L_c es cada vez menor, y cada vez más improbable que quede un hidruro sin romper en la punta de la fisura. Esto anula la posibilidad de que el efecto memoria incida en el valor de T_c. De manera que hay cierta probabilidad de no-influencia del efecto memoria en T_c, que será más alta cuánto más alto el K_I.

Por otro lado, no es tan evidente que el efecto memoria pueda afectar la precipitación de hidruros en una zona altamente traccionada como lo es la punta de la fisura, dado que la deformación en la red que debe provocar el hidruro al precipitar es mucho menor a la que existe en ausencia de tracción. Sobre este punto debe profundizarse en investigaciones futuras.

El hecho de que T_c sea idéntico para el primer y segundo ciclo, nos estaría indicando además que no hay efecto del radio de la entalla inicial (fisura de fatiga y

fisura de RDIH). El tipo de entalla determina el valor de K_I . Cuando se parte de un radio de entalla de una fisura de RDIH, el K_I es más alto, lo que provocaría, en principio, un aumento de T_c , ya que se requiere menor cantidad de hidruros precipitados en la punta de la fisura. Este efecto no pudo ser confirmado en este trabajo, y se requiere una profundización del estudio de este tema.

Los valores obtenidos para T_c , en uno y otro TP, parecen ser similares en el caso de probetas con igual contenido de H y con tratamiento térmico de buena homogeneidad, como se desprende de la comparación de las probetas RBMK con 59 ppm y CANDU con 60 ppm cuyas T_c difieren en promedio en 2°C (en el orden del error de nuestra técnica). Esto da indicios de una insensibilidad de T_c a parámetros microestructurales.

En el trabajo de Shi [1] se hace un cálculo teórico de T_c , como fue explicado en la sección I. Si en dicho cálculo se toman valores de σ_Y mayores, T_c aumenta. Este corrimiento no está cuantificado por Shi. Los dos tubos analizados en el presente trabajo difieren en microdureza, lo que indicaría que presentan distinta tensión de fluencia. La similitud en los valores de T_c medidos indicaría que la diferencia en σ_Y no está incidiendo en la precipitación en la punta de la fisura.

Velocidad de propagación (V_p)

En general, la distribución de V_p con la temperatura sigue las reglas 1 a 3 detalladas en III.4.

El mecanismo de RDIH involucra procesos de difusión y precipitación. Los primeros son fenómenos térmicamente activados, por lo que su cinética se acelera con la temperatura; en cambio para provocar el fenómeno de precipitación del hidrógeno disuelto es necesario disminuir la temperatura; en efecto esto será más posible en la medida en que ésta descienda hasta T_p ; a partir de aquí un subsiguiente descenso de temperatura no favorecerá la precipitación por encontrarse ésta completa. A partir de este análisis resulta razonable prever que la máxima velocidad de propagación por RDIH se obtendrá para $T = T_p$. Esta misma conclusión se puede obtener a partir del análisis del modelo de velocidad de propagación presentado en I. Según éste, en presencia de hidruros precipitados ($T < T_p$) la dependencia de V_p con la temperatura proviene principalmente de la dependencia con T de la difusión (D) y de la solubilidad sólida terminal (en el volumen (E_L) y en la punta de la fisura (E_I)):

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q_D / RT) \quad \text{IV.1}$$

$$E_{L,I} = C^s \cdot \exp(w^a(L,I)/RT) \quad \text{IV.2}$$

donde w^a es la energía de interacción de los hidruros (ya sea en el volumen (L) o en la punta de la fisura (I)), con la tensión aplicada externa.

C^s es la solubilidad para un estado libre de tensiones y se expresa:

$$C^s = C_0 \cdot \exp(Q_s/RT)$$

Donde Q_s es la energía de activación que corresponderá a nucleación, crecimiento o disolución, según se analice la punta de la fisura o el volumen y la forma de aproximarse a temperatura de ensayo. En los ensayos de determinación de V_p del presente trabajo se llegó a la temperatura de ensayo por enfriamiento desde $T_{sol}=330^\circ\text{C}$, en consecuencia en L:

$$C^s(L) = TSSP2 = C_2 \cdot \exp(-Q_s^2/RT) \quad \text{IV.3}$$

Y en la punta de la fisura (I), dónde no hay hidruros previamente precipitados:

$$C^s(I) = TSSP1 = C_1 \cdot \exp(-Q_s^1/RT). \quad \text{IV.4}$$

Si consideramos L suficientemente grande $w^a(L)$ puede despreciarse, mientras que en I [2]:

$$w^a(I) = -6.6563 \cdot \sigma_Y \quad \text{IV.5}$$

Del trabajo de Pan [3] y Sawatsky [4]:

$$\begin{aligned} Q_D &= 35070 \text{ J/mol} \\ Q_s^1 &= 25840 \text{ J/mol} \\ Q_s^2 &= 27990 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

En el rango de temperaturas de interés ($180\text{-}280^\circ\text{C}$) [5]:

$\sigma_Y = 1088 - 1.02T$ Mpa, por lo que

$$w^a(I) = -4166 \text{ J/mol} - -3494 \text{ J/mol} ; \text{ y } -Q_s^1 + w^a(I) = 30004 \text{ J/mol} - 29334 \text{ J/mol}$$

Introduciendo IV.1, IV.3, IV.4 y IV.5 en la ecuación I.4 de V_p resulta:

$$V_p = K \cdot D \cdot (E_L - E_I) = K \cdot D_0 \cdot \exp(-Q_D/RT) \cdot [C_2 \cdot \exp(-Q_s^2/RT) - C_1 \cdot \exp(-Q_s^1 + w^a(I))/RT)]$$

Donde K puede considerarse una constante.

Reemplazando valores se encuentra que

$Q_s^2 \approx Q_s^1 + w^a(I)$ y esto permite expresar a V_p como:

$$V_p = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad \text{IV.6}$$

Donde $Q \approx Q_D + Q_s^2 \approx 63060 \text{ J/mol} - 65074 \text{ J/mol}$

Este rango de Q corresponde a tomar los valores extremos de Q_s^2 .

En [2] se encontró una dependencia similar de la velocidad con la temperatura donde $Q = Q_D + Q_s = 70 \text{ kJ/mol}$.

Estos valores de Q están en acuerdo con los encontrados en este trabajo:
 $Q = 65800 \text{ J/mol}$ (CANDU) y $Q = 67200 \text{ J/mol}$ (RBMK).

Ahora bien, si se analiza el fenómeno de RDIH a temperaturas por encima de T_p , la concentración de hidrógeno en solución en el volumen (E_l) es la concentración de hidrógeno de la muestra (C_0), por lo que ya no puede expresarse V_p como en IV.6. La variación de V_p con T será del tipo:

$$V_p = A.D.(C_0 - E_l) \quad \text{IV.7}$$

donde A puede considerarse una constante, D está dado por la ecuación IV.1, C_0 es la concentración inicial de la muestra y E_l está dado por la ec. IV.2. De esta manera, si analizamos la variación de V_p con T en IV.7, vemos que V_p disminuye con la temperatura. Esto explica la tendencia de V_p con la T medida (para $T > T_p$). Además el cambio de tendencia de V_p con la temperatura a $T = T_p$ resulta en el hecho de que V_p alcance su valor máximo a esa temperatura, para una concentración de hidrógeno dada.

En la Fig.III.22 hay cuatro puntos medidos que se indican "SC" y no obedecen a las reglas antes citadas. El motivo de este comportamiento apartado de la tendencia general, puede radicar en que estos puntos fueron medidos con el método a) de sobrecarga, que se utilizó sin problemas en las probetas del TP de tipo CANDU, pero resultó defectuoso para medir V_p en las probetas del TP tipo RBMK. La sobrecarga provoca un redondeamiento de la punta de la fisura (blunting) que varía las condiciones de tensión-deformación en el entorno de la punta de la fisura, provocando una zona endurecida por deformación plástica. Este "blunting" parece estar afectando la medición de V_p a altas temperaturas (donde σ_Y es más bajo) y no a temperaturas menores. En condiciones de hidruros precipitados ($T < T_p$, es decir temperaturas más bajas) se obtuvieron resultados en acuerdo a la tendencia general. Es evidente que esta incidencia de la sobrecarga en el valor de V_p se puso de manifiesto en el material del TP tipo RBMK, y no en el de tipo CANDU. Esto puede deberse a la menor σ_Y del material del TP RBMK, y por ende más facilidad para deformar plásticamente.

Por este motivo se optó por utilizar el método b) (oxidación diferencial) para el resto de las probetas extraídas del TP tipo RBMK. Queda como línea de investigación futura, estudiar la incidencia de K_I en V_p a altas temperaturas ($T > T_p$), ya que pareciera que hay dependencia en este rango de temperaturas de V_p con K_I , es decir que hay crecimiento por RDIH, en la etapa I (Ver I).

En cuanto a la influencia de la microestructura en V_p , el trabajo de Shek [6] analiza el comportamiento de V_p para probetas de distinto tratamiento termomecánico, y por consiguiente distinta dureza (distinta σ_Y). En dicho trabajo se ve que V_p aumenta con σ_Y . La influencia de σ_Y en V_p , puede ser explicada en términos de la variación de la tensión en la punta de fisura, y por consiguiente variación en el gradiente de tensiones en la probeta que se traduce en mayor o menor difusión de hidrógeno desde el volumen hacia la punta de la fisura; y también en variación del largo crítico de los hidruros (L_c), y por consiguiente mayor o menor dificultad para romper hidruros. En consiguiente, un aumento de σ_Y , redundaría en un aumento de V_p por mayor difusión de hidrógeno y menor L_c (resulta más fácil romper el hidruro).

Según este análisis, es justificado un aumento de V_p , por un aumento de σ_Y , y esa podría ser la explicación de porqué la V_p del TP CANDU (mayor σ_Y) es mayor que la del RBMK.

Por otro lado, otra posible explicación de la diferencia en velocidad radique en las diferentes características microestructurales: el tubo CANDU presentaba una mayor anisotropía y mayor cantidad de interfases que el TP RBMK. Como se vio, la fase β en el TP tipo RBMK estaba mayoritariamente esferoidizada. En el trabajo de Sagat [2], se hace mención a trabajos donde se probó que el material de Zr-2.5Nb con β esferoidizada presenta menor velocidad que aquellos con una β continua. En [7] se hace un estudio de la influencia de la estructura de la fase β en V_p . Se recocieron probetas CT de Zr-2.5%Nb durante 10 días a 400°C, y se observó la descomposición de la fase β en microscopio de transmisión. Se midió la velocidad de propagación por RDIH en estas probetas y en otras que no recibieron tratamiento térmico. La velocidad de propagación de las probetas tratadas térmicamente (con la fase β descompuesta) fue de hasta seis veces menor que las sin tratar (en las que se había observado una fase β continua). La explicación de este comportamiento radica en que el coeficiente de difusión de H en β -Zr es entre dos y cinco veces mayor que en α -Zr (dependiendo de la temperatura).

En el presente trabajo se observa que V_p de TP CANDU es entre 2,5 y 5 veces mayor que la V_p medida en TP RBMK, diferencia que puede ser explicada en términos del estado de β esferoidizada del material del TP RBMK, en contraste con la fase β continua observada en el TP CANDU.

Referencias

- [1]: S.Q.Shi, S.K.Shek y M.P.Puls, "Hydrogen Concentration Limit and Critical Temperatures for Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys", *Journal of Nuclear Materials* 218, (1995), pp.189-20
- [2]: S.Sagat, C.Coleman, M.Griffiths, y B.Wilkins, "The effect of fluence and irradiation temperature on Delayed Hydrogen Cracking in Zr-2.5Nb", *ASTM-STP* 1245, (1994), pp.35-61.
- [3]: Z.L.Pan, I.G.Ritchie y M.P.Puls, "The Terminal Solid Solubility of Hydrogen and Deuterium in Zr-2.5Nb Alloys", *Journal of Nuclear Materials* 228, (1996), pp.227-237.
- [4]: A.Sawatsky, *Journal of Nuclear Materials* 2, N°1, (1960), pp.62
- [5] : J.F.R.Ambler, "Effect of Direction of Approach to Temperature on the Delayed Hydrogen Cracking Behavior of Cold-Worked Zr-2.5Nb", *ASTM STP* 824, (1984), pp.653-674.
- [6] : G.K.Shek – D.B.Graham, "Effects of loading and thermal maneuvers on delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb alloys", *ASTM STP* 1023, (1989) , pp.89-110.
- [7] L.A.Simpson - C.D.Cann, "The effect of microstructure on rates of delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb alloy", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.126, 1984, pp. 70-73.

V. Conclusiones

Se midió T_c (desde solubilización) y velocidad de propagación de fisura por RDIH (V_p) en dos materiales de tubos de presión: tipo CANDU (origen: Canadá) y tipo RBMK (origen: Rusia). Se hizo una caracterización de la microestructura de ambos materiales y se observó que el de tipo RBMK presentaba la fase β altamente globulizada, mientras que el de tipo CANDU presentaba la fase β en forma de láminas continuas. Se midió la microdureza de ambos materiales, obteniéndose un mayor valor de dureza en el material del TP CANDU. Se realizaron metalografías de muestras hidruadas de ambos materiales a fin de observar la distribución y morfología de los hidruros. A partir de este trabajo se extrajeron las siguientes conclusiones:

Mecanismo de RDIH

1. Se corroboraron aspectos de la fenomenología de RDIH, que habían sido postulados previamente por otros autores :
 - Los hidruros precipitan en un TP mayormente con su normal en la dirección radial. Se encontraron en el TP RBMK hidruros precipitados con su normal en la dirección circunferencial.
 - En ciertas zonas se observó hidruros precipitados en forma reorientada debido al efecto de una tensión externa.
 - En las superficies de fractura se observaron las estriaciones propias de este tipo de mecanismo.
2. No se encontró influencia del efecto memoria sobre el valor de T_c .
3. No se encontró un efecto del radio de la entalla (fatiga o RDIH) en T_c .
4. Las diferencias en microestructura y en dureza no influyen significativamente en T_c .
5. T_c varía con el contenido de hidrógeno con una ecuación del tipo:

$$C_H \text{ (ppm)} = 215345 \cdot \exp(-37165/R \cdot T_c) \text{ (K)}$$

6. Se encontró que T_c es mayor a la temperatura de precipitación en el volumen (T_p), para cada concentración de hidrógeno. Es decir que puede haber propagación de fisura por RDIH sin haber hidruros precipitados en el volumen. Para evaluar una situación potencial de RDIH es preciso conocer T_c para el contenido de hidrógeno del tubo de presión. No es suficiente el conocimiento de T_p .
7. En cada material, V_p varía con una ley del tipo $V_p = A \cdot \exp(-Q/RT)$ para $T < T_p$. Esta ley es independiente del contenido de hidrógeno de las muestras. El parámetro Q de la ley corresponde aproximadamente a la suma de los

parámetros de difusión y solubilidad sólida terminal. Los valores de Q encontrados son $Q = 65800 \text{ J/mol}$ (CANDU) y $Q = 67200 \text{ J/mol}$ (RBMK).

8. A $T_c > T > T_p$, V_p aumenta con la disminución de T . Al no haber hidruros precipitados en el volumen, la concentración de hidrógeno en solución lejos de la punta de la fisura es constante e igual al contenido de hidrógeno de la muestra C_0 .
9. De los puntos 7 y 8 se deduce que V_p toma su valor máximo a $T = T_p$, para cada valor de C_0 .
10. El material del TP RBMK, que presenta una microestructura con su β globulizada, tuvo velocidades de propagación por RDIH de entre 2,5 a 5 veces más bajas que el de tipo CANDU en el cual la fase β se presenta en forma de láminas continuas. Se atribuye este resultado al mayor coeficiente de difusión de hidrógeno en β que en α . Por otro lado, la mayor σ_Y del TP CANDU explica también la mayor V_p medida respecto al TP RBMK.

Técnicas experimentales

11. Las mediciones de T_c permitieron avalar la técnica de hidruración por carga electroquímica y tratamiento térmico. A través de imágenes metalográficas se observó una distribución uniforme de hidruros en el volumen de las muestras.
12. Las técnicas de medición de V_p por DCPD implementadas (de sobrecarga y oxidación diferencial) permiten conocer la distribución de V_p con la temperatura con una probeta única. Esto redundó en ahorro de tiempo y material. La técnica de oxidación diferencial es más recomendable por no producir distorsiones en la geometría de la punta de la fisura (que harían variar las condiciones de tensión-deformación como lo hace la técnica de sobrecarga).
13. La medición de V_p directamente del registro de DCPD presenta dificultades por el comportamiento no-lineal que se da entre Δa y ΔV debido a cortocircuitos que se producen entre las superficies de fractura, ya sea por ligamentos dúctiles no fracturados o por hidruros precipitados en la punta de la fisura.
14. Se implementó una técnica para relacionar fracción de área ocupada por hidruros con el contenido de hidrógeno de la muestra, encontrándose alta dispersión en la correlación. Esto se debe a incertezas en el procesamiento de las imágenes, previo al tratamiento de éstas con el programa de conteo de los hidruros.
15. El conocimiento de la variación de V_p con la temperatura, y de T_c con C_H , permitió diseñar una metodología optimizada para ensayos de determinación de V_p de especial importancia para trabajos en material irradiado, ya que permite realizar esta medición aún sin certeza de la concentración de deuterio del TP, con la posibilidad de obtener el máximo valor.

Líneas de trabajo futuras

1. La historia de operación de un reactor incluye la realización de ciclos térmicos y mecánicos eventualmente asimilables a los utilizados para producir RDIH en laboratorio. El monitoreo de las variables de operación, (ciclos de parada, variaciones de temperatura y presión, etc) sumado al conocimiento de los mecanismos de RDIH, permitiría evaluar la incidencia de este fenómeno en términos de probabilidad de que se establezcan condiciones de fisuración (aumento de temperatura por encima de la de solubilidad, disminución por debajo de T_c , etc).
2. Quedan planteados posibles trabajos de investigación básica en la existencia o no del efecto memoria en la punta de una fisura, el efecto de K_I en T_c , y la influencia de K_I en V_p para $T > T_p$.
3. La construcción de una curva que relacione fracción de área ocupada por hidruros con el contenido de hidrógeno de una muestra, requiere -al menos para la técnica usada en este trabajo- una profundización en el desarrollo de una técnica de pre-procesamiento de las imágenes y la utilización de patrones de Zr-2.5%Nb con contenido de H conocido.
4. El conocimiento de una curva de T_c-C_H del tipo de la enunciada en este trabajo, permitiría la construcción de patrones de Zr-2.5%Nb con contenido de hidrógeno conocido, a partir de la medición de T_c .
5. A fin de poder determinar V_p a partir de la pendiente del registro de DCPD, es necesario un trabajo orientado a determinar el factor de calibración entre $\Delta V/V_0$ y $\Delta a/a_0$ como función del K_I aplicado.

Anexo I: Ejemplo de procedimientos de ensayos de determinación de Tc y Vp

En las Tablas A.I - A.III se detallan los datos de probeta, parámetros de ensayo y resultados obtenidos en el caso de la probeta 5901, extraída del TP tipo CANDU. Estos datos son a título ejemplificatorio a fin de mostrar un procedimiento típico de ensayo que se repitió para las distintas probetas extraídas de ambos TP.

Datos de la Probeta	
Identificación	5901
Concentración H (ppm)	60
Espesor "B" (mm)	4,093
Ancho"W" (mm)	17
Entalla "a" (mm)	7,5
Prefisura Fatiga "F" (mm)	2,286
Fisura inicial "a0" (a+F) (mm)	9,786

Tabla A. 1: Datos geométricos y de C_H de la probeta ensayada.

Datos de ensayo				
Ciclo	Tsol (°C)	Tensayo (°C)	Carga P(kg)	Sobrecarga (kg)
1	330	274-270	88,06	No
2	330	280-278-276-274	88,06	No
3	330	274-264-254-244-234-224	68,6	19,46

Tabla A. 2: Parámetros de ensayo para la determinación de Tc y Vp para el caso de la probeta 5901.

Resultados							
Tcritica (°C)	T (°C)	tiempo RDIH (min)	Δa (mm)	af (mm)	Vp (m/s)	K _I inicial Mpa.m ^{1/2}	K _I final Mpa.m ^{1/2}
275	Ciclos						
	1-2		2,514	12,300		15,68	30,95
	274	52,2	0,258	12,558	8,2411E-08	30,95	33,88
	264	39,6	0,392	12,951	1,6517E-07	33,88	39,28
	254	38,4	0,342	13,293	1,4865E-07	39,28	45,24
	244	40,2	0,305	13,598	1,2645E-07	45,24	51,87
	234	36,6	0,207	13,806	9,4604E-08	51,87	57,33
	224	42	0,190	13,996	7,5397E-08	57,33	63,18

Tabla A. 3: Resultados de los ensayos de determinación de Tc y Vp para el caso de la probeta 5901.

Cálculo de K_I según norma ASTM E-399 [1] para probeta tipo CT:

$$K_I = (P*9,8*0,001/(B*0,1*((W/10)^{1/2})))*(2+(a/W))*(0,886+4,64*(a/W)-13,32*(a/W)^2+14,72*(a/W)^3-5,6*(a/W)^4)/((1-(a/W))^{1,5})$$

[1]: “Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials”, ASTM- E399-83 (1983).

Anexo II: Cuantificación de hidrógeno por análisis de metalografías de distribución de hidruros.

Una alternativa al análisis químico para la cuantificación del contenido de hidrógeno, fue un análisis del tipo metalografía cuantitativa, para el que se implementó la siguiente técnica:

1. Obtención de imágenes digitales de metalografías de distribución de hidruros.
2. Procesamiento de esas imágenes para obtención de un contraste del tipo blanco-negro.
3. Conteo del área relativa ocupada por los hidruros mediante el programa IMAWIN [1]

Este proceso permite obtener un dato (fracción de área ocupada por los hidruros) que debe ser correlacionada con el contenido de hidrógeno de la muestra. De esta manera se genera una base de datos correlacionando: Contenido de H vs. Fracción de área ocupada por hidruros.

En los casos en que se desconoce el contenido de H, puede estimarse éste conociendo la fracción de área ocupada por hidruros, ya sea interpolando o extrapolando los datos ya conocidos.

Este usual que este método presente algunos inconvenientes:

- Necesidad de contar con patrones de Zr-2,5%Nb con contenido de H conocido.
- Cierta arbitrariedad a la hora de procesar las imágenes, ya que algunos hidruros muy tenuemente revelados pueden perderse.
- Dependencia del valor de fracción de área obtenido con el revelado de los hidruros: una mayor exposición al pulido químico provoca un mayor grosor en el revelado de la sección de las placas de hidruros, con el consiguiente aumento de fracción de área para igual contenido de H.

En las Fig. A. 1 y Fig. A. 2 se muestran los resultados obtenidos para probetas extraídas de TP tipo CANDU, según los cortes R-C y R-A respectivamente. En las Fig. A. 3 y Fig. A. 4 se muestran los resultados para el caso del TP RBMK, según cortes R-C y R-A, respectivamente.

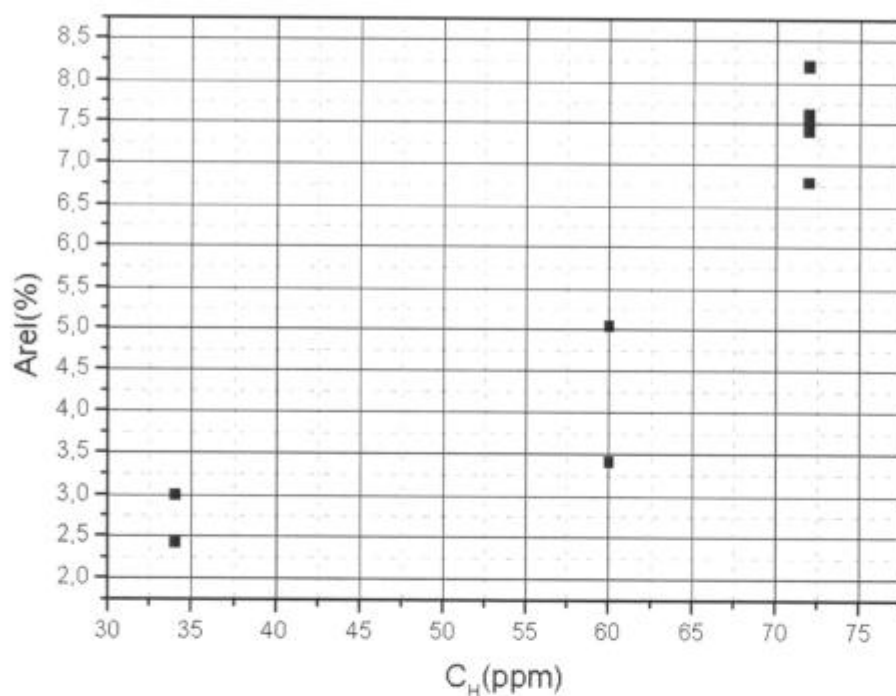


Fig. A. 1: Relación entre la fracción de área ocupada por los hidruros y el contenido de hidrógeno, para probetas de TP tipo CANDU. Corte R-C.

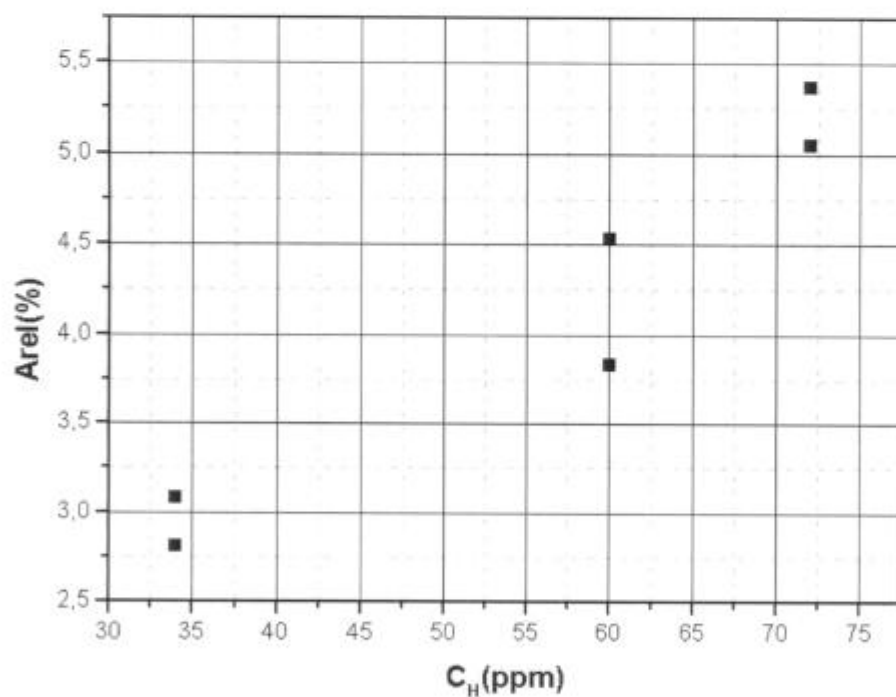


Fig. A. 2: Relación entre la fracción de área ocupada por los hidruros y el contenido de hidrógeno, para probetas de TP tipo CANDU. Corte R-A.

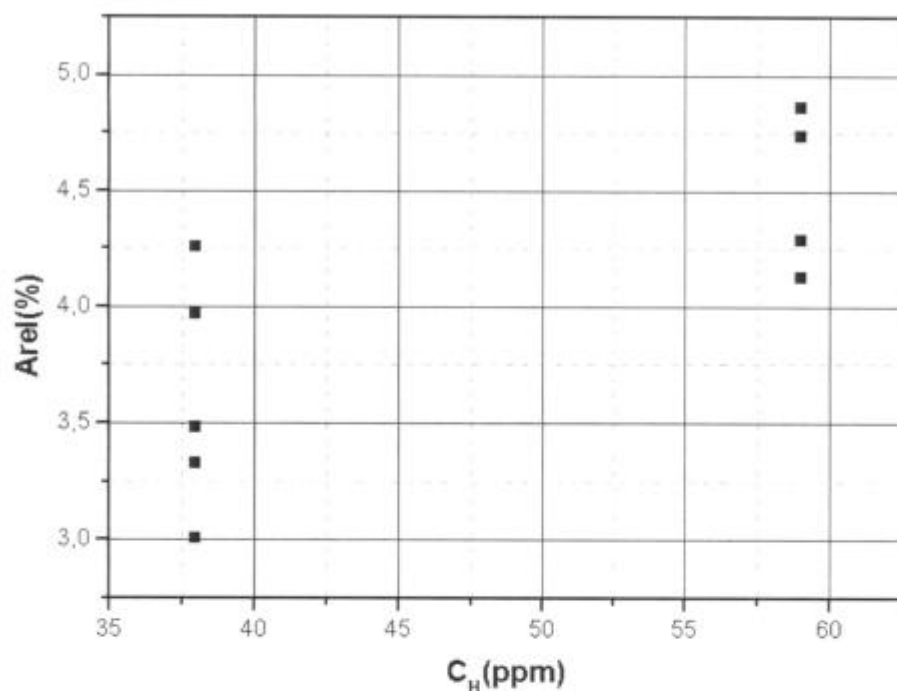


Fig. A. 3: Relación entre la fracción de área ocupada por los hidruros y el contenido de hidrógeno, para probetas de TP tipo RBMK. Corte R-C.

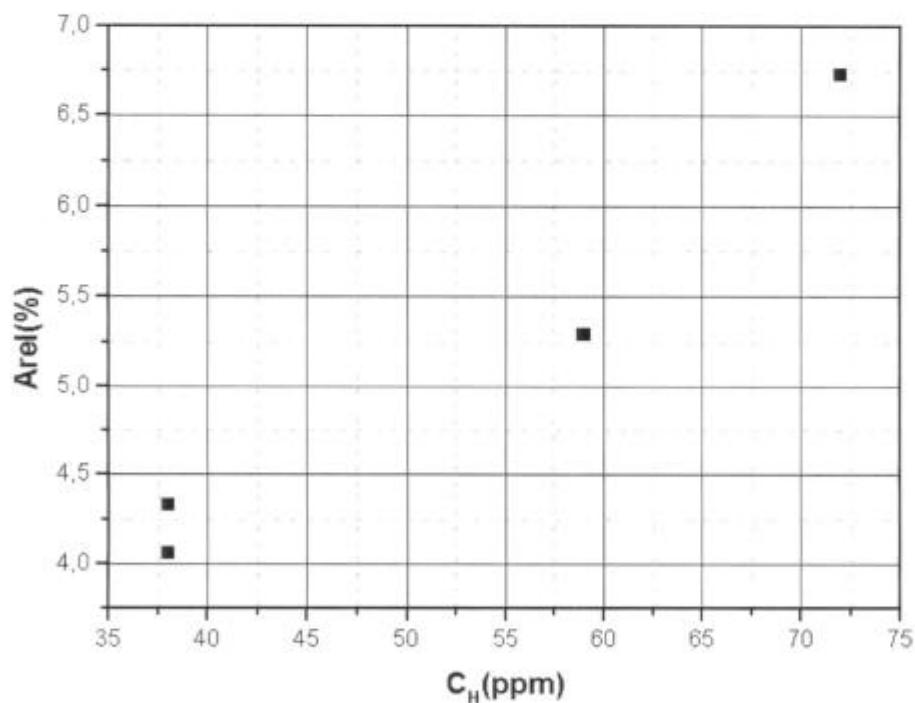


Fig. A. 4: Relación entre la fracción de área ocupada por los hidruros y el contenido de hidrógeno, para probetas de TP tipo RBMK. Corte R-A.

Si bien se obtuvieron tendencias correctas (a mayor C_H mayor Arel) los resultados mostrados presentan importante dispersión en fracción de área ocupada por los hidruros, para cada concentración de hidrógeno. Esto es así porque en el paso previo

a cuantificar por el programa IMAWIN, se realiza un tratamiento de la imagen que busca extremar el contraste entre hidruro y matriz. En este paso hay cierta imprecisión ya que muchos hidruros pueden quedar disimulados como fondo (matriz) y muchas partículas (como carburos) ser cuantificados como hidruros.

Se requiere por tanto, de una técnica de preprocesar las imágenes para determinar con exactitud cuales son los hidruros a contar. Es decir se requiere de una identificación precisa del tipo de objeto que el Programa IMAWIN debe reconocer y contar.

Por otro lado, es preciso contar con muestras patrón en cuanto al contenido de H, a fin de correlacionar fracción de área con contenidos exactos de hidrógeno.

Referencias

[1]: Programa IMAWIN, desarrollado en Unidad de Actividad de Combustibles Nucleares, de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.